

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo das Propriedades Dinâmicas do Íon
Molecular H_2^+ nos Estados Eletrônicos $1s\sigma$, $5f\pi$,
 $5g\pi$, $6i\pi$, $6i\phi$ e $7i\sigma$.**

Por

Alessandra Sofia Kiametis

2008

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo das Propriedades Dinâmicas do Íon
Molecular H_2^+ nos Estados Eletrônicos $1s\sigma$, $5f\pi$,
 $5g\pi$, $6i\pi$, $6i\phi$ e $7i\sigma$.**

Por

Alessandra Sofia Kiametis

Orientador

Prof. Dr. Ricardo Gargano

Co-orientador

Prof. Dr. Joaquim José Soares Neto

“Esperei no Senhor com tôda confiança,
Êle se inclinou para mim, ouviu meus
brados.

Tirou-me de uma fossa mortal, de um
charco de lôdo,

Assentou-me os pés numa rocha, firmou
os meus passos”

Salmos 39

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à Deus. Em segundo à minha família; em especial à minha querida mãe Anastácia que com tanto amor me apoiou ao longo deste trabalho e à meu saudoso pai Emmanuel (*in memoriam*).

Agradeço ao meu orientador, que por final tornou-se um amigo, prof. Gargano, pela paciência e confiança. Também agradeço ao apoio e incentivo do amigo prof. Neto.

Não poderia esquecer dos amigos físicos Wiliam, Camila, Bruno, Míriam, Evandro, Fábio, Alexandre, Lucas, Leandro, Thiago, Maíra e tantos outros que conviveram comigo ao longo deste mestrado.

Aos amigos não físicos que se fazem constantemente presentes em minha vida e estão sempre ao meu lado como Nana, Michela e Milena.

À toda galera do Acampamento Nossa Senhora Aparecida (se eu for citar o nome de cada um...é muita gente!) por terem me ensinado a “mergulhar de cabeça”. Amo demais todos vocês!

Resumo

Este trabalho apresenta as constantes espectroscópicas rovibracionais para o íon molecular H_2^+ nos estados eletrônicos $1s\sigma$, $5f\pi$, $5g\pi$, $6i\pi$, $6i\phi$ and $7i\sigma$. As energias eletrônicas do H_2^+ foram obtidas via solução da equação de Hamilton-Jacobi. Estas energias foram ajustadas através das funções de Rydberg generalizada e polinômios em coordenadas Bond Order. A partir das formas analíticas, as constantes espectroscópicas rovibracionais para os estados eletrônicos em estudo foram calculadas utilizando-se dois procedimentos distintos. O primeiro consiste em combinar as energias rovibracionais determinadas via solução da equação de Schrödinger nuclear com a equação espectroscópica. O segundo refere-se ao método de Dunham. Os resultados obtidos para o sistema H_2^+ no estado $1s\sigma$ estão completamente de acordo com os dados experimentais.

Abstract

This work presents the rovibrational spectroscopic constants of the molecular ion H_2^+ in the electronic states $1s\sigma$, $5f\pi$, $5g\pi$, $6i\pi$, $6i\phi$ and $7i\sigma$. The H_2^+ electronic energies were obtained from solution of Hamilton-Jacobi equation. The calculated energies were fitted using the extended Rydberg functions and polynomials in Bond Order coordinates. From the analytical forms, we evaluated the H_2^+ rovibrational spectroscopic constants, for all electronic states describe above, using two different procedures. The first was obtained combining the rovibrational energies, calculated through nuclear Schrodinger equation, and a spectroscopic equation. The second was determined using the Dunham method. The results obtained for the H_2^+ system in the electronic state $1s\sigma$ are in a good agreement with the experimental data.

Sumário

1	Introdução	1
2	Espectro Molecular	4
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	6
2.2	Potenciais Diatômicos	10
2.3	Formas Analíticas	11
2.3.1	Rydberg Generalizada (RY)	13
2.3.2	Polinômio em Coordenadas Bond Order (BO)	14
2.4	Solução da Equação Eletrônica	15
2.5	Estrutura Eletrônica do Íon Molecular H_2^+	16
2.5.1	Orbitais Moleculares para os Estados Excitados	24
2.5.2	Correlação entre os Orbitais Moleculares	28
2.5.3	Termo Eletrônico	30
2.6	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear	32
2.6.1	Problema de Dois Corpos	32
2.7	Espectro Vibracional e Rovibracional de Moléculas Diatômicas	36
2.7.1	Método de Dunham	41
3	Resultados e Discussões	43
3.1	Estado Eletrônico Fundamental - $1s\sigma$	44

3.2	Estado Eletrônico Excitado $6i\pi$	54
3.3	Estado Eletrônico Excitado $6i\phi$	59
3.4	Estado Eletrônico Excitado $5g\pi$	63
3.5	Estado Eletrônico Excitado $5f\pi$	67
3.6	Estado Eletrônico Excitado $7i\sigma$	71
4	Conclusões e Perspectivas	75
5	Apêndice A - Equações de Hamilton Jacobi	77

Lista de Tabelas

2.1	Nomenclatura dos orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares.	23
3.1	Energias eletrônicas referentes ao H_2^+ no estado $1s\sigma$	45
3.2	Parâmetros ajustados para o H_2^+ ($1s\sigma$) através da forma analítica BO10.	47
3.3	Constantes Espectroscópicas - H_2^+ no estado eletrônico $1s\sigma$	48
3.4	Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $1s\sigma$	50
3.5	Constantes Espectroscópicas Vibracionais e Rovibracionais - $1s\sigma$. . .	52
3.6	Constantes Espectroscópicas do H_2^+ ($1s\sigma$) calculadas via método de Dunham.	53
3.7	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do H_2^+ - $6i\pi$	54
3.8	Parâmetros ajustados para o H_2^+ ($6i\pi$) através da forma analítica BO7.	55
3.9	Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $6i\pi$	57
3.10	Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $6i\pi$ calculadas via método de Dunham.	58
3.11	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do H_2^+ - $6i\phi$	59
3.12	Parâmetros ajustados para o H_2^+ ($6i\phi$) através da forma analítica RY4.	60
3.13	Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $6i\phi$ calculadas via método de Dunham.	61
3.14	Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $6i\phi$	62

3.15	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do $H_2^+ - 5g\pi$	63
3.16	Parâmetros ajustados para o $H_2^+ (5g\pi)$ através da forma analítica BO7.	64
3.17	Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $5g\pi$ calculadas via método de Dunham.	65
3.18	Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $5g\pi$	66
3.19	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do $H_2^+ - 5f\pi$	67
3.20	Parâmetros ajustados para o $H_2^+ (5f\pi)$ através da forma analítica RY5.	68
3.21	Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $5g\pi$	69
3.22	Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $5f\pi$ calculadas via método de Dunham.	70
3.23	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do $H_2^+ - 7i\sigma$	71
3.24	Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $7i\sigma$	72
3.25	Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $7i\sigma$ calculadas via método de Dunham.	73
3.26	Parâmetros ajustados para o $H_2^+ (7i\sigma)$ através da forma analítica BO5.	74

Lista de Figuras

2.1	Sistema molecular	4
2.2	Simetria axial do H_2^+	17
2.3	Simetria axial do H_2^+	22
2.4	Formação dos orbitais moleculares $\pi_u 2p_{+1}$ e $\pi_g^* 2p_{+1}$ para os estados eletrônicos excitados do H_2^+	28
2.5	Diagrama de correlação entre os orbitais moleculares para o H_2^+	29
2.6	Níveis de energia rotacionais para molécula diatômica	39
3.1	CEP's dos cinco estados eletrônicos excitados em estudo do H_2^+	44
3.2	CEP do estado eletrônico fundamental do H_2^+	46
3.3	Ajuste realizado através da forma analítica BO10 para o H_2^+ ($1s\sigma$).	48
3.4	Ajuste realizado através da forma analítica BO7 - $6i\pi$	56
3.5	Ajuste realizado através da forma analítica RY4 - $6i\phi$	61
3.6	Ajuste realizado através da forma analítica BO7 - $5g\pi$	64
3.7	Ajuste realizado através da forma analítica RY5 - $5f\pi$	68
3.8	Ajuste realizado através da forma analítica BO5 - $7i\sigma$	73

Capítulo 1

Introdução

A física atômica e molecular tem por objeto de estudo a estrutura e propriedades das moléculas e seus íons, a interação radiação-matéria, a dinâmica de colisões entre outros. Representa hoje um ramo de grande importância da física moderna e suas aplicações estendem-se por diversas áreas como química, biologia, geologia, farmacologia e medicina. Com o avanço da física médica, o estudo das propriedades de biomoléculas é essencial no desenvolvimento de áreas como a oncologia, por exemplo. Pode-se aplicar a física atômica e molecular no estudo da dinâmica ambiental de elementos em processos geológicos. Até mesmo na odontologia, este ramo da física apresenta aplicações como o estudo da deposição de elementos traço nos dentes humanos. Também tem aplicações na física de lasers e óptica não-linear. Linhas de pesquisa muito interessantes como fotoionização e materiais semicondutores e conversão de energia fazem parte desta área da física. Enfim, inúmeras são as contribuições da física atômica e molecular para o avanço da ciência e tecnologia.

Assim como o átomo de hidrogênio serve de ponto de partida para a compreensão de átomos com muitos elétrons, o íon molecular H_2^+ , objeto de estudo deste trabalho, serve como ponto de partida para a compreensão de moléculas diatômicas com muitos elétrons. Esta já seria uma primeira motivação para estudar-se detalhadamente as propriedades de tal molécula ionizada.

O íon molecular H_2^+ é formado por um elétron e dois prótons. Para o estado eletrônico fundamental, dissocia-se em um próton e um átomo de hidrogênio no estado fundamental, conforme



Este fenômeno de dissociação faz-se importante no estudo de injeção de prótons em espelho magnético e em Tokomak visando a fusão termonuclear controlada. Além disto, o íon molecular H_2^+ exerce papel importante em vários processos astronômicos como bombardeamento de raios cósmicos, fotoionização estelar e ionização colisional por partículas carregadas na magnetosfera.

No presente trabalho, far-se-á um estudo das propriedades dinâmicas do íon molecular H_2^+ nos estados eletrônicos $1s\sigma$, $5f\pi$, $5g\pi$, $6i\pi$, $6i\phi$ e $7i\sigma$. Como o elétron é muito menos massivo que os dois núcleos é razoável pensar que, para uma pequena perturbação na configuração nuclear, a nuvem eletrônica se reorganiza instantaneamente. Esta é a idéia central da Aproximação de Bohr Oppenheimer que permitirá o desacoplamento entre os problemas eletrônico (onde os núcleos encontram-se fixos) e nuclear (onde considera-se um potencial efetivo que é solução do problema eletrônico). O movimento nuclear trata-se de um problema de dois corpos; todavia, por meio de uma nova representação, é possível reduzir o problema de dois corpos ao problema de um único corpo de massa reduzida μ que contém os movimentos de vibração e rotação intrínsecos à molécula. Assim, o problema da molécula ionizada de H_2^+ , que trata-se de um problema de três corpos, reduz-se ao problema de único corpo, admitindo solução exata. No capítulo 2, são abordados estes aspectos teóricos assim como outros aspectos relativos à molécula ionizada em estudo tais como o conceito de curva de energia potencial, uso de formas analíticas e estrutura eletrônica.

No capítulo 3, serão apresentados e discutidos os resultados para os níveis de energia rovibracionais bem como para as constantes espectroscópicas rovibracionais de cada um dos estados eletrônicos em exame. Para tanto, a proposta do trabalho é implementar duas metodologias distintas. A primeira consiste em tratar a dinâmica nuclear com um rotor que vibra. Assim, pode-se expandir a energia de um certo nível rovibracional em torno dos pontos $(\nu + \frac{1}{2})$ e $J(J + 1)$ em que ν e J são números quânticos referentes aos movimentos de vibração e rotação, respectivamente, e os coeficientes da expansão são dados pelas constantes espectroscópicas rovibracionais. Combinando-se esta expressão com as energias obtidas por meio da solução da equação de Schrödinger nuclear via método da Variável Discreta (DVR) [1], é possível montar um sistema de equações envolvendo transições entre os estados rovibracionais excitados e o fundamental, de forma que a solução deste sistema fornece expressões para as constantes espectroscópicas. A segunda consiste em utilizar o método de Dunham [2] para cálculo das mesmas constantes.

Capítulo 2

Espectro Molecular

O espectro molecular estende-se desde a região do ultravioleta até a região de microondas [3]. Quando comparado ao espectro atômico, como do átomo de hidrogênio, na região do infravermelho, observa-se um contraste [3]. As linhas de separação para o espectro atômico nesta região decrescem rapidamente, de acordo com a série de Rydberg, enquanto que o espectro molecular é aproximadamente constante. No caso de uma molécula diatômica, os movimentos de *vibração* e *rotação* são as possíveis causas deste fenômeno. Este fato mostra o quão importante se faz o estudo das propriedades dinâmicas de sistemas moleculares.

A figura 2.1 caracteriza um sistema molecular composto por N elétrons e M núcleos, no qual se consideram somente interações coulombianas.

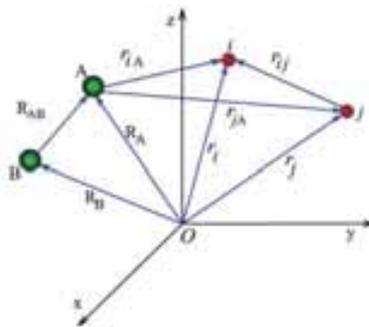


Figura 2.1: Sistema molecular

O operador Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_n(\mathbf{r}) + V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_n(\mathbf{R}) + V_e(\mathbf{r})$$

em que \hat{T}_e é o operador energia cinética dos elétrons

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$$

sendo m_e a massa do elétron.

\hat{T}_n é o operador energia cinética dos núcleos

$$\hat{T}_n = -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$$

sendo M_A a massa do A-ésimo núcleo.

V_{ne} é o operador energia potencial referente à interação elétron-núcleo

$$V_{ne} = -\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}$$

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

V_n é o operador energia potencial referente à interação núcleo-núcleo

$$V_n = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$$

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

V_e é o operador energia potencial referente à interação elétron-elétron

$$V_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

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

Neste trabalho, será adotado o sistema de unidades atômicas em que $m_e = \hbar = e = 1$. Desta forma, o operador hamiltoniano total será

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

Ou, de forma mais simplificada

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.1)$$

onde $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa a energia potencial do sistema como um todo.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Resolver o problema molecular consiste em encontrar a solução da equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo

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

em que $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ é a função de onda completa do sistema, a qual depende explicitamente do conjunto de todas as coordenadas eletrônicas $\{\mathbf{r}\}$ e do conjunto de todas as coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}\}$. A grandeza física E corresponde à energia total da molécula e o operador hamiltoniano é descrito pela equação 2.1.

Todavia, resolver a equação 2.2, ainda que se utilize algum tipo de método numérico, torna-se praticamente impossível, mesmo para o caso mais simples de uma molécula diatômica. Faz-se então necessário o uso de algum tipo de aproximação que permita tratar separadamente os movimentos eletrônico e nuclear. Como os elétrons são muito menos massivos que os núcleos, podem mover-se mais rapidamente. Então, para uma pequena perturbação na configuração nuclear, é razoável pensar que a nuvem eletrônica se reorganiza instantaneamente. Esta é a idéia central da *Aproximação de Born-Oppenheimer* (ABO) [4]. Sendo assim, pode-se expandir a função de onda completa na seguinte expansão adiabática

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \phi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})\chi(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.3)$$

onde $\chi(\{\mathbf{R}\})$ descreve a dinâmica dos núcleos e $\phi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$ representa a função de onda eletrônica que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e *parametricamente* das coordenadas nucleares. Substituindo-se então a função de onda 2.3 e o operador hamiltoniano 2.1 na equação de Schrödinger 2.2 tem-se

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}), \quad (2.4)$$

em que

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

O termo $\nabla \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla \chi(\mathbf{R})$ é responsável pelo acoplamento entre as dinâmicas eletrônica e nuclear. Tal acoplamento dificulta a resolução de 2.4. Entretanto, segundo a ABO, para uma pequena perturbação na configuração nuclear, a função de onda eletrônica se ajusta *quasi-estaticamente* ao movimento dos núcleos. É por esta razão que a ABO também é conhecida como *aproximação adiabática*. Portanto, é razoável considerar $\nabla \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0$ e $\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0$ e, conseqüentemente, tem-se

$$\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}). \quad (2.5)$$

Substituindo 2.5 em 2.4, obtém-se

$$-\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} \chi(\mathbf{R}) + \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \quad (2.6)$$

Assumindo que os núcleos encontram-se fixos instantaneamente, o termo correspondente ao operador energia cinética nuclear da equação 2.6 é eliminado. A função que descreve a dinâmica nuclear passa a ser uma constante e, por isso, pode-se dividir ambos os membros da equação acima por $\chi(\mathbf{R})$. O termo de repulsão nuclear também passa a ser uma constante e, adicionado ao operador hamiltoniano, não altera suas auto-funções. Portanto, a equação 2.6 pode ser escrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V'(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.7)$$

em que

$$V'(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (2.8)$$

ou ainda

$$\mathcal{H}_{ele} \phi_{ele} = \mathcal{E}_{ele} \phi_{ele}. \quad (2.9)$$

A equação 2.9 corresponde à *equação de Schrödinger eletrônica*. A hamiltoniana eletrônica \mathcal{H}_{ele} descreve o movimento dos elétrons sob um campo médio gerado pelos núcleos fixos. \mathcal{E}_{ele} corresponde à energia eletrônica do sistema para uma determinada configuração nuclear.

Como já dito anteriormente, a função de onda ϕ_{ele} depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Isto significa que deve-se resolver a equação 2.7 variando-se as coordenadas nucleares desde uma região de forte interação até uma região de fraca interação. Para fins práticos, este procedimento é realizado apenas para alguns valores de distância inter-nuclear. Obtém-se portanto um conjunto finito de energias eletrônicas e, a partir da interpolação destes valores, a função $\mathcal{E}(\mathbf{R})$ é gerada.

Uma vez resolvido o problema eletrônico 2.7 e, levando-se em consideração o movimento dos núcleos, tem-se que

$$-\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\sum_{A=1}^M\frac{\nabla_A^2}{2M_A}\chi(\mathbf{R}) + \left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N\nabla_i^2 + V'(\mathbf{r},\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M\sum_{B>A}^M\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (2.10)$$

onde $V'(\mathbf{r},\mathbf{R})$ representa as interações elétron-elétron e elétron-núcleo (2.8), obtém-se

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

Denominando

$$V(\mathbf{R}) = \mathcal{E}(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1}\sum_{B>A}^M\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.11)$$

chega-se em

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

ou, ainda

$$\mathcal{H}_{nuc}\chi_{nuc} = \mathcal{E}\chi_{nuc}. \quad (2.12)$$

A equação 2.12 corresponde à *equação de Schrödinger nuclear*. Suas soluções descrevem a vibração, rotação e translação da molécula. A hamiltoniana nuclear descreve o movimento dos núcleos sob um potencial efetivo $V(\mathbf{R})$. A grandeza \mathcal{E} corresponde à energia total do sistema e envolve as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional da molécula.

2.2 Potenciais Diatômicos

O íon molecular H_2^+ é o objeto de estudo desta dissertação. Trata-se de uma molécula diatômica homonuclear¹. O potencial que descreve sua dinâmica é um potencial diatômico. Faz-se então necessário compreendê-lo.

Os potenciais diatômicos constituem um problema essencialmente já resolvido. São de fácil tratamento uma vez que sua dependência está apenas na separação internuclear. Encontram-se amplamente discutidos na literatura [5].

Como visto na seção anterior, a ABO permite separar a equação de Schrödinger para o problema molecular em duas outras: equação eletrônica e equação nuclear. Resolvendo-se a equação eletrônica para algumas configurações nucleares obtém-se um conjunto finito de energias eletrônicas. Para cada valor de distância internuclear existe um valor teórico de energia eletrônica associado. Ajustando-se tais energias eletrônicas a uma forma analítica constrói-se a função $\mathcal{E}(\mathbf{R})$, que é solução do problema eletrônico. Somando-se esta função ao termo de interação nuclear dá-se origem ao potencial efetivo (2.11), que rege o movimento dos núcleos. No caso dos diátomos, este potencial efetivo é conhecido por *Curva de Energia Potencial* (CEP). Depende somente da distância entre os dois núcleos. Uma vez obtida a CEP, é possível resolver a equação nuclear. O conceito de CEP é, portanto, uma consequência natural da ABO.

Quanto melhor a forma analítica ajustar-se às energias eletrônicas menos informações teóricas e experimentais sobre o problema serão perdidas. A exatidão com que a CEP reproduz o potencial diatômico determinará o grau de precisão de resultados obtidos via solução da equação de Schrödinger nuclear.

Critérios já estabelecidos [6] informam a qualidade da CEP. Estes podem ser assim enumerados:

- reproduzir com exatidão o potencial na região próxima à posição de

¹Entende-se por homonuclear sistemas moleculares que apresentam núcleos iguais.

equilíbrio;

- reproduzir com exatidão as regiões assintóticas (tanto a de forte como a de fraca interação);
- conectar suavemente a região próxima à posição de equilíbrio e as regiões assintóticas;
- reproduzir com precisão informações teóricas e experimentais;
- comportar-se de maneira fisicamente aceitável nas regiões carentes de dados experimentais.

Apesar de serem bem documentados na literatura, nem todos os potenciais diatômicos são conhecidos com precisão. Alguns sistemas apresentam curvas referentes somente ao estado fundamental. As CEP's para os estados eletrônicos excitados $5f\pi$, $5g\pi$, $6i\pi$, $6i\phi$ e $7i\sigma$ do H_2^+ são ainda pouco estudadas. O algoritmo utilizado no trabalho para a obtenção dos parâmetros de tais CEP's foi o *método de Powell* [7].

2.3 Formas Analíticas

As vibrações de uma molécula diatômica, na região em torno da posição de equilíbrio R_e , aproximam-se do movimento de um oscilador harmônico simples. Cada um dos núcleos, movendo-se ao longo do eixo que os une, exerce sobre o outro uma força proporcional à separação internuclear. Colocando-se o sistema de coordenadas no centro de massa do diátomo, o problema reduz-se a um corpo de massa reduzida μ oscilando harmonicamente em torno da posição de equilíbrio.

A energia potencial para o oscilador harmônico é diretamente proporcional ao quadrado da distância em relação à posição de equilíbrio. Isto significa que sua curva de energia potencial tem a forma de uma parábola. Para uma primeira aproximação, o potencial harmônico descreve bem a região da CEP do diátomo próxima à posição de equilíbrio. No entanto, é importante ressaltar que não faz sentido pen-

sar nesta aproximação para regiões distantes do mínimo $V(R_e)$. A força de atração entre os núcleos é do tipo coulombiana, isto é, decai com o inverso do quadrado da distância. Para valores grandes de R , a CEP assume um comportamento assintótico (não harmônico). Então, para melhor descrever a CEP de uma molécula diatômica, deve-se expandir o potencial harmônico em uma série de Taylor em torno da distância de equilíbrio

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

O potencial acima pode ser reescrito como

$$V(\rho) = V(0) + \frac{1}{2}f_2\rho^2 + \frac{1}{6}f_3\rho^3 + \frac{1}{24}f_4\rho^4 + \dots \quad (2.13)$$

em que $\rho = R - R_e$ representa o deslocamento do corpo de massa μ em relação à posição de equilíbrio e f_2 , f_3 e f_4 representam, respectivamente, as derivadas segunda, terceira e quarta do potencial para $\rho = 0$. As derivadas f_3 e f_4 correspondem às correções de segunda e terceira ordem para o potencial harmônico e, por isto, são chamados termos anarmônicos.

A *função de Morse* [8] é uma forma analítica muito utilizada para representar potenciais diatômicos. É adequada para descrever a região que contém o mínimo, porém, não é capaz de reproduzir corretamente o comportamento assintótico do potencial para valores grandes de R . Isto inviabiliza o cálculo dos níveis mais altos de energia rotacional-vibracional de uma molécula. Como um dos objetivos deste trabalho consiste em determinar o espectro de alguns estados excitados do H_2^+ , não é interessante utilizar este tipo de função para construir as CEP's aqui desejadas. Outras formas analíticas que melhor descrevem o potencial como um todo serão implementadas na construção dessas CEP's.

2.3.1 Rydberg Generalizada (RY)

A função *Rydberg Generalizada* [9] é dada pelo produto entre uma função de amortização e um polinômio cuja dependência está na distância internuclear

$$V_{Ryd}(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_k a_k \rho^k \right) \exp(-a_1 \rho) ; \quad \rho = R - R_e. \quad (2.14)$$

Para $\rho = 0$, a função possui um valor mínimo chamado D_e . Fisicamente, este valor corresponde à energia de dissociação da molécula. Conseqüentemente, a unidade dos coeficientes a_k deve ser o inverso da distância elevada à k -ésima potência.

Esta forma analítica apresenta uma maior flexibilidade para ajustar as derivadas de ordem maior do potencial 2.13 se comparada à função de Morse, que possui apenas dois parâmetros. Para tanto, basta aumentar o grau do polinômio. Desta forma, a função *Rydberg Generalizada* é capaz de reproduzir corretamente as regiões assintóticas, ao contrário do potencial de Morse.

No caso em estudo, implementaram-se os polinômios de grau 3, 4 e 5. Para $k = 3$, a relação entre os coeficientes a_k e as derivadas do potencial $V_{Ryd}(\rho)$ para $\rho = 0$ pode ser expressa como

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(a_1^2 - 2a_2) \\ -f_3 &= D_e(2a_1^3 - 6a_1a_2 + 6a_3) \\ f_4 &= D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Já para os polinômios de graus 4 e 5, a relação entre os coeficientes a_k e as derivadas do potencial $V_{Ryd}(\rho)$ para $\rho = 0$ é dada por

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2)$$

$$\begin{aligned}
 -f_3 &= D_e(2a_1^3 - 6a_1a_2 + 6a_3) \\
 f_4 &= D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3 - 24a_4).
 \end{aligned}
 \tag{2.16}$$

2.3.2 Polinômio em Coordenadas Bond Order (BO)

Pauling foi o primeiro a introduzir as coordenadas *Bond Order* como um parâmetro de classificação da força de ligação química de uma molécula [10]. Neste espaço, a ordem de ligação entre dois átomos pode ser expressa como

$$\eta_{AB} = \exp(-\beta_{AB}\rho) \quad ; \quad \rho = R - R_e, \tag{2.17}$$

em que β é uma parâmetro relacionado à constante de força da ligação. Sua unidade é o inverso da distância. Para $\rho = 0$ a ordem de ligação η_{AB} é igual à 1. Quando a distância internuclear tende à infinito, η_{AB} tende à zero e se os dois átomos estão bem próximos, $\eta_{AB} = \exp(\beta R_e)$.

O potencial diatômico pode ser descrito por um polinômio cuja dependência está, não nas coordenadas físicas (como na função Rydberg Generalizada), mas sim nas coordenadas Bon Order [11]

$$V_{BO}(\rho) = \sum_i c_i \eta_{AB}^i. \tag{2.18}$$

Quando $\rho = 0$, a função atinge o mínimo e a soma dos coeficientes c_i desta expansão corresponde à energia de dissociação D_e . Logo, os coeficientes têm unidade de energia.

Analogamente à função Rydberg, à medida que aumenta-se o grau do polinômio, este torna-se mais flexível para ajustar as derivadas de ordem maior do potencial 2.13. No caso em estudo, implementaram-se os polinômios de grau 4, 5, 6, 7 e 10.

Para $i = 4$, a relação entre os coeficientes c_i e as derivadas do potencial $V_{BO}(\rho)$ para $\rho = 0$ pode ser expressa como

$$\begin{aligned}
f_2 &= \beta^2(a_1 + 4a_2 + 9a_3 + 16a_4) \\
-f_3 &= \beta^3(a_1 + 8a_2 + 27a_3 + 64a_4) \\
f_4 &= \beta^4(a_1 + 16a_2 + 81a_3 + 256a_4).
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Para o polinômio de grau 5, a relação é dada por

$$\begin{aligned}
f_2 &= \beta^2(a_1 + 4a_2 + 9a_3 + 16a_4 + 25a_5) \\
-f_3 &= \beta^3(a_1 + 8a_2 + 27a_3 + 64a_4 + 125a_5) \\
f_4 &= \beta^4(a_1 + 16a_2 + 81a_3 + 256a_4 + 625a_5).
\end{aligned} \tag{2.20}$$

E, para o polinômio de grau 6

$$\begin{aligned}
f_2 &= \beta^2(a_1 + 4a_2 + 9a_3 + 16a_4 + 25a_5 + 36a_6) \\
-f_3 &= \beta^3(a_1 + 8a_2 + 27a_3 + 64a_4 + 125a_5 + 216a_6) \\
f_4 &= \beta^4(a_1 + 16a_2 + 81a_3 + 256a_4 + 625a_5 + 1296a_6).
\end{aligned} \tag{2.21}$$

2.4 Solução da Equação Eletrônica

Segundo uma abordagem quântica, as energias eletrônicas são determinadas a partir da equação de Schrödinger eletrônica (2.9). Usualmente, na resolução desta equação, são empregados métodos como Hartree-Fock, interação de configurações (CI), teoria de perturbação, entre outros facilmente encontrados na literatura [4]. Todavia, as energias eletrônicas aqui utilizadas foram calculadas em um trabalho anterior a este [12] conforme uma abordagem clássica, por meio da solução da *equação de Hamilton-Jacobi*. Portanto, fique bem claro que os valores referentes

às energias eletrônicas do H_2^+ constam na referência [12]. A proposta do presente trabalho é aproveitar tais energias previamente determinadas para realizar um estudo das propriedades dinâmicas do íon molecular nos estados eletrônicos excitados $1s\sigma$, $5f\pi$, $5g\pi$, $6i\pi$, $6i\phi$ e $7i\sigma$. No apêndice desta dissertação encontra-se uma discussão detalhada sobre a equação de Hamilton-Jacobi.

2.5 Estrutura Eletrônica do Íon Molecular H_2^+

Para estudar propriedades de sistemas moleculares, é necessário compreender como os átomos interagem uns com os outros produzindo um sistema estável e organizado. Segundo a equação 2.7, o hamiltoniano eletrônico, em unidades atômicas, para o íon molecular H_2^+ , pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{ele} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}. \quad (2.22)$$

É importante lembrar que os núcleos encontram-se instantaneamente fixos, de acordo com a ABO.

O problema de um elétron em uma molécula diatômica possui simetria axial, conforme a ilustração 2.2. A origem deste sistema de coordenadas está sob o eixo internuclear, entre os dois núcleos. O eixo de simetria axial z coincide com o eixo internuclear e ϕ é o ângulo de rotação do elétron em torno do eixo de simetria axial, tal que $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

Para resolver um problema com este tipo de simetria, é preciso fazer uso das coordenadas elípticas ξ, η, ϕ [13]. Não vem ao caso discutí-las neste trabalho. É suficiente saber que o uso destas coordenadas permitirá uma separação de variáveis para a equação de Schrödinger eletrônica. O importante para o caso em questão é imaginar como deve ser a forma da autofunção eletrônica. Como o problema apresenta simetria axial, o operador \mathcal{L}_Z comuta com o operador \mathcal{H}_{ele} , isto é, $[\mathcal{H}_{ele}, \mathcal{L}_Z] = 0$. Assim, pode-se propor a seguinte autofunção

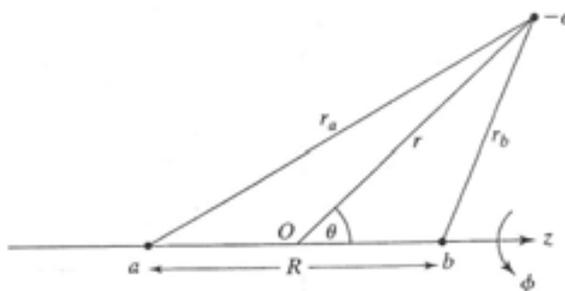


Figura 2.2: Simetria axial do H_2^+

$$\phi_{ele} = L(\xi)M(\eta)(2\pi)^{-\frac{1}{2}}e^{im\phi} \quad (2.23)$$

em que $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Os autovalores associados ao operador \mathcal{L}_z são dados por m (em unidades atômicas) e correspondem à componente do momento angular orbital eletrônico ao longo do eixo axial z . No caso do íon H_2^+ , a grandeza \mathbf{L}_z é uma constante do movimento. Já o momento angular orbital total \mathbf{L} não é uma grandeza conservada, uma vez que o campo gerado pelos núcleos não é esfericamente simétrico.

Substituindo a autofunção ϕ_{ele} na equação de autovalor-autofunção 2.9, em que o hamiltoniano eletrônico foi definido segundo 2.22 e, utilizando o método de separação de variáveis, chega-se à duas equações diferenciais [14]: uma para $L(\xi)$ e outra para $M(\eta)$. Em ambas, o número quântico m ocorre como m^2 . O fator $\exp(im\phi)$ é cancelado. A solução que satisfaz as duas equações simultaneamente corresponde à energia eletrônica \mathcal{E}_{ele} , cuja dependência ² está em m^2 .

Para cada nível eletrônico em que $m \neq 0$ existe uma dupla degenerescência, ou seja, existem dois estados possíveis, cujos números quânticos são dados por $|m|$ e $-|m|$, com mesmo valor de energia. Levando-se também em consideração o *spin*

²É pertinente recordar que a equação 2.9 é resolvida para várias configurações nucleares. Portanto, \mathcal{E}_{ele} depende de m^2 para cada valor de distância internuclear R .

eletrônico, a degenerescência duplica-se para todos os níveis. Cada parte espacial da função de onda eletrônica deve ser multiplicada por α ou β , dependendo se a componente do spin eletrônico ao longo do eixo molecular é $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, respectivamente.

De acordo com a notação padrão para moléculas diatômicas, o valor absoluto de m é denominado λ , tal que $\lambda \equiv |m|$. Assim como a notação s, p, d, f é empregada para caracterizar os estados do átomo de hidrogênio, um código de letras gregas é utilizado para especificar λ

λ	0	1	2	3	4
<i>letra</i>	σ	π	δ	ϕ	γ

onde o estado eletrônico σ corresponde ao nível de menor energia.

No estado fundamental ($\lambda = 0$), a função de onda eletrônica ϕ_{ele} apresenta apenas a parte espacial. Uma função tentativa pode ser qualquer função em termos das coordenadas elípticas que seja bem comportada. No entanto, uma boa aproximação para a função tentativa seria uma combinação linear de orbitais atômicos. Quando $R = \infty$ e o elétron encontra-se ligado ao núcleo a , por exemplo, a função de onda ϕ_{ele} assemelha-se à função de onda no estado fundamental do átomo de hidrogênio centrado em a . O mesmo raciocínio aplica-se quando o elétron encontra-se ligado ao núcleo b . Em ambos os casos, a energia é de -0.5 Hartree (que corresponde à energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio), o que implica em uma dupla degenerescência. Assim, o orbital molecular do íon H_2^+ pode ser formado a partir da combinação linear dos orbitais atômicos do tipo $1s$, tal que

$$\phi_{ele} = c_a 1s_a + c_b 1s_b. \quad (2.24)$$

Para encontrar uma solução aproximada da equação de Schrödinger eletrônica para o estado fundamental, o uso do método variacional é bastante apropriado. Os coeficientes c 's da função tentativa acima são parâmetros variacionais. São escolhidos de forma que a energia eletrônica \mathcal{E} , definida por

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \phi_{ele} | \mathcal{H}_{ele} | \phi_{ele} \rangle}{\langle \phi_{ele} | \phi_{ele} \rangle}$$

assuma um valor mínimo. Os orbitais atômicos $1s_a$ e $1s_b$ são funções reais e normalizadas. Logo, substituindo a função 2.24 na expressão acima, tem-se

$$\mathcal{E}(c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S) = c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}, \quad (2.25)$$

S, a chamada integral de *overlap*, assume valores entre 0 e 1, ou seja,

$$S = \langle 1s_a | 1s_b \rangle$$

H_{aa} e H_{bb} são denominadas integrais de *Coulomb*

$$H_{aa} = \langle 1s_a | \mathcal{H}_{ele} | 1s_a \rangle, \quad H_{bb} = \langle 1s_b | \mathcal{H}_{ele} | 1s_b \rangle$$

Por tratar-se o caso em exame de uma molécula diatômica homonuclear, trocar a por b ou b por a não afeta o hamiltoniano eletrônico (2.22). Portanto, $H_{aa} = H_{bb}$.

H_{ab} e H_{ba} são conhecidas por integrais de *ressonância*

$$H_{ab} = \langle 1s_a | \mathcal{H}_{ele} | 1s_b \rangle, \quad H_{ba} = \langle 1s_b | \mathcal{H}_{ele} | 1s_a \rangle$$

Pelo fato de o operador \mathcal{H}_{ele} ser *Hermitiano* e uma vez que os orbitais atômicos são funções reais, $H_{ab} = H_{ba}$.

Se \mathcal{E} assume um valor mínimo com relação aos parâmetros c_a e c_b , então

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_a} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_b} = 0$$

De acordo com esta condição, ao diferenciar ambos os lados da expressão 2.25 com respeito à c_a e, em seguida, com respeito à c_b , obtém-se duas equações homogêneas

$$c_a(H_{aa} - \mathcal{E}) + c_b(H_{ab} - \mathcal{E}S) = 0, \quad c_a(H_{ab} - \mathcal{E}S) + c_b(H_{aa} - \mathcal{E}) = 0$$

A condição necessária para que a solução seja não trivial é

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - \mathcal{E} & H_{ab} - \mathcal{E}S \\ H_{ab} - \mathcal{E}S & H_{aa} - \mathcal{E} \end{vmatrix} = 0$$

Esta é a chamada *equação secular* cujas soluções são dadas por

$$\mathcal{E}_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{(1 + S)}, \quad \mathcal{E}_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{(1 - S)}$$

e, as autofunções normalizadas correspondentes a estes autovalores são

$$\phi_1 = \frac{(1s_a + 1s_b)}{\sqrt{2(1 + S)}}, \quad \phi_2 = \frac{(1s_a - 1s_b)}{\sqrt{2(1 - S)}}$$

Para qualquer valor de distância internuclear, a integral de ressonância H_{ab} será negativa [14]. Portanto, $\mathcal{E}_1 \leq \mathcal{E}_2$. Segundo o método variacional, a solução de menor valor representa um limite superior para a energia exata do estado fundamental.

Existe um valor de distância internuclear R para o qual \mathcal{E}_1 atinge um mínimo e a configuração do íon molecular H_2^+ permanece estável. Este valor é a chamada distância de equilíbrio R_{eq} . O orbital molecular ϕ_1 representa o estado fundamental, cuja energia é dada por \mathcal{E}_1 . É também conhecido por orbital *ligante*.

\mathcal{E}_2 não atinge um mínimo para nenhum valor de distância internuclear. Neste caso, os núcleos afastam-se até o íon molecular dissociar-se. O orbital molecular ϕ_2 representa o primeiro estado excitado, cuja energia é dada por \mathcal{E}_2 . É também conhecido por orbital *anti-ligante*.

Além de classificar os estados eletrônicos de acordo com λ , é possível classificá-los de acordo com a paridade da função de onda. Observando a ilustração 2.2, se as coordenadas eletrônicas são invertidas com relação à origem O , então $\phi \rightarrow \phi + \pi$, $r_a \rightarrow r_b$ e $r_b \rightarrow r_a$. O operador hamiltoniano 2.22 permanece inalterado e comuta com o operador de inversão. Se a função de onda preserva o sinal com relação à esta operação de simetria é classificada como *par* e usa-se o subscrito ³ g para identificá-la. Caso contrário, a função de onda é classificada como *ímpar* e usa-se o subscrito u para identificá-la.

O orbital molecular ligante ϕ_1 possui simetria par, podendo ser denotado por $1\sigma_g$. Já o orbital molecular anti-ligante ϕ_2 possui simetria ímpar, podendo ser denotado por $1\sigma_u$. Como já discutido anteriormente, estes dois estados possuem energias distintas \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 , respectivamente. No entanto, para valores grandes de R , a molécula dissocia-se e estes dois estados passam a ser degenerados. Desta forma, uma notação alternativa pode ser utilizada para descrever os orbitais ligante e anti-ligante. ϕ_1 pode ser também denotado por $\sigma_g 1s$, indicando que este nível dissocia-se em um átomo de hidrogênio cujo orbital é do tipo $1s$. Analogamente, ϕ_2 pode também ser denotado por $\sigma_u^* 1s$. Esta notação, que leva em consideração o estado do átomo de hidrogênio obtido através da dissociação, é conhecida por *notação de átomos separados*.

O íon molecular H_2^+ por ser uma molécula diatômica homonuclear, pertence ao grupo de simetria $D_{\infty h}$ [15]. Possui, portanto, um plano de reflexão horizontal σ_h que passa pela origem e é perpendicular ao eixo de simetria de rotação, no caso o eixo z . A reflexão das coordenadas eletrônicas em relação à este plano converte $r_a \rightarrow r_b$ e $r_b \rightarrow r_a$, sendo que ϕ permanece o mesmo. O operador \hat{O}_{σ_h} comuta tanto com operador hamiltoniano eletrônico como com o operador de inversão. Desta forma, as funções de onda eletrônicas devem ser autofunções tanto do operador de inversão

³O subscrito g vem da palavra alemã *gerade* que significa par, ao passo que o subscrito u vem da palavra alemã *ungerade* que significa ímpar.

como do operador de reflexão. Aplicando-se esta operação de simetria duas vezes consecutivas, tem-se que a configuração geométrica final é idêntica à configuração geométrica inicial. Logo, $\hat{O}_{\sigma_h} \cdot \hat{O}_{\sigma_h} = I$, e, portanto, os autovalores associados ao operador de reflexão assumem valores $+1$ e -1 . Se a função de onda troca de sinal em relação à esta operação de simetria, isto é, o autovalor associado ao operador \hat{O}_{σ_h} é igual a -1 , então, o orbital apresenta um asterisco em sua notação. Todo orbital anti-ligante possui autovalor -1 e, conseqüentemente, apresenta um asterisco em sua notação.

A figura 2.3 mostra as densidades de probabilidade $|\phi_1|^2$ e $|\phi_2|^2$.

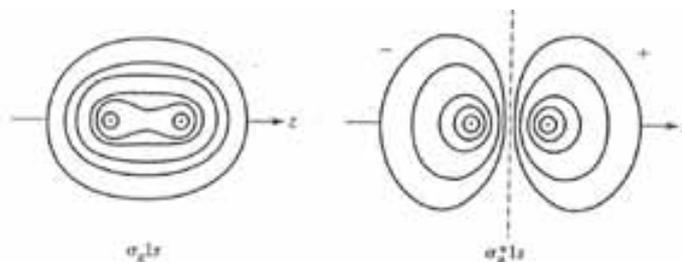


Figura 2.3: Simetria axial do H_2^+

Como os núcleos são idênticos, é de se esperar que não haja polaridade na ligação. A distribuição de carga para o orbital ligante $\sigma_g 1s$ tende a se concentrar na região entre os núcleos. Já para o orbital anti-ligante $\sigma_u^* 1s$, boa parte da distribuição de carga concentra-se fora da região entre os núcleos.

A função de onda ϕ_2 é proporcional a $e^{-r_a} - e^{-r_b}$. Quando $r_a = r_b$, o orbital $\sigma_u^* 1s$ apresenta um plano que passa pela origem onde a densidade de probabilidade é nula. Este, é denominado *plano nodal*. Todo orbital, cujo autovalor associado ao operador de reflexão é -1 , possui plano nodal e, por conseguinte, é anti-ligante.

Além da notação de átomos separados para descrever os estados eletrônicos do íon molecular H_2^+ , existe uma outra, conhecida por *notação de único átomo*. Esta leva em consideração o estado do átomo formado quando a distância internuclear

tende à zero. Como visto anteriormente, os dois estados eletrônicos de menor energia são os orbitais $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u^* 1s$. De acordo com a notação de um único átomo, estes dois estados correspondem, respectivamente, aos estados $1s$ e $2p_0$ do íon molecular He^+ . Mas, ainda assim, é preciso especificar o símbolo de λ . Então, a notação de único átomo posiciona-se à direita deste símbolo e os orbitais atômicos ϕ_1 e ϕ_2 passam a ser designados ⁴ por $1s\sigma_g$ e $2p\sigma_u^*$. Os subscritos g e u , referentes à paridade da função de onda, não são aqui imprescindíveis. Os estados moleculares relacionados aos estados atômicos $s, d, g...$ possuem simetria g ao passo que, aqueles relacionados aos estados atômicos $p, f, h...$ possuem simetria u .

A tabela 2.1 apresenta a nomenclatura dos orbitais moleculares de uma molécula diatômica homonuclear conforme notação de átomos separados, notação de único átomo e simetria⁵.

Átomos Separados	Único Átomo	Simetria
$\sigma_g 1s$	$1s\sigma_g$	$1\sigma_g$
$\sigma_u^* 1s$	$2p\sigma_u^*$	$1\sigma_u$
$\sigma_g 2s$	$2s\sigma_g$	$2\sigma_g$
$\sigma_u^* 2s$	$3p\sigma_u^*$	$2\sigma_u$
$\pi_u 2p$	$2p\pi_u$	$1\pi_u$
$\sigma_g 2p$	$3s\sigma_g$	$3\sigma_g$
$\pi_g^* 2p$	$3d\pi_g^*$	$1\pi_g$
$\sigma_u^* 2p$	$4p\sigma_u^*$	$3\sigma_u$

Tabela 2.1: Nomenclatura dos orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares.

⁴Não é necessário escrever $2p_0\sigma_u^*$ pois neste caso já está subentendido, uma vez que σ indica que a componente do momento angular orbital eletrônico ao longo do eixo z é nula.

⁵Entende-se aqui por simetria g ou u e $\sigma, \pi, \delta...$

De acordo com a notação de único átomo, os estados eletrônicos excitados do H_2^+ em estudo, enumerados segundo ordem crescente da tabela periódica, são os estados $5f\pi$, $5g\pi$, $6i\pi$, $6i\phi$ e $7i\sigma$.

2.5.1 Orbitais Moleculares para os Estados Excitados

Conforme visto anteriormente, soluções aproximadas, para os dois estados de menor energia, foram obtidas através do método variacional. Para os estados excitados, a idéia continua a mesma. Segue-se o raciocínio anterior: quando $R = \infty$, o elétron pode estar ligado tanto ao núcleo a como ao núcleo b . A função de onda aproximada será novamente dada pela combinação linear de orbitais atômicos relativos ao átomo de hidrogênio. Contudo, serão acrescentados mais orbitais atômicos além do tipo $1s$, para cada átomo separado, com o intuito de construir uma boa aproximação para os orbitais moleculares destes estados excitados.

A função tentativa para os seis primeiros σ estados do íon molecular H_2^+ pode ser escrita como

$$\phi = c_1 1s_a + c_2 2s_a + c_3 (2p_0)_a + c_4 1s_b + c_5 2s_b + c_6 (2p_0)_b$$

Devido à simetria da molécula diatômica homonuclear em questão, os coeficientes dos orbitais referentes ao átomo b correspondem aos coeficientes dos orbitais referentes ao átomo a mas com sinal trocado. Logo, pode-se reescrever a função tentativa acima da seguinte forma

$$\phi_{ele} = [c_1 1s_a + c_2 2s_a + c_3 (2p_0)_a] \pm [c_1 1s_b + c_2 2s_b + c_3 (2p_0)_b] \quad (2.26)$$

O sinal positivo indica que o estado apresenta simetria g e o sinal negativo indica que o estado apresenta simetria u .

Os dois primeiros estados eletrônicos, como já é sabido, dissociam-se em um átomo de hidrogênio cujo orbital é do tipo $1s$. Neste caso, a contribuição do

coeficiente c_3 para 2.26 é muito pequena. Então, em uma primeira aproximação, a função de onda pode ser escrita somente em termos de $1s_a$ e $1s_b$, coincidindo com o orbital molecular no estado fundamental previamente proposto em 2.24. Já os próximos dois estados eletrônicos dissociam-se em um átomo de hidrogênio, cujo orbital é do tipo $2s$. O mesmo argumento pode ser utilizado para propor uma função de onda aproximada. Considerando agora que a contribuição dos coeficientes c_1 e c_3 é muito pequena, tem-se que

$$\phi_{ele} = c_2(2s_a \pm 2s_b)$$

Por meio do método variacional, tal combinação linear leva aos orbitais moleculares $\sigma_g 2s$ e $\sigma_u^* 2s$, segundo notação de átomos separados. Ou ainda, $2s\sigma_g$ e $3p\sigma_u^*$, segundo notação de único átomo.

De maneira geral, os orbitais moleculares são formados a partir de combinações lineares do tipo $f_a + f_b$ e $f_a - f_b$, em que f_a e f_b correspondem aos orbitais atômicos referentes aos núcleos a e b , respectivamente. E para cada orbital molecular, existem dois estados eletrônicos associados: um ligante e outro anti-ligante. Sendo assim, a função de onda aproximada para os próximos dois estados eletrônicos é dada por

$$\phi_{ele} = c_3[(2p_0)_a \pm (2p_0)_b]$$

Tal combinação linear dá origem aos orbitais moleculares $\sigma_g 2p$ e $\sigma_u^* 2p$, em notação de átomos separados. Ou ainda, $3s\sigma_g$ e $4p\sigma_u^*$, em notação de único átomo.

Para descrever os orbitais moleculares formados a partir dos orbitais atômicos $2p_x$ e $2p_z$, é conveniente utilizar o par de funções complexas $2p_{+1}$ e $2p_{-1}$, que são autofunções do operador \hat{L}_z . Assim, os orbitais moleculares

$$(2p_{+1})_a + (2p_{+1})_b \tag{2.27}$$

$$(2p_{+1})_a - (2p_{+1})_b \quad (2.28)$$

$$(2p_{-1})_a + (2p_{-1})_b \quad (2.29)$$

$$(2p_{-1})_a - (2p_{-1})_b \quad (2.30)$$

por sua vez, também são autofunções do mesmo operador.

Para os orbitais atômicos $2p_{+1}$ e $2p_{-1}$, tem-se que $\lambda \equiv |m| = 1$. Logo, os orbitais moleculares descritos acima são do tipo π .

A função de onda [14] associada ao orbital molecular 2.27 é dada por

$$(2p_{+1})_a + (2p_{+1})_b = \frac{1}{8} \pi^{-1/2} (r_a e^{-r_a/2} \sin \theta_a + r_b e^{-r_b/2} \sin \theta_b) e^{i\phi} \quad (2.31)$$

Invertendo-se as coordenadas eletrônicas em relação à origem, tem-se que $r_a \rightarrow r_b$, $r_b \rightarrow r_a$ e $\phi \rightarrow \phi + \pi$. No caso do orbital 2.27, ocorre que

$$e^{i(\phi+\pi)} = (\cos \pi + i \sin \pi) e^{i\phi} = -e^{i(\phi+\pi)}$$

Como o sinal da função de onda se altera, o orbital apresenta simetria u .

A reflexão das coordenadas eletrônicas em relação ao plano de simetria σ_h implica nas seguintes transformações

$$r_a \rightarrow r_b \quad r_b \rightarrow r_a \quad \phi \rightarrow \phi \quad \theta_a \rightarrow \theta_b \quad \theta_b \rightarrow \theta_a$$

Devido a esta simetria, o operador reflexão não altera o sinal da função de onda 2.31. O orbital 2.27 é ligante e, segundo notação de átomos separados, é designado por $\pi_u 2p_{+1}$.

As mesmas considerações também aplicam-se ao orbital 2.29. A diferença é que o termo $e^{i\phi}$ da função de onda 2.31 é substituído por $e^{-i\phi}$. Logo, o orbital é designado por $\pi_u 2p_{-1}$.

A função de onda associada ao orbital molecular 2.28 é dada por

$$(2p_{+1})_a - (2p_{+1})_b = \frac{1}{8}\pi^{-1/2}(r_a e^{-r_a/2} \sin \theta_a - r_b e^{-r_b/2} \sin \theta_b) e^{i\phi}. \quad (2.32)$$

Neste caso, se as coordenadas eletrônicas são invertidas em relação à origem, o sinal da função de onda 2.32 permanece o mesmo e o orbital 2.28 apresenta simetria g . Já o operador de reflexão modifica o sinal da função de onda 2.32. O orbital 2.28 é anti-ligante e, segundo notação de átomos separados, é designado por $\pi_g^* 2p_{+1}$.

As mesmas considerações também aplicam-se ao orbital 2.30. A diferença é que o termo $e^{i\phi}$ da função de onda 2.31 é substituído por $e^{-i\phi}$. Logo, o orbital é designado por $\pi_g^* 2p_{-1}$.

Da mesma forma que os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ são combinações lineares de $2p_{+1}$ e $2p_{-1}$, os orbitais moleculares $\pi_u 2p_x$ e $\pi_u 2p_y$ são combinações lineares de $\pi_u 2p_{+1}$ e $\pi_u 2p_{-1}$. Analogamente, os orbitais moleculares $\pi_g^* 2p_x$ e $\pi_g^* 2p_y$ são combinações lineares de $\pi_g^* 2p_{+1}$ e $\pi_g^* 2p_{-1}$.

Os estados eletrônicos $\pi_u 2p_{+1}$ e $\pi_u 2p_{-1}$ possuem a mesma energia sendo portanto, degenerados. Uma vez que $|e^{i\phi}| = |e^{-i\phi}|$, a densidade de probabilidade para ambos os estados é a mesma. Desde que $|e^{i\phi}| = 1$, a densidade de probabilidade independe de ϕ sendo, portanto, simétrica em relação ao eixo axial. Neste caso em específico, o eixo z constitui um plano nodal para estes orbitais.

Os estados eletrônicos $\pi_g^* 2p_{+1}$ e $\pi_g^* 2p_{-1}$ também são degenerados. Por serem anti-ligantes, necessariamente possuem plano nodal entre os dois núcleos.

A figura 2.4 mostra a formação dos orbitais moleculares $\pi_u 2p_{+1}$ e $\pi_g^* 2p_{+1}$. Para $\phi = 0$ no plano xz , a seção transversal destes orbitais corresponde à seção transversal, no mesmo plano, dos orbitais $\pi_u 2p_x$ e $\pi_g^* 2p_x$.

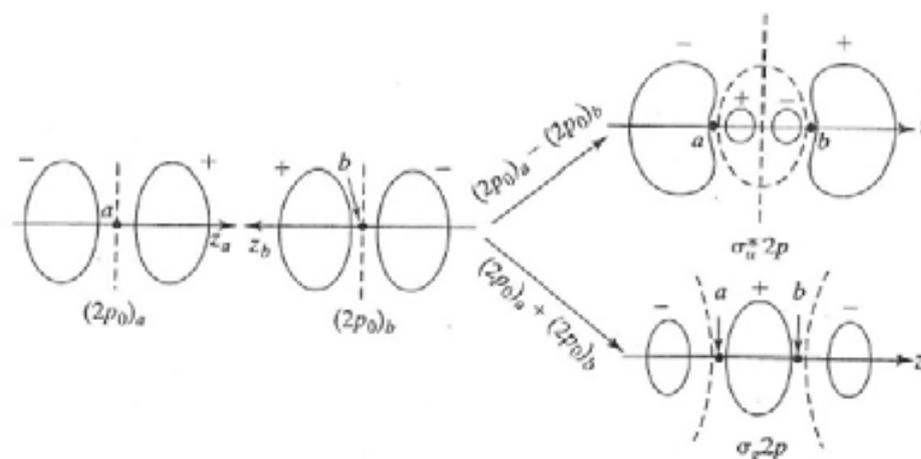


Figura 2.4: Formação dos orbitais moleculares $\pi_u 2p_{+1}$ e $\pi_g^* 2p_{+1}$ para os estados eletrônicos excitados do H_2^+ .

2.5.2 Correlação entre os Orbitais Moleculares

O objetivo desta subseção é discutir como são ordenados os orbitais moleculares, em termos de energia, de acordo com a distância internuclear.

Estados eletrônicos com mesmo valor de λ e mesma simetria podem ser considerados como de mesma espécie. Mesmo quando a molécula não apresenta movimentos de vibração e rotação, existe uma repulsão entre estes estados. O nível de energia mais alto sofre um deslocamento ascendente enquanto que o outro nível sofre o mesmo deslocamento, porém no sentido contrário. A *regra de não cruzamento* de orbitais, que leva em consideração este efeito, diz que se a distância internuclear varia de forma adiabática⁶ então dois estados eletrônicos de diferentes espécies não podem cruzar-se entre si. Isto significa que orbitais do tipo σ cruzam apenas com orbitais do tipo σ , os do tipo π apenas com os do tipo π e assim por diante.

A propriedade de simetria $g-u$ deve ser mantida da direita para a esquerda

⁶Entende-se aqui por adiabática uma variação gradual e infinitamente lenta da distância internuclear.

do diagrama. Isto significa que estados de simetria g devem cruzar somente com estados de simetria g . E, estados de simetria u devem cruzar somente com estados de simetria u .

A figura 2.5 representa o diagrama de correlação do íon H_2^+ . Este diagrama mostra os possíveis cruzamentos entre os orbitais.

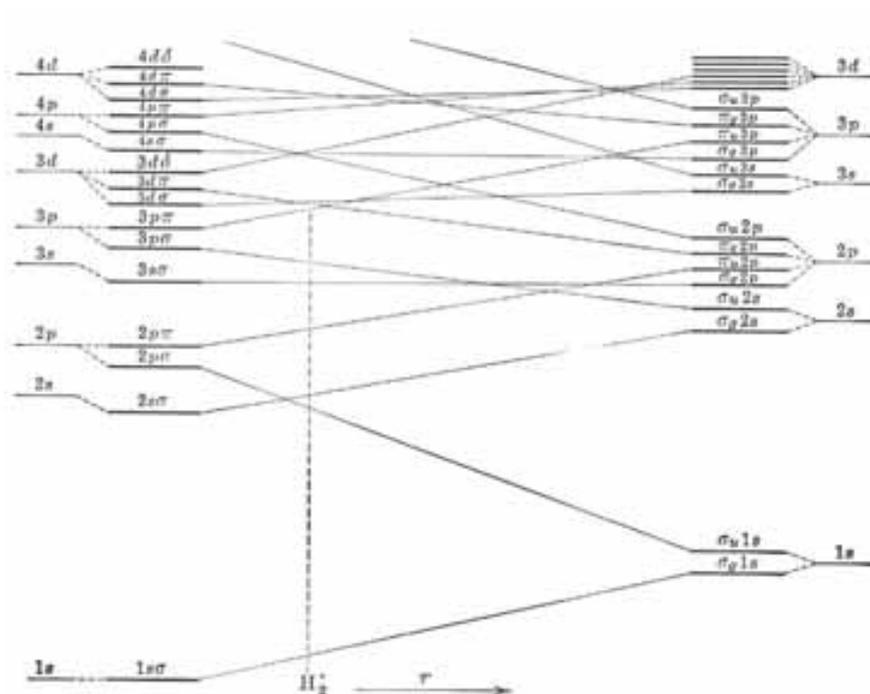


Figura 2.5: Diagrama de correlação entre os orbitais moleculares para o H_2^+ .

No extremo direito, os orbitais são descritos de acordo com a notação de átomos separados. Ao lado direito deste extremo, encontram-se os orbitais associados a valores de distância internuclear muito grandes. E, ao lado esquerdo, encontram-se os orbitais associados a valores de distância internuclear muito pequenos. No extremo esquerdo, os orbitais são descritos de acordo com a notação de único átomo. Ao lado direito deste extremo, encontram-se os orbitais associados a valores de distância internuclear muito pequenos. E, ao lado esquerdo, encontram-se os orbitais associados a valores de distância internuclear muito grandes. A região

entre os dois extremos corresponde a valores de distância internuclear intermediários.

Para melhor compreender como funciona o diagrama de correlação, a linha pontilhada indica como são ordenados os orbitais para uma dada distância internuclear intermediária R' .

2.5.3 Termo Eletrônico

Para uma molécula diatômica homonuclear com mais de um elétron, o operador para a componente axial do momento angular orbital eletrônico total comuta com o operador \mathcal{H}_{ele} . Os valores possíveis para a componente do momento angular orbital eletrônico total ao longo do eixo molecular são dados, em unidades atômicas, por M_L , onde $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Para calcular M , basta adicionar algebricamente os valores de m de cada elétron individualmente. De maneira análoga ao caso de uma molécula com um único elétron, defini-se $\Lambda \equiv |M_L|$, tal que o código de letras gregas empregado para especificar Λ é dado por

Λ	0	1	2	3	4
<i>letra</i>	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

Os valores de energia eletrônica dependem de M^2 . Portanto, para $\Lambda \neq 0$, existem dois estados possíveis, cujos números quânticos são dados por M_L e $-M_L$, com mesmo valor de energia.

A soma vetorial do spin de cada elétron individualmente tem como resultado o spin eletrônico total \mathbf{S} , cuja magnitude assume os valores $[S(S+1)]^{1/2}$, em unidades atômicas, onde $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Se $\Lambda \neq 0$, surge um campo magnético interno na mesma direção do eixo molecular resultante do movimento orbital dos elétrons. Este campo magnético provoca uma precessão de \mathbf{S} em torno do eixo z . Os autovalores associados ao operador \hat{S}_z , que também comuta com \mathcal{H}_{ele} , são dados, em unidades atômicas, por M_S , tal que $M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S$. Isto significa que existem $2S+1$ valores diferentes possíveis para M_S . Esta quantidade, $2S+1$,

é denominada *multiplicidade de spin* e deve ser indicada ao lado superior esquerdo da letra grega que especifica o valor de Λ .

As letras gregas minúsculas referem-se aos elétrons individualmente. Já as letras gregas maiúsculas, referem-se à molécula como um todo. Estas últimas são empregadas para determinar o *termo eletrônico* da molécula.

Na seção 2.5, letras gregas minúsculas foram empregadas para caracterizar os estados eletrônicos. Até então, apenas o elétron estava sendo tratado de forma individual. Contudo, estes mesmos estados podem ser descritos através do termo eletrônico. O caso em estudo, possui apenas um único elétron. Neste caso, $S = \frac{1}{2}$ e, conseqüentemente, a multiplicidade de spin é igual a 2. O termo eletrônico correspondente ao estado fundamental é ${}^2\Sigma$. O elétron no estado π tem termo eletrônico ${}^2\Pi$, o elétron no estado δ tem termo eletrônico ${}^2\Delta$, e assim por diante.

Como o caso em exame trata-se de uma molécula em que os núcleos possuem mesma carga, o spin eletrônico não exerce influência sobre a propriedade de simetria $u - g$. O campo sob o qual o elétron se move possui um centro de simetria assim como o eixo molecular. Isto significa que o campo permanece inalterado se houver inversão dos núcleos em relação a este centro de simetria. A propriedade de simetria $u - g$ também deve ser especificada no termo eletrônico. O subscrito referente a tal propriedade posiciona-se ao lado direito inferior do termo. Ao lado direito superior do termo, posiciona-se o subscrito referente aos autovalores associados ao operador \hat{O}_{σ_h} . Se a função de onda preserva sinal quando as coordenadas eletrônicas são refletidas em relação ao plano de simetria o subscrito é representado pelo sinal +, caso contrário, é representado pelo sinal de -.

Exemplificando, de acordo com todas estas considerações, o termo eletrônico que designa o íon molecular H_2^+ em seu estado fundamental é dado por ${}^2\Sigma_g^+$.

2.6 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

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

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}) \quad (2.33)$$

em que a grandeza E envolve as energias de vibração, rotação e translação de uma molécula genérica.

Para o caso particular de uma molécula diatômica, objeto de estudo deste trabalho, a hamiltoniana nuclear pode ser escrita como

$$\mathcal{H}_{nuc} = -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 + V(\mathbf{R}) \quad (2.34)$$

Desta forma a equação 2.33, torna-se

$$\left[-\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}) \quad (2.35)$$

Esta trata-se de uma equação diferencial parcial de segunda ordem. Resolvê-la analiticamente é tarefa árdua. Uma estratégia para encontrar sua solução mais facilmente é escolher um sistema de coordenadas apropriado para o problema.

2.6.1 Problema de Dois Corpos

O problema de dois corpos pode ser tratado utilizando-se as coordenadas relativas

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$$

e do centro de massa

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_A \mathbf{R}_A + M_B \mathbf{R}_B}{M_A + M_B}$$

Em unidades atômicas, o operador momento linear \hat{P} que atua sobre as posições dos núcleos A e B, respectivamente, pode ser então expresso como

$$\hat{P}_A = -i \left[\frac{M_A}{M_A + M_B} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{CM}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right]$$

$$\hat{P}_B = -i \left[\frac{M_B}{M_A + M_B} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{CM}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right]$$

onde

$$\hat{P}_A^2 = -\nabla_A^2$$

$$\hat{P}_B^2 = -\nabla_B^2$$

Desta forma, pode-se reescrever a hamiltoniana nuclear 2.34 em termos das coordenadas relativas e do centro de massa. Após algumas operações matemáticas chega-se em

$$\mathcal{H}_{nuc} = -\frac{1}{2M} \nabla_{R_{CM}}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + V(\mathbf{R}) \quad (2.36)$$

onde

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

sendo esta a massa reduzida do sistema.

Expandindo a função de onda nuclear em termos das novas coordenadas, tem-se

$$\chi(\mathbf{R}) = \eta(\mathbf{R}_{CM})\zeta(\mathbf{R}) \quad (2.37)$$

A função $\eta(\mathbf{R}_{CM})$ descreve o movimento de translação do centro de massa da molécula diatômica. Já a função $\zeta(\mathbf{R})$ descreve graus de liberdade internos, ou seja, vibração e rotação. Aplicando a hamiltoniana nuclear 2.36 na função de onda expandida 2.37, obtém-se

$$\left[-\frac{1}{2M} \nabla_{R_{CM}}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + V(\mathbf{R}) \right] \eta(\mathbf{R}_{CM}) \zeta(\mathbf{R}) = E \eta(\mathbf{R}_{CM}) \zeta(\mathbf{R}) \quad (2.38)$$

Esta nova representação permitirá tratar separadamente o movimento de translação e os movimentos vibracionais e rotacionais da molécula diatômica. O problema de dois corpos reduz-se ao problema de um único corpo de massa reduzida μ movendo-se, com simetria esférica, em relação ao centro de massa.

Utilizando-se o método da separação de variáveis é possível dividir a equação 2.38 em duas outras. A primeira é dada por

$$-\frac{1}{2M} \nabla_{R_{CM}}^2 \eta(\mathbf{R}_{CM}) = \mathcal{E}_{trans} \eta(\mathbf{R}_{CM})$$

em que \mathcal{E}_{trans} refere-se à energia de translação da molécula. Corresponde à equação de uma partícula livre de massa M e sua solução já é conhecida. O movimento de translação não contém informações sobre propriedades intrínsecas da molécula. Analisá-lo, não será relevante para este estudo.

A segunda equação é dada por

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + V(\mathbf{R}) \right] \zeta(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_{int} \zeta(\mathbf{R}). \quad (2.39)$$

onde \mathcal{E}_{int} refere-se às energias vibracional e rotacional da molécula e $V(\mathbf{R})$ corresponde à CEP do diátomo já discutida anteriormente. Esta equação descreve um corpo de massa reduzida μ movendo-se em relação ao centro de massa do sistema. A energia total E da molécula é a soma de \mathcal{E}_{int} e \mathcal{E}_{trans} .

Como o potencial é esféricamente simétrico, convém utilizar coordenadas esféricas na resolução do problema. A função de onda depende, portanto, da

distância R em relação ao centro de massa e das coordenadas Θ e Φ . Reescrevendo a equação 2.39 conforme estas coordenadas, obtém-se

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\mathcal{L}^2}{R} - 2\mu V(R) \right] \zeta(R, \Theta, \Phi) = \mathcal{E}_{int} \zeta(R, \Theta, \Phi) \quad (2.40)$$

em que

$$\mathcal{L}^2 = -\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2}$$

ou ainda

$$\mathcal{H} \zeta = \mathcal{E}_{int} \zeta$$

Como \mathcal{H} e \mathcal{L}^2 comutam, isto é $[\mathcal{H}, \mathcal{L}^2] = 0$, para solucionar o problema, deve-se propor uma autofunção que satisfaça os dois operadores simultaneamente. Pode-se então expandir a função de onda ζ da seguinte forma

$$\zeta(R, \Theta, \Phi) = \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi)$$

em que $Y_J^M(\Theta, \Phi)$, chamados harmônicos esféricos, são autofunções de \mathcal{L}^2 . J é o número quântico rotacional, tal que $J = 0, 1, 2, \dots$ e, M é o número quântico azimutal, tal que $M = J, J-1, \dots, -J$. Os autovalores associados a estas autofunções são dados por $J(J+1)$.

Substituindo a função de onda expandida em 2.40, tem-se

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\mathcal{L}^2}{R} - 2\mu V(R) \right] \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi) = \mathcal{E}_{int} \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi)$$

ou, ainda

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[Y_J^M(\Theta, \Phi) \frac{1}{R^2} \frac{\partial \xi(R)}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial \xi(R)}{\partial R} \right) - \xi(R) \frac{J(J+1) Y_J^M(\Theta, \Phi)}{R} - 2\mu \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi) \right] \\ = \mathcal{E}_{int} \xi(R) Y_J^M(\Theta, \Phi) \end{aligned}$$

Dividindo-se ambos os membros da equação acima por $Y_J^M(\Theta, \Phi)$ e denominando $\zeta(R) = R\psi(R)$ chega-se em

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + U'(R)\psi(R) = \mathcal{E}_{int}\psi(R) \quad (2.41)$$

onde

$$U'(R) = \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R)$$

$U'(R)$ varia conforme cada estado eletrônico do sistema. Quando $J = 0$, significa que a molécula não apresenta movimento rotacional; neste caso o potencial $U'(R)$ coincide então com a CEP do diátomo. Mais adiante, ver-se-á que os autovalores da equação acima dependem dos números quânticos J e ν .

2.7 Espectro Vibracional e Rovibracional de Moléculas Diatômicas

De acordo com a seção anterior, a dinâmica nuclear pode ser representada pelo movimento de um único corpo de massa reduzida μ em torno do centro de massa do diátomo. Na região em torno da posição de equilíbrio, conforme discutido na seção 2.2, o movimento vibracional deste corpo dá-se de forma aproximadamente harmônica e o potencial pode ser expresso como

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2}f(R - R_e)^2; \quad V(R_e) \equiv -De$$

em que a constante de força é dada por

$$f = \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e} \quad (2.42)$$

e cuja frequência vibracional é

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (2.43)$$

Segundo esta aproximação, reescrevendo a equação 2.41 na forma

$$\frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + 2\mu [\mathcal{E}_{int} - V(R)]\psi(R) - \frac{J(J+1)}{R^2}\psi(R) = 0 \quad (2.44)$$

e, considerando $J = 0$, chega-se à equação de Schrödinger para um oscilador harmônico, cujas energias vibracionais (em unidades atômicas) são dadas por

$$\mathcal{E}_\nu = \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.45)$$

A frequência ω_0 é dada por 2.43 e ν é o número quântico vibracional. Estas energias são medidas em relação ao mínimo do potencial. O primeiro nível $\nu = 0$ corresponde ao estado fundamental e tem energia $\frac{1}{2}\omega_0$. Os níveis subsequentes são espaçados igualmente por ω_0 . Entretanto, este espectro corresponde parcialmente à realidade. Na medida em que a energia aproxima-se do limite de dissociação da molécula, os níveis de energia vibracional tornam-se cada vez menos espaçados. Se este limiar é atingido, a molécula dissocia-se e o espectro passa a ser um contínuo. Logo, é preciso acrescentar termos anarmônicos à expressão 2.45. Expandindo-a em torno do ponto $(\nu + \frac{1}{2})$, tem-se que

$$\mathcal{E}_\nu = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.46)$$

ω_e é a diferença entre as frequências vibracionais de dois níveis adjacentes tal que

$$\omega_e = \frac{\omega_0}{2\pi c} \quad (2.47)$$

Sua unidade, assim como de $\omega_e \chi_e$ e $\omega_e y_e$, é o inverso do comprimento de onda (usualmente, adota-se cm^{-1}). Estas grandezas são denominadas constantes espectroscópicas vibracionais.

Para analisar aspectos relativos somente ao movimento rotacional da molécula diatômica, pode-se considerá-la com um rotor rígido simples. A distância internuclear, neste caso, é constante. Colocando o sistema de coordenadas no centro de gravidade da molécula, o problema reduz-se a um único corpo de massa reduzida μ situado a uma distância R em relação ao eixo de rotação. Este eixo é perpendicular ao eixo que liga os dois núcleos e passa pelo centro de massa do sistema. Assim, o primeiro termo da equação 2.44 é nulo. $V(R)$ é constante e por isso não altera as autofunções $\psi(R)$. Agora, a equação 2.44 pode ser expressa como

$$2I\mathcal{E}_{int}\psi(R) = J(J+1)\psi(R); J = 0, 1, 2, \dots$$

onde $I = \mu R^2$ é o momento de inércia do rotor rígido.

As energias rotacionais são dadas por uma função que depende de J

$$F(J) = B_\nu J(J+1) \quad (2.48)$$

sendo que a diferença entre dois níveis rotacionais adjacentes será

$$F(J) - F(J-1) = 2B_\nu J \quad (2.49)$$

Os níveis rotacionais, à medida que a energia aumenta, tornam-se cada vez mais espaçados, conforme o diagrama 2.6.

Analogamente ao caso vibracional, para obter medidas de energias rotacionais mais acuradas, deve-se expandir a função $F(J)$ em torno do ponto $J(J+1)$, de forma que

$$F(J) = B_\nu J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.50)$$

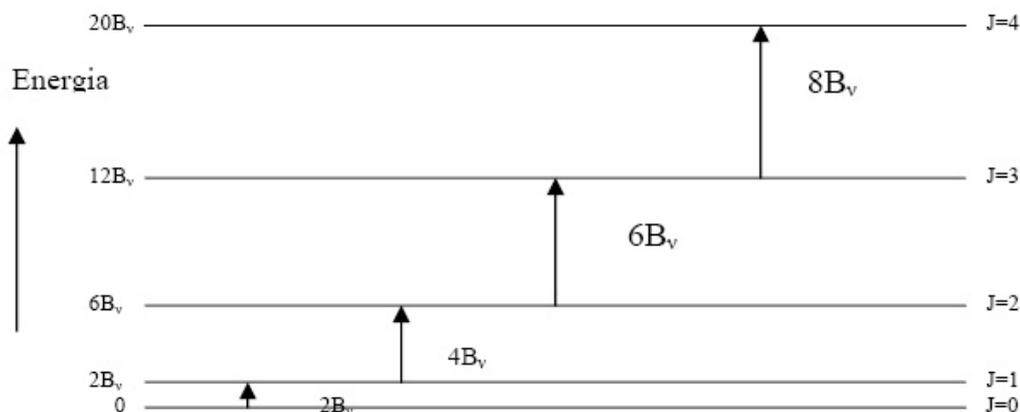


Figura 2.6: Níveis de energia rotacionais para molécula diatômica

A constante rotacional D representa a influência da força centrífuga sobre o movimento de rotação do rotor rígido. É inversamente proporcional ao quadrado da frequência de vibração ω_0 . Sua contribuição para as energias rotacionais, no caso de moléculas diatômicas, é muito pequena.

Até então, os movimentos de rotação e vibração da molécula foram tratados separadamente. Todavia, a dinâmica molecular como um todo apresenta os dois movimentos simultaneamente, podendo ser comparada ao caso do rotor não rígido. A constante B_ν é responsável pelo acoplamento entre os movimentos rotacional e vibracional. Como depende do número quântico vibracional, pode ser expandida em torno do ponto $(\nu + \frac{1}{2})$

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.51)$$

em que, em unidades atômicas

$$B_e = \frac{1}{4\pi\mu R_e^2}. \quad (2.52)$$

Sua unidade, assim como de α_e e γ_e , é o inverso do comprimento de onda

(cm^{-1}). Estas grandezas são denominadas constantes espectroscópicas rovibracionais.

Finalmente, a energia rovibracional de um certo nível (ν, J) pode ser expressa como uma expansão em torno dos pontos $(\nu + \frac{1}{2})$ e $J(J+1)$, cujos coeficientes são as constantes espectroscópicas vibracionais e rovibracionais, ou seja

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\nu, J} = & \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\ & + \left[B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots \\ & + \left[D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \delta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J^2(J+1)^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.53)$$

Combinando esta expressão espectroscópica com as energias obtidas a partir da solução de 2.41, é possível montar um sistema de equações que envolve as transições entre os níveis rovibracionais excitados e o fundamental. Sendo assim, a solução deste sistema fornece expressões para as seguintes constantes espectroscópicas

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [14 (\mathcal{E}_{1,0} - \mathcal{E}_{0,0}) - 93 (\mathcal{E}_{2,0} - \mathcal{E}_{0,0}) + 23 (\mathcal{E}_{3,0} - \mathcal{E}_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13 (\mathcal{E}_{1,0} - \mathcal{E}_{0,0}) - 11 (\mathcal{E}_{2,0} - \mathcal{E}_{0,0}) + 3 (\mathcal{E}_{3,0} - \mathcal{E}_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3 (\mathcal{E}_{1,0} - \mathcal{E}_{0,0}) - 3 (\mathcal{E}_{2,0} - \mathcal{E}_{0,0}) + (\mathcal{E}_{3,0} - \mathcal{E}_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12 (\mathcal{E}_{1,1} - \mathcal{E}_{0,1}) + 4 (\mathcal{E}_{2,1} - \mathcal{E}_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2 (\mathcal{E}_{1,1} - \mathcal{E}_{0,1}) + (\mathcal{E}_{2,1} - \mathcal{E}_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Os quinze primeiros níveis de energia puramente vibracionais ($J=0$), isto é, $\mathcal{E}_{0,0}$, $\mathcal{E}_{1,0}$, $\mathcal{E}_{2,0}$, ... $\mathcal{E}_{15,0}$, foram determinados a partir da solução da equação de Schrödinger nuclear (2.41) via método DVR [1] para a molécula de H_2^+ ionizada.

Também foram calculadas as transições entre os níveis excitados e o fundamental e, através destas transições, calculou-se as constantes espectroscópicas vibracionais ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ de acordo com as expressões dadas em 2.54. Em uma segunda etapa, foram determinados, também a partir da solução da equação de Schrödinger nuclear (2.41) via método DVR, os quinze primeiros níveis de energia rovibracionais para $J = 1$, isto é, $\mathcal{E}_{0,1}$, $\mathcal{E}_{1,1}$, $\mathcal{E}_{2,1}$, ... $\mathcal{E}_{15,1}$. E através das transições entre os níveis rovibracionais excitados e o fundamental e das constantes espectroscópicas vibracionais já determinadas, calculou-se as constantes espectroscópicas rovibracionais α_e e γ_e conforme as expressões dadas em 2.54.

2.7.1 Método de Dunham

Outro método que permite realizar o cálculo de constantes espectroscópicas é o Método de Dunham. Em um artigo publicado [2], Dunham, valendo-se da teoria de perturbação, deduziu expressões para as derivadas do potencial harmônico expandido em série de Taylor em torno da distância de equilíbrio (2.13) em termos dos parâmetros que multiplicam a variável $(\nu + \frac{1}{2})$ da equação 2.53.

Conforme esta metodologia, a derivada segunda f_2 está relacionada com a constante espectroscópica vibracional ω_e da seguinte forma

$$f_2 = 4\pi^2 m \omega_e^2 c^2 \quad (2.55)$$

onde f_2 coincide com a constante de força f do oscilador harmônico (2.42). Basta identificar ω_0 em 2.43 com $\omega_e c$.

Para as derivadas terceira f_3 e quarta f_4 , têm-se as seguintes expressões que relacionam as mesmas com as constantes espectroscópicas α_e e ω_e

$$f_3 = \frac{-3f_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \quad (2.56)$$

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e x_e}{B_e} \right]. \quad (2.57)$$

As constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$ e α_e foram calculadas via método de Dunham fazendo-se uso das relações 2.15 e 2.16 para as formas analíticas RY de graus 3, 4 e 5 e das relações 2.19, 2.20 e 2.21 para as formas analíticas BO de graus 4, 5, 6 e 7.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Como discutido anteriormente, a correlação entre os orbitais moleculares depende da distância internuclear do sistema diatômico. Para efeitos de apresentação de resultados e comparação dos mesmos, os estados em exame serão ordenados em termos decrescente de energia para $R = R_e$. Portanto, aquele que possui o maior valor absoluto de energia de dissociação será o primeiro desta sequência. Sendo assim, tem-se que

$$1s\sigma > 6i\pi > 6i\phi > 5g\pi > 5f\pi > 7i\sigma$$

As figuras 3.1 e 3.2 mostram as CEP's para os cinco estados eletrônicos excitados e para o estado fundamental, respectivamente, do sistema H_2^+ . Estas CEP's foram construídas de forma que o mínimo coincidissem com o eixo das abscissas para melhor visualização das características de cada curva e para facilitar a comparação entre as propriedades de cada estado, como por exemplo, profundidade do poço e alcance do potencial.

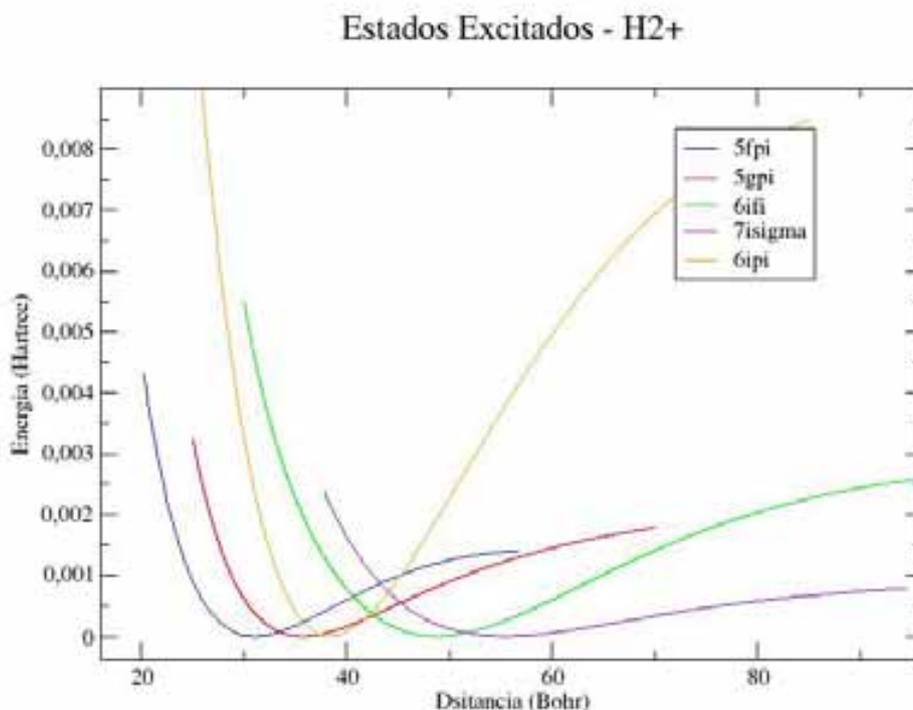


Figura 3.1: CEP's dos cinco estados eletrônicos excitados em estudo do H_2^+ .

3.1 Estado Eletrônico Fundamental - $1s\sigma$

Alexander e Coldwell [16], fazendo uso do método de Monte Carlo, calcularam as energias eletrônicas do H_2^+ para 26 diferentes valores de distância internuclear. Estes resultados concordam com aqueles obtidos por Bishop e Wetmore [17] para o mesmo conjunto de separação internuclear. Através da tabela 3.1, é possível comparar os resultados de ambas as referências com os valores de energia eletrônica obtidos via solução da equação de Hamilton-Jacobi (EHJ) para o mesmo conjunto de separação nuclear. Observa-se que as energias sobre as quais este trabalho embasa-se são condizentes com tais referências. Naturalmente, este é um ótimo indicativo de que as energias eletrônicas utilizadas neste trabalho são bastante confiáveis.

R(Bohr)	EHJ(Hartree)	Ref.[16](Hartree)	Ref.[17](Hartree)
0.2	+3.071379698	+3.071379801	+3.071379703
0.4	+0.699245940	+0.699246016	+0.699245941
0.6	-0.004818047	-0.004817997	-0.004818048
0.8	-0.304480094	-0.304480005	-0.304480094
1.0	-0.451786313	-0.451786273	-0.451786313
1.4	-0.569983528	-0.569983491	-0.569983528
1.5	-0.582323205	-0.582323174	-0.582323205
1.6	-0.590937224	-0.590937199	-0.590937225
1.7	-0.596696269	-0.596696250	-0.596696270
1.8	-0.600253634	-0.600253616	-0.600253634
1.9	-0.602105782	-0.602105768	-0.602105783
2.0	-0.602634214	-0.602634202	-0.602634214
2.1	-0.602134945	-0.602134935	-0.602134946
2.2	-0.600839626	-0.600839617	-0.600839627
2.3	-0.598930886	-0.598930879	-0.598930886
2.4	-0.596553638	-0.596553632	-0.596553639
2.5	-0.593823510	-0.593823505	-0.593823511
2.6	-0.590833196	-0.590833192	-0.590833196
3.0	-0.577562864	-0.577562861	-0.577562864
4.0	-0.546084883	-0.546084882	-0.546084884
5.0	-0.524420295	-0.524420295	-0.52442029
6.0	-0.511969048	-0.511969049	-0.511969048
7.0	-0.505594004	-0.505594004	-0.505594004
8.0	-0.502570388	-0.502570388	-0.502570389
9.0	-0.501195452	-0.501195452	-0.501195453
10.0	-0.500578728	-0.500578728	-0.500578729

Tabela 3.1: Energias eletrônicas referentes ao H_2^+ no estado $1s\sigma$.

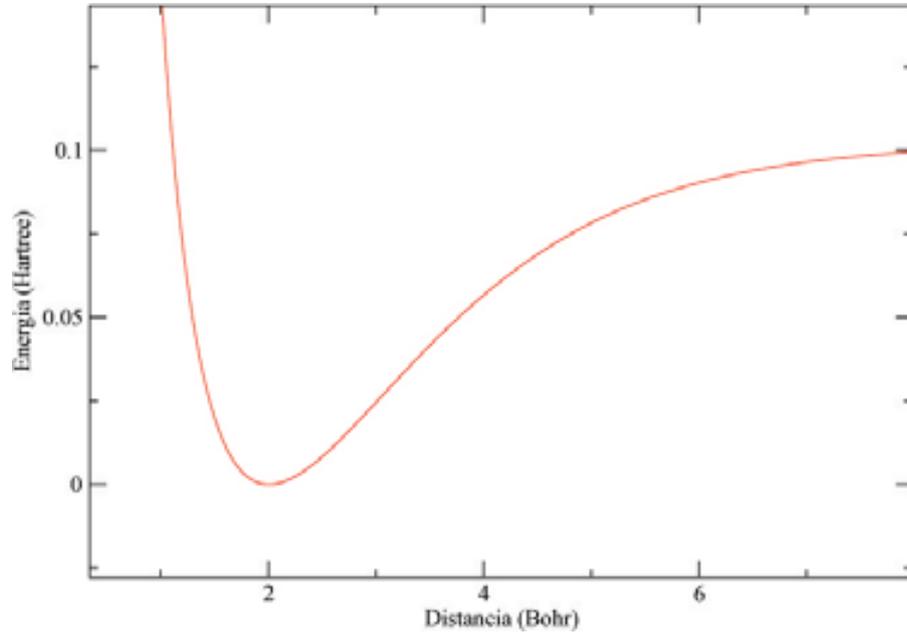


Figura 3.2: CEP do estado eletrônico fundamental do H_2^+ .

Mais de 800 energias eletrônicas foram obtidas via método de Hamilton-Jacobi sendo de $0.05a_0$ o espaçamento entre os valores de distância internuclear. Os dados abaixo referem-se aos valores de distância de equilíbrio (R_e), mínimo do potencial (\mathcal{E}_{min}) e energia de referência (e_r) obtidos via EHJ, respectivamente

$$\begin{aligned}
 R_e &= 2.0 \ a_0 \\
 \mathcal{E}_{min} &= -0.6026342144949465 \ \text{hartree} \\
 e_r &= -0.5000007246907414 \ \text{hartree}
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

Observa-se que o valor de \mathcal{E}_{min} coincide com aquele encontrado na referência [17] até a ordem de nano-hartree e que o valor de R_e coincide com ambas as referências da tabela 3.1. Isto significa que o ponto de mínimo do potencial determinado via equação de EHJ é bem acurado. Conseqüentemente, se a CEP for capaz de reproduzir fielmente a região harmônica espera-se que cálculo da constante es-

pectroscópica ω_e também seja bem acurado uma vez que esta constante depende da derivada segunda do potencial no ponto de mínimo.

Conforme conteúdo apresentado na revisão teórica e na metodologia, a energia de dissociação (D_e) é dada pela diferença entre o mínimo do potencial (\mathcal{E}_{min}) e a energia de referência (e_r). Portanto, a profundidade do poço de potencial para o estado em questão é dada por

$$D_e = -0.10263 \text{hartree} \quad (3.2)$$

A tabela 3.2 apresenta os parâmetros obtidos para o ajuste das energias eletrônicas do sistema H_2^+ no estado fundamental através da implementação da forma analítica BO de grau 10 (BO10). Já a figura 3.3 mostra as energias eletrônicas EHJ e a CEP construída a partir de tais parâmetros.

Parâmetros	(1σ) BO10
c_1	-0.00712 hartree
c_2	-0.61839 hartree
c_3	1.42448 hartree
c_4	-1.99060 hartree
c_5	1.83901 hartree
c_6	-0.98321 hartree
c_7	0.19145 hartree
c_8	0.09325 hartree
c_9	-0.06256 hartree
c_{10}	0.01120 hartree
β	0.46375 a_0^{-1}

Tabela 3.2: Parâmetros ajustados para o H_2^+ (1σ) através da forma analítica BO10.

Os valores das constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$, B_e e α_e para o estado fundamental 1σ já foram verificados experimentalmente e são encontrados na

literatura. O presente trabalho tomou como referência os dados apresentados na tabela 3.3 onde também se encontram os valores para as mesmas constantes espectroscópicas obtidos a partir da forma analítica BO10. Verifica-se que a diferença entre os valores da referência [18] e os valores de ω_e e $\omega_e x_e$ obtidos através do ajuste é muito pequena, isto é, menor que 1cm^{-1} . Portanto, é possível afirmar que a CEP-BO10 reproduziu com excelente qualidade tanto a região harmônica como a região anarmônica do potencial.

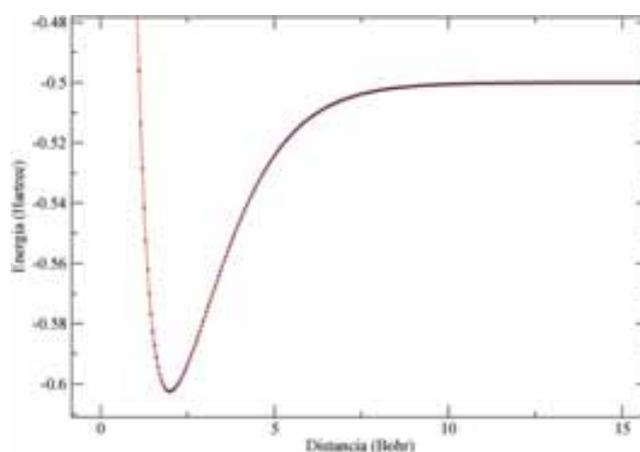


Figura 3.3: Ajuste realizado através da forma analítica BO10 para o H_2^+ ($1s\sigma$).

Constantes			
Espectroscópicas(cm^{-1})	BO10	Ref.[18]	Ref. [19]
ω_e	2322.18	2322	2322.49
$\omega_e x_e$	66.42	66	
B_e	29.8	30.2	
α_e	1.58	1.68	

Tabela 3.3: Constantes Espectroscópicas - H_2^+ no estado eletrônico $1s\sigma$.

Através do espectro puramente rotacional (2.49) é possível determinar experimentalmente o valor da constante espectroscópica B_e e, conseqüentemente, calcular

o valor da distância de equilíbrio R_e . De acordo com o diagrama 2.6, observa-se que o espectro consiste de linhas igualmente espaçadas, cujo intervalo é dado por $2B_\nu$. Em uma primeira aproximação, segundo 2.51, B_ν corresponde à constante espectroscópica B_e que é diretamente proporcional à distância de equilíbrio. O espectro rotacional encontra-se na faixa do microondas, isto é, entre 10^{-1} a 10^0cm^{-1} . Portanto, espera-se que as correções de primeira e segunda ordens sejam valores muito pequenos. A contribuição maior para a constante de acoplamento é devida à constante rotacional B_e .

Neste trabalho o procedimento foi inverso; adotou-se como distância de equilíbrio o valor encontrado nos cálculos das energias eletrônicas EHJ e, a partir deste, determinou-se, através da relação 2.52, o seguinte valor para B_e

$$B_e = 29.8 \text{cm}^{-1}, \quad \mu = 918.611367 \text{ u.m.a}$$

sendo que a diferença deste em relação ao valor da referência [18] da tabela 3.3 é de 0.4cm^{-1} . Cabe aqui dizer que o valor da distância de equilíbrio foi mantido fixo em todos os ajustes sendo o valor de B_e o mesmo em todos os casos.

Somando-se os coeficientes c'_i s da tabela 3.2, tem-se que

$$D_e(\text{BO10}) = -0.10257 \text{hartree}$$

A diferença entre o valor da energia de dissociação obtido através do ajuste BO10 e o valor obtido a partir das energias eletrônicas EHJ (3.2) é de 0.00006hartree . Portanto, pode-se dizer que a profundidade do poço de potencial foi determinada com excelente precisão.

A tabela 3.4 apresenta as energias rovibracionais obtidas via método DVR para o estado fundamental. As linhas espectrais para $j = 0$ são separadas por 10^2 a 10^3cm^{-1} indicando que o espectro puramente vibracional encontra-se na região do infravermelho. Estes valores são condizentes com as informações experimentais [18].

j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$
0	1	1149.3033	2 → 1	2191.4511	1	1	1207.5253	2 → 1	2188.3867
	2	3340.7544	3 → 2	2064.4588		2	3395.9120	3 → 2	2061.4960
	3	5405.2132	4 → 3	1941.3744		3	5457.4080	4 → 3	1938.4994
	4	7346.5876	5 → 4	1821.7506		4	7395.9075	5 → 4	1818.9502
	5	9168.3383	6 → 5	1705.0744		5	9214.8578	6 → 5	1702.3347
	6	10873.4127	7 → 6	1590.7623		6	10917.1925	7 → 6	1588.0683
	7	12464.1751	8 → 7	1478.1716		7	12505.2609	8 → 7	1475.5067
	8	13942.3467	9 → 8	1366.6147		8	13980.7676	9 → 8	1363.9612
	9	15308.9615	10 → 9	1255.3725		9	15344.7288	10 → 9	1252.7110
	10	16564.3341	11 → 10	1143.6985		10	16597.4398	11 → 10	1141.0079
	11	17708.0326	12 → 11	1030.8156		11	17738.4478	12 → 11	1028.0724
	12	18738.8483	13 → 12	915.9012		12	18766.5203	13 → 12	913.0780
	13	19654.7496	14 → 13	798.0614		13	19679.5983	14 → 13	795.1252
	14	20452.8110	15 → 14	676.2948		14	20474.7235	15 → 14	673.2032
	15	21129.1059	16 → 15	549.4544		15	21147.9268	16 → 15	546.1503

Tabela 3.4: Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $1s\sigma$.

Observa-se que a separação entre os níveis vai diminuindo como imaginava-se, uma vez o espectro vai tornando-se um contínuo à medida que as energias aproximam-se do limite de dissociação.

De acordo com a tabela 3.4, observa-se que a diferença entre as energias vibracionais e rovibracionais é pequena, da ordem de 10^0 a $10^1 cm^{-1}$, e deve-se à contribuição do movimento rotacional. Isto já era esperado, haja visto que para cada rotação de uma molécula diatômica, cerca de 100 vibrações são realizadas. Esta variação entre as energias corresponde à separação entre os níveis puramente rotacionais, indicando que o espectro rotacional encontra-se na região do microondas. Logo, estes valores são coerentes com os dados experimentais [18].

Os valores das constantes espectroscópicas vibracionais e rovibracionais obtidos a partir de cada uma das formas analíticas implementadas no trabalho constam na tabela 3.5. A mesma também apresenta o desvio quadrático médio χ de cada ajuste definido por

$$\chi = \sqrt{\sum_{j=1}^N \frac{(\mathcal{E}_0(j) - \mathcal{E}(j))^2}{N^2}}$$

onde N é o número de energias eletrônicas ajustadas, $\mathcal{E}_0(j)$ são as energias obtidas via EHJ.

As funções RY3 e RY4 produziram resultados pouco satisfatórios. Certamente porque o desvio quadrático médio χ ficou acima do erro químico aceitável (0.0015hartree para ajuste de sistemas diatômicos). O valor de χ para a função RY5 encontra-se abaixo do erro químico aceitável, no entanto, esta forma analítica não conseguiu reproduzir as regiões harmônica e anarmônica do potencial. Os valores de ω_e e $\omega_e x_e$ para este caso diferem bastante da literatura (veja tabela 3.3). Uma explicação plausível para esta discrepância seria de que a diferença entre as energias EHJ e as energias ajustadas deve ter sido muito pequena na região assintótica, contribuindo para que o desvio quadrático, na média, seja bem pequeno. O valor de χ abaixo do erro químico aceitável não é, portanto, fator determinante para que a CEP seja capaz de reproduzir com boa precisão o potencial como um todo. Para certificar-se da qualidade da CEP é preciso analisar o desvio ponto a ponto.

Curiosamente, a forma analítica BO5 descreve com boa precisão a região anarmônica do potencial (a diferença entre o valor da constante espectroscópica $\omega_e x_e$ e o valor da referência [18] é de 0.22cm^{-1}) embora o mesmo não ocorra com a região do mínimo do potencial; o valor de ω_e difere bastante do valor da referência [18]. É interessante notar que o valor de χ foi o menor obtido dentre todos os ajustes envolvendo funções do tipo BO, mas, como discutido anteriormente, este fato não é garantia de que a CEP reproduza acuradamente o potencial como um todo.

Forma	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\omega_e y_e(cm^{-1})$	$\alpha_e(cm^{-1})$	$\gamma_e(cm^{-1})$	$\chi(\text{Hartree})$
BO4	2261.87	52.91	-0.198	1.4413	1.6E-02	1.2E-03
BO5	2339.07	66.22	0.672	1.5681	3.1E-02	4.4E-05
BO6	2302.86	64.69	0.776	1.6935	4.8E-02	5.0E-05
BO7	2318.31	69.00	1.131	1.7640	5.7E-02	4.9E-05
RY3	2376.67	76.78	1.331	1.6412	3.4E-02	1.6E-03
RY4	2372.63	77.02	1.421	1.6769	3.9E-02	2.1E-03
RY5	2288.58	59.41	0.261	1.5698	3.1E-02	5.9E-05

Tabela 3.5: Constantes Espectroscópicas Vibracionais e Rovibracionais - $1s\sigma$.

A forma analítica BO7 descreve razoavelmente bem a região do mínimo do potencial. O valor da constante espectroscópica ω_e obtido através deste ajuste se aproxima mais da referência [18] do que os valores obtidos a partir das outras funções BO de menor grau. A profundidade do poço de potencial para este caso foi determinada com ótima precisão; a diferença em relação à energia de dissociação referente às energias EHJ (3.2) é de 0.00006hartree . Já a região anarmônica não é tão bem descrita pela função BO7; o valor de $\omega_e x_e$ difere bastante do valor da referência [18].

Os valores para a constante espectroscópica α_e apresentados na tabela 3.5 são razoavelmente próximos daqueles encontrados nas referências [3] e [18]. Esperava-se que estes valores fossem realmente pequenos pois, como dito anteriormente, a contribuição do movimento rotacional é mínima.

A tabela 3.6 apresenta os valores das constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$ e α_e encontrados via método de Dunham. Estes valores estão pouco próximos das referências da tabela 3.3. A explicação para estes resultados não satisfatórios está no fato de que tanto as formas analíticas RY como as BO de grau menor que 7 não reproduziram corretamente o potencial para o estado fundamental do H_2^+ . Na

verdade, a única forma analítica que realmente foi capaz de reproduzir de maneira acurada o potencial como um todo, contemplando tanto as regiões harmônica como anarmônica, foi a BO10. Provavelmente, porque o número de energias eletrônicas a serem ajustadas é grande. Logo, foi preciso aumentar o grau do polinômio para conseguir-se um ajuste adequado. A maior flexibilidade dos parâmetros da CEP-BO10 se reflete no cálculo da constante espectroscópica ω_e e $\omega_e x_e$; a diferença entre estes valores e os valores da referência [18] é menor que 1cm^{-1} .

Forma Analítica	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$
BO4	2279.21	53.10	1.4660
BO5	2344.59	67.59	1.5878
BO6	2285.80	67.05	1.7360
RY3	2377.38	77.75	1.6450
RY4	2373.62	78.24	1.6831
RY5	2290.31	60.71	1.6036

Tabela 3.6: Constantes Espectroscópicas do H_2^+ ($1s\sigma$) calculadas via método de Dunham.

3.2 Estado Eletrônico Excitado $6i\pi$

Para este estado excitado foram consideradas cerca de 300 energias obtidas via EHJ sendo de $0.25a_0$ o espaçamento entre os valores de distância internuclear. Os dados abaixo referem-se aos valores de distância de equilíbrio, mínimo do potencial e energia de referência obtidos segundo o método EHJ, respectivamente

$$R_e = 39.0 a_0$$

$$\mathcal{E}_{min} = -0.04160 \text{ hartree}$$

$$e_r = -0.03245 \text{ hartree}$$

A tabela 3.7 apresenta os valores de ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e calculados via solução do conjunto de equações espectroscópicas 2.54 para cada uma das formas analíticas implementadas no presente trabalho, juntamente com o respectivo desvio quadrático médio de cada ajuste.

Forma	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\omega_e y_e(cm^{-1})$	$\alpha_e(cm^{-1})$	$\gamma_e(cm^{-1})$	$\chi(\text{Hartree})$
BO4	55.9102	0.3230	-3.5E-04	1.66E-06	-1.73E-07	4.6E-05
BO5	55.6790	0.3190	-3.5E-04	1.34E-06	-1.71E-07	4.6E-05
BO6	55.9239	0.3112	-5.6E-04	8.60E-09	-1.78E-07	2.9E-05
BO7	56.6898	0.3128	-7.7E-04	-2.26E-06	-1.74E-07	3.5E-06
RY3	55.9260	0.3036	-6.6E-04	-9.07E-07	-1.78E-07	2.9E-05
RY4	56.0553	0.3016	-7.5E-04	-1.40E-06	-1.81E-07	1.7E-05
RY5	56.3243	0.3035	-8.0E-04	-1.53E-06	-1.85E-07	1.6E-05
Ref.[19]	56.5865					

Tabela 3.7: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do $H_2^+ - 6i\pi$.

Observa-se que tanto as funções de rydberg como bond order ajustaram-se muito bem às energias eletrônicas EHJ haja visto que os valores das constantes

espectroscópicas encontrados são muito próximos entre si.

A forma analítica *BO7* foi a que melhor descreveu a região próxima ao mínimo do potencial. O valor de ω_e obtido através deste ajuste foi o mais próximo do valor disponível na referência [19]; a diferença é de 0.1033cm^{-1} . Os parâmetros correspondentes à curva encontram-se na tabela 3.8 enquanto que a figura 3.4 mostra as energias eletrônicas EHJ e a CEP-BO7.

Parâmetros	$(6i\pi)$ BO7
c_1	-4.080E-03 hartree
c_2	7.990E-03 hartree
c_3	-1.540E-02 hartree
c_4	1.450E-02 hartree
c_5	-1.335E-02 hartree
c_6	9.445E-03 hartree
c_7	-1.970E-03 hartree
β	1.685E-02 a_0^{-1}

Tabela 3.8: Parâmetros ajustados para o H_2^+ ($6i\pi$) através da forma analítica BO7.

A energia de dissociação para o estado $6i\pi$, segundo os cálculos EHJ, é de -0.00915hartree . Somando-se os coeficientes c'_i s da tabela 3.8, tem-se que $D_e(\text{BO7}) = -0.01495\text{hartree}$. A diferença entre este valor e o primeiro é de 0.00580hartree . Logo, a profundidade do poço de potencial foi descrita com boa precisão pela CEP-BO7. Dentre os estados excitados, este é o que possui poço mais profundo (veja figura 3.1) sendo, portanto, mais fortemente ligado que os demais.

Segundo a tabela 3.8, o parâmetro ajustado β , relacionado à constante de força de ligação, é de $0.01685a_0^{-1}$. Este valor é da ordem de 10^1 menor que o valor do parâmetro β obtido para o estado fundamental a partir da forma analítica BO10. Isto significa que a ordem de ligação (2.17) do estado eletrônico excitado $6i\pi$ decai em função da distância internuclear menos rapidamente que a ordem de ligação

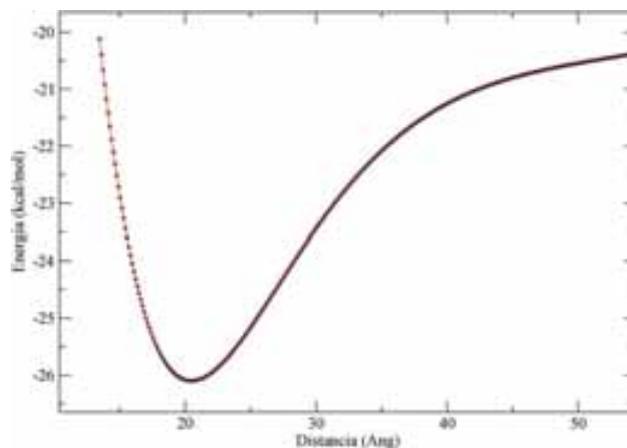


Figura 3.4: Ajuste realizado através da forma analítica BO7 - $6i\pi$.

do estado fundamental. Analisando qualitativamente as figuras 3.2 e 3.1, observa-se que o alcance do potencial do estado $6i\pi$ é maior que o alcance do potencial do estado fundamental. A ordem de ligação do primeiro tende à zero quando a distância internuclear é de aproximadamente $80a_0$ ao passo que, para o segundo, esta mesma grandeza tende à zero quando a distância internuclear é de aproximadamente $7.5a_0$. Também através de uma análise qualitativa da figura 3.1 observa-se que a concavidade da curva do estado $6i\pi$ é menor que a concavidade das curvas dos demais estados excitados. Tanto é verdade, que os valores da constante ω_e , que está relacionada com a derivada segunda potencial no ponto $R = R_e$ (2.47), foram os maiores encontrados no trabalho logo após os valores do estado fundamental.

Os níveis de energia rovibracionais calculados via método DVR para o estado eletrônico excitado $6i\pi$ encontram-se na tabela 3.9. Observa-se que os valores das energias rovibracionais, se comparados aos valores obtidos para o estado fundamental, são da ordem de 10^2 a $10^3 cm^{-1}$ menores. Uma vez que em relação ao estado fundamental o poço de potencial é menos profundo (da ordem de $10^{-2} hartree$ menor), estes resultados já eram esperados. Também se faz pertinente verificar que a separação entre os níveis diminui conforme as energias aproximam-se do limiar de

dissociação.

j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$
0	1	28.2534	2 → 1	56.0617	1	1	28.2543	2 → 1	56.0617
	2	84.3150	3 → 2	55.4290		2	84.3159	3 → 2	55.4290
	3	139.7439	4 → 3	54.7918		3	139.7448	4 → 3	54.7918
	4	194.5346	5 → 4	54.1498		4	194.5365	5 → 4	54.1498
	5	248.6853	6 → 5	53.5029		5	248.6862	6 → 5	53.5029
	6	302.1880	7 → 6	52.8509		6	302.1889	7 → 6	52.8509
	7	355.0389	8 → 7	52.1938		7	355.0397	8 → 7	52.1938
	8	407.2326	9 → 8	51.5313		8	407.2334	9 → 8	51.5313
	9	458.7638	10 → 9	50.8634		9	458.7647	10 → 9	50.8634
	10	509.6271	11 → 10	50.1898		10	509.6280	11 → 10	50.1898
	11	559.8168	12 → 11	49.5104		11	559.8177	12 → 11	49.5104
	12	609.3271	13 → 12	48.8249		12	609.3279	13 → 12	48.8249
	13	658.1520	14 → 13	48.1333		13	658.1528	14 → 13	48.1333
	14	706.2851	15 → 14	47.4352		14	706.2860	15 → 14	47.4352
	15	753.7203	16 → 15	46.7306		15	753.7211	16 → 15	46.7306

Tabela 3.9: Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $6i\pi$.

O cálculo da constante rotacional B_e foi de $0.08033cm^{-1}$. Imaginava-se que este valor fosse bem menor que aquele correspondente ao estado fundamental pois a distância de equilíbrio é mais do que 15 vezes maior que a do estado fundamental. Além do que, segundo os dados da tabela 3.9 a contribuição do movimento rotacional para as energias rovibracionais é pouco significativa. Consequentemente, as constantes espectroscópicas rovibracionais α_e e γ_e assumem valores praticamente desprezíveis como mostra a tabela 3.7.

As constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$ e α_e calculadas via método de Dunham são apresentadas na tabela 3.10. Os resultados também encontram-se bastante próximos entre si. O valor de ω_e obtido a partir do ajuste RY5 foi o mais próximo da referência [19]; a diferença é de 0.2725cm^{-1} .

A concordância entre os resultados obtidos via método DVR e via método de Dunham sugere que realmente as CEP's construídas reproduzem corretamente o potencial do estado excitado $6i\pi$ como um todo e mais; certamente os valores das constantes $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e são realmente bem precisos.

Forma Analítica	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$
BO4	55.1677	0.3286	6.885E-04
BO5	54.9911	0.3242	6.808E-04
BO6	57.8419	0.3507	5.746E-04
RY3	55.9160	0.3036	5.930E-04
RY4	56.0431	0.3016	5.787E-04
RY5	56.3140	0.3035	5.723E-04
Ref.[19]	56.5865		

Tabela 3.10: Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $6i\pi$ calculadas via método de Dunham.

3.3 Estado Eletrônico Excitado $6i\phi$

Mais de 200 energias eletrônicas foram obtidas via método de Hamilton Jacobi para este estado excitado sendo que o espaçamento entre os valores de distância internuclear é de $1.0a_0$. Os valores de distância de equilíbrio, mínimo do potencial e energia de referência obtidos nos cálculos EHJ são, respectivamente

$$R_e = 48.75 a_0$$

$$\mathcal{E}_{min} = -0.02331 \text{ hartree}$$

$$ef = -0.02036 \text{ hartree}$$

Assim como para o estado excitado anteriormente discutido, tanto as funções de rydberg como as funções bond order ajustaram-se muito bem às energias eletrônicas EHJ. Os valores de ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e , calculados via solução do conjunto de equações espectroscópicas 2.54, apresentados na tabela 3.11, novamente encontram-se muito próximos entre si.

Forma	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\omega_e y_e(cm^{-1})$	$\alpha_e(cm^{-1})$	$\gamma_e(cm^{-1})$	$\chi(\text{Hartree})$
BO4	27.9845	0.2473	-7.0E-04	4.46E-04	-1.00E-05	9.8E-06
BO5	28.0096	0.2478	-7.0E-04	4.53E-04	-9.95E-06	9.7E-06
BO6	27.7307	0.2291	-1.7E-04	4.50E-04	-1.14E-05	8.9E-06
BO7	27.4679	0.2196	-9.4E-04	5.15E-04	-6.00E-06	3.5E-06
RY3	27.1354	0.2057	-9.4E-04	5.02E-04	-5.53E-06	8.2E-06
RY4	27.3569	0.2115	-1.1E-04	4.75E-04	-7.83E-06	9.1E-06
RY5	27.3567	0.2129	-1.1E-04	4.76E-04	-7.89E-06	6.8E-06
Ref.[19]	27.4057					

Tabela 3.11: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do H_2^+ - $6i\phi$.

Como critério para apresentação e discussão de resultados, não somente para este estado excitado como para os posteriormente estudados, apresentar-se-ão os parâmetros relativos a forma analítica que descreveu com maior precisão a região próxima ao mínimo do potencial. No caso, verifica-se que, de acordo com a tabela 3.11, o valor de ω_e obtido a partir da função RY4 é o que mais se aproxima do valor da referência [19]. A diferença entre o primeiro e o último é de 0.0488cm^{-1} ; isto indica que a CEP-RY4, apresentada na figura 3.5 juntamente com as energias eletrônicas EHJ, reproduziu com ótima precisão o fundo do poço de potencial. Os parâmetros desta CEP constam da tabela 3.12.

Parâmetros	$(6i\phi)$ RY4
a_1	1.125E-01 a_0^{-1}
a_2	3.855E-03 a_0^{-2}
a_3	5.440E-05 a_0^{-3}
a_4	1.160E-07 a_0^{-4}
D_e	-0.00291hartree

Tabela 3.12: Parâmetros ajustados para o H_2^+ ($6i\phi$) através da forma analítica RY4.

Conforme os cálculos EHJ, a energia de dissociação do estado $6i\phi$ é de -0.00295hartree . A diferença entre esta e aquela obtida no ajuste RY4 (tabela 3.12) é de 0.000040hartree . Vê-se que a profundidade do poço de potencial foi determinada com excelente precisão pela CEP-RY4.

Através da figura 3.1, nota-se, de forma qualitativa, que a concavidade da curva do estado eletrônico excitado em questão é pequena. Logo, valores pequenos de ω_e são condizentes com este comportamento. Também observa-se que o potencial, dentre todos os estados, é o de mais longo alcance (entre $30.0a_0$ a $90.0a_0$, aproximadamente).

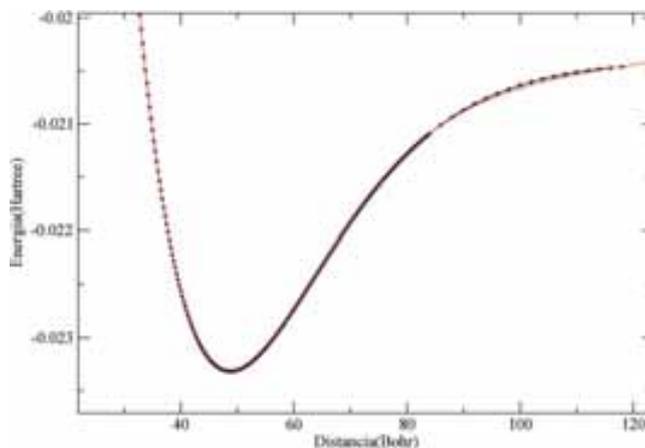


Figura 3.5: Ajuste realizado através da forma analítica RY4 - $6i\phi$.

As energias rovibracionais do estado eletrônico excitado $6i\phi$, assim como as transições entre os estados excitados e o fundamental, obtidos via método DVR, constam na tabela 3.14. Mais uma vez, conforme as energias aproximam-se do limite de dissociação, a separação entre níveis diminui. Percebe-se também que a contribuição do movimento rotacional para as energias rovibracionais é mínima; as constantes espectroscópicas α_e e γ_e possuem valores ínfimos (veja tabela 3.11). O valor calculado para a constante rotacional B_e foi de 0.05025cm^{-1} .

Forma Analítica	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$
BO4	27.9683	0.2477	-1.531E-03
BO5	27.9639	0.2487	-1.539E-03
BO6	27.6574	0.2307	-1.549E-03
RY3	27.1302	0.2059	5.026E-04
RY4	27.3513	0.2116	4.758E-04
RY5	27.3512	0.2130	4.762E-04
Ref.[19]	27.4057		

Tabela 3.13: Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $6i\phi$ calculadas via método de Dunham.

Outra vez, as constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$ e α_e calculadas via método de Dunham (veja tabela 3.13), são condizentes com aquelas obtidas via solução do conjunto de equações espectroscópicas 2.54. O valor de ω_e obtido a partir do ajuste RY4 foi o mais próximo da referência [19]; a diferença é de 0.0544cm^{-1} . Assim sendo, cabem aqui as mesmas considerações feitas na análise do estado eletrônico excitado anteriormente discutido.

j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$
0	1	13.6159	2 → 1	26.9299	1	1	13.7160	2 → 1	26.9289
	2	40.5483	3 → 2	26.4961		2	40.6449	3 → 2	26.4951
	3	67.0418	4 → 3	26.0551		3	67.1399	4 → 3	26.0541
	4	93.0969	5 → 4	25.6068		4	93.1940	5 → 4	25.6057
	5	118.7037	6 → 5	25.1509		5	118.7997	6 → 5	25.1498
	6	143.8546	7 → 6	24.6872		6	143.9494	7 → 6	24.6861
	7	168.5418	8 → 7	24.2156		7	168.6355	8 → 7	24.2144
	8	192.7574	9 → 8	23.7362		8	192.8489	9 → 8	23.7350
	9	216.4935	10 → 9	23.2493		9	216.5848	10 → 9	23.2480
	10	239.7428	11 → 10	22.7557		10	239.8328	11 → 10	22.7544
	11	262.4985	12 → 11	22.2572		11	262.5872	12 → 11	22.2558
	12	384.7557	13 → 12	21.7555		12	284.8430	13 → 12	21.7540
	13	306.5112	14 → 13	21.2527		13	306.5970	14 → 13	21.2511
	14	327.7639	15 → 14	20.7498		14	327.8481	15 → 14	20.7481
	15	348.5137	16 → 15	20.2459		15	348.5962	16 → 15	20.2441

Tabela 3.14: Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $6i\phi$.

3.4 Estado Eletrônico Excitado $5g\pi$

Cerca de 220 energias eletrônicas foram obtidas nos cálculos EHJ para este estado de forma que o espaçamento entre os valores de distância internuclear é de $0.25a_0$. Os valores de distância de equilíbrio, mínimo do potencial e energia de referência são, respectivamente

$$R_e = 35.75 a_0$$

$$\mathcal{E}_{min} = -0.05826 \text{ hartree}$$

$$ef = -0.05625 \text{ hartree}$$

A tabela 3.15 apresenta as constantes espectroscópicas calculadas via solução do conjunto de equações 2.54. Todos os ajustes realizados para o estado excitado $5g\pi$ retratam de maneira muito satisfatória o potencial como um todo. A diferença entre o valor da constante ω_e obtido através da forma analítica BO7 e o valor da referência [19] é de 0.0427cm^{-1} .

Forma	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e y_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_e(\text{cm}^{-1})$	$\chi(\text{Hartree})$
BO4	35.5264	0.7216	-1.8E-04	2.58E-03	-1.91E-05	2.9E-06
BO5	35.5628	0.7333	3.4E-04	2.61E-03	-1.82E-05	1.9E-06
BO6	35.3718	0.7223	5.3E-04	2.62E-03	-1.52E-05	9.7E-07
BO7	35.4285	0.7360	1.3E-04	2.65E-03	-1.32E-05	9.7E-07
RY3	35.6742	0.7215	-9.7E-05	4.21E-05	-7.78E-06	2.9E-06
RY4	35.6742	0.7215	-9.7E-05	4.21E-05	-7.78E-06	2.9E-06
RY5	35.6740	0.7220	-9.9E-05	4.21E-05	-7.78E-06	2.8E-06
Ref.[19]	35.4712					

Tabela 3.15: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do $H_2^+ - 5g\pi$.

A CEP-BO7, juntamente com as energias eletrônicas EHJ está ilustrada na figura 3.6; os parâmetros associados à mesma estão disponíveis na tabela 3.16.

Parâmetros	$(5g\pi)$ BO7
c_1	-4.080E-03 hartree
c_2	7.990E-03 hartree
c_3	-1.540E-02 hartree
c_4	1.450E-02 hartree
c_5	-1.335E-02 hartree
c_6	9.445E-03 hartree
c_7	-1.970E-03 hartree
β	2.410E-02 a_0^{-1}

Tabela 3.16: Parâmetros ajustados para o H_2^+ ($5g\pi$) através da forma analítica BO7.

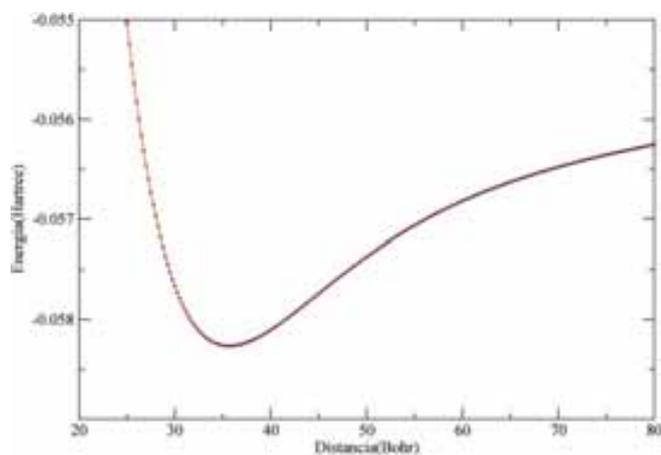


Figura 3.6: Ajuste realizado através da forma analítica BO7 - $5g\pi$.

A soma dos coeficientes c_i 's da tabela 3.16 corresponde ao seguinte valor de energia de dissociação: $D_e(BO7) = -0.00290\text{hartree}$. Já o valor de D_e segundo os cálculos EHJ é de -0.00200hartree . A diferença entre o último e o primeiro é de 0.00090hartree . Esta proximidade entre ambos os valores revela a boa precisão com

a qual a CEP-BO7 reproduziu o poço de potencial. O parâmetro ajustado β , de acordo com a tabela 3.16 é de $0.02410a_0^{-1}$. Comparando qualitativamente o alcance dos potenciais dos estados excitados $6i\pi$ e $5g\pi$ através da figura 3.1, pode-se inferir que o alcance do segundo é menor. Esta distinção entre os dois potenciais é retratada no valor do parâmetro β , sendo este maior para o segundo. Isto significa que a ordem de ligação do estado excitado $5g\pi$ decai mais rapidamente com a distância internuclear do que a ordem de ligação do estado excitado $6i\pi$.

Os níveis de energia rovibracionais e as transições entre os níveis excitados e o fundamental para o estado eletrônico $5g\pi$ estão disponíveis na tabela 3.18. Vê-se que a contribuição do movimento rotacional para as energias rovibracionais é pequena. É interessante notar que somente os treze primeiros estados rovibracionais são ligados; a partir do 14º estado a separação entre os níveis aumenta, indicando que o espectro agora encontra-se agora na região do contínuo.

As constantes espectroscópicas calculadas via método de Dunham, segundo a tabela 3.17, são coerentes com aquelas apresentadas em 3.15. O valor de ω_e que mais se aproximou da referência [19] foi aquele obtido através da forma analítica RY5; a diferença foi de 0.1942

Forma Analítica	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\alpha_e(cm^{-1})$
BO4	35.2163	0.7278	-5.583E-03
BO5	35.1890	0.7407	-5.619E-03
BO6	35.0047	0.7295	-5.649E-03
RY3	35.6657	0.7199	2.623E-03
RY4	35.6656	0.7199	2.623E-03
RY5	35.6654	0.7204	2.623E-03
Ref.[19]	35.4712		

Tabela 3.17: Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $5g\pi$ calculadas via método de Dunham.

Determinou-se o seguinte valor para a constante rotacional B_e : 0.09345cm^{-1} . A contribuição das outras constantes espectroscópicas rotacionais para a constante de acoplamento B_v foi pouco significativa como mostra a tabela 3.15.

j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (\text{cm}^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (\text{cm}^{-1})$	j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (\text{cm}^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (\text{cm}^{-1})$
0	1	17.5276	$2 \rightarrow 1$	33.9607	1	1	17.7129	$2 \rightarrow 1$	33.9554
	2	51.4882	$3 \rightarrow 2$	32.5000		2	51.6682	$3 \rightarrow 2$	32.4951
	3	83.9887	$4 \rightarrow 3$	31.0483		3	84.1633	$4 \rightarrow 3$	31.0428
	4	115.0369	$5 \rightarrow 4$	29.6059		4	115.2060	$5 \rightarrow 4$	29.6004
	5	144.6428	$6 \rightarrow 5$	28.1759		5	144.8064	$6 \rightarrow 5$	28.1704
	6	172.8187	$7 \rightarrow 6$	26.7611		6	172.9768	$7 \rightarrow 6$	26.7555
	7	199.5798	$8 \rightarrow 7$	25.3646		7	199.7322	$8 \rightarrow 7$	25.3590
	8	224.9444	$9 \rightarrow 8$	23.9903		8	225.0913	$9 \rightarrow 8$	23.9847
	9	248.9347	$10 \rightarrow 9$	22.6423		9	249.0759	$10 \rightarrow 9$	22.6367
	10	271.5770	$11 \rightarrow 10$	21.3267		10	271.7126	$11 \rightarrow 10$	21.3211
	11	292.9038	$12 \rightarrow 11$	20.0698		11	293.0337	$12 \rightarrow 11$	20.0645
	12	312.9736	$13 \rightarrow 12$	19.0541		12	313.0981	$13 \rightarrow 12$	19.0501
	13	332.0277	$14 \rightarrow 13$	18.8740		13	332.1483	$14 \rightarrow 13$	18.8738
	14	350.9017	$15 \rightarrow 14$	19.9673		14	351.0221	$15 \rightarrow 14$	19.9707
	15	370.8090	$16 \rightarrow 15$	21.7672		15	370.9928	$16 \rightarrow 15$	21.7715

Tabela 3.18: Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $5g\pi$.

3.5 Estado Eletrônico Excitado $5f\pi$

Para este estado excitado cerca de 160 energias eletrônicas foram obtidas via método Hamilton-Jacobi de forma que o espaçamento entre os valores de distância internuclear é de $0.25a_0$. Os valores de distância de equilíbrio, mínimo do potencial e energia de referência são

$$R_e = 31.50 a_0$$

$$\mathcal{E}_{min} = -0.03250 \text{ hartree}$$

$$ef = -0.03110 \text{ hartree}$$

Todos os ajustes realizados para este estado excitado são de ótima qualidade. As constantes espectroscópicas calculadas via solução do conjunto de equações 2.54 são apresentadas na tabela 3.19. A diferença entre o valor de ω_e obtido pelo ajuste RY5 e aquele da referência [19] EHJ é de 0.4942cm^{-1} .

Forma	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e y_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_e(\text{cm}^{-1})$	$\chi(\text{Hartree})$
BO4	39.7911	0.8412	-8.66E-03	1.68E-04	-1.73E-05	2.9E-06
BO5	39.8154	0.8427	-8.75E-03	1.68E-04	-1.71E-05	2.8E-06
BO6	40.0556	0.8579	-9.42E-03	1.66E-04	-1.78E-05	2.7E-06
BO7	40.0894	0.8444	-1.07E-02	1.62E-04	-1.74E-05	2.2E-06
RY3	40.0505	0.8032	-1.32E-02	1.42E-04	-1.78E-06	2.8E-06
RY4	40.1187	0.8030	-1.32E-02	1.41E-04	-1.81E-06	3.0E-06
RY5	39.4992	0.7479	-1.43E-02	1.45E-04	-1.85E-06	1.5E-06
Ref.[19]	39.0050					

Tabela 3.19: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do $H_2^+ - 5f\pi$.

Os parâmetros associados à CEP-RY5 encontram-se na tabela 3.20. A mesma é ilustrada na figura 3.7 assim como as energias eletrônicas EHJ. Analisando qualitativamente a figura 3.1, aparentemente, o estado eletrônico excitado $5f\pi$ é o que possui potencial de menor alcance (entre $20.0a_0$ e $50.0a_0$, aproximadamente).

Parâmetros	$(5f\pi)$ RY5
a_1	$-1.040\text{E-}01 a_0^{-1}$
a_2	$8.650\text{E-}05 a_0^{-2}$
a_3	$3.850\text{E-}05 a_0^{-3}$
a_4	$2.080\text{E-}06 a_0^{-4}$
a_5	$1.740\text{E-}07 a_0^{-5}$
D_e	-0.00280 hartree

Tabela 3.20: Parâmetros ajustados para o H_2^+ ($5f\pi$) através da forma analítica RY5.

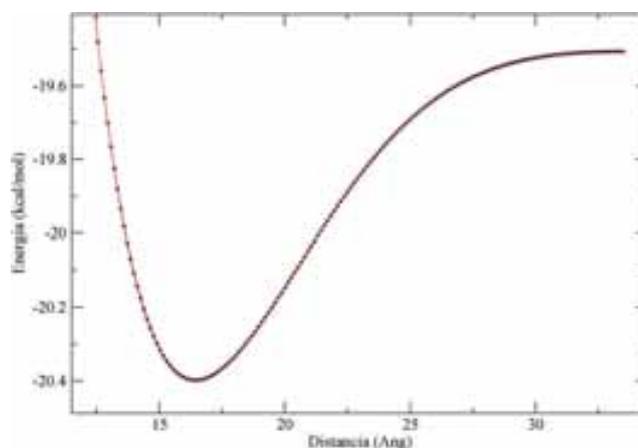


Figura 3.7: Ajuste realizado através da forma analítica RY5 - $5f\pi$.

A profundidade do poço de potencial para o estado $5f\pi$ segundo método EHJ é de -0.00140hartree . A diferença entre este valor e aquele obtido no ajuste (veja tabela 3.20) é de 0.00140hartree indicando que a energia de dissociação foi determinada com boa precisão pela CEP-RY5.

A tabela 3.21 apresenta as energias rovibracionais calculadas via método DVR além das transições entre os estados excitados e o estado fundamental. Assim como no caso do estado excitado $5g\pi$, os níveis de energia 14 e 15 encontram-se na região do contínuo, ou seja, estão fora do intervalo de interesse deste trabalho.

j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$
0	1	17.5276	$2 \rightarrow 1$	33.9607	1	1	17.7129	$2 \rightarrow 1$	33.9554
	2	51.4882	$3 \rightarrow 2$	32.5000		2	51.6682	$3 \rightarrow 2$	32.4951
	3	83.9887	$4 \rightarrow 3$	31.0483		3	84.1633	$4 \rightarrow 3$	31.0428
	4	115.0369	$5 \rightarrow 4$	29.6059		4	115.2060	$5 \rightarrow 4$	29.6004
	5	144.6428	$6 \rightarrow 5$	28.1759		5	144.8064	$6 \rightarrow 5$	28.1704
	6	172.8187	$7 \rightarrow 6$	26.7611		6	172.9768	$7 \rightarrow 6$	26.7555
	7	199.5798	$8 \rightarrow 7$	25.3646		7	199.7322	$8 \rightarrow 7$	25.3590
	8	224.9444	$9 \rightarrow 8$	23.9903		8	225.0913	$9 \rightarrow 8$	23.9847
	9	248.9347	$10 \rightarrow 9$	22.6423		9	249.0759	$10 \rightarrow 9$	22.6367
	10	271.5770	$11 \rightarrow 10$	21.3267		10	271.7126	$11 \rightarrow 10$	21.3211
	11	292.9038	$12 \rightarrow 11$	20.0698		11	293.0337	$12 \rightarrow 11$	20.0645
	12	312.9736	$13 \rightarrow 12$	19.0541		12	313.0981	$13 \rightarrow 12$	19.0501
	13	332.0277	$14 \rightarrow 13$	18.8740		13	332.1483	$14 \rightarrow 13$	18.8738
	14	350.9017	$15 \rightarrow 14$	19.9673		14	351.0221	$15 \rightarrow 14$	19.9707
	15	370.8090	$16 \rightarrow 15$	21.7672		15	370.9928	$16 \rightarrow 15$	21.7715

Tabela 3.21: Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $5g\pi$.

O valor calculado para a constante rotacional B_e foi de $0.12314cm^{-1}$. Novamente, de acordo com a tabela 3.19, a contribuição das outras constantes espectroscópicas rotacionais para a constante de acoplamento B_v foi pouco significativa como mostra a tabela 3.19.

As constantes espectroscópicas calculadas via método de Dunham, mostradas na tabela 3.22, são, mais uma vez, condizentes com as mesmas constantes obtidas via solução do conjunto de equações 2.54. O valor de ω_e que mais se aproximou da referência [19] foi aquele obtido a partir da forma analítica BO4; a diferença é de 0.2520cm^{-1}

Forma Analítica	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$
BO4	39.2570	0.8588	-8.187E-03
BO5	39.2758	0.8605	-8.184E-03
BO6	39.5218	0.8765	-8.123E-03
RY3	40.0479	0.8075	3.128E-03
RY4	40.1716	0.8115	3.133E-03
RY5	39.4970	0.5753	-6.712E-03
Ref.[19]	39.0050		

Tabela 3.22: Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $5f\pi$ calculadas via método de Dunham.

3.6 Estado Eletrônico Excitado $7i\sigma$

Cerca de 230 energias eletrônicas foram determinadas nos cálculos EHJ de forma que o espaçamento entre os valores de distância internuclear é de $0.25a_0$. Os valores de distância de equilíbrio, mínimo do potencial e energia de referência são dados por

$$R_e = 56.0 a_0$$

$$\mathcal{E}_{min} = -0.03267 \text{ hartree}$$

$$ef = -0.03139 \text{ hartree}$$

Os valores das constantes espectroscópicas encontrados a partir da solução do conjunto de equações 2.54, disponíveis na tabela 3.23, estão de acordo com aqueles obtidos via método de Dunham, disponíveis na tabela 3.25. Todos os valores estão muito próximos entre si, revelando a boa qualidade dos ajustes.

Forma	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\omega_e y_e(cm^{-1})$	$\alpha_e(cm^{-1})$	$\gamma_e(cm^{-1})$	$\chi(\text{Hartree})$
BO4	17.4063	0.3381	6.9E-04	1.91E-05	-3.07E-05	1.8E-06
BO5	17.4071	0.3384	7.0E-04	1.91E-05	-3.07E-05	1.8E-06
BO6	17.7200	0.3641	1.0E-03	1.93E-05	-3.05E-05	5.0E-07
BO7	17.6840	0.3532	3.0E-04	1.84E-05	-3.12E-05	1.6E-07
RY3	18.4103	0.3420	-4.0E-03	1.39E-05	-3.76E-06	9.1E-06
RY4	17.6994	0.3554	1.6E-04	-1.97E-04	8.15E-06	1.0E-06
RY5	16.6643	0.3469	5.3E-03	2.44E-05	-2.55E-06	7.8E-06
Ref.[19]	17.4919					

Tabela 3.23: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do $H_2^+ - 7i\sigma$.

Observando-se qualitativamente a figura 3.1, verifica-se que o potencial do estado eletrônico excitado $7i\sigma$ é o que apresenta menor concavidade. Os valores

da constante espectroscópica ω_e para tal estado foram os menores encontrados em todo trabalho, concordando com a peculiaridade do potencial. Ainda na figura 3.1, percebe-se, em uma análise qualitativa, que o estado $7i\sigma$ é o que possui poço de potencial menos profundo dentre todos os estados eletrônicos excitados sendo, portanto, o menos fortemente ligado.

A tabela 3.24 apresenta as energias rovibracionais determinadas via método DVR. Como o poço de potencial para este estado excitado é muito raso, curiosamente apenas os seis primeiros estados rovibracionais são ligados. Os demais, portanto, não são de interesse para este trabalho.

j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	j	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$	ν	$\mathcal{E}_{\nu,j} (cm^{-1})$
0	1	8.6196	$2 \rightarrow 1$	16.7325	1	1	8.6200	$2 \rightarrow 1$	16.7325
	2	25.3521	$3 \rightarrow 2$	16.0619		2	25.3525	$3 \rightarrow 2$	16.0619
	3	41.4140	$4 \rightarrow 3$	15.3956		3	41.4144	$4 \rightarrow 3$	15.3956
	4	56.8096	$5 \rightarrow 4$	14.7349		4	56.8100	$5 \rightarrow 4$	14.7349
	5	71.5445	$6 \rightarrow 5$	14.0944		5	71.5459	$6 \rightarrow 5$	14.0943
	6	85.6389	$7 \rightarrow 6$	13.5907		6	85.6393	$7 \rightarrow 6$	13.5906
	7	99.2296	$8 \rightarrow 7$	13.6142		7	99.2299	$8 \rightarrow 7$	13.6142
	8	112.8437	$9 \rightarrow 8$	14.4820		8	112.8441	$9 \rightarrow 8$	14.4820
	9	127.3257	$10 \rightarrow 9$	15.8519		9	127.3261	$10 \rightarrow 9$	15.8512
	10	143.1776	$11 \rightarrow 10$	17.2662		10	143.1780	$11 \rightarrow 10$	17.2662
	11	160.4439	$12 \rightarrow 11$	18.5762		11	160.4443	$12 \rightarrow 11$	18.5762
	12	179.0201	$13 \rightarrow 12$	19.7798		12	179.0205	$13 \rightarrow 12$	19.7798
	13	198.7998	$14 \rightarrow 13$	20.8981		13	198.8000	$14 \rightarrow 13$	20.8981
	14	219.6979	$15 \rightarrow 14$	21.9491		14	219.6984	$15 \rightarrow 14$	21.9491
	15	241.6470	$16 \rightarrow 15$	22.9456		15	241.6474	$16 \rightarrow 15$	22.9456

Tabela 3.24: Energias Rovibracionais do H_2^+ para o estado $7i\sigma$.

Forma Analítica	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\alpha_e(cm^{-1})$
BO4	17.4846	0.3357	2.058E-03
BO5	17.4817	0.3361	2.059E-03
BO6	17.7632	0.3618	2.041E-03
RY3	18.4088	0.3000	1.136E-03
RY4	17.6946	0.0887	-1.323E-03
RY5	16.6615	0.0186	-1.314E-03
Ref.[19]	17.4919		

Tabela 3.25: Constantes Espectroscópicas do H_2^+ no estado eletrônico excitado $7i\sigma$ calculadas via método de Dunham.

A figura 3.8 mostra a CEP-BO5. A diferença entre o valor de ω_e calculado através desta CEP, via conjunto de equações 2.54, e aquele da referência [19] é de $0.0848cm^{-1}$. Já de acordo com o método de Dunham, o valor de ω_e mais próximo da referência [19] foi aquele obtido a partir do ajuste BO4; a diferença é de $0.0073cm^{-1}$.

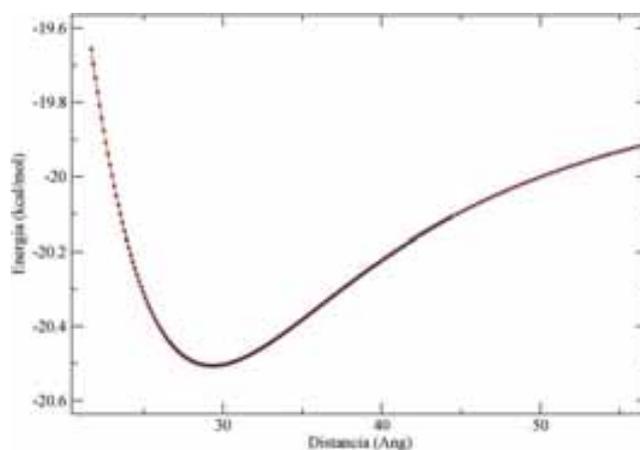


Figura 3.8: Ajuste realizado através da forma analítica BO5 - $7i\sigma$.

De acordo com os cálculos EHJ, a energia de dissociação deste estado é de $-0.00128hartree$. Somando-se os parâmetros obtidos a partir da forma analítica BO5, dispostos na tabela 3.26, tem-se que $D_e(BO5) = -0.00110hartree$. A dife-

rença entre este valor e o primeiro é de 0.00018hartree .

Parâmetros	$(7i\sigma)$ BO5
c_1	-9.720E-04 hartree
c_2	1.230E-04 hartree
c_3	-2.300E-03 hartree
c_4	1.910E-03 hartree
c_5	-3.200E-06 hartree
β	2.410E-02 a_0^{-1}

Tabela 3.26: Parâmetros ajustados para o H_2^+ ($7i\sigma$) através da forma analítica BO5.

O valor constante rotacional B_e foi calculado em 0.03896cm^{-1} e os valores das demais constantes rotacionais (veja tabela 3.23) foram praticamente desprezíveis.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

A CEP-BO10 descreveu com ótima qualidade o potencial como um todo do estado fundamental do sistema H_2^+ . Confrontando-se os valores das constantes espectroscópicas determinados a partir dos parâmetros do ajuste BO10 com a referência [18], conclui-se que os resultados são condizentes com as informações experimentais sobre o estado $1s\sigma$. Isto convalida as energias eletrônicas obtidas via equação de Hamilton-Jacobi, as quais foram utilizados no trabalho.

As CEP's construídas no presente trabalho para os estados excitados $5f\pi$, $5g\pi$, $6i\pi$, $6i\phi$ e $7i\sigma$ reproduzem com ótima precisão os potenciais de cada um deles. É tanto que todos os valores das constantes espectroscópicas calculadas, seja pelo método de Dunham, seja pela solução do conjunto de equações espectroscópicas, são muito próximos entre si. Sobretudo no que diz respeito à região próxima ao mínimo de cada um dos potenciais; os valores de ω_e , se comparados à referência [19] são bem acurados. Inclusive retratam peculiaridades de cada curva como maior ou menor concavidade.

A qualidade das CEP's foi tão boa que até mesmo certos comportamentos observados de maneira qualitativa através da figura 3.1, como o maior ou menor decaimento da ordem de ligação em função da distância internuclear, foram corretamente representados pelos parâmetros ajustados. De maneira geral, as formas

analíticas rydberg generalizada e polinômios em coordenadas bond order mostraram-se bastante flexíveis na construção destas CEP's não sendo possível identificar uma distinção entre a eficácia de ambas.

O fato de as CEP's terem descrito corretamente o potencial de cada estado em exame como um todo possibilitou um cálculo acurado das energias eletrônicas rovibracionais. A contribuição pouco significativa do movimento rotacional para estas energias, como já esperava-se, também aponta para a validade das mesmas. Com estas energias torna-se possível calcular as transições entre quaisquer níveis de energia entre os próprios estados excitados em exame permitindo assim, por exemplo, um estudo sobre a fotodissociação do íon molecular H_2^+ .

As perspectivas futuras são de aperfeiçoar a qualidade das CEP's em busca de resultados ainda mais acurados e realizar um estudo detalhado sobre as transições eletrônicas entre os estados excitados. Para tanto, pode-se implementar outras formas analíticas como, por exemplo, as *q-exponenciais* [20], que já vêm sendo empregadas com sucesso.

Capítulo 5

Apêndice A - Equações de Hamilton Jacobi

É possível obter a solução de alguns problemas moleculares via equação de Hamilton-Jacobi (EHJ) [12] dada por

$$c^2 \left(\pi_a - \frac{q_a}{2c} \sum_{b \neq a} A_{ab} \right)^2 - \left(H_a - \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \right)^2 + m_a^2 c^4 = 0; \quad a = 1, 2, \dots, N \quad (5.1)$$

em que (H_a, π_a) e (ϕ_{ab}, A_{ab}) representam os momentos canônicos e os potenciais de interação escalar e vetor, respectivamente. As quantidades q_a e m_a referem-se à carga e massa das partículas, respectivamente. A constante c é a velocidade da luz no vácuo.

Quantizando os operadores de quadrimomento canônico de forma que

$$(\hat{H}_a, \pi_a) = i\hbar \left(\frac{\mathcal{E}_a}{c\mathcal{E}} \frac{\partial}{\partial t}, -\nabla_a \right) \quad (5.2)$$

onde

$$\mathcal{E}_a = \langle \hat{H}_a \rangle, \quad \langle \hat{H} \rangle = \sum_a \mathcal{E}_a$$

são as energias médias de cada partícula e a energia total respectivamente e, aplicando os operadores 5.2 na função de onda dada por

$$\psi(r, t) = \chi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

em que $A_{ab}=0$ e,

$$\left[-c^2 \hbar \nabla_a - \left(E_a - \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \right)^2 + m_a^2 c^4 \right] \psi = 0$$

chega-se a um conjunto de equações de onda que corresponde à equação 5.1

$$\left[c^2 \left(i \hbar \nabla_a + \frac{q_a}{2c} \sum_{b \neq a} A_{ab} \right)^2 - \left(i \hbar \frac{\mathcal{E}_a}{\mathcal{E}} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \right)^2 + m_a^2 c^4 \right] \psi = 0.$$

As equações de momento efetivo, associadas a este conjunto de equações, são definidas como

$$\pi_a = p_a + \frac{q_a}{2c} \sum_{b \neq a} A_{ab}. \quad (5.3)$$

Substituindo a equação 5.3 em 5.1, obtém-se a seguinte *função Hamiltoniana*

$$H_a = \sqrt{p_a^2 c^2 + m_a^2 c^4} + \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab}. \quad (5.4)$$

Conforme esta abordagem, pode-se resolver o problema do íon molecular H_2^+ por meio da equação diferencial de autovalor correspondente a EHJ, dada em 5.1. Fazendo uso da ABO resolve-se o problema para uma distância internuclear R qualquer e, em seguida, minimiza-se a função energia média total $H = H_1 + H_{2a} + H_{2b}$ em relação à R de maneira que a distância de equilíbrio e o valor para o mínimo absoluto de H são determinados.

Como visto anteriormente, o problema eletrônico possui simetria axial, de acordo com a figura 2.2. Escrevendo a função Hamiltoniana 5.4 em termos das coordenadas do centro de massa para o elétron, tem-se que

$$H_1 = \sqrt{c^2 p_1^2 + m_1^2 c^4} - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right)$$

e, numa aproximação não relativística

$$H \approx H_1 + \frac{e^2}{R}$$

As coordenadas elípticas [13] são definidas como

$$\lambda \equiv \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \mu \equiv \frac{r_b - r_a}{R}$$

Nas novas coordenadas a função hamiltoniana torna-se

$$H = \frac{H_\lambda + H_\mu}{\lambda^2 - \mu^2}$$

em que

$$H_\lambda = \frac{1}{2m_1} \left[(\lambda^2 - 1)p_\lambda + \frac{m^2}{\lambda^2 - 1} \right] - 2e^2\lambda$$

e,

$$\frac{1}{2m_1} \left[(1 - \mu^2)p_\mu + \frac{m^2}{1 - \mu^2} \right]$$

sendo que m , como já discutido, é a componente do momento angular eletrônico ao longo do eixo z .

Finalmente, por meio do problema variacional

$$\delta \int H \Psi^2 dv = 0$$

sendo $H = E$, chega-se à equação diferencial de autovalor correspondente ao problema da EHJ (em unidades atômicas)

$$\left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \{(\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda}\} + \frac{\partial}{\partial \mu} \{(1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu}\} + \frac{\lambda^2 - \mu^2}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi + \left(\frac{\mathcal{E} R^2}{2} (\lambda^2 - \mu^2) + 2\lambda R \right) \Psi = 0$$

onde \mathcal{E} corresponde à energia eletrônica do sistema.

Fazendo

$$p^2 = -\frac{\mathcal{E} R^2}{2}$$

e

$$\mathcal{E} = E - \frac{1}{R}$$

tem-se que

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \{(\lambda^2 - 1) \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda}\} + \frac{\partial}{\partial \mu} \{(1 - \mu^2) \frac{\partial \Psi}{\partial \mu}\} + \left\{ \frac{1}{\lambda^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right\} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + (-p^2 (\lambda^2 - \mu^2) + 2R\lambda) \Psi = 0 \quad (5.5)$$

Propondo-se a seguinte autofunção como solução da equação 5.5

$$\Psi(\lambda, \mu, \phi) = \Lambda(\lambda) M(\mu) \Phi(\phi)$$

e, substituindo-se a mesma na equação 5.5, ao dividir ambos os membros da igualdade por $\Lambda M \Phi$, chega-se em

$$\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \{(\lambda^2 - 1) \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda}\} + \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \mu} \{(1 - \mu^2) \frac{\partial M}{\partial \mu}\} + \frac{1}{\Phi} \left\{ \frac{1}{\lambda^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right\} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + (-p^2 (\lambda^2 - \mu^2) + 2R\lambda) = 0 \quad (5.6)$$

Da equação acima pode-se propor a seguinte solução para a parte azimutal

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -m^2 \phi \quad (5.7)$$

cuja solução é dada por

$$\Phi = e^{im\phi}$$

Substituindo-se a equação 5.7 em 5.6, por meio da separação de variáveis, obtêm-se duas outras equações diferenciais

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \{(\lambda^2 - 1) \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda}\} + \{A + 2R\lambda - p^2 \lambda^2 - \frac{m^2}{\lambda^2 - 1}\} \Lambda = 0 \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \{(1 - \mu^2) \frac{\partial M}{\partial \mu}\} + \{-A + p^2 \mu^2 - \frac{m^2}{1 - \mu^2}\} M = 0 \quad (5.9)$$

A primeira representa a parte radial do problema e a segunda a parte angular. A e m são constantes de separação. A solução que satisfaz as duas equações simultaneamente corresponde à energia eletrônica do sistema \mathcal{E} , cuja dependência está em m^2 .

Referências Bibliográficas

- [1] Neto, J. J. S.; Costa, L. S. *Brazilian J Phys*, 1998, 28.
- [2] Dunham, J. L. *Phys Rev* 1932, 41, 721.
- [3] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Princeton, 1950).
- [4] Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry* (Dover, 1996).
- [5] Goodisman, J. *Diatomic Interaction Potential Theory* (Academic Press, New York, 1973).
- [6] Berriozábal, G. *Estudio Teórico de las Reacciones Atmosféricas $O(^1D) + HCl$, $O(^1D) + HBr$, $O(^1D) + CF_3Br$ y $O(^3P) + O_2$* Tese de Doutorado Universidade do País Basco 1996.
- [7] Press, W.; Flamery, B.; Teukolsky S.; Vetterling W. *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, 1986).
- [8] Murrell, J.N.; Sorbie, K.S. *Chem Soc* 1974, 70, 1552.
- [9] Rydberg, R. *Z Phys* 1931, 73, 376.
- [10] Pauling, L. *J Am Chem Soc* 1947, 69, 542.
- [11] Laganà, A.; Ferraro, G.; Gervasi, O.; Otavi, A. *J Chem Phys* 1992, 162, 341-348.

-
- [12] Campos, Jonathas Antunes *Determinação das Energias Eletrônicas e Correspondentes Níveis Vibracionais nos Íons Moleculares H_2^+ , D_2^+ , T_2^+ , HD^+ e DT^+ Através da Equação de Hamilton Jacobi* Dissertação de Mestrado UnB 2005.
- [13] Braga, J. P. *Coordenadas Elípticas - Fundamentos de Química Quântica* (UFV,2007).
- [14] Levine, I. N. *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, 5^o edition, 2000).
- [15] Fazzio A.; Kazunori, W. *Introdução à Teoria De Grupos*(UFSM,1998).
- [16] Alexander, S. A.; Coldwell, R. L. Chem Phys Lett 2005, 413, 253-257.
- [17] Bishop, D.M.; Wetmore, R. W. Mol Phys 1973, 26, 145.
- [18] Radzig, A. A.; Smirnov B. M. *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Springer-Verlag, Berlim, 1985).
- [19] Campos, J. A.; Nascimento, D. L.; Wolf, M.; Fonseca, A. L. A; Nunes, O. A. C. J Mol Struct (THEOCHEM) 2006, 769, 39-46.
- [20] Esteves, C. S.; Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R. Chem Phys Lett 2006, 421, 10-13.