



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Estudo dos efeitos isotópicos em complexos  
formados por água e gases nobres**

Aziz Abrão Filho

Brasília, 28 de fevereiro de 2020

Aziz Abrão Filho

**Estudo dos efeitos isotópicos em complexos formados por  
água e gases nobres**

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

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

” Viver é como andar de bicicleta: é preciso estar em constante movimento para manter o equilíbrio.”

*Albert Einstein*

# Agradecimentos

É difícil nomear a quem agradecer, pois são tantas pessoas que somam em nossas vidas, o que demonstra o quão eu fui agraciado com a presença de pessoas especiais que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento tanto pessoal quanto profissional.

Primeiro gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Ricardo Gargano, pela disposição, por me proporcionar segurança nos momentos de dúvida e também na finalização deste projeto.

À minha família, amigos e colegas que sempre estiverem presentes nos momentos bons, maus da minha caminhada.

## Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo dos efeitos isotópicos na estabilidade dos complexos formados por água e gases nobres. Mais precisamente, foram determinadas as energias rovibracionais, constantes espectroscópicas e o tempo de vida em função da temperatura dos complexos  $X_2O-GN$  ( $GN=He, Ne, Ar, Kr$  e  $Xe$ ), com  $X=D$  (Deutério),  $T$  (Trítio) e  $Mu$  (Muônio). Esses cálculos foram realizados usando curvas de energia potencial do tipo Improved Lennard-Jones com parâmetros (energia de dissociação e distância de equilíbrio) provenientes de dados experimentais. As constantes espectroscópicas foram determinadas por duas metodologias diferentes (métodos DVR e Dunham) e os resultados obtidos concordaram entre si, dando mais confiabilidade aos resultados obtidos. Verificou-se com esse estudo que o efeito isotópico deixa o complexo  $H_2O-GN$  mais estável (mais fortemente ligado) quando o átomo  $H$  é substituído pelos seus isótopos mais pesados (Deutério e Trítio) e mais instável (mais fracamente ligado) quando o hidrogênio é substituído pelo seu isótopo mais leve (Muônio). O complexo isotópico  $T_2O-Xe$  foi o mais estável, com um tempo de vida próximo de 2,5ps para a temperatura mais baixa considerada (200K).

## Abstract

In this work, we present a study of the isotopic effects on the stability of complexes formed by water and noble gases. More precisely, rovibrational energies, spectroscopic constants and lifetime as a function of the temperature of the  $X_2O$ -GN complexes (GN = He, Ne, Ar, Kr and Xe) were determined, with X = D (Deuterium), T (Tritium) and Mu (Muonium). These calculations were performed using potential energy curves of the Improved Lennard-Jones type with parameters (dissociation energy and equilibrium distance) from experimental data. The spectroscopic constants were determined by two different methodologies (DVR and Dunham methods) and the obtained results agreed with each other, giving more reliability to the determined results. It was found with this study that the isotopic effect makes the  $H_2O$ -GN complex more stable (more strongly bound) when the H atom is replaced by its heavier isotopes (Deuterium and Tritium) and more unstable (more weakly bound) when hydrogen is replaced by its lighter isotope (Muonium). The  $T_2O$ -Xe isotopic complex was the most stable, with a lifetime close to 2.5ps for the lowest temperature considered (200K).

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Sistemas Moleculares</b>	<b>5</b>
3.1	O Problema Molecular . . . . .	5
3.2	Curva de Energia Potencial Improved Lennard-Jones . . . . .	8
3.3	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear . . . . .	10
3.4	Método da Representação da Variável Discreta . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Cálculo das Constantes Espectroscópicas</b>	<b>20</b>
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>28</b>
5.1	Energias Rovibracionais . . . . .	28
5.2	Constantes Espectroscópicas . . . . .	40
5.3	Tempo de Vida . . . . .	44
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>47</b>
<b>A</b>	<b>Fatores de Conversão</b>	<b>54</b>
<b>B</b>	<b>Cálculo dos Elementos de Matriz do Operador Energia Cinética</b>	<b>56</b>

## Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros experimentais [32] usados para o cálculo das CEPs de cada sistema molecular da água com gases nobres. . . . .	9
5.1	Massas reduzidas de cada sistema molecular da água, do deutério, do trítio e do muônio com gases nobres. . . . .	29
5.2	Energias rovibracionais $E_{\nu,J}$ em $\text{cm}^{-1}$ dos sistemas da água com gases nobres. . . . .	30
5.3	Energias rovibracionais $E_{\nu,J}$ em $\text{cm}^{-1}$ dos sistemas do deutério com gases nobres. . . . .	31
5.4	Energias rovibracionais $E_{\nu,J}$ em $\text{cm}^{-1}$ dos sistemas do trítio com gases nobres. . . . .	32
5.5	Energias rovibracionais $E_{\nu,J}$ em $\text{cm}^{-1}$ dos sistemas do Muônio com gases nobres. . . . .	33
5.6	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas da água com gases nobres. . . . .	41
5.7	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas do deutério com gases nobres. . . . .	42
5.8	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas do trítio com gases nobres. . . . .	43



5.9	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas do muônio com gases nobres. . . . .	44
-----	--	----

# Lista de Figuras

1.1	Isótopos do hidrogênio, onde a esfera laranja representa o elétron, a esfera azul representa o próton e a vermelha o neutron. H= Hidrogênio, D= Deutério, T= Trítio. . . . .	3
3.1	Curva de Energia Potencial dos sistemas H <sub>2</sub> O-Ng. . . . .	10
5.1	Níveis vibracionais puros (J=0) dos sistemas H <sub>2</sub> O-Ng. . . . .	36
5.2	Níveis vibracionais puros (J=0) dos sistemas D <sub>2</sub> O-Ng. . . . .	37
5.3	Níveis vibracionais puros (J=0) dos sistemas T <sub>2</sub> O-Ng. . . . .	38
5.4	Níveis vibracionais puros (J=0) dos sistemas Mu <sub>2</sub> O-Ng. . . . .	39
5.5	Tempo de vida dos sistemas da H <sub>2</sub> O-Ng, D <sub>2</sub> O-Ng, T <sub>2</sub> O-Ng e Mu <sub>2</sub> O-Ng.	46

## Capítulo 1

# Introdução

A compreensão da natureza, alcance e força dos principais componentes que determinam interações não covalentes é de grande relevância, pois permite racionalizar um grande número de fenômenos químicos, biológicos e físicos [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Em alguns casos, essas interações podem promover a formação de ligações intermoleculares de halogênio e hidrogênio. Elas são também amplamente reconhecidas como importantes ingredientes químicos para o controle das propriedades estáticas e dinâmicas da matéria, tanto na fase condensada quanto na gasosa. Por exemplo, na fase condensada, elas afetam muitas áreas da engenharia de materiais, bioquímica e química [11, 12]. Na fase gasosa, essas interações também são cruciais para definir a dinâmica dos processos de transferência de energia [13], as propriedades espectroscópicas e a dinâmica interna dos complexos de ligação fraca [14, 15, 16, 17, 18].

Complexos formados pela molécula de água e outros elementos de camada fechada (interações não-covalentes ou do tipo van der Waals) representam um papel importante tanto na química, como na física da atmosfera. Em especial, complexos envolvendo água e componentes do ar têm sido indicados como possíveis contribuintes da absorção da radiação solar na região do espectro do infravermelho [19, 20], o que pode afetar o balanço energético da atmosfera terrestre. Outros complexos de fundamental importância para a compreensão das interações químicas fracas são aqueles formados por água e gases nobres. Esses sistemas são vistos como mode-

---

los ideais para descrever esse tipo de interação desde que o gás nobre se comporte como "structureless probe", ou seja, a parte angular, que leva em conta o efeito da estereodinâmica, não é levado em consideração [21, 22].

Outro aspecto importante que pode contribuir para o entendimento das interações do tipo van der Waals é o estudo do efeito isotópico em complexos formados por água e gases nobres. Esse efeito pode ser observado substituindo o hidrogênio da água pelos seus isótopos Deutério (D), Trítio (T) e Muônio (Mu). O deutério é um isótopo estável do hidrogênio, cujo núcleo contém um próton e um nêutron Figura 1.1. A molécula de água e o D<sub>2</sub>O (água deuterada descoberta em 1930 [23]) apresentam propriedades físico-químicas distintas devido as suas diferentes massas atômicas, o que resulta em uma diferença na ligação com o oxigênio [24, 25]. A água deuterada é utilizada nos processos de fusão nuclear, raios Laser e alta potência e outras aplicações. O trítio, o isótopo mais pesado do hidrogênio, é composto por um próton e dois nêutrons [26]. A presença do trítio na natureza ocorre de duas formas, a primeira é pelo bombardeio da atmosfera por raios cósmicos, gerando átomos de trítio a partir da quebra de átomos de nitrogênio. Tais moléculas na atmosfera são rapidamente oxidadas a T<sub>2</sub>O (óxido de trítio, água superpesada, água semi-superpesada ou ainda água tritiada). Outra forma de encontrar o trítio na natureza é a partir de rochas ígneas. A fissão espontânea do urânio libera nêutrons que podem reagir com pequenas quantidades ou traços de lítio formando trítio [26]. O trítio é utilizado em radioluminescência (dispositivo de iluminação autoalimentos, para iluminação noturna de relógios, sinais de saída), armas nucleares, fonte de energia e fusão nuclear controlada. O isótopo mais leve do hidrogênio, Muônio (Mu), é um átomo exótico que consiste em um múon positivo ( $\mu^+$ ) e um elétron. A massa do muônio é estimada como sendo 1/9 da massa do hidrogênio. A inclusão do muônio na série dos isótopos do hidrogênio possibilita o estudo da influência da massa na determinação das taxas de reação (efeito isotópico cinético) e a contribuição do tunelamento em reações químicas.

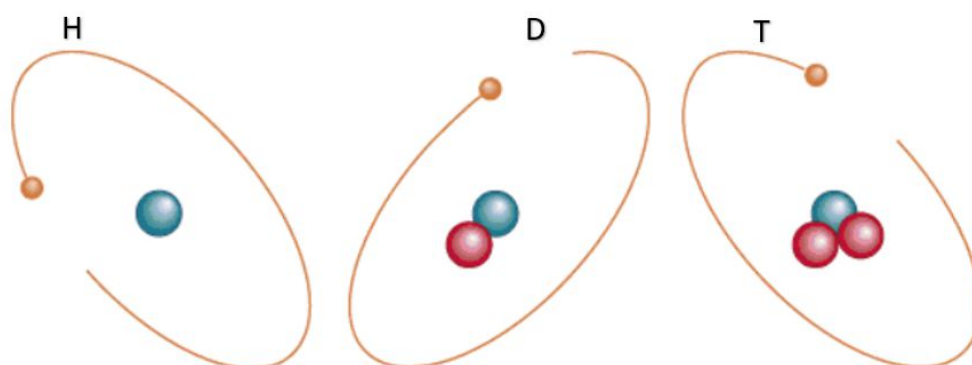


Figura 1.1: Isótopos do hidrogênio, onde a esfera laranja representa o elétron, a esfera azul representa o próton e a vermelha o nêutron. H= Hidrogênio, D= Deutério, T= Trítio.

Não existe na literatura dados espectroscópicos teóricos e experimentais de complexos envolvendo a molécula de água com seus isótopos (deutério, trítio e do muônio) com gases nobres. Indo nessa direção, o presente trabalho tem como objetivo principal investigar as propriedades dinâmicas (energias e constantes espectroscópicas rovibracionais) e do tempo de vida dos complexos  $X_2O-GN$  ( $GN=He, Ne, Ar, Kr$  e  $Xe$ ), com  $X=D$  (Deutério),  $T$  (Trítio) e  $Mu$  (Muônio). Mais detalhadamente, determinaremos as energias rovibracionais de cada complexo pela solução da equação de Schrödinger Nuclear via método DVR (do inglês "*Discrete Variable Representation*") [27, 28]. As constantes espectroscópicas harmônica ( $\omega_e$ ), anarmônica de primeira ordem ( $\omega_e x_e$ ), anarmônica de segunda ordem ( $\omega_e y_e$ ), constante rotacional ( $B_e$ ) e as constantes de acoplamento rovibracional  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  serão obtidas por duas metodologias distintas. A primeira será por meio de uma equação que envolve as energias rovibracionais, enquanto a segunda utiliza as derivadas (até à sétima ordem) da curva de energia potencial (método de Dunham [29]).

## Capítulo 2

# Metodologia

A mecânica quântica, tem como objetivo o estudo do mundo microscópico. Em 1925, Erwin Schrödinger apresentou um novo formalismo para teoria quântica. ele baseou-se em fundamentos experimentais de que os movimentos de partículas microscópicas devem obedecer as leis ondulatórias, e não as leis do movimento de Newton, como ocorre com as partículas macroscópicas. Assim sendo, as propriedades dos átomos e moléculas são determinados pela mecânica quântica através da solução da equação de Schrödinger para o movimento que envolvem os elétrons e núcleos, o que estabelece um problema quântico de muitos corpos.

## Capítulo 3

# Sistemas Moleculares

Métodologia Em 1925, Erwin Schrödinger propôs um novo formalismo para teoria quântica. Schrödinger baseou-se em evidências experimentais de que os movimentos de partículas microscópicas devem obedecer as leis ondulatórias, e não as leis do movimento de Newton, como ocorre com as partículas macroscópicas. Assim as propriedades dos átomos e moléculas são determinados 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

### 3.1 O Problema Molecular

Para descrever adequadamente um sistema molecular, recorre-se equação de Schrödinger (independente do tempo e não relativística) dada por:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (3.1)$$

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

O hamiltoniano não relativístico para N elétrons e M núcleos (em unidades atômicas) é igual a:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

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 (3.2) na equação (3.1), temos a seguinte expressão:

$$\left[ \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (3.3)$$

A Eq. 3.3 é muito difícil de ser solucionada diretamente e para contornar esta dificuldade, pode-se fazer uso da aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) que consiste basicamente em separar os movimentos nucleares e eletrônicos. Essa separação é possível graças ao fato da massa dos núcleos ser infinitamente maior que a dos elétrons. Qualitativamente essa aproximação considera os núcleos fixos com os elétrons se movimentando ao seu redor. Pode-se chegar à ABO fazendo o uso do teorema adiabático, que afirma que se a perturbação, num sistema, for lenta o suficiente, o sistema possui a capacidade de ajustar-se à nova configuração e seu autoestado é conservado [31].

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

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \quad (3.4)$$



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 autofunção nuclear que descreve a dinâmica molecular. Substituindo a Equação 3.4 na Equação 3.3, temos

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E \right] \chi(\mathbf{R}) = -\epsilon(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}), \quad (3.5)$$

e

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r};\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r};\mathbf{R}). \quad (3.6)$$

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

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a) = \epsilon(\mathbf{R}_a) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a). \quad (3.7)$$

Em colchetes, temos o hamiltoniano eletrônico, e a equação (3.7) é a equação de Schrödinger eletrônica, onde  $\epsilon(\mathbf{R}_a)$  representa a energia eletrônica e  $\phi(\mathbf{r};\mathbf{R}_a)$  a autofunção eletrônica para uma molécula de configuração fixa ( $\mathbf{R}_a$ ).

Como a energia eletrônica é calculada para várias configurações nucleares, podemos substituir esse conjunto de energias na equação (3.5), com isso temos

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (3.8)$$

onde o termo:

$$\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \quad (3.9)$$

Depende da configuração nuclear e representa a curva de energia potencial (sistema diatômico) ou superfície de energia potencial (sistema com mais de dois núcleos) para o movimento nuclear.

A Equação (3.8) descreve a translação, rotação e vibração das moléculas, ou seja, a dinâmica molecular, e ela é conhecida como equação de Schrödinger nuclear, e pode ser escrita como

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \quad (3.10)$$

onde

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \quad (3.11)$$

é o potencial efetivo ao qual os núcleos são submetidos.

O foco principal deste trabalho consiste na descrição da dinâmica nuclear, ou seja, na determinação das energias rovibracionais, constantes espectroscópicas e do tempo de vida dos complexos formados pelos isótopos da água e gases nobres. Dessa forma, a solução da equação de Schrödinger eletrônica não será considerada. Todas as informações da parte eletrônica, que governa a dinâmica dos núcleos, serão dadas pela curva de energia potencial (CEP) descrita pela forma funcional Improved Lennard Jones (ILJ)[30]. Para determinar a CEP de cada sistema estudado, temos que conhecer a sua distância internuclear de equilíbrio e energia de dissociação.

### 3.2 Curva de Energia Potencial Improved Lennard-Jones

A CEP é uma representação do potencial efetivo eletrônico que governa o movimento dos núcleos do sistema molecular e depende das coordenadas internucleares do sistema. Existem na literatura diversas formas analíticas para representar a CEP de uma sistema molecular [35], [36]. Para os descrever os complexos do tipo van der Waals envolvendo os isótopos da água e gases, utilizaremos a forma funcional Improved Lennard Jones (ILJ)[30] [34]. Essa função foi elaborada para corrigir as deficiências de curto e longo alcance do modelo Lennard Jones[33]. O modelo ILJ possui a seguinte expressão:

$$V(R) = \epsilon \left[ \frac{m}{n(R) - m} \left( \frac{R_e}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m} \left( \frac{R_e}{R} \right)^m \right], \quad (3.12)$$

onde  $\epsilon$  é a energia de dissociação e  $R_e$  é sua distância de equilíbrio. Na equação 3.12, 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 [34], e o termo  $n(R)$  é escrito como:

$$n(R) = \beta + 4 \left( \frac{R}{R_e} \right)^2, \quad (3.13)$$

onde  $\beta$  é um fator ligado à "dureza" da interação dos dois átomos. Para os sistema em estudo, os parâmetros energia de dissociação, distância de equilíbrio e  $\beta$  foram obtidos via técnica experimental de feixes moleculares cruzados (veja tabela 3.1) [32].

Sistemas	$\epsilon$ (meV)	$R_e$ (Å)	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_e$ (Bohr)
H <sub>2</sub> O-He	2,75	3,45	22,18	6,52
H <sub>2</sub> O-Ne	5,70	3,50	45,97	6,61
H <sub>2</sub> O-Ar	14,40	3,63	116,14	6,86
H <sub>2</sub> O-Kr	17,10	3,75	137,92	7,09
H <sub>2</sub> O-Xe	20,20	3,93	162,92	7,43

Tabela 3.1: Parâmetros experimentais [32] usados para o cálculo das CEPs de cada sistema molecular da água com gases nobres.

Substituindo os valores da tabela 3.1 e  $\beta=9$  (determinado experimentalmente) na equação (3.12), com  $m = 6$ , foi possível construir as CEPs dos sistemas

$\text{H}_2\text{O}$ -gases nobres. Como resultado, obtivemos as curvas dadas pela Figura 3.1. A partir desta figura, podemos notar que o sistema  $\text{H}_2\text{O}$ -Xe é o que possui a maior energia de dissociação (mais fortemente ligado), seguidos pelos sistemas  $\text{H}_2\text{O}$ -Kr,  $\text{H}_2\text{O}$ -Ar,  $\text{H}_2\text{O}$ -Ne e pelo mais fracamente ligado (menor energia de dissociação)  $\text{H}_2\text{O}$ -He. É importante ressaltar aqui que as CEPs  $\text{H}_2\text{O}$ -gases nobres podem ser utilizadas também para os seus isótopos  $\text{X}_2\text{O}$ -gases nobres, com  $\text{X}=\text{D}$  (deutério),  $\text{T}$  (trítio) e  $\text{Mu}$  (muônio), pois a estrutura eletrônica que governa esses complexos é a mesma. Os núcleos mais pesados não influenciam neste tipo de experimento, pois, os neutrons que colocamos em seus isótopos da água, não tem carga.

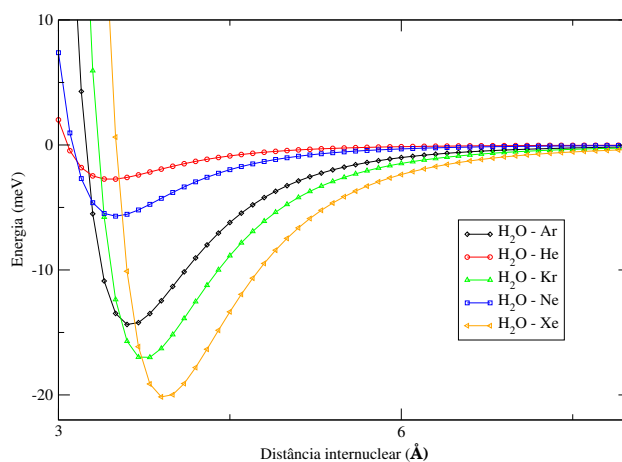


Figura 3.1: Curva de Energia Potencial dos sistemas  $\text{H}_2\text{O}$ -Ng.

### 3.3 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

No capítulo anterior foram construídas as CEPs dos sistemas  $\text{X}_2\text{O}$ -gases nobres, com  $\text{X}=\text{D}$  (Deutério),  $\text{T}$  (Trítio) e  $\text{Mu}$  (Muônio). Com o conhecimento dessas curvas de energia potencial, podemos agora resolver a equação de Schrödinger nuclear para descrevermos a dinâmica destes complexos. Para tanto, vamos considerar cada complexo  $\text{X}_2\text{O}$ -gases nobres ( $\text{X}=\text{Deutério}$ ,  $\text{Trítio}$  e  $\text{Mu}$ ) como sendo um

sistema composto por dois corpos, ou seja, X<sub>2</sub>O e gás nobre. Com esta simplificação, podemos colocar o nosso sistema de coordenadas no centro de massa do complexo e expressar o operador hamiltoniano total como sendo:

$$\hat{H} = - \overbrace{\frac{1}{2M_1 + 2M_2} \nabla_{CM}^2}^{\hat{H}_{CM}} - \underbrace{\frac{1}{\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12})}_{\hat{H}_{int}}. \quad (3.14)$$

onde  $M_1$  é a massa do sistema X<sub>2</sub>O e  $M_2$  a massa do gás nobre.  $\mu$  representa a massa reduzida do complexo (X<sub>2</sub>O- Gás nobre),  $R_{12}$  é a distância internuclear entre X<sub>2</sub>O e gás nobre. Dessa forma, podemos escrever a equação de Schrödinger nuclear como:

$$([\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}). \quad (3.15)$$

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

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (3.16)$$

Agora, vamos substituir (3.16) em (3.15), temos:

$$\overbrace{\frac{1}{\phi(\mathbf{R}_{CM})} \hat{H}_{CM} \phi(\mathbf{R}_{CM})}^{E_{trans}} + \underbrace{\frac{1}{\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})} \hat{H}_{int} \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})}_{E_{int}} = E. \quad (3.17)$$

Através de (3.17) chegamos a outras duas equações:

$$\hat{H}_{CM} \phi(\mathbf{R}_{CM}) = E_{trans} \phi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (3.18)$$

e

$$\hat{H}_{int} \sigma(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \sigma(\mathbf{R}_{12}). \quad (3.19)$$

onde  $E_{trans}$  representa a energia de translação do sistema molecular e  $E_{int}$  a energia interna do sistema, ou seja, a energia de vibração e rotação de uma molécula diatômica. 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,  $E=E_{int}$ .

Nessa nova representação, a equação (3.19) pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) + V(R_{12})\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}). \quad (3.20)$$

Como o potencial de interação dos núcleos depende apenas da distância interatômica  $\mathbf{R}_{12}$ , então esse sistema pode ser tratado como um problema de força central (simetria esférica)[38]. Para explorar essa simetria, podemos reescrever a equação 3.20 em coordenadas esféricas:

$$-\frac{1}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}}\frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{j}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12})\right]\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}). \quad (3.21)$$

onde

$$\hat{j}^2 = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}. \quad (3.22)$$

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

$$\phi_{int}(\mathbf{R}_{12}) = \psi(R_{12})Y_j^m(\theta, \phi), \quad (3.23)$$

de modo que  $Y_j^m(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos, autofunções do operador  $\hat{J}^2$ , e a equação (3.21) torna-se:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}}\frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{J}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12})\right]\psi(R_{12})Y_j^m(\theta, \phi) \\ = E_{int}\psi(R_{12})Y_j^m(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Distribuindo o operador, temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{d^2\psi(R_{12})}{dR_{12}^2} - \frac{2}{R_{12}^2} \frac{d\psi R_{12}}{dR_{12}} - \frac{J(J+1)\psi(R_{12})}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12})\psi(R_{12}) \right] = E_{int}\psi(R_{12}). \quad (3.25)$$

Para escrever a equação 3.25 na forma canônica podemos realizar a substituição  $F(R_{12}) = R_{12}\psi(R_{12})$  na equação (3.25):

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2F(R_{12})}{dR_{12}^2} + \overbrace{\left[ \frac{J(J+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(R_{12}) \right]}^{V_{ef}} F(R_{12}) = E_{int}F(R_{12}). \quad (3.26)$$

onde  $V_{ef}$  é o potencial efetivo do sistema e  $J$  é o número quântico rotacional. Para resolver numericamente a equação 3.26, vamos lançar mão do método variacional. Este método permite transformar a equação 3.26 (equação diferencial de segunda ordem) numa equação matricial. Para tanto, vamos expandir a autofunção  $F(R_{12})$  da seguinte forma:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(R_{12}), \quad (3.27)$$

onde  $c_j$  são os coeficientes da expansão e  $f_j(R_{12})$  são funções de bases conhecidas. Substituindo essa expansão na equação 3.26 e realizando algumas manipulações matemáticas, obtemos a seguinte equação de autovalores e autovetores:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E_{int}\mathbf{c}. \quad (3.28)$$

onde  $\mathbf{H}$  é o operador hamiltoniano,  $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$ .  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{V}$  são as matrizes energia cinética e potencial, dadas respectivamente por:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_1(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_n(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_1(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_n(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

e

$$V = \begin{bmatrix} \int_{R_1}^{R_2} f_1^*(R_{12})V_{ef}(R_{12})f_1(R_{12})dR_{12} & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_1^*(R_{12})V_{ef}(R_{12})f_n(R_{12})dR_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(R_{12})V_{ef}(R_{12})f_1(R_{12})dR_{12} & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(R_{12})V_{ef}(R_{12})f_n(R_{12})dR_{12} \end{bmatrix}. \quad (3.30)$$

Para calcular os elementos de matrizes energia cinética (T) e potencial (V) usaremos o método DVR (do inglês "*Discrete Variable Representation*"), que será descrito a seguir.

### 3.4 Método da Representação da Variável Discreta

O DVR é fundamentado na expansão da autofunção em um conjunto de base ortornormal  $\Phi(R_i) = \delta_{ij}$ , sendo  $i = 1, \dots, N$ , e no uso de regra de quadratura para calcular as integrais envolvidas [39, 28]. As funções de base em questão tem a propriedade a seguir:

$$\Phi_j(R_k) = \delta_{jk}(j, k = 1, 2, \dots, n). \quad (3.31)$$

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

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

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^N c_j \Phi_j(R) \quad (3.32)$$

na qual  $c_j$  são os coeficientes da expansão a serem definidos e as funções  $\Phi_j(R)$  são a discretização da variável  $R$ .



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

$$\Phi_j(R) = \langle R | \phi_j \rangle. \quad (3.33)$$

Inserindo a relação de fechamento  $\sum_{i=1}^n |f_i\rangle\langle f_i| = \mathbf{I}$ , onde  $\mathbf{I}$  é o operador identidade, na equação (3.33), chegamos em:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R | f_i \rangle \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (3.34)$$

Reescrevendo a equação (3.34), encontramos:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (3.35)$$

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

$$\langle f_i | \Phi_j \rangle \approx \sum_{k=1}^n \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j. \quad (3.36)$$

Substituindo a eq. (3.36) na eq. (3.37) chegamos em:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j(R_k). \quad (3.37)$$

Levando em consideração que as funções de base  $\Phi_j(R_k)$  são ortogonais, eq. (3.38), temos:

$$\Phi_j(R) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_j). \quad (3.38)$$

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

$$\Phi_j(R_j) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (3.39)$$

Se as funções de base estiverem normalizadas, segue que:

$$1 = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j), \quad (3.40)$$

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

$$\omega_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j)}. \quad (3.41)$$

Haja vista que as funções de base  $\Phi_j(R)$  dadas pela eq. (3.38) não são normalizadas, vamos normalizá-las com a seguinte substituição:

$$\bar{\Phi}_j(R) = \lambda_j \Phi_j(R) \quad (3.42)$$

em que  $\lambda_j$  são as constantes de normalização [40].

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

$$\langle \bar{\Phi}_j | \bar{\Phi}_j \rangle = 1 \quad (3.43)$$

Desse modo, substituindo a eq. (3.41) na eq.(3.43), temos:

$$\lambda_j^2 \langle \bar{\Phi}_j | \bar{\Phi}_j \rangle = 1 \quad (3.44)$$

Fazendo uso da regra de quadratura na equação acima:

$$\lambda_j^2 \sum_{k=1}^n \omega_k \Phi_j^*(R_k) \Phi_j(R_k) = 1; \quad (3.45)$$

Utilizando mais uma vez a equação (3.31), temos:

$$\lambda_j^2 \omega_j = 1. \quad (3.46)$$

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

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{\omega_j}}. \quad (3.47)$$

Substituindo a equação (3.38) e (3.47) na (3.41), obtemos a representação da variável discreta normalizada  $\bar{\Phi}_j(R)$ :

$$\bar{\Phi}_j = \sqrt{\omega_j} \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_j). \quad (3.48)$$

Usando as representações da variável discreta normalizadas para expandir a autofunção  $F(R_{12})$ , a eq.(3.32) pode ser reformulada:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\Phi}_j(R). \quad (3.49)$$

Substituindo a equação (3.49) encontramos a matriz de energia potencial em termos das representações da variável discreta:

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

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

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

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

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

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

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | f_j \rangle. \quad (3.50)$$

Elementos de matriz do operador energia cinética podem ser obtidos por meio da quadratura gaussiana com pontos igualmente espaçados [40]. Considerando um intervalo de integração da distância internuclear como sendo  $[a, b]$ , onde cada ponto da quadratura gaussiana é descrito por:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N}i, \quad (3.51)$$

em que  $i = 1, 2, \dots, N-1$ . Se considerarmos que a função de base é nula nas extremidades, podemos inferir que as funções de base a serem usadas são as autofunções de uma partícula em uma caixa [41]:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[ \frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (3.52)$$

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

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

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (3.53)$$

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

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}. \quad (3.54)$$

Inserindo a relação de fechamento na equação 3.54 temos:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle, \quad (3.55)$$

a partir disso, segue:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2 f_n(R_i)}{dR^2} f_n(R_j). \quad (3.56)$$

Substituindo a equação (3.53) na equação (3.56):

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2}{dR^2} \text{sen} \frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \text{sen} \frac{n\pi(R_i - a)}{b-a}. \quad (3.57)$$

Manipulando a equação 3.58 (ver detalhes no apêndice B), temos as seguintes expressões:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{1}{\text{sen}^2 \left( \frac{\pi(j-i)}{2N} \right)} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left( \frac{\pi(j+i)}{2N} \right)} \right]. \quad (3.58)$$

Para o caso de  $i = j$ , temos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{(2N^2 + 1)}{3} 2N - \frac{1}{\text{sen}^2 \left( \frac{\pi i}{2N} \right)} \right]. \quad (3.59)$$

O Método DVR é uma metodologia que considera o espaço discretizado e usa funções de base que diagonalizam a representação matricial do operador energia potencial. Outra característica importante desse método é o fato da representação matricial do operador energia cinética ser calculada analiticamente [42].

## Capítulo 4

# Cálculo das Constantes Espectroscópicas

Neste capítulo, vamos descrever as duas formas usadas para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas estudados.

A primeira consiste no uso da seguinte expressão [35]:

$$E_{(\nu,j)} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots + [B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots] J(J+1) + \dots \quad (4.1)$$

A equação acima determina a energia rovibracional (para um dado número quântico vibracional  $\nu$  e outro rotacional  $J$ ) a partir das constantes espectroscópicas rovibracionais  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  e  $B_e$ . Por outro lado, se as energias rovibracionais  $E_{(\nu,J)}$  forem conhecidas, então podemos obter as constantes espectroscópicas rovibracionais. De fato, se considerarmos os níveis vibracionais  $\nu$  iguais a 0, 1, 2 e 3 os níveis rotacionais 0 e 1 podemos obter a seguinte equação para essas constantes:

$$\begin{aligned}
\omega_e &= \frac{1}{24}[141(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] & (4.2) \\
\omega_e x_e &= \frac{1}{4}[13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e y_e &= \frac{1}{6}[3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\alpha_e &= \frac{1}{8}[-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\
\gamma_e &= \frac{1}{4}[-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e].
\end{aligned}$$

O segundo método utilizado para encontrar as constantes espectroscópicas foi o método de Dunham. Para descrever esse método generalizamos a equação 4.1 da seguinte forma [29]:

$$T = \frac{E_{(\nu,j)}}{hc} = G(\nu) + F_\nu(j) \quad (4.3)$$

onde

$$G(\nu) = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (4.4)$$

é a correção anarmônica das vibrações e

$$F_\nu(j) = B_\nu j(j+1) + D_\nu j^2(j+1)^2 + H_\nu j^3(j+1)^3 + \dots \quad (4.5)$$

é a correção centrífuga das rotações.

Nas equações apresentadas temos:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \lambda_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (4.6)$$

$$D_\nu = D_e - \beta_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \phi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (4.7)$$

$$H_\nu = H_e - \delta_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (4.8)$$

Portanto, podemos inferir que as energias rovibracionais são explicitamente:

$$E_{(\nu,j)} = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + [B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \dots] + \dots + j(j+1) \dots \quad (4.9)$$

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

$$V = hca_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + a_4 \xi^4 + \dots), \quad (4.10)$$

em que

$$a_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e}, \quad (4.11)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2 c} \quad (4.12)$$

$$\xi = \frac{R - R_e}{R_e}. \quad (4.13)$$

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

$$T = \sum_{sk} Y_{sk} \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^s j^k (j+1)^k. \quad (4.14)$$

Nessa expansão, os coeficientes  $Y_{sk}$  foram identificados por comparação com os coeficientes da eq. (4.9):

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

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

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

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



$$\begin{aligned}
Y_{10} &= \omega_e \left[ 1 + \left( \frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \right) \left( 25a_4 - \frac{95a_1a_3}{2} - \frac{67a_2^2}{4} + \frac{459a_1^2a_2}{8} - \frac{1155a_1^4}{64} \right) \right] \quad (4.15) \\
Y_{20} &= \left( \frac{B_e}{2} \right) \left[ 3 \left( a_2 - \frac{5a_1^2}{4} \right) + \left( \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \right) \left( 245a_6 - \frac{1365a_1a_5}{2} - \frac{885a_2a_4}{2} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{1085a_3^2}{4} + \frac{8535a_1^2a_4}{8} + \frac{1707a_2^3}{8} + \frac{7335a_1a_2a_3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{23865a_1^3a_3}{16} - \frac{62013a_1^2a_2^2}{32} + \frac{239985a_1^4a_2}{128} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{209055a_1^6}{512} \right) \right] \\
Y_{30} &= \left( \frac{B_e^2}{2\omega_e} \right) \left( 10a_4 - 35a_1a_3 - \frac{17a_2^2}{2} + \frac{225a_1^2a_2}{4} - \frac{705a_1^4}{32} \right) \\
Y_{11} &= \left( \frac{B_e^2}{\omega_e} \right) \left[ 6(1 + a_1) + \left( \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right) \left( 175 + 285a_1 - \frac{335a_2}{2} + 175a_5 + \frac{2295a_1^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 459a_1a_2 + \frac{1425a_1a_3}{4} - \frac{7955a_1a_4}{2} + \frac{1005a_2^2}{8} - \frac{715a_2a_3}{2} + \frac{1155a_1^3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{9639a_1^2a_2}{16} + \frac{5145a_1^2a_3}{8} + \frac{4677a_1a_2^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{14259a_1^3a_2}{16} + \frac{31185(a_1^4 + a_1^5)}{128} \right) \right] \\
Y_{21} &= \left( \frac{6B_e^3}{\omega_e^2} \right) \left( 5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1a_2 + 15 \frac{(a_1^2 + a_1^3)}{2} \right).
\end{aligned}$$

Expressando o potencial diatômico em uma série de Taylor, na distância de equilíbrio  $R_e$ , temos:

$$\begin{aligned}
V &= V(R_e) + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + \quad (4.16) \\
&\quad \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^4 + \\
&\quad \frac{1}{5!} \left( \frac{d^5V}{dR^5} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^5 + \frac{1}{6!} \left( \frac{d^6V}{dR^6} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^6 + \\
&\quad \frac{1}{7!} \left( \frac{d^7V}{dR^7} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^7 + \frac{1}{8!} \left( \frac{d^8V}{dR^8} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^8 + \dots
\end{aligned}$$

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

$$V = V(0) + \frac{1}{2}f_2\rho^2 + \frac{1}{6}f_3\rho^3 + \frac{1}{24}f_4\rho^4 + \frac{1}{120}f_5\rho^5 + \frac{1}{720}f_6\rho^6 + \frac{1}{5040}f_7\rho^7 + \frac{1}{40320}f_8\rho^8 + \dots \quad (4.17)$$

Comparando a eq.(4.10) com a eq.(4.17), para explicitarmos os coeficientes  $a_n$ , ficamos com:

$$\frac{f_2}{2} = \frac{hca_0}{R_e^2}. \quad (4.18)$$

Substituindo  $a_0$  e, em seguida,  $B_e$  na equação:

$$f_2 = 2hc \frac{\omega_e^2}{4B_e R_e^2}, \quad (4.19)$$

$$f_2 = 2hc \frac{\omega_e^2}{4R_e^2} \frac{8\pi^2 m R_e^2 c}{h}, \quad (4.20)$$

assim,

$$f_2 = 4\pi^2 c^2 m \omega_e^2. \quad (4.21)$$

Evidenciando  $\omega_e$ , temos:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{m}}. \quad (4.22)$$

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

$$\frac{f_3}{6} = \frac{hca_0 a_1}{R_e^3}. \quad (4.23)$$

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

$$a_1 = \frac{R_e f_3}{12\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (4.24)$$

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

$$\frac{f_4}{24} = \frac{hca_0a_2}{R_e^4}. \quad (4.25)$$

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

$$a_2 = \frac{R_e^2 f_4}{48\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (4.26)$$

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

$$\begin{aligned} a_3 &= \frac{R_e^3 f_5}{240\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_4 &= \frac{R_e^4 f_6}{1440\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_5 &= \frac{R_e^5 f_7}{10080\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_6 &= \frac{R_e^6 f_8}{80640\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

No presente trabalho, as derivadas correspondem ao potencial Improved Lennard Jones, são dadas por:

$$\begin{aligned}
f_2 &= \frac{78\epsilon}{R_e^2} \\
f_3 &= \frac{-1572\epsilon}{R_e^3} \\
f_4 &= \frac{25392\epsilon}{R_e^4} \\
f_5 &= \frac{-388320\epsilon}{R_e^5} \\
f_6 &= \frac{5940864\epsilon}{R_e^6} \\
f_7 &= \frac{-93369312\epsilon}{R_e^7}
\end{aligned} \tag{4.28}$$

Com a teoria de Slater [44] 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 um valor que corresponde ao limiar de energia de dissociação. Se um complexo adquire a energia, a frequência de uma decomposição é basicamente a frequência da própria vibração e a constante de taxa para este processo é dado por

$$k(T) = \omega_e e^{-\frac{\epsilon - E_{0,0}}{RT}}, \tag{4.29}$$

onde  $\omega_e$  é a frequência de vibração dos complexos,  $R$  é a constante universal dos gases,  $\epsilon$  é a energia de dissociação,  $E_{0,0}$  é a energia vibracional fundamental e  $T$  a temperatura. Invertendo a equação da taxa, temos a expressão para o tempo de vida do complexo:

$$\tau(T) = \frac{1}{k(T)} = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{\epsilon - E_{0,0}}{RT}} \tag{4.30}$$

É importante salientar que essa teoria é aplicável em regiões de alta e média pressão. No regime de baixa pressão, as taxas calculadas são menores do que os dados experimentais.

## Capítulo 5

# Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos todos os resultados obtidos para os complexos  $X_2O$ -gases nobres, com  $X=H$  (Hidrogênio),  $D$  (Deutério),  $T$  (trítio) e  $Mu$  (Muônio). Mais precisamente, determinamos as energias rovibracionais, constantes espectroscópicas rovibracionais e o tempo de vida (em função da temperatura) para todos os complexos compostos pelos isótopos da água e gases nobres.

### 5.1 Energias Rovibracionais

Para o cálculo das energias rovibracionais de cada sistema, utilizamos as massas reduzidas descritas na Tabela 5.1. Em todos os sistemas utilizamos 500 quadraturas gaussianas para calcular, via método DVR, as integrais que compõem os elementos de matrizes do operador energia cinética e potencial. No cálculo dessas energias rovibracionais, levamos em conta somente os números quânticos rotacionais ( $J=0$  e  $J=1$ ) necessários para a determinação das constantes espectroscópicas pela equação 4.2. Nas Tabelas 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 são mostradas as energias rovibracionais dos complexos  $H_2O$ -GN,  $D_2O$ -GN,  $T_2O$ -GN e  $Mu_2O$ -GN (com GN=He, Ne, Ar, Kr e Xe), respectivamente. Para uma melhor representação e compreensão dessas energias, as Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostram somente as energia vibracionais que estão dispostas dentro da CEP de cada complexo estudado. Essas tabelas e figuras

mostram somente as energia vibracionais menores que a energia de dissociação de cada sistema, ou seja, as energias vibracionais que se localizam dentro do poço da CEP de cada sistema (níveis ligados).

Sistemas	Massa reduzida (u.a)	Sistemas	Massa reduzida (u.a)
H <sub>2</sub> O-He	5969,96741	D <sub>2</sub> O-He	6080,9796
H <sub>2</sub> O-Ne	17350,7671	D <sub>2</sub> O-Ne	18323,2164
H <sub>2</sub> O-Ar	22633,4850	D <sub>2</sub> O-Ar	24316,9529
H <sub>2</sub> O-Kr	270296,6420	D <sub>2</sub> O-Kr	29465,7792
H <sub>2</sub> O-Xe	28850,59941	D <sub>2</sub> O-Xe	31742,4905

Sistemas	Massa reduzida (u.a)	Sistemas	Massa reduzida (u.a)
T <sub>2</sub> O-He	6174,8837	Mu <sub>2</sub> O-He	5852,3969
T <sub>2</sub> O-Ne	19203,1745	Mu <sub>2</sub> O-Ne	16393,8417
T <sub>2</sub> O-Ar	25891,4921	Mu <sub>2</sub> O-Ar	21032,0346
T <sub>2</sub> O-Kr	31809,8270	Mu <sub>2</sub> O-Kr	24776,6277
T <sub>2</sub> O-Xe	34401,2025	Mu <sub>2</sub> O-Xe	26320,9547

Tabela 5.1: Massas reduzidas de cada sistema molecular da água, do deutério, do trítio e do muônio com gases nobres.

$\nu$	J	H <sub>2</sub> O-He	H <sub>2</sub> O-Ne	H <sub>2</sub> O-Ar	H <sub>2</sub> O-Kr	H <sub>2</sub> O-Xe
0		14,9363	14,5696	20,5077	19,9927	20,1985
1		-	34,5489	54,8183	54,6929	56,0745
2		-	43,8417	80,5908	82,5969	86,1049
3		-	-	98,4002	104,0077	110,4851
4	0	-	-	109,1940	119,3767	129,4855
5		-	-	114,4397	129,3833	143,4906
6		-	-	-	134,9865	153,0409
7		-	-	-	137,5213	158,8532
8		-	-	-	-	161,8589
0		15,5969	14,8349	20,7051	20,14883	20,3325
1		-	34,7578	54,9967	54,8373	56,2001
2		-	43,9755	80,7476	82,7282	86,2212
3		-	-	98,53201	104,1243	110,5913
4	1	-	-	109,2964	119,4768	129,5806
5		-	-	114,5085	129,4644	143,5732
6		-	-	-	135,0465	153,1098
7		-	-	-	137,5629	158,9068
8		-	-	-	-	161,8980

Tabela 5.2: Energias rovibracionais  $E_{\nu,J}$  em  $\text{cm}^{-1}$  dos sistemas da água com gases nobres.



$\nu$	J	D <sub>2</sub> O-He	D <sub>2</sub> O-Ne	D <sub>2</sub> O-Ar	D <sub>2</sub> O-Kr	D <sub>2</sub> O-Xe
0		14,8362	14,2174	19,8222	19,1830	19,2890
1		-	33,9627	53,2204	52,6971	53,7549
2		-	43,4911	78,6486	79,9618	82,8968
3		-	-	96,6045	101,2345	106,8791
4	0	-	-	107,8947	116,8911	125,9248
5		-	-	113,7674	127,4892	140,34541
6		-	-	116,1023	133,8197	150,5747
7		-	-	-	136,9194	157,1918
8		-	-	-	-	160,9162
9		-	-	-	-	162,9491
0		15,4871	14,4693	20,0062	19,3265	19,4109
1		-	34,1629	53,3874	52,8303	53,8696
2		-	43,6232	78,7964	80,0836	83,0035
3		-	-	96,7303	101,3436	106,9772
4	1	-	-	107,9947	116,9859	126,0134
5		-	-	113,8378	127,5679	140,4235
6		-	-	116,1492	133,8803	150,6412
7		-	-	-	136,9612	157,2456
8		-	-	-	-	160,9561
9		-	-	-	-	162,9823

Tabela 5.3: Energias rovibracionais  $E_{\nu,J}$  em  $\text{cm}^{-1}$  dos sistemas do deutério com gases nobres.

$\nu$	J	T <sub>2</sub> O-He	T <sub>2</sub> O-Ne	T <sub>2</sub> O-Ar	T <sub>2</sub> O-Kr	T <sub>2</sub> O-Xe
0		14,7537	14,0090	19,2404	18,4912	18,5539
1		-	33,5876	51,8505	50,9759	51,8651
2		-	43,2429	76,9576	77,6603	80,2557
3		-	-	95,0008	98,7672	103,8682
4	0	-	-	106,6813	114,6169	122,8926
5		-	-	113,0826	125,6780	137,5902
6		-	-	115,7637	132,6153	148,3219
7		-	-	-	136,3397	155,5621
8		-	-	-	-	159,9377
9		-	-	-	-	162,2404
0		15,3968	14,2493	19,4135	18,6242	18,6665
1		-	33,7794	52,0082	51,0999	51,9713
2		-	43,3717	77,0979	77,7741	80,3549
3		-	-	95,1213	98,8699	103,9599
4	1	-	-	106,7788	114,7071	122,9760
5		-	-	113,1536	125,7541	137,6645
6		-	-	115,8096	132,6757	148,3862
7		-	-	-	132,6757	155,6234
8		-	-	-	-	159,9788
9		-	-	-	-	162,2716

Tabela 5.4: Energias rovibracionais  $E_{\nu,J}$  em  $\text{cm}^{-1}$  dos sistemas do trítio com gases nobres.

$\nu$	J	Mu <sub>2</sub> O-He	Mu <sub>2</sub> O-Ne	Mu <sub>2</sub> O-Ar	Mu <sub>2</sub> O-Kr	Mu <sub>2</sub> O-Xe
0		15,0455	14,9440	21,2319	20,8421	21,1109
1		-	35,1566	56,4872	56,7655	58,3895
2		-	44,1776	82,5832	85,2940	89,2569
3		-	-	100,1876	106,7855	113,9703
4	0	-	-	110,4187	121,7846	132,8474
5		-	-	115,0134	131,1203	146,3691
6		-	-	-	135,9561	155,1756
7		-	-	-	-	160,1716
8		-	-	-	-	162,6760
0		15,7168	15,2241	21,4439	21,0121	21,2575
1		-	35,3747	56,6779	56,9221	58,5177
2		-	44,3123	82,7496	85,4356	89,3832
3		-	-	100,3256	106,9101	114,0848
4	1	-	-	110,5231	121,8898	132,9489
5		-	-	115,0802	131,2034	146,4468
6		-	-	-	136,0151	155,2461
7		-	-	-	-	160,2242
8		-	-	-	-	162,7165

Tabela 5.5: Energias rovibracionais  $E_{\nu,J}$  em  $\text{cm}^{-1}$  dos sistemas do Muônio com gases nobres.

A partir dessas figuras e tabelas, podemos observar que os complexos  $\text{H}_2\text{O-He}$ ,  $\text{D}_2\text{O-He}$ ,  $\text{T}_2\text{O-He}$  e  $\text{Mu}_2\text{O-He}$ , possuem somente um nível vibracional ( $\nu=0$ ) no interior de cada CEP. Este fato indica claramente que a substituição do átomo H por um dos seus isótopos (D, T e Mu) não altera o número de níveis vibracionais dentro da CEP, mas sim a posição de cada nível. O complexo com a menor massa ( $\text{Mu}_2\text{O-He}$ ) é o que possui a maior energia vibracional (aproximadamente  $15,04 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o complexo com maior massa ( $\text{T}_2\text{O-He}$ ) é o que possui a menor energia vibracional (aproximadamente  $14,75 \text{ cm}^{-1}$ ). Isso acontece devido ao fato da energia ser inversamente proporcional à massa reduzida do sistema. Esses resultados mostram que o efeito isotópico praticamente não altera a estabilidade do complexo  $\text{H}_2\text{O-He}$ . Um comportamento similar é observado para os complexos  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{D}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{T}_2\text{O-Ne}$  e  $\text{Mu}_2\text{O-Ne}$ . De fato, o efeito isotópico também não altera o número (três) de níveis vibracionais ( $\nu=0$ ,  $\nu=1$  e  $\nu=2$ ), mas sim a localização de cada nível no interior da CEP de cada complexo.

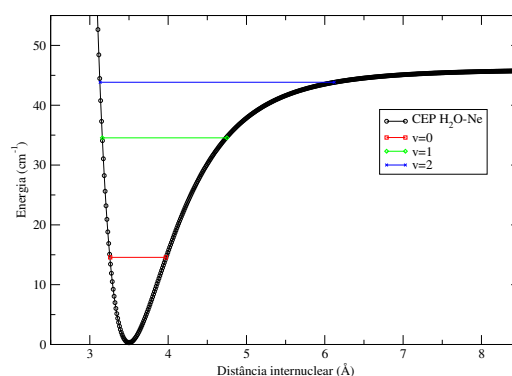
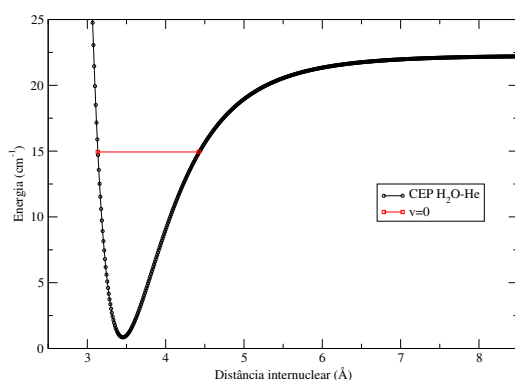
Para os complexos envolvendo o gás nobre Ar, verifica-se que quando o átomo H é substituído pelo seu isótopo mais leve (Muônio) o número de níveis (seis) vibracionais ( $\nu=0$ ,  $\nu=1$ ,  $\nu=2$ ,  $\nu=3$ ,  $\nu=4$  e  $\nu=5$ ) não é alterado. No entanto, as localizações desses níveis vibracionais são alteradas, ou seja, a energia vibracional de cada nível do complexo  $\text{Mu}_2\text{O-Ar}$  é maior que a do complexo  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ . Por outro lado, quando o átomo H é substituído pelos seus isótopos mais pesados Deutério e Trítio, o número de níveis vibracionais aumenta de 6 ( $\nu=0$ ,  $\nu=1$ ,  $\nu=2$ ,  $\nu=3$ ,  $\nu=4$  e  $\nu=5$ ) para 7 ( $\nu=0$ ,  $\nu=1$ ,  $\nu=2$ ,  $\nu=3$ ,  $\nu=4$ ,  $\nu=5$  e  $\nu=6$ ). Este resultado deixa evidente que o efeito isotópico aumenta a estabilidade do complexo  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ , pois, quanto mais níveis, maior será a estabilidade do sistema.

Nos complexos formados pelo gás nobre Kr, verifica-se que quando o átomo de H é substituído pelos seus isótopos mais pesados D e T, o número de níveis vibracionais (oito ao total, sendo  $\nu=0$ ,  $\nu=1$ ,  $\nu=2$ ,  $\nu=3$ ,  $\nu=4$ ,  $\nu=5$ ,  $\nu=6$  e  $\nu=7$ ) não são alterados. Todavia as localizações desses níveis no interior do poço da CEP são alteradas para valores de energias menores. Essas características praticamente não

alteram a estabilidade desses complexos. No entanto, quando o H é substituído pelo seu isótopo mais leve (Muônio) verifica que o número de níveis vibracionais passam de 8 para 7, o que provavelmente deixará o complexo  $\text{Mu}_2\text{O-Kr}$  menos estável que os demais complexos  $\text{H}_2\text{O-Kr}$ ,  $\text{D}_2\text{O-Kr}$  e  $\text{T}_2\text{O-Kr}$ .

Quando o átomo de H é substituído pelo seu isótopo mais leve Muônio no complexo  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ , observa-se que o número de níveis vibracionais (9 no total) no complexo formado  $\text{Mu}_2\text{O-Xe}$  mantém inalterado. Quando a H é substituído por um dos seus isótopos mais pesado (D e T), a massa reduzida do sistema aumenta e, conseqüentemente, diminui os valores das energias vibracionais distribuídas dentro do poço da CEP do complexo  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ . Esta situação faz com que o número de níveis vibracionais aumente, passando de 9 (complexo  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ ) para 10 (complexos  $\text{D}_2\text{O-Xe}$  e  $\text{T}_2\text{O-Xe}$ ). Esse fato mostra que o efeito isotópico deixa o complexo  $\text{H}_2\text{O-Xe}$  mais ligado ou mais estável quando o átomo H é substituído pelos seus isótopos mais pesados.

Analisando as tabelas 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5, nota-se que as energias vibracionais puras ( $J=0$ ) são muito próximas das energias rovibracionais para  $J=1$ . Esse fato sugere que a contribuição rotacional para esses complexo é pequena.



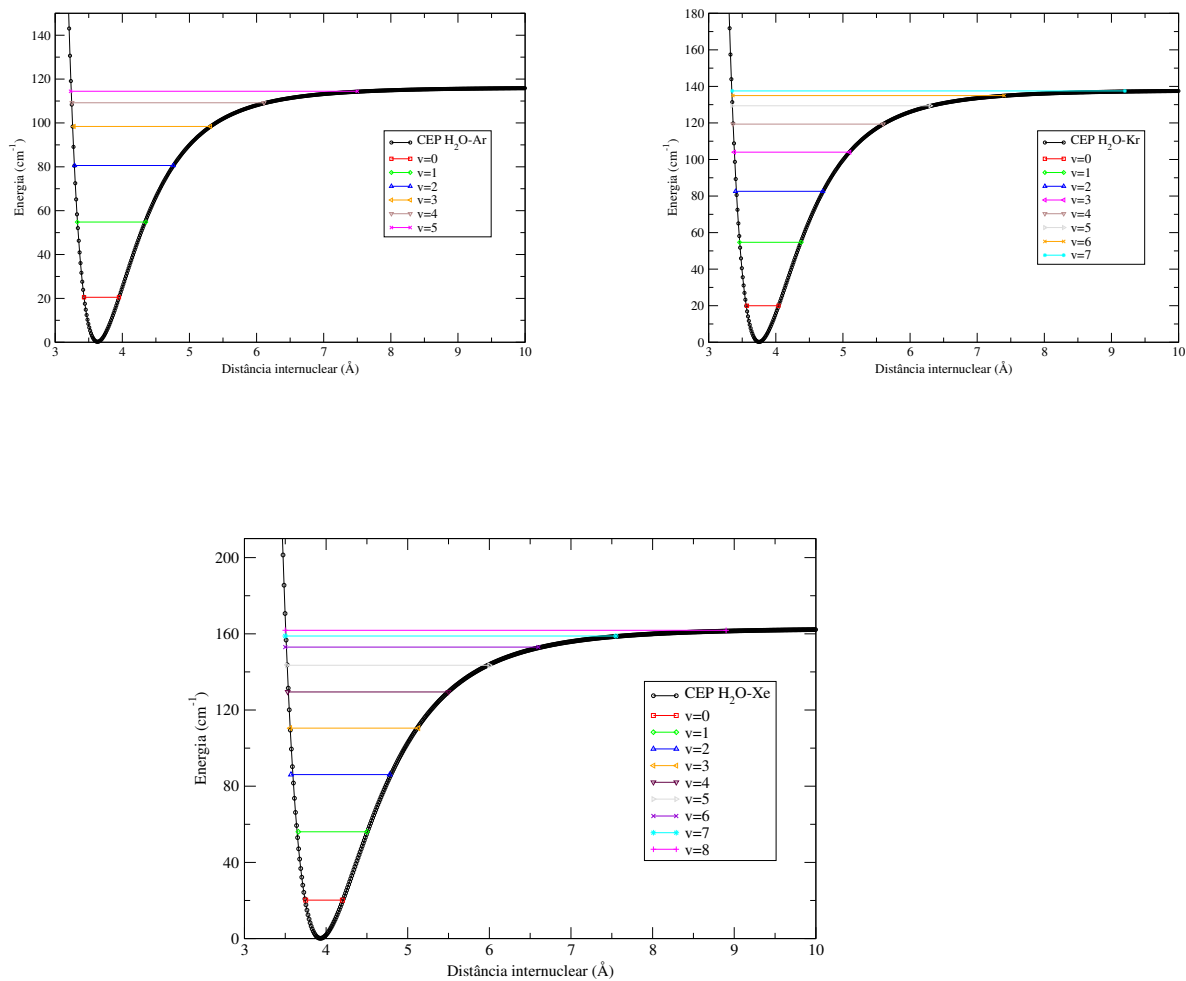


Figura 5.1: Níveis vibracionais puros ( $J=0$ ) dos sistemas H<sub>2</sub>O-Ng.

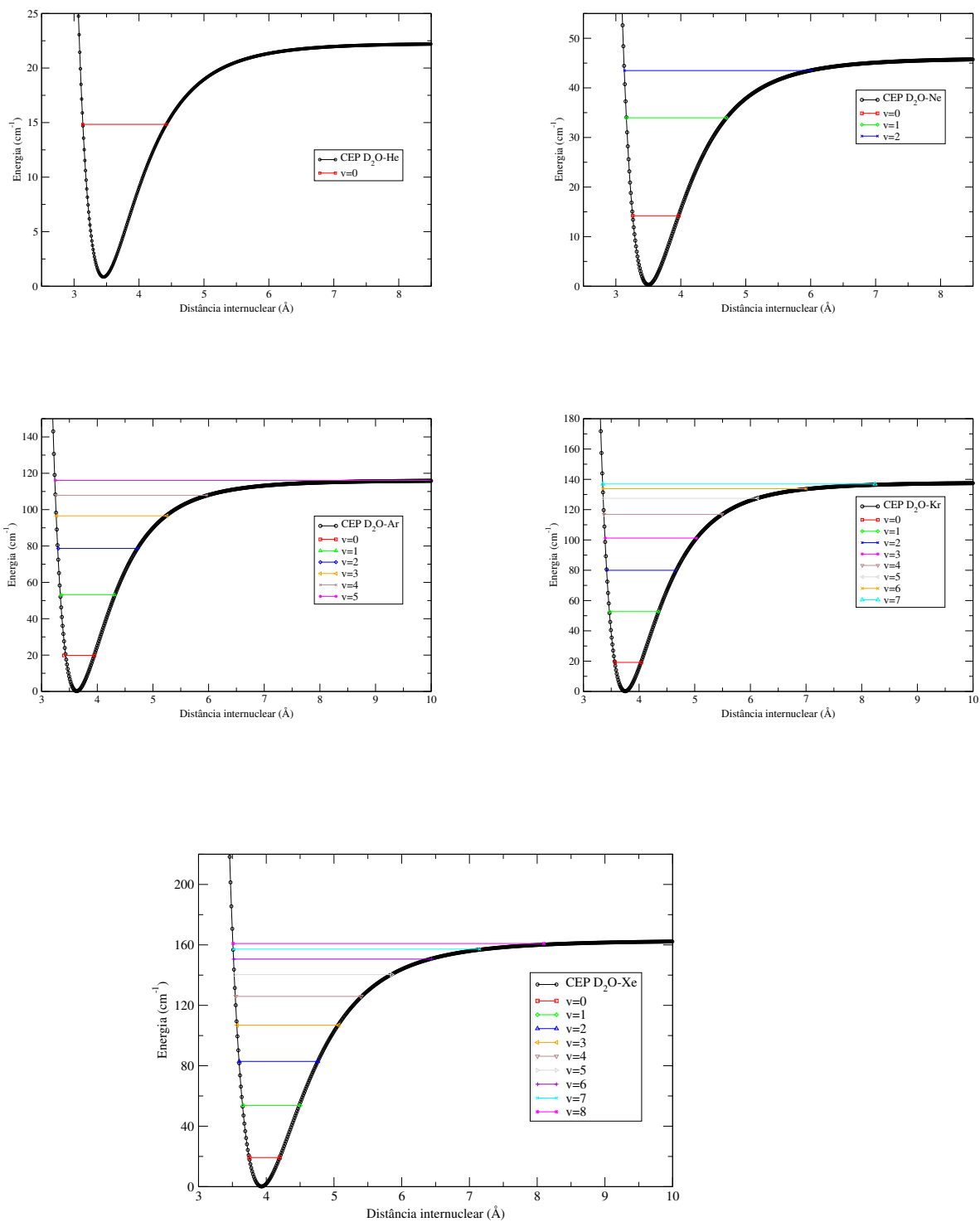


Figura 5.2: Níveis vibracionais puros ( $J=0$ ) dos sistemas D<sub>2</sub>O-Ng.

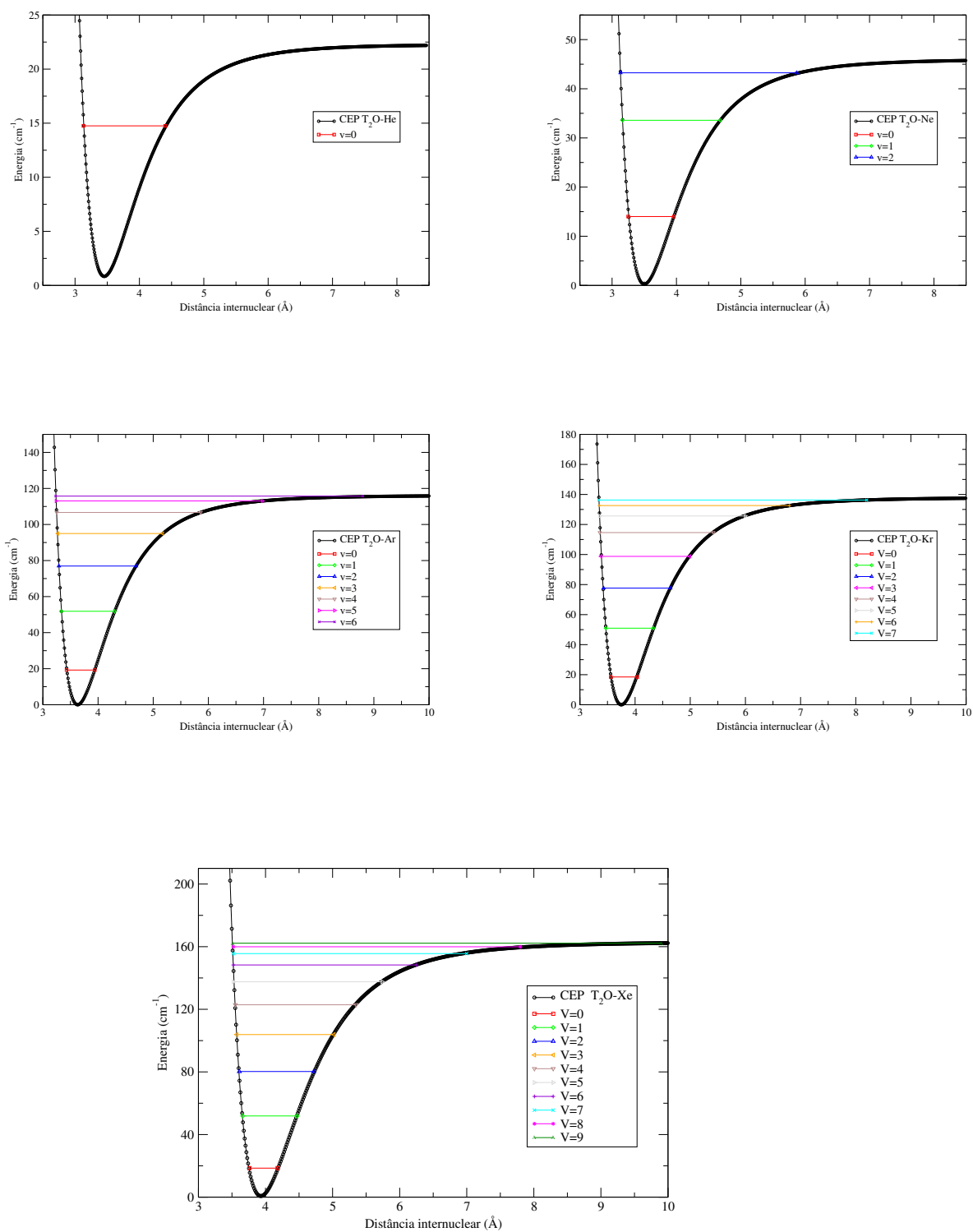


Figura 5.3: Níveis vibracionais puros ( $J=0$ ) dos sistemas T<sub>2</sub>O-Ng.



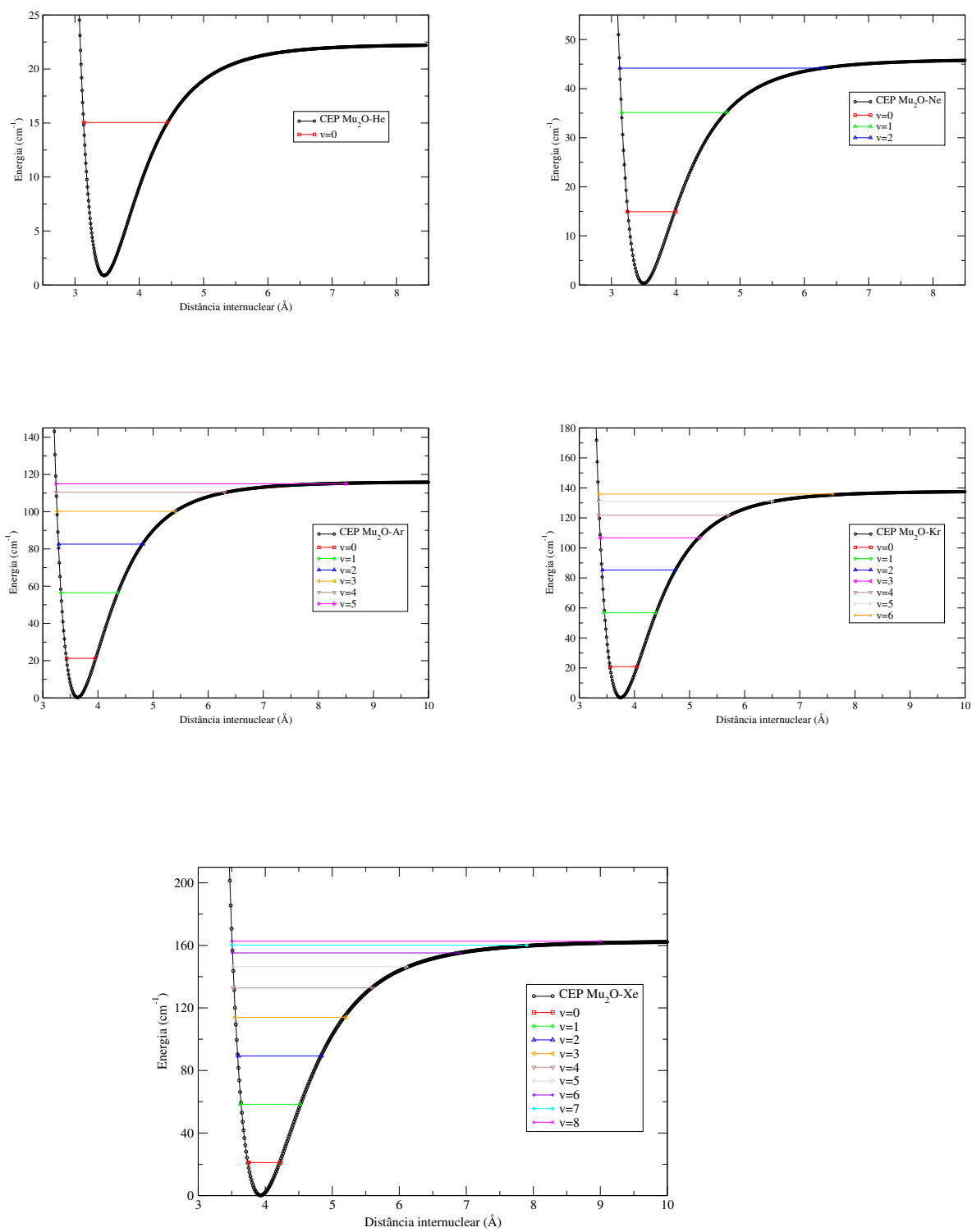


Figura 5.4: Níveis vibracionais puros ( $J=0$ ) dos sistemas Mu<sub>2</sub>O-Ng.

## 5.2 Constantes Espectroscópicas

Nas tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 são apresentadas as constantes espectroscópicas rovibracionais (consideradas as impressões digitais de um sistema molecular), determinadas através da Equação 4.2 e pelo método de Dunham, para os complexos  $\text{H}_2\text{O-GN}$ ,  $\text{D}_2\text{O-GN}$ ,  $\text{T}_2\text{O-GN}$  e  $\text{Mu}_2\text{O-GN}$  com  $\text{GN}=\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$  e  $\text{Xe}$ . Observa-se dessas tabelas que os resultados obtidos pelas duas metodologias concordam entre si, mostrando assim a confiabilidade dos resultados obtidos. Para os complexos envolvendo os gases nobres  $\text{He}$  e  $\text{Ne}$  não foi possível calcular essas constantes via Equação 4.2, pois esses sistemas possuem somente 1 e 3 níveis, respectivamente, dentro de suas CEPs. Para usar a equação 4.2 é necessário que o complexo tenha no mínimo 4 níveis vibracionais ( $\nu=0, 1, 2$  e  $3$ ). Apesar da equação (4.2) não poder ser usada para calcular as constantes espectroscópicas desses dois sistemas, o método de Dunham foi utilizado para estimar essas constantes, já que esse método depende somente das derivadas da CEPs do complexo. Analisando as Tabelas 5.6-5.9 nota-se que o complexo  $\text{Mu}_2\text{O-Ar}$  possui a maior constante espectroscópica vibracional harmônica e o complexo  $\text{T}_2\text{O-Ne}$  a menor. Além disso, verifica-se que para cada complexo formado pela  $\text{X}_2\text{O-GN}$ , a frequência harmônica  $\omega_e$  aumenta à medida que a massa reduzida do sistema diminui. Esse fato está de acordo com a definição da frequência vibracional harmônica (Equação 4.22).

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e X_e$	$\omega_e Y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
H <sub>2</sub> O-He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	38,68	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O-Ne	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	32,20	6,38	0,12	$2,23 \times 10^{-2}$	$2,17 \times 10^{-3}$
H <sub>2</sub> O-Ar	DVR	43,39	4,70	$9,58 \times 10^{-2}$	$8,11 \times 10^{-3}$	$6,70 \times 10^{-4}$
	Dunham	43,20	4,53	$4,24 \times 10^{-2}$	$8,43 \times 10^{-3}$	$4,38 \times 10^{-4}$
H <sub>2</sub> O-Kr	DVR	41,78	3,62	$5,05 \times 10^{-2}$	$5,25 \times 10^{-3}$	$3,20 \times 10^{-4}$
	Dunham	41,70	3,55	$2,70 \times 10^{-2}$	$5,73 \times 10^{-3}$	$2,27 \times 10^{-3}$
H <sub>2</sub> O-Xe	DVR	41,90	3,06	$3,25 \times 10^{-2}$	$3,83 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-4}$
	Dunham	41,86	3,03	$1,96 \times 10^{-2}$	$3,89 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-4}$

Tabela 5.6: Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas da água com gases nobres.

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
D <sub>2</sub> O–He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	38,33	-	-	-	-
D <sub>2</sub> O–Ne	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	31,33	6,04	0,10	$2,05 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-3}$
D <sub>2</sub> O–Ar	DVR	41,84	4,35	$7,29 \times 10^{-2}$	$7,31 \times 10^{-3}$	$5,71 \times 10^{-4}$
	Dunham	41,68	4,21	$4,81 \times 10^{-2}$	$7,57 \times 10^{-3}$	$3,80 \times 10^{-4}$
D <sub>2</sub> O–Kr	DVR	40,01	3,31	$4,30 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-4}$
	Dunham	39,95	3,27	$2,38 \times 10^{-2}$	$4,72 \times 10^{-3}$	$1,91 \times 10^{-3}$
D <sub>2</sub> O–Xe	DVR	39,95	2,78	$2,74 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-4}$
	Dunham	39,92	2,75	$2,70 \times 10^{-2}$	$3,37 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-4}$

Tabela 5.7: Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas do deutério com gases nobres.

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e X_e$	$\omega_e Y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
T <sub>2</sub> O-He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	38,03	-	-	-	-
T <sub>2</sub> O-Ne	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	30,60	5,76	9,62x10 <sup>-2</sup>	1,91x10 <sup>-2</sup>	1,78x10 <sup>-3</sup>
T <sub>2</sub> O-Ar	DVR	40,53	4,08	7,21x10 <sup>-2</sup>	6,67x10 <sup>-3</sup>	4,97x10 <sup>-4</sup>
	Dunham	40,39	3,96	3,46x10 <sup>-2</sup>	6,89x10 <sup>-3</sup>	3,34x10 <sup>-4</sup>
T <sub>2</sub> O-Kr	DVR	38,49	3,06	3,72x10 <sup>-2</sup>	4,12x10 <sup>-3</sup>	2,25x10 <sup>-4</sup>
	Dunham	38,44	3,02	2,11x10 <sup>-2</sup>	4,21x10 <sup>-3</sup>	1,64x10 <sup>-4</sup>
T <sub>2</sub> O-Xe	DVR	38,36	2,56	2,37x10 <sup>-2</sup>	2,95x10 <sup>-3</sup>	1,28x10 <sup>-4</sup>
	Dunham	38,34	2,54	1,51x10 <sup>-2</sup>	2,99x10 <sup>-3</sup>	9,84x10 <sup>-5</sup>

Tabela 5.8: Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm<sup>-1</sup>) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas do trítio com gases nobres.

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
Mu <sub>2</sub> O-He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	39,06	-	-	-	-
Mu <sub>2</sub> O-Ne	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	33,12	6,76	0,12x10 <sup>-2</sup>	2,42x10 <sup>-2</sup>	2,44x10 <sup>-3</sup>
Mu <sub>2</sub> O-Ar	DVR	45,05	5,08	0,11	9,03x10 <sup>-3</sup>	7,88x10 <sup>-4</sup>
	Dunham	44,82	4,87	4,73x10 <sup>-2</sup>	9,41x10 <sup>-3</sup>	5,07x10 <sup>-4</sup>
Mu <sub>2</sub> O-Kr	DVR	43,66	3,96	5,96x10 <sup>-2</sup>	5,96x10 <sup>-3</sup>	3,87x10 <sup>-4</sup>
	Dunham	43,56	3,87	3,08x10 <sup>-2</sup>	6,12x10 <sup>-3</sup>	2,70x10 <sup>-4</sup>
Mu <sub>2</sub> O-Xe	DVR	43,88	3,37	3,85x10 <sup>-2</sup>	4,39x10 <sup>-3</sup>	2,28x10 <sup>-4</sup>
	Dunham	43,83	3,32	2,25x10 <sup>-2</sup>	4,47x10 <sup>-3</sup>	1,68x10 <sup>-5</sup>

Tabela 5.9: Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm<sup>-1</sup>) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas do muônio com gases nobres.

### 5.3 Tempo de Vida

Na Figura 5.5 é apresentada o tempo de vida, em função da temperatura, para os complexos X<sub>2</sub>O-GN (He, Ne, Ar, Kr e Xe), com X=H, D, T e Mu. Verifica-se a partir dessa figura que o tempo de vida dos complexos de H<sub>2</sub>O-He, D<sub>2</sub>O-He, T<sub>2</sub>O-He e Mu<sub>2</sub>O-He ficou abaixo de 1 ps (picosegundo) para todo intervalo de temperatura considerado que variou de 200K a 500K. Esse fato indica que estes sistemas são considerados instáveis (probabilidade muito pequena de que esses complexos permaneçam ligados). Para baixa temperatura (200K), verifica-se que o tempo de

---

vida dos complexos formados pelos isótopos mais pesados do hidrogênio (D e T) aumenta. Por outro lado, quando o hidrogênio dos complexos  $H_2O$ -GN (He, Ne, Ar, Kr e Xe) é substituído pelo seu isótopo mais leve (Mu), o tempo de vida dos complexos formados diminuem para a mais baixa temperatura considerada. Baseado nessas observações, foi possível verificar que o sistema  $T_2O$ -Xe pode ser considerado o mais estável (2,5 ps) entre todos os complexos aqui estudados na faixa de temperatura entre 200k e 500k. Além disso, foi também possível observar que o complexo  $H_2O$ -Ar é mais estável do que o sistema  $H_2O$ -Ne para baixa temperatura (próxima de 320k). Após essa temperatura há uma inversão de estabilidade com o sistema  $H_2O$ -Ne passando a ser mais estável se igualando à estabilidade do complexo  $H_2O$ -Kr para temperatura mais altas (próximas de 420K). O sistema  $D_2O$ -Ne é menos estável que o  $D_2O$ -Ar é menos estável até a temperatura aproximadamente 420K, após essa temperatura, o sistema  $D_2O$ -Ar torna-se mais estável do que  $D_2O$ -Ne. Uma inversão semelhante no tempo de vida acontece também para os complexos  $T_2O$ -Ar e  $T_2O$ -Ne, onde o primeiro sistema é mais estável até a temperatura próxima de 325k, após essa temperatura o complexo  $T_2O$ -Ar fica menos estável. Para os complexos  $Mu_2O$ -NG temos duas inversões do tempo de vida. A primeira ocorre entre os sistemas  $Mu_2O$ -Ar e  $Mu_2O$ -Ne. Até a temperatura de 300K o sistema  $Mu_2O$ -Ar possui um tempo de vida maior, depois dessa temperatura essa tendência se inverte. A segunda inversão ocorre para o complexos  $Mu_2O$ -Kr e  $Mu_2O$ -Xe, onde o sistema  $Mu_2O$ -Xe deixa de ser mais estável em relação ao complexo  $Mu_2O$ -Kr para a temperatura próxima de 370k.

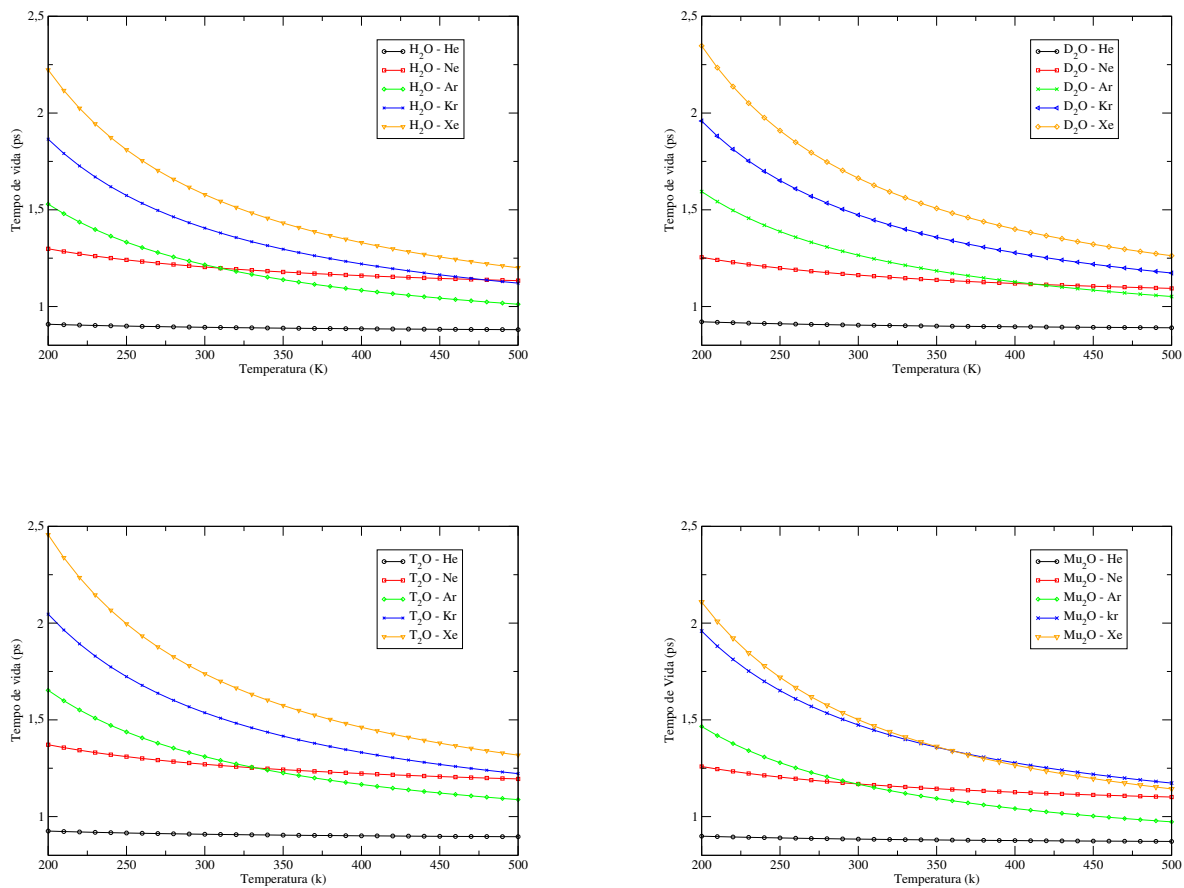


Figura 5.5: Tempo de vida dos sistemas da H<sub>2</sub>O-Ng, D<sub>2</sub>O-Ng, T<sub>2</sub>O-Ng e Mu<sub>2</sub>O-Ng.



## Capítulo 6

# Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho, foi determinado, pela primeira vez na literatura, as energias rovibracionais, constantes espectroscópicas (impressões digitais de sistemas ligados) e o tempo de vida dos complexos formados pelos isótopos da água e gases nobres, ou seja, os sistemas  $D_2O$ -GN,  $T_2O$ -GN e  $Mu_2O$ -GN com GN=He, Ne, Ar, Kr e Xe. Para tanto, foram usadas curvas de energias potenciais do tipo Improved Lennard Jones, com parâmetros (energia de dissociação e distância de equilíbrio) determinados através de experimentos de feixes moleculares cruzados.

As constantes espectroscópicas rovibracionais foram determinadas por duas metodologias diferentes. Os resultados obtidos por essas metodologias concordaram muito bem uma com a outra. Essa concordância demonstra uma confiabilidade dos resultados, já que não dispomos de dados experimentais para comparação.

Foi verificado que os sistemas formados pelo gás nobre hélio ( $D_2O$ -He,  $T_2O$ -He e  $Mu_2O$ -He) apresentam uma energia de dissociação relativamente pequena. Mesmo assim, eles possuem um único nível vibracional e um tempo de vida abaixo de 1ps para todo o intervalo de temperatura considerado (200K-500k). Esses fatos indicam que, embora esses sistemas possam existir, eles estão fracamente ligados (complexos instáveis). Esses resultados indicam que o efeito isotópico praticamente não altera a estabilidade do complexo formado pela água e o gás nobre hélio ( $H_2O$ -He).

Para os complexos isotópicos que envolvem o Ar ( $D_2O$ -Ar,  $T_2O$ -Ar e  $Mu_2O$ -Ar), verifica-se que o número de níveis vibracionais (6) não é alterado para o sistema mais leve  $Mu_2O$ -Ar. No entanto, para os complexos mais pesados ( $D_2O$ -Ar e  $T_2O$ -Ar) o número de níveis vibracionais aumenta de 6 para 7. Esse aumento refletiu em um aumento do tempo de vida desses complexos em relação ao sistema  $H_2O$ -Ar. Este resultado sugere que o efeito isotópico aumenta a estabilidade do complexo  $H_2O$ -Ar quando o átomo H é substituído por D ou T.

Os efeitos isotópicos no complexo  $H_2O$ -Kr (quando o átomo H é substituído por D e T) não foram muito significativos. De fato, o número de níveis vibracionais (8) dos sistemas  $D_2O$ -Kr e  $T_2O$ -Kr não foi alterado. Mesmo assim, o tempo de vida desses sistemas teve uma ligeira alta em relação ao complexo  $H_2O$ -Kr, pois houve um deslocamento desses níveis para valores menores de energias. Essas características alteraram pouco a estabilidade desses complexos. No entanto, para o complexo  $Mu_2O$ -Kr constatou-se que o número de níveis vibracionais diminuiu de 8 para 7. Esse fato foi acompanhado por uma diminuição do tempo de vida desse complexo, deixando-o menos estável que os demais complexos  $H_2O$ -Kr,  $D_2O$ -Kr e  $T_2O$ -Kr.

Por fim, verificou-se que o número de níveis vibracionais (9) no complexo  $Mu_2O$ -Xe permaneceu inalterado em relação ao sistema  $H_2O$ -Xe. Por outro lado, o número de níveis vibracionais dos do sistema  $H_2O$ -Xe passou de 9 para 10 quando o H é substituído por D e T. Esse fato induziu um aumento no tempo de vida desses sistemas em relação ao complexo  $H_2O$ -Xe.

De maneira geral, esse estudo mostra que o efeito isotópico deixa o complexo  $H_2O$ -GN (GN=He, Ne, Ar, Kr e Xe) mais ligado (mais estável) quando o átomo H é substituído pelos seus isótopos mais pesados (Deutério e Trítio) e mais instável quando o hidrogênio é substituído pelo seu isótopo mais leve (Muônio). Esse conhecimento pode possibilitar um certo controle da estabilidade dos complexos  $H_2O$ -NG (NG=He, Ne, Ar, Kr e Xe).

Como perspectivas futuras, pretendemos estudar os efeitos isotópicos nos complexos  $H_2O$ -GN,  $H_2S$ -GN e  $NH_3$ -GN (com GN=He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) através

da substituição do átomo de hidrogênio H pelos seus isótopos Deutério, Trítio e Muônio. Espera-se desses futuros estudos conhecer mais sobre os efeitos isotópicos e estabelecer uma regra mais geral desses efeitos em sistemas envolvendo interações de longo alcance (tipo van der Waals).

## Referências Bibliográficas

- [1] E. Pasturczak, C. Corminboeuf, *J. Chem. Phys.* 2017, 146, 120901.
- [2] Q. Cui, *J. Chem. Phys.* 2016, 145, 140901.
- [3] A. N. D. Buckingham, P. W. Fowler, J. M. Hutson, *Chem. Rev.* 1988, 88, 893.
- [4] K. Liu, Y. Kang, Z. Wang, X. Zhang, *Advanced Materials*, 2013, 25, 5530.
- [5] J. Rezac, P. Hobza, *Chem. Rev.* 2016, 116, 5038.
- [6] E. A. Orabi, A. M. English, *Isr. J. Chem.* 2016, 56, 872.
- [7] J. Hermann, R. A. DiStasio, A. Tkatchenko, *Chem. Rev.* 2017, 117, 4714.
- [8] C. R. Forbes, S. K. Sinha, H. K. Ganguly, S. Bai, G. P. A. Yap, S. Patel, N. J. Zondlo, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 1842.
- [9] L. C. Carvalho, M. A. Bueno, B. G. de Oliveira, *Spectrochim. Acta Part A.* 2019, 213, 438.
- [10] C. Tantardini, *J. Comput. Chem.* 2019, 40, 937.
- [11] Z. M. Han, G. Czap, C. L. Chiang, C. Xu, P. J. Wagner, X. Y. Wei, Y. X. Zhang, R. Q. Wu, W. Ho, *Science.* 2017, 358, 206.
- [12] L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer, *Chem. Rev.* 2015, 115, 7118.

- 
- [13] A. Lombardi, F. Pirani, M. Bartolomei, C. Coletti, A. Laganà, *Frontiers* 2019, 7, 309.
- [14] L. Evangelisti, G. Feng, P. Ecija, E. J. Cocinero, F. Castano, W. Caminati, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 7807.
- [15] Q. Gou, L. Spada, E. J. Cocinero and W. Caminati, *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1591.
- [16] W. Caminati, L. Evangelisti, G. Feng, B. M. Giuliano, Q. Gou, S. Melandri and J. U. Grabow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 17851.
- [17] L. Evangelisti, Q. Gou, G. Feng and W. Caminati, *Chem. Phys. Lett.* 2016, 653, 1.
- [18] M. De Santis, F. Nunzi, D. Cesario, L. Belpassi, F. Tarantelli, D. Cappelletti, F. Pirani, *N. J. Chem.* 2018, 42, 10603.
- [19] K. Pfeilsticker, A. Lotter, C. Peters, H. Bösch, *Science*, 2003, 1329.
- [20] H. G. Kiaergaard, T. W. Rinson, D. L. Howard, J. S. Daniel, J. E. Headrick, V. Vaida, *J. Phys. Chem. A.* 2003, 107, 10680.
- [21] Jr.D. D. Nelson, G. T. Fraser, K. I. Peterson, K. Zhao, W. J. Klemperer, *Chem. Phys.* 1986, 85, 5512.
- [22] J. van Wijngaarden, W. Jäger, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 6504.
- [23] H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, *Phys. Rev.* 1932, 40,1.
- [24] J. J. Katz, *American Scientist*, 1960, 48, 544.
- [25] T. Minamoto, E. Wada, I. Shimizu, 2012, 157, 71.
- [26] S. Kaufman, W. F. Libby. *Phys. Rev.* 1954, 93, 1337.
- [27] J. J. S. Neto, L. S. Costa, *L. S. J. Chem. Phys.* 1998, 89, 3674.

- 
- [28] J. C., Light, I. P. Hamilton, J. V. Lill, J. Chem. Phys. 1985, 82, 400.
- [29] J. L. Dunham, Phys. Rev. 1932, 41, 721.
- [30] F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti, F. Vecchiocattivi, Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 5489.
- [31] S. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc: New York, 1989.
- [32] L. F. Roncaratti, Quantum effects in molecular beam scattering experiments: characterization of the interaction in weakly bound complexes. Tese (Doutorado) - Università Degli Studi di Perugia, 2009.
- [33] J. E. Jones, Proc Roy. Soc. 106, 463, 1924.
- [34] F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti, F. Vecchiocattivi, Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 5477.
- [35] J.N. Murell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, A. J. C. Varandas, *Molecular Potencial Energy Functions*. John Wiley and Sons, Londres, 1984.
- [36] C. S. Esteves, H. C. B. de Oliveira, L. Ribeiro, R. Gargano, K. C. Mundim, Chem. Phys. Lett. 2006, 427, 10.
- [37] R. Eisberg, R. Resnick, *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- [38] K. R. Symon, *Mecanica*. Rio de Janeiro: Campus, 1996.
- [39] I. Andrianov, Simulations of ultrafast photoinduced wave packets dynamics in three dimensions. Tese (Doutorado) - Universitat Berlin, Berlin, 1999.
- [40] L. R. Salviano, Geração de Representações da Variável Discreta Otimizadas para a Solução de Problemas Unidimensionais. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasilia, Brasilia, 2004.

- [41] D. T. Colbert, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* 1991, 96, 3, 1982.
- [42] F. V. Prudente, *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, Brasília, 1999.
- [43] W. F. da Cunha, R. M. Oliveira, L. F. Roncaratti, J. B. L. Martins, G. M. Silva, R. Gargano, *J. Mol. Model.* 2014, 20, 2498.
- [44] N. Slater, *nb*, 1939, *proc. camb. phil. soc.* 35, 56. In: *Proc. Camb. Phil. Soc.*[S.l.: s.n.], 1939, 35, 56.

## Anexo A

### Fatores de Conversão

#### Massa

Unidades de medida	u.a	u.m.a	Kg
u.a	1	$5,485804 \times 10^{-4}$	$9,109397 \times 10^{-31}$
u.m.a	1822,887	1	$1.6605402 \times 10^{-27}$
Kg	$1,09776746 \times 10^{30}$	$6,0221367 \times 10^{26}$	1

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

#### Comprimento

Unidades de medida	$a_0$	Å	m
$a_0$	1	0,529172249	$5,29172249 \times 10^{-11}$
(Å)	1,88974384	1	$10^{-10}$
m	$1,88974384 \times 10^{10}$	$10^{10}$	1

$a_0$  = raio de Bohr, Å = angstrom e m = metro



**Energia**

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

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

## Anexo B

# Cálculo dos Elementos de Matriz do Operador Energia Cinética

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

a partir disso, segue:

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

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

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

que obedecem às condições de contorno impostas pelo DVR:

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

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

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

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

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

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

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

Desse modo,

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

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

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

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

agora vamos inserí-la na eq.(B.14):

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

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

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

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

Assim, a expressão pode ser reescrita como:

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

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

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

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

ou ainda

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

Se observarmos somente a parte real da exponencial teremos:

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

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

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

Logo,

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

e analogamente

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

Assim, a expressão (B.19) se torna:

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

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

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

onde,

$$a_1 = e^{inA}$$

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

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

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

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

Assim,

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

Dado que:

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

e

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

que nos dá

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

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

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

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

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

Se tomarmos a parte real deste somatório teremos:

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

Dessa forma,

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

Por conseguinte,

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

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

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

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

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

Que resulta em:



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

Calculando as derivadas de (B.39):

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

dessa forma,

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

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

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

De forma análoga, temos

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

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

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

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

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

Dado a relação trigonométrica:

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

aplicando à equação (B.47) tem-se

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

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

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

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

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

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

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

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

e os elementos fora da diagonal principal são

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