

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

TESE DE DOUTORADO

**NOVAS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL UNIVERSAIS
BASEADAS EM SIMPLES EXPRESSÕES DA TEORIA DO
ORBITAL MOLECULAR DO ÍON H_2^+ E FUNÇÃO
DEFORMADA**

José Erinaldo da Fonsêca

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Gargano

Coorientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira

Brasília-DF, Brasil

2 de julho de 2014

**NOVAS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL UNIVERSAIS
BASEADAS EM SIMPLES EXPRESSÕES DA TEORIA DO
ORBITAL MOLECULAR DO ÍON H_2^+ E FUNÇÃO
DEFORMADA**

José Erinaldo da Fonsêca

Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
de Brasília como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título
de Doutor em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Gargano (Orientador - IF-UnB)

Prof. Dr. Edson Nunes Costa Paura (Universidade Federal do Maranhão - UFMA)

Prof. Dr. Luciano Ribeiro (Universidade Estadual de Goiás - UEG)

Prof. Dr. Luiz Guilherme M. de Macedo (Universidade Federal do Pará - UFPA)

Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha (Instituto de Física - UnB)

Brasília-DF, Brasil

2 de julho de 2014

*Dedico esta tese aos meus pais Manoel
dos Santos Fonsêca e Gilsa da Fonsêca.*

Ah! Liberdade

*Me leva em tuas longas asas para
bem longe daqui.*

Quero navegar pelos mares,

Transpor nações pelos ares,

Conhecer quem nunca vi.

Visitar tantos lugares,

Estar bem perto de antares,

E dos sonhos que não vivi.

E quando bater a saudade,

Me traga de volta a casa,

De onde um dia parti.

Cida

Agradecimentos

Minha eterna gratidão a Deus! Sempre tem me confortado com seu abraço de Pai. Mesmo sendo fraco, sempre tem me amparado e me dado forças. Sem a tua presença a minha caminhada não teria sentido.

À minha família, em especial aos meus pais Manoel e Gilsa e aos meus irmãos Adalberto, Eder e Telma, o meu eterno agradecimento por sempre me apoiarem e estarem comigo nos momentos difíceis. À cida, que se tornou minha segunda mãe, meu muito obrigado por cada apoio que foi concedido.

Ao meu orientador Gargano, o qual tenho profunda admiração, meu imenso obrigado. Ter um orientador é de grande satisfação e ter, além disso, um pai é de imensa alegria. O Gargano é um exemplo de profissional e de pessoa. Um grande mestre que me ensinou e tem me ensinado a caminhar na vida. Sempre sensato, alegre, competente e altamente qualificado.

Ao meu coorientador Heibbe, obrigado por todas as contribuições e sugestões. Sempre muito participativo em todos os momentos do meu trabalho. Sua análise crítica foi de grande relevância para a qualidade do trabalho. Além disso, uma pessoa muito divertida e alegre que me proporcionou momentos de grande alegria.

Aos meus amigos e irmãos da república 409 – Wagner (Allan, Diego, Eduardo e Wattyllas) o meu muito obrigado por cada momento vivido com vocês. Foram momentos de muito enriquecimento pessoal, profissional, espiritual....Tenho absoluta certeza que conviver com cada um de vocês me tornou uma pessoa muito mais humana e feliz.

Agradeço também aos meus amigos da pós graduação, Igo, Nádia, Edson, Queila, Alisson, Luciano, Henrique e Fábio. Aos amigos do grupo de oração: Felipe, Dante, Analí, Leonan, Ernandes e Lúcia. Obrigado pela força e por todo apoio que me foi concedido sempre que necessário. A contribuição de vocês em prol da minha caminhada foi essencial.

Aos professores do departamento de física da UnB, em especial ao professor Wiliam que também contribuiu com esse trabalho.

A Uniararas, agradeço também pela compreensão das minhas ausências. Sempre me permitindo executar a minha pesquisa e sendo favorável ao meu enriquecimento intelectual.

Agradeço também ao CNPq, Capes e a FAP-DF, que deram suporte financeiro a esta pesquisa.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuiu para a realização desse sonho. O meu muito obrigado!!

*“Entrega teu caminho ao Senhor,
confia nele e o mais ele fará”.*
Salmo 37, versículo 5.

Sumário

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	ix
Resumo	xi
Abstract	xii
1 Caracterização do Problema	1
2 Metodologia	4
2.1 Metodologia Convencional	4
2.1.1 Equação de Schrödinger e Aproximação de Born-Oppenheimer	4
2.1.2 Solução Analítica do íon molecular H_2^+	9
2.1.3 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear	13
2.1.4 Método de Dunham	20
2.1.5 Proposta de Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong	22
2.2 Metodologia Alternativa	23
3 Resultados e Discussões	27
3.1 Primeira Parte	28
3.1.1 Ajustes de energias <i>ab initio</i> fixando a primeira derivada da função potencial igual a zero.	28
3.2 Segunda Parte	57

3.2.1	Ajustes de energias <i>ab initio</i> fixando tanto a primeira derivada da função potencial igual zero como o valor da constante espectroscópica ω_e	57
4	Conclusões e Perspectivas	78
	Referências Bibliográficas	81
5	Apêndice	86
5.1	Artigo aceito para publicação	86

Lista de Figuras

2.1	Figura ilustrativa para representar o íon molecular H_2^+	5
2.2	Representação de um sistema de dois corpos formados pelos núcleos de uma molécula diatômica.	14
2.3	Representação de um sistema de coordenadas $O'XYZ$, com origem fixa no centro de massa da molécula.	18
3.1	Conjunto de CEPs do sistema H_2^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [59, 60].	30
3.2	Zoom realizado no conjunto de CEPs do sistema H_2^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) Rui e (b) $Ryd10$. Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [59, 60].	31
3.3	Conjunto de CEPs do sistema H_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [61, 62, 63].	32
3.4	Zoom realizado no conjunto de CEPs do sistema H_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) Rui e (b) $BO4$. Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [61, 62, 63].	33
3.5	Conjunto de CEPs do sistema LiH . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os <i>ab initio</i> [64, 65].	35
3.6	Zoom realizado no conjunto de CEPs do sistema LiH . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$ e (b) Rui . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [64, 65].	36

3.7	Conjunto de CEPs do sistema LiNa. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> , (e) <i>BO4</i> e (f) <i>Ryd10</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [66, 67, 68, 69].	37
3.8	Zoom realizado no conjunto de CEPs do sistema LiNa. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> e (b) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [66, 67, 68, 69].	38
3.9	Conjunto de CEPs do sistema Li ₂ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> , (e) <i>BO4</i> e (f) <i>Ryd10</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [70, 71, 72, 73]. . . .	39
3.10	Conjunto de CEPs do sistema BeH ⁺ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> , (e) <i>BO4</i> e (f) <i>Ryd10</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [74].	41
3.11	Conjunto de CEPs do sistema NaH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> , (e) <i>BO4</i> e (f) <i>Ryd10</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [75, 76, 77].	42
3.12	Conjunto de CEPs do sistema RbH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> , (e) <i>BO4</i> e (f) <i>Ryd10</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [75, 76, 77]. . . .	44
3.13	Conjunto de CEPs do sistema KH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> , (e) <i>BO4</i> e (f) <i>Ryd10</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [75, 76, 77, 78]. . . .	45
3.14	Conjunto de CEPs do sistema CsH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> , (e) <i>BO4</i> e (f) <i>Ryd10</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [75, 76, 77].	47
3.15	Conjunto de CEPs do sistema Li ₂ ⁺ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> , (e) <i>BO4</i> e (f) <i>Ryd10</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [79].	48
3.16	Conjunto de CEPs do sistema K ₂ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> , (e) <i>BO4</i> e (f) <i>Ryd10</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i> [80, 81, 82, 83, 84, 85].	50

3.17	Conjunto de CEPs do sistema H_2^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	60
3.18	Conjunto de CEPs do sistema H_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	61
3.19	Conjunto de CEPs do sistema LiH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	62
3.20	Conjunto de CEPs do sistema LiNa. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	63
3.21	Conjunto de CEPs do sistema Li_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	64
3.22	Conjunto de CEPs do sistema BeH^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	65
3.23	Conjunto de CEPs do sistema NaH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	66
3.24	Conjunto de CEPs do sistema RbH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	67
3.25	Conjunto de CEPs do sistema KH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	68
3.26	Conjunto de CEPs do sistema <i>KH</i> . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	69

3.27	Conjunto de CEPs do sistema Li_2^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	70
3.28	Conjunto de CEPs do sistema K_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) <i>EHWR1</i> , (b) <i>EHWR2</i> , (c) <i>EHWR3</i> , (d) <i>Rui</i> . Os pontos representam os dados <i>ab initio</i>	71

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros otimizados e desvio quadrático médio obtidos para as CEPs EHWR1, EHWR2 e Rui.	51
3.2	Parâmetros otimizados e desvio quadrático médio obtidos para a CEP EHWR3.	52
3.3	Desvios da energia potencial (hartree) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui (em relação as energias eletrônicas <i>ab initio</i>) para distâncias internucleares grandes (bohr).	53
3.4	Desvios da energia potencial (hartree) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui (em relação as energias eletrônicas <i>ab initio</i>) para distâncias internucleares grandes (bohr).	54
3.5	Valores das constantes espectroscópicas vibracionais (cm^{-1}) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3, Rui, Ryd10 e BO4 obtidas para as doze moléculas. Estes valores são comparados com os dados experimentais encontrados na literatura [86].	55
3.6	Valores das constantes espectroscópicas vibracionais (cm^{-1}) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3, Rui, Ryd10 e BO4 obtidas para doze moléculas. Estes valores são comparados com os dados experimentais avaliados na literatura [86].	56
3.7	Parâmetros otimizados e desvio quadrático médio obtidos para as CEPs EHWR1, EHWR2, e Rui.	72
3.8	Parâmetros otimizados e desvio quadrático médio obtidos para a CEP EHWR3.	73
3.9	Desvios da energia potencial (hartree) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui (em relação as energias eletrônicas <i>ab initio</i>) para distâncias internucleares grandes (bohr).	74

3.10	Desvios da energia potencial (hartree) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui (em relação as energias eletrônicas <i>ab initio</i>) para distâncias internucleares grandes (bohr).	75
3.11	Valores das constantes espectroscópicas vibracionais (cm^{-1}) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR2 e Rui obtidas para doze moléculas. Estes valores são comparados com os dados experimentais avaliados na literatura [86].	76
3.12	Valores das constantes espectroscópicas vibracionais (cm^{-1}) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui obtidas para doze moléculas. Estes valores são comparados com os dados experimentais avaliados na literatura [86].	77

Resumo

Utilizando a função exponencial deformada e a teoria do orbital molecular para o íon molecular H_2^+ , três novas funções analíticas foram propostas para representar a curva de energia potencial de sistemas diatômicos no estado fundamental. A qualidade destas novas formas foram testadas através do ajuste *ab initio* das energias eletrônicas dos sistemas LiH, LiNa, NaH, RbH, KH, CsH, H_2 , Li_2 , K_2 , H_2^+ , BeH^+ e Li_2^+ . A partir destes ajustes, verificou-se que estas novas propostas são capazes de descrever adequadamente sistemas diatômicos homonucleares, heteronucleares e catiônicos com uma boa precisão. Os resultados das constantes espectroscópicas vibracionais obtidos com estas três propostas estão em boa concordância com os dados experimentais.

Palavras-chave: curva de energia potencial analítica; sistemas diatômicos; funções exponenciais deformadas; constantes espectroscópicas vibracionais.

Abstract

Using the deformed exponential function and the molecular-orbital theory for the H_2^+ molecular ion, three new analytical functions were proposed to represent the potential energy curves of ground-state diatomic systems. The quality of these new forms were tested by fitting the *ab initio* electronic energies of the LiH, LiNa, NaH, RbH, KH, CsH, H_2 , Li_2 , K_2 , H_2^+ , BeH^+ and Li_2^+ systems. From these fits, it was verified that these new proposals are able to adequately describe homonuclear, heteronuclear and cationic diatomic systems with good accuracy. Vibrational spectroscopic constant results obtained from these three proposals are in a good agreement with experimental data.

Keywords: Analytical potential energy curves; diatomic systems; deformed exponential functions; vibrational spectroscopic constants.

1 Caracterização do Problema

Adquirir um entendimento físico das ligações químicas é um dos problemas fundamentais da química teórica e da física atômica e molecular. Sabe-se que é extremamente importante entender a interação de sistemas diatômicos. Problemas como as colisões átomo-átomo, espectroscopia molecular, reatividade química, interferometria de ondas de matéria, e propriedades de transporte para sistemas mais complexos podem ser estudados via modelagem de sistemas diatômicos [1, 2, 3, 4].

As propriedades físicas da matéria estão relacionadas diretamente com a forma na qual os átomos (moléculas) interagem entre si e com o ambiente. Um par de átomos sempre estará sujeito a forças intermoleculares associadas, principalmente, à distância que separa seus núcleos atômicos. A partir disso, dois tipos de forças atração e repulsão podem ser observadas a todo momento. Sabe-se que, a grandes distâncias, pares de átomos exercem, mutuamente, uma força de atração relacionada, principalmente, ao movimento de suas nuvens eletrônicas (forças de van der Waals) e, a pequenas distâncias, observa-se uma força repulsiva causada principalmente pela sobreposição dos orbitais eletrônicos (princípio de exclusão de Pauli).

Com a finalidade de analisar esse comportamento de forma analítica e numérica, podem ser utilizadas funções potenciais associadas a essas forças que descrevem esse comportamento internuclear. Uma curva de energia potencial (CEP) diatômica pode ser prevista diretamente por cálculos *ab initio* [5, 6, 7] e simulações quânticas de Monte Carlo [8, 9, 10], é o que podemos observar do ponto de vista teórico.

A modelagem computacional nos oferece não apenas formas de resolver cálculos matemáticos, mas também e, sobretudo, a criação de laboratórios virtuais no qual estudos podem ser realizados de forma muito próxima à realidade. Assim, a simulação em ambientes computacionais permite que pesquisadores possam ser capazes de entender o comportamento da matéria em uma escala que não pode ser naturalmente observada, ou ainda em situações físicas impossíveis de ser alcançadas em laboratórios (como, por

exemplo, altas pressões ou temperaturas, número de partículas envolvidas, etc).

Desta forma, várias CEPs analíticas para potenciais diatômicos têm sido propostas. Funções como: Morse, Born-Mayer, Hulburt-Hirschfelder, Rosen-Morse, Rydberg, Poschl-Teller, Linnett, Frost-Musulin, Varshni III, Lippincott, Lennard-Jones, e os potenciais de Maitland-Smith, Tang Tönnies, q-Bond Order e q-Rydberg [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24] foram testadas para tentarem modelar CEPs de sistemas diatômicos que estão forte ou fracamente ligados e, muitas vezes, perderam a sua validade para distâncias internucleares muito pequenas ou relativamente grandes.

Assim, funções diferentes tem sido utilizadas para regiões diferentes de interação, o que tem levado a necessidade de mais de quatro parâmetros no potencial. Esses potenciais híbridos tem como exemplos bem conhecidos a combinação Morse-Van der Waals e Rydberg-London. Para moléculas metaestáveis, nenhuma das funções acima mencionadas foi capaz de descrever seu estado fundamental. Até o momento, apenas alguns modelos teóricos, que foram especificamente concebidos para dications moleculares metaestáveis têm sido propostos [25, 26, 27, 28, 29].

Recentemente, Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong [30] propuseram uma forma analítica para representar CEPs baseada em expressões derivadas da teoria do orbital molecular do íon molecular H_2^+ .

Dentre o que foi proposto, o trabalho realizado por Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong também teve como objetivo mostrar que a função potencial obtida tem aplicabilidade significativa na medida em que podem descrever uma grande variedade de moléculas diatômicas com boa precisão para quase todos os valores de R , mas excluindo o limite de R grande. Além disso, mostraram que essa função potencial também pode descrever diátomos metaestáveis duplamente carregados, bem como individualmente e triplamente carregados. Especificamente, foi proposta uma função potencial para o estado fundamental muito simples e com três parâmetros que fosse aplicável a mais de 200 diátomos, contendo moléculas forte e fracamente ligadas a íons moleculares metaestáveis.

Seguindo esta tendência de desenvolvimento de CEPs, neste projeto de tese propomos uma forma analítica universal alternativa. Desta forma, este trabalho tem como ponto de partida a proposta citada por Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong. Contudo, neste trabalho vislumbramos alterar a forma analítica proposta por eles utilizando a chamada

função exponencial deformada (d-Exponencial), definida a seguir. O sucesso da função d-Exponencial é, em parte, devido ao fato delas serem mais flexíveis do que as funções exponenciais convencionais. Nosso grupo de pesquisa tem aplicado a função d-Exponencial com sucesso para uma variedade de problemas em estrutura eletrônica [24, 31, 32, 33, 34, 35]. Em resumo, nosso objetivo foi introduzir novas formas analíticas baseadas em simples expressões da teoria do orbital molecular do H_2^+ e das funções d-exponenciais para ajustar uma ampla variedade de moléculas diatômicas incluindo diátomos neutros e fracamente carregados, diátomos de curto e longo alcance usando poucos parâmetros. Estas novas formas funcionais foram testadas nos sistemas moleculares diatômicos heteronucleares: LiH, LiNa, NaH, CsH, RbH e KH, sistemas moleculares diatômicos homonucleares: H_2 , Li_2 e K_2 , e nos sistemas moleculares diatômicos catiônicos: H_2^+ , BeH^+ e Li_2^+ . Para verificar a qualidade destas novas propostas, calculamos as constantes espectroscópicas rovibracionais de todos estes sistemas diatômicos.

A presente Tese de doutorado está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 apresentamos a fundamentação teórica abordada em todo o trabalho. Discutimos a equação de Schrödinger e a aproximação de Bohr-Oppenheimer, a solução analítica do íon molecular H_2^+ , a solução da equação de Schrödinger nuclear, o método de Dunham e apresentamos a proposta de Rui Hua Xie e Jiangbin Gong. Em especial apresentamos a metodologia alternativa que foi proposta nesta Tese. No capítulo 3 apresentamos os resultados e discussões de todas as propostas. E por fim, no capítulo 4 são apresentados as conclusões e perspectivas.

2 Metodologia

2.1 Metodologia Convencional

Como já mencionado, no trabalho realizado por Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong foi, especificamente, proposto uma função potencial (para o estado fundamental) muito simples e com três parâmetros ajustáveis.

Para tal, foi exigido que esta forma analítica satisfizesse as seguintes condições:

- (i) O seu valor assintótico E_∞ para $R \rightarrow \infty$ é finito.
- (ii) O potencial mínimo global E_{min} na distância de equilíbrio R_e é permitido.
- (iii) Aproxima do infinito quando $R \rightarrow 0$.
- (iv) Um potencial máximo local E_{max} para R_{max} é permitido para descrever sistemas metaestáveis.
- (v) Tanto as interações de Coulomb e de troca podem ser descritas usando apenas alguns parâmetros.

Dessa forma, para encontrar essa função potencial, foi revisitada a teoria molecular-orbital do H_2^+ . Sabe-se que este íon molecular é a molécula mais simples que existe compondo um sistema quântico com três partículas: dois núcleos e um elétron, como pode ser observado na Figura 2.1.

2.1.1 Equação de Schrödinger e Aproximação de Born-Oppenheimer

Os sistemas moleculares são descritos através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo:

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

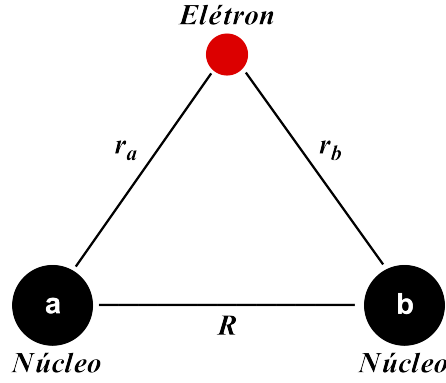


Figura 2.1: Figura ilustrativa para representar o íon molecular H_2^+ .

O hamiltoniano é explicitado da seguinte forma:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn})\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}), \quad (2.2)$$

onde Ψ é a função de onda para um sistema composto de N elétrons com as posições $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N$ e K núcleos atômicos dadas pelas posições $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_K$. Temos também que E é a energia do sistema e \hat{H} é o hamiltoniano representado pela energia cinética e potencial. Os termos \hat{T}_e e \hat{T}_n representam as energias cinéticas dos elétrons e núcleos respectivamente, enquanto que os termos V_{ee}, V_{en} e V_{nn} representam a energia potencial elétrica referente às interações coulombianas elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo respectivamente.

Este mesmo hamiltoniano em unidades atômicas pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^K \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{K-1} \sum_{A>B}^K \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

onde o primeiro, segundo, terceiro, quarto e quinto termo representam respectivamente $\hat{T}_e, \hat{T}_n, V_{ee}, V_{en}$ e V_{nn} em unidades atômicas.

Para encontrarmos os auto-estados moleculares Ψ_n e suas respectivas auto-energias E_n é necessário resolvermos a equação 2.2. No entanto, apesar do sistema molecular H_2^+ ser bem simples, é impossível obter uma solução analítica exata e por tal motivo, a física atômica e molecular faz uso de algumas aproximações para tentar contornar esse problema, como por exemplo a Aproximação de Born-Oppenheimer (A.B.O.), que se

baseia na lentidão dos núcleos. Sabe-se que nos compostos moleculares os núcleos são consideravelmente mais pesados e mais lentos do que os elétrons, isso permite que certas aproximações e considerações sejam feitas para que torne viável a solução do problema. Neste caso, este comportamento sugere a idéia de um conceito chamado "aproximação adiabática", ou seja, é como se as nuvens eletrônicas se ajustassem instantaneamente a qualquer mudança nas posições dos núcleos atômicos do composto molecular, ou ainda, a cada momento ao longo do movimento de rotação e vibração dos núcleos, a distribuição eletrônica espacial, instantaneamente se ajusta às correspondentes posições nucleares, de modo a manter mínima a energia do sistema. Uma vez que os elétrons são muito mais rápidos do que os núcleos, podemos considerar que a função de onda eletrônica varia lentamente com a posição dos núcleos e assim, certos termos da expressão podem ser desprezados. A aproximação de Born-Oppenheimer nos permite separar o problema molecular em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear.

A função de onda molecular Ψ pode ser considerada como um produto de uma função eletrônica ϕ por uma função de onda nuclear χ , onde ϕ depende parametricamente das coordenadas nucleares \vec{R} e eletrônicas \vec{r} , enquanto que χ depende apenas das coordenadas nucleares \vec{R} :

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \Phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})\chi(\{\vec{R}\}). \quad (2.4)$$

Portanto, substituindo esta expressão na equação 2.2 com o hamiltoniano em unidades atômicas, temos:

$$\hat{H}\chi\phi = E\Psi\chi\phi \quad (2.5)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N\nabla_i^2\right)\chi\phi - \left(\frac{1}{2}\sum_{A=1}^K\frac{1}{M_A}\nabla_A^2\right)\chi\phi + (V_{ee} + V_{en} + V_{nn})\chi\phi = E\chi\phi \quad (2.6)$$

O primeiro termo não depende das coordenadas nucleares, enquanto que o segundo depende das coordenadas nucleares e eletrônicas. Desta forma, podemos aplicar no segundo termo a seguinte relação:

$$\nabla^2(fg) = f(\nabla^2g) + g(\nabla^2f) + 2\vec{\nabla}f \cdot \vec{\nabla}g, \quad (2.7)$$

e assim teremos

$$\begin{aligned} \chi \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \right) \phi - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^K \frac{1}{M_A} (\chi \nabla_A^2 \phi + \phi \nabla_A^2 \chi + 2\vec{\nabla}_A \phi \cdot \vec{\nabla}_A \chi) \dots \\ \dots + (V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) \chi \phi = E \chi \phi. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Os termos $\vec{\nabla}_A \phi$ e $\nabla_A^2 \phi$ da expressão 2.8 podem ser desprezados já que a função de onda eletrônica varia lentamente com a posição dos núcleos, isto é justamente o que consiste na A.B.O. Aplicando tais considerações, obtemos:

$$\chi \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \right) \phi - \phi \frac{1}{2} \sum_{A=1}^K \frac{1}{M_A} (\nabla_A^2 \chi) + (V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) \chi \phi = E \chi \phi. \quad (2.9)$$

Nos próximos passos dividimos a equação 2.9 por $\chi \phi$ e separamos as variáveis eletrônicas das nucleares igualando a uma constante ε_{el} , assim obtemos duas equações de auto funções e auto valores distintos: uma para a função de onda eletrônica e a outra para a função de onda nuclear,

$$\frac{\hat{T}_n \chi}{\chi} + \frac{\hat{T}_e \phi}{\phi} + (V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) = E, \quad (2.10)$$

e

$$\frac{\hat{T}_e \phi}{\phi} + (V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) = E - \frac{\hat{T}_n \chi}{\chi}, \quad (2.11)$$

e como já foi mencionado, essa igualdade só é possível se os termos de cada lado da igualdade forem iguais a uma constante,

$$\frac{\hat{T}_e \phi}{\phi} + (V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) = E - \frac{\hat{T}_n \chi}{\chi} = \varepsilon_{el}, \quad (2.12)$$

portanto,

$$\hat{T}_e\phi + (V_{ee} + V_{en} + V_{nn})\phi = \varepsilon_{el}\phi, \quad (2.13)$$

e

$$E\chi = \hat{T}_n\chi + \varepsilon_{el}\chi. \quad (2.14)$$

Inicialmente podemos falar da expressão 2.13 que apresenta o termo constante ε_{el} , sendo este a energia eletrônica total do sistema discutido. Esta energia eletrônica também pode ser chamada de superfície de energia potencial (SEP) ou, curva de energia potencial (CEP) caso estejamos trabalhando com duas dimensões. Neste trabalho utilizaremos duas dimensões, por isso, daqui para frente citaremos apenas a sigla CEP. É importante observar que a energia eletrônica total ε_{el} engloba todas as interações das distâncias coulombianas entre os elétrons e núcleos da molécula e ela depende explicitamente das distâncias internucleares $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ que aparecem nos potenciais V_{en} e V_{nn} . Quanto a expressão 2.14, denominada equação nuclear, esta só poderá ser resolvida se soubermos a energia eletrônica ε_{el} , pois a CEP também está presente na equação nuclear. Portanto, a A.B.O divide o problema molecular em duas etapas, primeiro ataca-se o problema eletrônico considerando os núcleos parados, ou seja, com as distâncias internucleares fixas. Resolvemos a expressão 2.13 para diversas configurações nucleares $(\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_K)$ e obtemos uma CEP que será utilizada como potencial efetivo para o estudo do movimento dos núcleos e análise dos movimentos de translação, rotação e vibração da molécula.

O próximo passo é associar um hamiltoniano a cada uma das expressões eletrônica e nuclear que surgiram depois de aplicada a A.B.O,

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}, \quad (2.15)$$

e

$$\hat{H}_{nl} = \hat{T}_n + \varepsilon_{el}. \quad (2.16)$$

E simplificando tais equações, temos:

$$\hat{H}_{el}\phi = \varepsilon_{el}\phi \quad (2.17)$$

e

$$\hat{H}_{nl}\chi = E\chi. \quad (2.18)$$

Para simplificar ainda mais o problema o termo de potencial núcleo-núcleo é retirado, já que este é uma constante para cada configuração nuclear. Nessa abordagem o problema eletrônico fica:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{en} \quad (2.19)$$

e

$$\hat{H}_{el}\phi = \varepsilon\phi, \quad (2.20)$$

onde,

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon + V_{nn}. \quad (2.21)$$

2.1.2 Solução Analítica do íon molecular H_2^+

Pela Aproximação de Born-Oppenheimer, o hamiltoniano eletrônico do H_2^+ é dado por:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}. \quad (2.22)$$

Como o sistema possui apenas um elétron, podemos descartar o potencial elétron-elétron V_{ee} :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + V_{en} + V_{nn}. \quad (2.23)$$

De acordo com a Figura 2.1, a equação 2.23 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}. \quad (2.24)$$

Utilizando o método LCAO (do inglês “Linear Combination of Atomic Orbital”), supomos que o orbital molecular pode ser escrito como a combinação de dois orbitais atômicos, cada qual centrado em um núcleo atômico:

$$\phi = c_a\psi_a + c_b\psi_b. \quad (2.25)$$

A energia eletrônica total é dada por:

$$\varepsilon_{el} = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (2.26)$$

Substituindo o hamiltoniano 2.24 e a equação 2.25 na expressão 2.26, obtemos:

$$\varepsilon_{el} = \frac{\langle (c_a\psi_a + c_b\psi_b) | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} | (c_a\psi_a + c_b\psi_b) \rangle}{\langle (c_a\psi_a + c_b\psi_b) | (c_a\psi_a + c_b\psi_b) \rangle}. \quad (2.27)$$

Reescrevendo tal equação, temos:

$$\varepsilon_{el}(c_a^2 + 2c_ac_bS + c_b^2) = c_a^2H_{aa} + 2c_ac_bH_{ab} + c_b^2H_{bb}, \quad (2.28)$$

onde $S = \langle \psi_a | \psi_b \rangle$ e $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H}_{el} | \psi_j \rangle$. Dizemos que S é a integral de overlap dos orbitais atômicos ψ_a e ψ_b .

Em seguida derivamos a equação 2.28 em função de c_a e c_b para que minimize a energia eletrônica total, ou seja:

$$\frac{\partial \varepsilon_{el}}{\partial c_a} = \frac{\partial \varepsilon_{el}}{\partial c_b} = 0. \quad (2.29)$$

Sendo assim, temos para cada variável o seguinte resultado:

Para c_a ,

$$(-\varepsilon_{el} + H_{aa})c_a + (-\varepsilon_{el}S + H_{ab})c_b = 0. \quad (2.30)$$

Para c_b ,

$$(-\varepsilon_{el}S + H_{ab})c_a + (-\varepsilon_{el} + H_{bb})c_b = 0. \quad (2.31)$$

Reunindo as expressões 2.30 e 2.31 conseguimos escrevê-las em forma de matriz,

$$\begin{pmatrix} -\varepsilon_{el} + H_{aa} & -\varepsilon_{el}S + H_{ab} \\ -\varepsilon_{el}S + H_{ab} & -\varepsilon_{el} + H_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Os coeficientes c_a e c_b não podem ser nulos, portanto, este sistema só tem soluções não nulas fazendo o determinante igual a zero,

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon_{el} + H_{aa} & -\varepsilon_{el}S + H_{ab} \\ -\varepsilon_{el}S + H_{ab} & -\varepsilon_{el} + H_{bb} \end{vmatrix} = 0, \quad (2.33)$$

ou

$$(-\varepsilon_{el} + H_{aa})(-\varepsilon_{el} + H_{bb}) - (-\varepsilon_{el}S + H_{ab})^2 = 0. \quad (2.34)$$

Como os núcleos são idênticos, por simetria temos que $H_{aa} = H_{bb}$, logo:

$$\varepsilon_{el}^- = \frac{(H_{aa} - H_{ab})}{1 - S} \quad (2.35)$$

e

$$\varepsilon_{el}^+ = \frac{(H_{aa} + H_{ab})}{1 + S}. \quad (2.36)$$

Essas equações representam os autovalores dos estados antiligante e ligante respectivamente. Para encontrarmos as autofunções moleculares associada ao estado antiligante e ligante, substituímos as equações 2.35 e 2.36 em 2.32. Nesta substituição encontramos a condição que $c_a = \pm c_b$ e esse estado pode ser representado por uma combinação linear da seguinte forma:

$$\phi = c(\psi_a \pm \psi_b), \quad (2.37)$$

e pela condição de normalização $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ obtemos a constante c :

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}. \quad (2.38)$$

Substituindo a equação 2.38 em 2.37 e tomando os orbitais atômicos normalizados do tipo 1s, ou seja,

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}, \quad (2.39)$$

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}, \quad (2.40)$$

encontraremos as funções de onda para os orbitais ligante e antiligante,

$$\phi = \frac{\psi_a \pm \psi_b}{\sqrt{2(1 \pm S)}}. \quad (2.41)$$

Essas expressões nos possibilita calcular explicitamente os termos H_{aa} e H_{ab} :

$$H_{aa} = \int \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} d\tau = -\frac{1}{2} + J. \quad (2.42)$$

$$(2.43)$$

$$H_{ab} = \int \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} d\tau = -\frac{1}{2} S + K. \quad (2.44)$$

$$(2.45)$$

onde J é a integral de coulomb, K é a integral de troca e S é a integral de overlap. Estas integrais são calculadas em coordenadas esferoidais prolato para os orbitais ψ_a e ψ_b . Com este procedimento, temos:

$$J = e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right), \quad (2.46)$$

$$K = e^{-R}\left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3}R\right), \quad (2.47)$$

$$S = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right). \quad (2.48)$$

E assim, podemos escrever a energia do orbital ligado como:

$$\varepsilon_{el}^+ = \frac{\left(-\frac{1}{2} + J - \frac{1}{2}S + K\right)}{1 + S}, \quad (2.49)$$

$$\varepsilon_{el}^+ = -\frac{1}{2} + \frac{J + K}{1 + S} = -\frac{1}{2} + \frac{e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) + e^{-R}\left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3}R\right)}{1 + e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)}. \quad (2.50)$$

2.1.3 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

Resolver a equação de Schrödinger da parte nuclear, ou seja, resolver a dinâmica dos núcleos do sistema é tornar possível o cálculo de estados vibracionais e rotacionais de moléculas. O interesse da física molecular em determinar o espectro rovi-bracional de moléculas é enorme, tendo em vista que, isto está presente na análise e compreensão de espectros obtidos experimentalmente, e no estudo de vários processos moleculares como, por exemplo, as colisões moleculares e o espalhamento reativo.

Desta forma, para resolver a equação de Schrödinger da parte nuclear de um sistema de dois corpos formados pelos núcleos de uma molécula diatômica, como mostrado na Figura 2.2,

consideramos o seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H}_n = \frac{1}{2M_1}P_1^2 + \frac{1}{2M_2}P_2^2 + V\left(\vec{R}_1, \vec{R}_2\right) \quad (2.51)$$

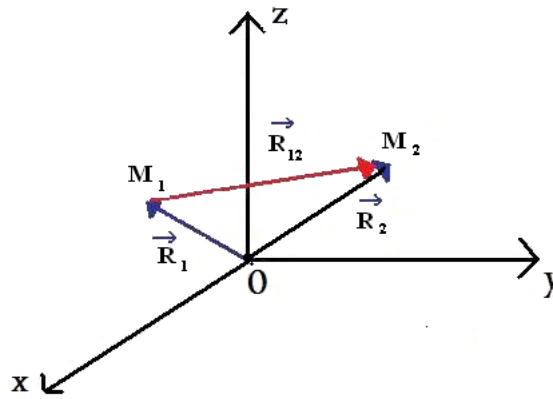


Figura 2.2: Representação de um sistema de dois corpos formados pelos núcleos de uma molécula diatômica.

onde M_1 e M_2 são as massas dos núcleos 1 e 2, \vec{R}_1 e \vec{R}_2 são as posições dos núcleos 1 e 2, \vec{R}_{12} é a posição do núcleo 2 em relação ao núcleo 1 e $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ o potencial gerado pela nuvem eletrônica e pela interação coulombiana entre os núcleos.

Podemos escrever a posição do centro de massa \vec{R}_{CM} e a posição relativa \vec{R}_{12} da seguinte maneira:

$$\vec{R}_{CM} = \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2}, \quad (2.52)$$

Da figura 2.2 temos:

$$\vec{R}_{12} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1. \quad (2.53)$$

Da equação 2.52, temos:

$$(M_1 + M_2) \vec{R}_{CM} = \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2}, \quad (2.54)$$

que, conseqüentemente fornece:

$$\vec{R}_1 = \vec{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \vec{R}_{12}. \quad (2.55)$$

Da equação 2.53, temos:

$$\vec{R}_2 = \vec{R}_{12} + \vec{R}_1. \quad (2.56)$$

que, conseqüentemente fornece:

$$\vec{R}_2 = \vec{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \vec{R}_{12}. \quad (2.57)$$

A energia cinética dos núcleos será:

$$\hat{T}_n = \frac{1}{2M_1} P_1^2 + \frac{1}{2M_2} P_2^2, \quad (2.58)$$

$$\hat{T}_n = \frac{1}{2} M_1 \vec{R}_1 + \frac{1}{2} M_2 \vec{R}_2. \quad (2.59)$$

Derivando os termos 2.55 e 2.57, encontramos as velocidades \vec{R}_1 e \vec{R}_2 , e a equação 2.59 pode ser reescrita como:

$$\hat{T}_n = \frac{1}{2} (M_1 + M_2) \dot{R}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \dot{R}_{12}^2. \quad (2.60)$$

Assumindo $M = M_1 + M_2$ e $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$, temos:

$$\hat{T}_n = \frac{1}{2} M \dot{R}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{R}_{12}^2. \quad (2.61)$$

ou ainda,

$$T_n = \frac{1}{2M} \vec{P}_{CM} \vec{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \vec{P}_{12} \vec{P}_{12}. \quad (2.62)$$

Quanto a energia potencial, esta depende apenas da distância relativa entre os núcleos 1 e 2,

$$V_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = V(R_{12}), \quad (2.63)$$

Portanto, substituindo as equações 2.62 e 2.63 em 2.51, obtemos o seguinte Hamiltoniano:

$$H_n = \frac{1}{2M} \vec{P}_{CM} \vec{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \vec{P}_{12} \vec{P}_{12} + V(R_{12}). \quad (2.64)$$

Analisando a equação 2.64, nota-se que o problema nuclear pode ser separado em dois problemas mais simples: o problema de uma partícula livre com massa M e momento linear P_{CM} , e o problema de uma partícula de massa reduzida μ e momento linear P_{12} . Sendo assim, é feita a correspondência entre as variáveis dinâmicas da mecânica clássica e os operadores hermitianos da mecânica quântica:

$$H_n = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12}). \quad (2.65)$$

assumindo,

$$\hat{H}_{CM} = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2, \quad (2.66)$$

$$\hat{H}_{12} = -\frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(\vec{R}_{12}), \quad (2.67)$$

Reescrevemos o Hamiltoniano nuclear:

$$\hat{H}_n = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{12}. \quad (2.68)$$

A equação de Schrödinger nuclear independente do tempo será:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{12}] \psi(\vec{R}_{CM}, \vec{R}_{12}) = E \psi(\vec{R}_{CM}, \vec{R}_{12}). \quad (2.69)$$

ou ainda,

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{12}]\varphi(\vec{R}_{CM})\phi(\vec{R}_{12}) = E\varphi(\vec{R}_{CM})\phi(\vec{R}_{12}). \quad (2.70)$$

Aplicando o Hamiltoniano no produto das funções de onda e logo após dividindo-se a equação por $\varphi(\vec{R}_{CM})\phi(\vec{R}_{12})$, é obtido dois termos independentes na equação resultante, sendo o primeiro a energia devido a translação da molécula (E_t) e o segundo termo é a energia devido ao movimento interno do núcleo, rotação e vibração, (E_i).

$$\frac{\hat{H}_{CM}\varphi(\vec{R}_{CM})}{\varphi(\vec{R}_{CM})} + \frac{\hat{H}_{12}\phi(\vec{R}_{12})}{\phi(\vec{R}_{12})} = E, \quad (2.71)$$

$$E = E_t + E_i. \quad (2.72)$$

Manipulando as equações 2.71 e 2.72 obtém-se duas equações, que já foram mencionadas, sendo uma da partícula livre cuja solução é conhecida e a outra da massa reduzida, que torna necessário a escolha de um novo sistema de coordenadas para a sua solução,

$$\hat{H}_{CM}\varphi(\vec{R}_{CM}) = E_t\varphi(\vec{R}_{CM}), \quad (2.73)$$

e

$$\hat{H}_{12}\phi(\vec{R}_{12}) = E_i\phi(\vec{R}_{12}). \quad (2.74)$$

A solução da equação 2.74 é feita em um novo sistema de coordenadas $O'XYZ$, com origem fixa no centro de massa da molécula, como mostrado na Figura 2.3:

Substituindo o Hamiltoniano na equação 2.74, tem-se:

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2\phi(\vec{R}_{12}) + V(\vec{R}_{12})\phi(\vec{R}_{12}) = E_i\phi(\vec{R}_{12}). \quad (2.75)$$

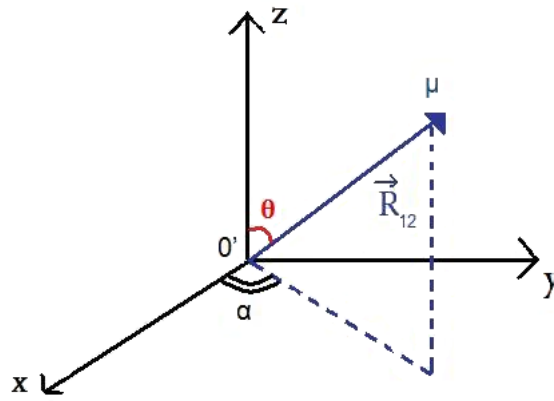


Figura 2.3: Representação de um sistema de coordenadas $O'XYZ$, com origem fixa no centro de massa da molécula.

Tendo em vista a simetria do potencial na equação 2.75, é conveniente tratar este problema utilizando coordenadas esféricas. Sendo assim, a equação 2.75, quando reescrita em termos deste sistema de coordenadas assume a forma

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + \tilde{V}(R)\psi(R) = E_i\psi(R), \quad (2.76)$$

onde

$$\tilde{V}(R) = \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} + V(R). \quad (2.77)$$

Neste caso, utilizamos o método variacional para resolver a equação 2.76 e obter a solução completa do problema nuclear. A função de onda $\psi(R)$ é escrita como uma combinação linear de funções de base conhecidas, ou seja

$$\psi(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(R), \quad (2.78)$$

onde c_j são os coeficientes da expansão, a serem determinados. Substituindo a equação 2.78 em 2.76, é possível demonstrar que o problema inicial transforma-se em um problema matricial,

$$\begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & \dots & c_n^* \end{pmatrix} T \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & \dots & c_n^* \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix} = E_i. \quad (2.79)$$

O desafio agora é encontrar um conjunto de coeficientes otimizados c_j , ou seja, o problema como um todo é reduzido a um problema de diagonalização de matrizes.

$$\begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & \dots & c_n^* \end{pmatrix} H \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix}, \quad (2.80)$$

ou

$$c^\dagger H c = E_i. \quad (2.81)$$

A solução completa da equação de Schrödinger nuclear, torna-se possível quando empregamos métodos variacionais baseados na expansão da função de onda em funções de base. Existem alguns métodos para obter estas funções de base, como por exemplo, o método das funções de base globais [36], o método do elemento finito [37] e o método da representação da variável discreta (DVR) [38, 39, 40, 41, 42], entre outros.

Portanto, calculado a energia eletrônica total da molécula desejada e fazendo uso do método variacional DVR, encontramos a solução da equação de Schrödinger nuclear. Essa solução fornece a seguinte expressão,

$$E_n = \omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.82)$$

A partir dessa expressão, desprezando correções de ordens superiores e substituindo os valores das energias vibracionais do estado fundamental, encontramos as constantes espectroscópicas,

$$\omega_e = \frac{1}{120}(450E_0 - 100E_1 + 18E_2), \quad (2.83)$$

$$\omega_e x_e = \frac{1}{60}(240E_0 - 120E_1 + 24E_2), \quad (2.84)$$

$$\omega_e y_e = \frac{1}{30}(30E_0 - 20E_1 + 6E_2). \quad (2.85)$$

Os cálculos dessas constantes são de suma importância pois permitem avaliar a precisão dos ajustes realizados para todos os sistemas trabalhados.

2.1.4 Método de Dunham

Sabemos que, os diferentes níveis energéticos de uma molécula são caracterizados por dois números quânticos: ν , o número quântico vibracional, e J , o número quântico rotacional. Esses números quânticos determinam como os núcleos de uma molécula vibram e rotacionam, logo, caracterizam o que chamamos de espectro rovibracional e representam as transições entre os diferentes níveis energéticos.

Podemos expressar a energia de um nível energético (ν, J) por uma expansão dupla nas variáveis $(\nu+1/2)$ e $(J+1/2)$. Essa expressão tem a forma [43]:

$$\begin{aligned} E(\nu, J) = & \omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \\ & + [B_e - \alpha_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)\gamma_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots]J(J+1) + \dots \end{aligned} \quad (2.86)$$

As constantes espectroscópicas ro-vibracionais (ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e , γ_e e B_e) são constantes características de cada sistema molecular e de suas propriedades internas. Elas determinam os movimentos de vibração e rotação dos núcleos na molécula ao longo de seu movimento e interação com os elétrons.

Utilizando a teoria de perturbação, Dunham derivou uma expressão para a energia rovibracional de uma molécula diatômica em termos das derivadas do potencial na distância internuclear de equilíbrio R_e . A expansão do potencial em torno de R_e é dada por [43]:

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4 + \dots \quad (2.87)$$

considerando $\rho = R - R_e$ e f_2 , f_3 e f_4 como as segunda, terceira e quarta derivadas, respectivamente, do potencial em $R_e = 0$, temos:

$$V(\rho) = V(0) + \frac{1}{2} f_2 \rho^2 + \frac{1}{6} f_3 \rho^3 + \frac{1}{24} f_4 \rho^4 + \dots \quad (2.88)$$

Dunham mostrou que essas derivadas do potencial podem ser obtidas dos parâmetros da equação 2.86 que multiplicam o termo $(\nu + 1/2)$. Logo, comparando as equações 2.86 e 2.88 encontramos que a segunda derivada é equivalente à expressão de um oscilador harmônico:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_2}{m}} \quad (2.89)$$

Se ν_0 for identificado como ω_e , obtemos a seguinte expressão:

$$f_2 = 4\pi^2 m c^2 \omega_e^2. \quad (2.90)$$

A terceira derivada fornece a seguinte expressão:

$$f_3 = -\frac{3f_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \quad (2.91)$$

E a quarta derivada tem como resultado a expressão matemática:

$$f_3 = \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - 8 \frac{\omega_e x_e}{B_e} \right]. \quad (2.92)$$

Usando essas expressões chega-se a relações que permitem obter as constantes espectroscópicas sem precisar resolver a equação de Schrödinger. Para isso basta encontrar as derivadas das funções analíticas ajustadas para as CEPs na posição de equilíbrio.

2.1.5 Proposta de Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong

Analisando a equação 2.50 podemos observar que esta função está explicitada em termos da distância internuclear R . Portanto, se derivarmos esta expressão com relação a R e igualarmos a zero obtemos a distância internuclear de equilíbrio para a molécula. Observa-se que o valor encontrado $R_{eq} = 2,4928a_0$ não é um resultado preciso se compararmos com o valor experimental $R_{eq} = 1,9976a_0$, o que mostra claramente a deficiência de se usar somente uma base mínima para o H_2^+ , ou seja, duas funções do tipo $1s$, cada uma centrada em um núcleo atômico do sistema.

Sendo assim, devido a baixa precisão dos resultados encontrados com a expressão 2.50 Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong propuseram uma nova expressão, partindo da solução do H_2^+ . Com o objetivo de melhorar a descrição do sistema usando a base mínima, eles propuseram:

$$\varepsilon_{el}^+ = E_\infty + \frac{J(R, \gamma) + K(R, \alpha, \beta)}{1 + S(R)}, \quad (2.93)$$

onde,

$$E_\infty = -\frac{1}{2}, \quad (2.94)$$

$$J(R, \gamma) = e^{-2\gamma R} \left(1 + \frac{1}{R} \right), \quad (2.95)$$

e

$$K(R, \alpha, \beta) = e^{-\alpha R} \left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3} \beta R \right). \quad (2.96)$$

Com esta proposta, a equação da energia é escrita como:

$$\varepsilon_{el}^+ = E_\infty + \frac{e^{-2\gamma R} \left(1 + \frac{1}{R}\right) + e^{-\alpha R} \left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3} \beta R\right)}{1 + e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)}, \quad (2.97)$$

onde γ ajusta a integral J e conseqüentemente a energia de polarização e afeta a parte de dispersão da energia de troca. Enquanto α e β são utilizadas para mensurar a dependência de R com a energia de troca.

De acordo com o trabalho desenvolvido um fator importante é que α , β e γ podem ser ajustadas de forma que as contribuições na energia de troca e polarização sejam mensuradas de modo eficiente. Sendo assim, baseado na função potencial com três parâmetros α , β e γ , Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong conseguiram encontrar a curva de energia potencial do H_2^+ com melhores resultados.

2.2 Metodologia Alternativa

Na seção anterior, apesar de alguns bons resultados para uma variedade de moléculas estudadas, a proposta de Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong pode ainda ser melhorada. Sendo assim, um ponto inicial do nosso trabalho foi encontrar uma equação onde as energias eletrônicas pudessem ser ajustadas a essa forma analítica com muito mais precisão. Diante do problema proposto, foi necessário fazer uma revisão da solução analítica do H_2^+ e da mesma forma como Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong, novas formas analíticas foram propostas. Essas propostas tiveram como ponto de partida a equação citada por Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong e, conseqüentemente, a equação do resultado da solução analítica do H_2^+ . Neste trabalho propomos três novas formas analíticas que pudessem ser testadas para melhor ajustar as CEPs de sistemas diatômicos e que produzissem energias, espectros e constantes espectroscópicas rovibracionais comparáveis aos dados experimentais. Essas novas formas analíticas foram baseadas na deformação da função

exponencial[44], a chamada d-exponencial. A função d-exponencial têm sido aplicada com muito sucesso numa série de problemas físicos e químicos.[33, 34]. O sucesso dessa função é, em particular, devido ao fato desta ser muito mais flexível que a função exponencial convencional. Nosso grupo de pesquisa tem aplicado eficientemente a função d-exponencial para uma variedade de problemas em estrutura eletrônica [44, 45, 46, 47, 48, 49]. A função exponencial deformada é definida pela seguinte expressão [50]:

$$e_d^x = [1 + dx]^{\frac{1}{d}}. \quad (2.98)$$

No limite do parâmetro de deformação, ou seja, $d \rightarrow 0$, a função d-exponencial (Eq. 2.98) coincide com a função exponencial usual, conforme o limite muito bem conhecido devido expressão de Euler,

$$e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} [1 + \frac{x}{n}]^n, \quad (2.99)$$

identificando o parâmetro deformação d como uma generalização contínua de $\frac{1}{n}$. Nosso parâmetro deformação d corresponde a $1 - q$ da Refs.[50] e [51], e $\nu - 1$ da Ref.[52]. A justificativa para utilizar esta função é, em parte, devido a sua flexibilidade quando comparada com a função exponencial convencional, como ja foi citado. É possível mostrar que a função exponencial deformada pode ser expandida em termos dos parâmetros deformados d como mostrado abaixo[53]

$$e_d^x = e^x [1 - \frac{x^2}{2}d + \frac{8x^3 + 3x^4}{24}d^2 - \frac{12x^4 + 8x^5 + x^6}{48}d^3 + \dots], \forall x. \quad (2.100)$$

Da equação 2.100, temos que quando o valor de d é muito maior que 0, a função 2.98 tem um alcance muito maior se comparado com a exponencial convencional. Por outro lado, quando o parâmetro d recebe um valor menor que 0, a função exponencial deformada acaba tendo um alcance muito menor se comparada com a função exponencial convencional. Finalmente, quando o parâmetro d é igual a 0, a função d-exponencial tem o mesmo comportamento da função exponencial convencional.

Substituindo a equação 2.98 nas integrais de Coulomb ($J(R, \gamma)$) da equação 2.95 e de troca ($K(R, \alpha, \beta)$) da equação 2.96 e substituindo tais resultados na equação 2.93, temos a nossa primeira função analítica proposta, a qual nomeamos de *EHWR1* CEP, para o modelo diatômico de curvas de energia potencial:

$$E(R, \alpha, \beta, \gamma, d) = E_\infty + \frac{[1 - 2d\gamma R]^{\frac{1}{d}}[1 + \frac{1}{R}] + [1 - d\alpha R]^{\frac{1}{d}}[\frac{1}{R} - \beta R]}{1 + e^{-R}[1 + R + \frac{R^2}{3}]} \quad (2.101)$$

A segunda proposta, nomeada de *EHWR2*, é obtida quando a função d-exponencial é também introduzida na integral de overlap. Após este procedimento, a segunda função analítica proposta, *EHWR2* CEP, possui a seguinte expressão:

$$E(R, \alpha, \beta, \gamma, d) = E_\infty + \frac{[1 - 2d\gamma R]^{\frac{1}{d}}[1 + \frac{1}{R}] + [1 - d\alpha R]^{\frac{1}{d}}[\frac{1}{R} - \beta R]}{1 + [1 - dR]^{\frac{1}{d}}[1 + R + \frac{R^2}{3}]} \quad (2.102)$$

E por fim, a terceira função analítica proposta, nomeada *EHWR3* CEP, tem como diferencial o valor ajustado da função d-exponencial para cada integral presente na expressão, ou seja, nas integrais de Coulomb, de troca e de overlap a função d-exponencial é assumido como três novos parâmetros independentes um do outro.

$$E(R, \alpha, \beta, \gamma, d_1, d_2, d_3) = E_\infty + \frac{[1 - 2d_1\gamma R]^{\frac{1}{d_1}}[1 + \frac{1}{R}] + [1 - d_2\alpha R]^{\frac{1}{d_2}}[\frac{1}{R} - \beta R]}{1 + [1 - d_3R]^{\frac{1}{d_3}}[1 + R + \frac{R^2}{3}]} \quad (2.103)$$

Por motivos de comparação, nós também efetuamos cálculos com as energias *ab initio* utilizando duas outras CEPs bem conhecidas na literatura. Primeiramente, nós utilizamos a função de Rydberg Extendida de grau 10 (Ryd10 - com 10 parâmetros ajustáveis) definida como[54]:

$$V_{Ryd10}(R) = -D_e \left[1 + \sum_{k=1}^{n=10} c_k (R - R_e)^k \right] e^{-c_1(R - R_e)}, \quad (2.104)$$

onde D_e representa a energia de dissociação, R_e a distância de equilíbrio — ambas foram a priori fixadas para energias ajustadas — e c_k são os coeficientes a serem determinados.

E num segundo momento, realizamos os cálculos com o polinômio de Bond Order ($\eta = exp(-\beta(R - R_e))$) de grau quatro (BO4 - com 5 parâmetros ajustáveis) dado por[55]:

$$V_{BO4} = \sum_{k=1}^{n=4} c_k \eta^k, \quad (2.105)$$

onde c_k e β são também parâmetros a serem ajustados.

Em resumo, podemos dizer que foi utilizada uma função exponencial deformada junto a teoria do orbital molecular do íon molecular H_2^+ e três novas funções analíticas foram propostas para representar a energia potencial de sistemas diatômicos no seu estado fundamental. A qualidade dessas novas funções foram testadas ajustando as energias *ab initio* dos seguintes sistemas: LiH, LiNa, NaH, RbH, KH, H_2 , Li_2 , K_2 , H_2^+ , BeH^+ , CsH e Li_2^+ . Depois de ajustadas, foi observado que estas novas propostas conseguem descrever adequadamente sistemas diatômicos homonuclear, heteronuclear e catiônicos com grande precisão. Por fim, foram calculadas as constantes espectroscópicas vibracional de todas as propostas citadas, e elas estão em acordo com os dados experimentais e por tal motivo, reiteram a qualidade das nossas funções analíticas. A seguir apresentamos todos os resultados e discussões.

3 Resultados e Discussões

Os resultados obtidos neste trabalho estão separados em duas partes. Na primeira parte apresentamos os ajustes, realizados com todas as CEPs citadas, para cada molécula, considerando que apenas a derivada primeira da função potencial foi acoplada ao nosso programa de ajuste que combina o método GSA (do inglês “Generalized Simulated annealing”)[24, 31, 33] e o método de Dunham [56, 57, 58] GSA/Dunham.

O procedimento para obter diretamente uma CEP analítica de um estado eletrônico particular de uma molécula diatômica consiste em executar ajustes não-lineares com mínimos quadrados usando as constantes espectroscópicas rovibracionais experimentais disponíveis. Em tal caso, a função de objetivo é obtida utilizando a função de erro χ^2 vinculada com o erro relativo entre os valores teóricos e experimentais das constantes espectroscópicas. Para cada configuração, gerada pelo GSA, usamos o método de Dunham para calcular as constantes espectroscópicas rovibracionais e assim, selecionamos apenas as configurações que minimizam tanto o ajuste de pontos *ab initio* como o erro relativo entre as constantes espectroscópicas.

Além disso, apresentamos em forma de tabelas todas as constantes espectroscópicas vibracionais calculadas via DVR e mostramos o erro quadrático médio obtido em cada sistema diatômico. A primeira parte é a mais discutida e detalhada devido os seus resultados serem os mais precisos, de acordo com os dados experimentais. Na segunda parte apresentamos os ajustes, realizados com todas as CEPs citadas, para cada molécula, considerando que além da derivada primeira da função foi acoplado também ao programa GSA/Dunham a constante espectroscópica ω_e . Em todas os resultados apresentamos as constantes espectroscópicas vibracionais, calculadas via DVR [38, 39, 40, 41, 42], e o erro quadrático médio.

Em resumo, para verificar a qualidade das formas analítica propostas (EHWR1, EHWR2 e EHWR3), inicialmente ajustamos as energias eletrônicas *ab initio* (as mesmas

energias utilizadas por Rui et al.[30]) das doze moléculas diatômicas (LiH, LiNa, NaH, RbH, KH, H₂, Li₂, K₂, H₂⁺, BeH⁺ e Li₂⁺). E por motivos de comparação, todas estas energias *ab initio* também foram ajustadas usando a função analítica de Rui Hua Xie e Jiangbin Gong denominada de Rui CEP, além das funções já bem conhecidas na literatura: Rydberg Extendida de grau 10 (Ryd10) e o polinômio de Bond Order de grau quatro (BO4). Todos os parâmetros ajustáveis das CEPs EHWR1 (α , β , γ , e d), EHWR2 (α , β , γ , e d), EHWR3 (α , β , γ , d_1 , d_2 , d_3) e Rui (α , β , e γ) (apresentadas em tabelas) foram otimizadas usando o método GSA. Por fim, com os dados dos parâmetros ajustados, foram realizados os cálculos das constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ para confirmar a precisão dos resultados encontrados nos ajustes. Tais cálculos foram executados via DVR. Apresentamos abaixo os resultados e discussões para cada molécula diatômica.

3.1 Primeira Parte

3.1.1 Ajustes de energias *ab initio* fixando a primeira derivada da função potencial igual a zero.

Analisando as figuras 3.1 que mostram o ajuste da molécula H₂⁺ podemos observar que todas estão em conformidade com a curva esperada, talvez isso se explica porque a molécula H₂⁺ é a molécula que serve como parâmetro para a solução do problema proposto e consequentemente a que sugere a expressão generalizada para as outras moléculas. Apesar do bom ajuste (veja Figura 3.1) nas duas propostas *EHWR1*, *EHWR2* e *EHWR3* e nas propostas de *Rui*, *BO4* e *Ryd10*, quando analisamos as constantes espectroscópicas de cada proposta podemos observar uma diferença quando comparada com os valores experimentais. Notamos que das nossas propostas apresentadas a que melhor se aproxima dos valores experimentais é a proposta *EHWR1*. Além disso, observamos que não somente a proposta *EHWR1* se apresenta melhor que a proposta *Rui* mas também as outras propostas apresentadas *EHWR2* e *EHWR3*.

Além disso, da Tabela 3.1 é possível verificar que as CEPs *EHWR1* e *EHWR2* apresentam um desvio quadrático medio (χ^2) menor que o desvio quadrático médio apresentado pela CEP *Rui*. Relembrando o que já foi mencionado acima, o sucesso desse procedimento de ajustar tais energias é devido a flexibilidade da função d-exponencial.

Também, podemos dizer que, a função d-exponencial é mais delocalizada que a função exponencial convencional. De fato, a função d-exponencial decai mais lentamente que a função exponencial convencional quando $d < 0$. Por outro lado, quando ($d > 0$) a função d-exponencial decai mais rapidamente assumindo zero para $1/d$. Observe que para valores diferentes do parâmetro d a função d-exponencial se torna mais (menos) difusa para altos (baixos) valores se comparados com a exponencial convencional.

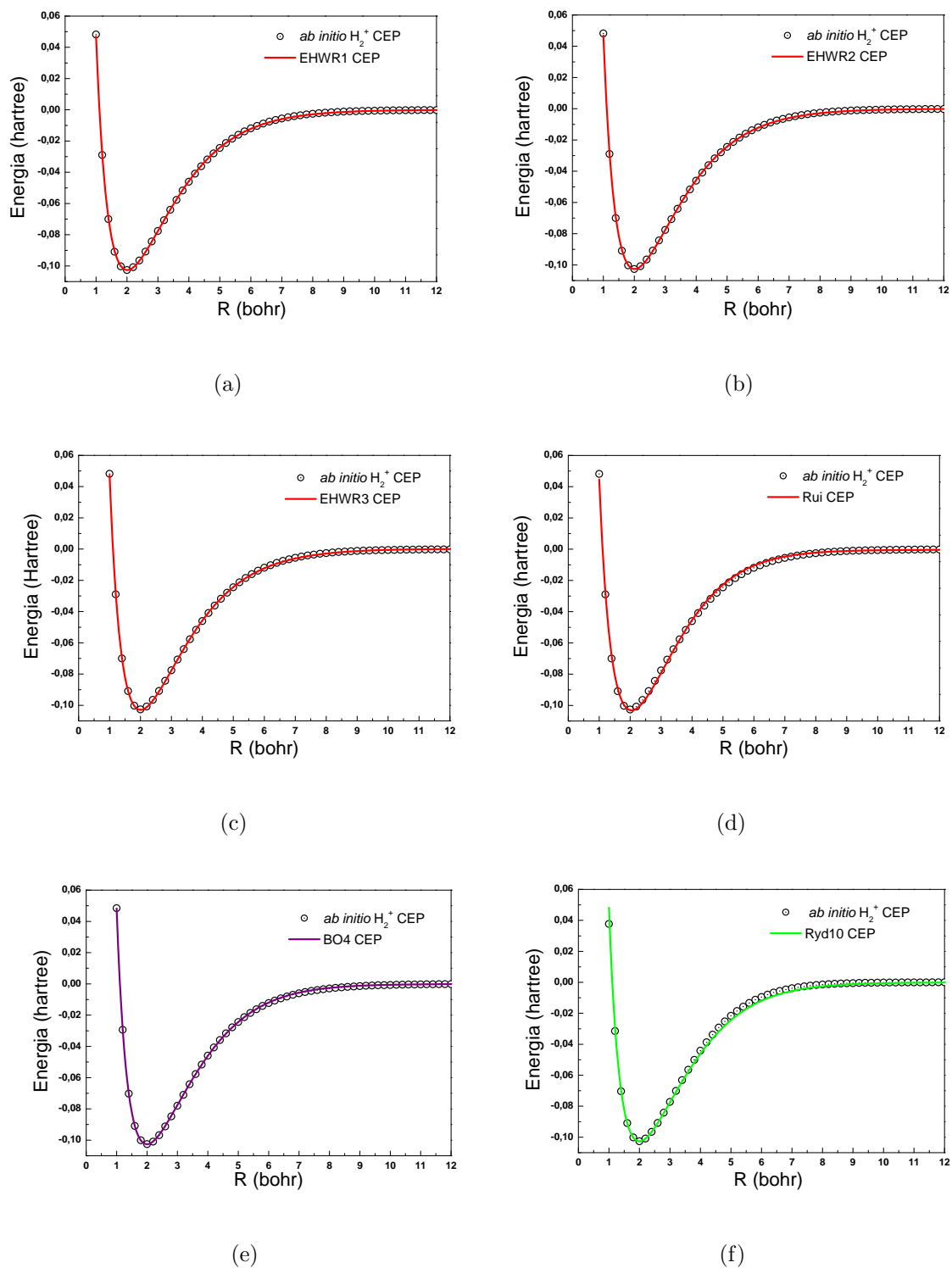


Figura 3.1: Conjunto de CEPs do sistema H_2^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os dados *ab initio*[59, 60].

Analisando a Figura 3.1, notamos que todos os ajustes são parecidos. No entanto, se focalizarmos determinadas regiões de cada CEP, podemos notar que na região intermediária de R (distância internuclear) os ajustes realizados pelas propostas Ruy e por $Ryd10$ não descrevem tão bem essa região. A proposta da CEP Ruy também falha em regiões próximo a distância de equilíbrio, podemos ver nitidamente que a energia ajustada passa um pouco acima ou abaixo dos pontos *ab initio*, como mostrado na Figura 3.2. Por outro lado, as CEPs $EHWR1$, $EHWR2$ e $EHWR3$ descrevem muito bem todas a regiões da curva de energia potencial dos pontos *ab initio*.

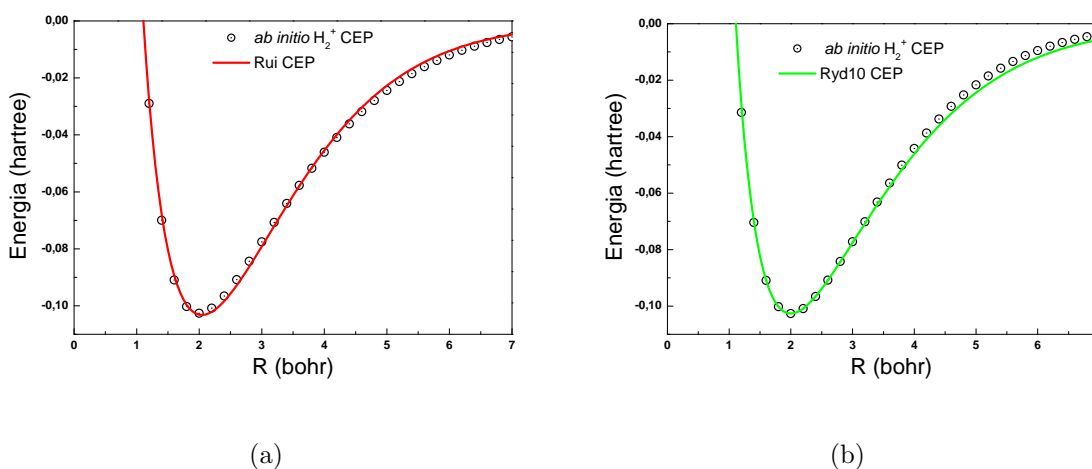
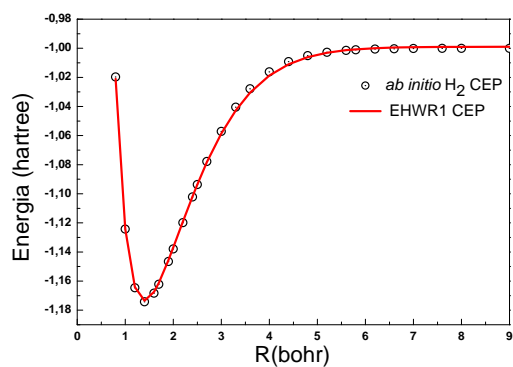
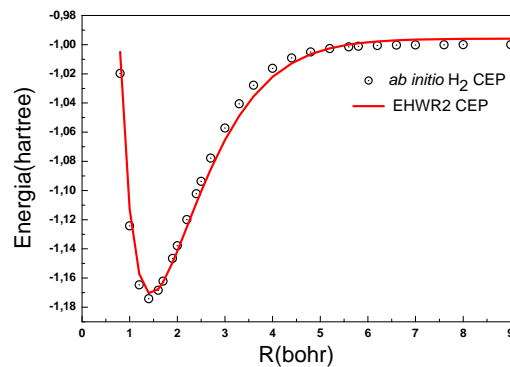


Figura 3.2: Zoom realizado no conjunto de CEPs do sistema H_2^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) Rui e (b) $Ryd10$. Os pontos representam os dados *ab initio* [59, 60].

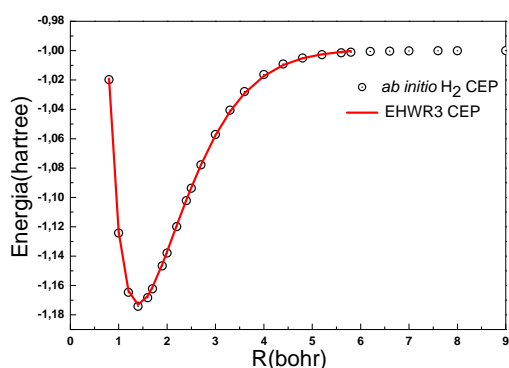
Pela análise da molécula H_2^+ já podemos supor que a proposta $EHWR1$ parece ser a melhor função analítica para este ajuste, fato que ficará mais claro com as outras moléculas analisadas e que estão expostas mais a frente nesse trabalho.



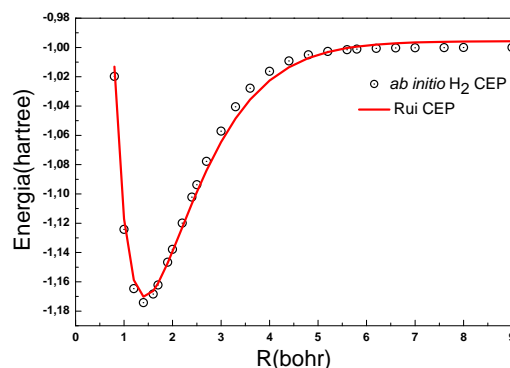
(a)



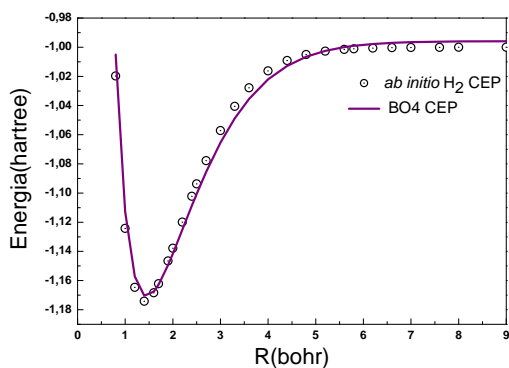
(b)



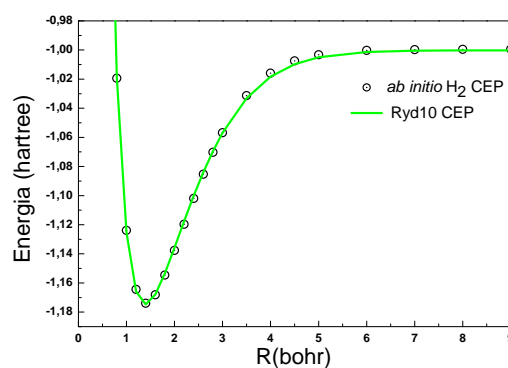
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.3: Conjunto de CEPs do sistema H_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a)*EHWR1*, (b)*EHWR2*, (c)*EHWR3*, (d)*Rui*, (e)*BO4* e (f)*Ryd10*. Os pontos representam os dados *ab initio*[61, 62, 63].

Para a molécula H_2 também podemos observar que os resultados apresentados por nossas propostas estão em melhor acordo com os dados *ab initio* do que a proposta de *Rui*. Além disso, podemos enfatizar que a proposta *EHWR1* apresenta uma qualidade superior a todas as propostas aqui mencionadas. Este fato sugere que a proposta *EHWR1* pode ser considerada a melhor candidata das nossas propostas. Podemos perceber que as CEPs *Rui* e *BO4* não descrevem bem todas as regiões, ou seja, elas não são capazes de se adequar e descrever muito bem regiões de interação para longo, médio e curto alcance (veja Figura 3.4).

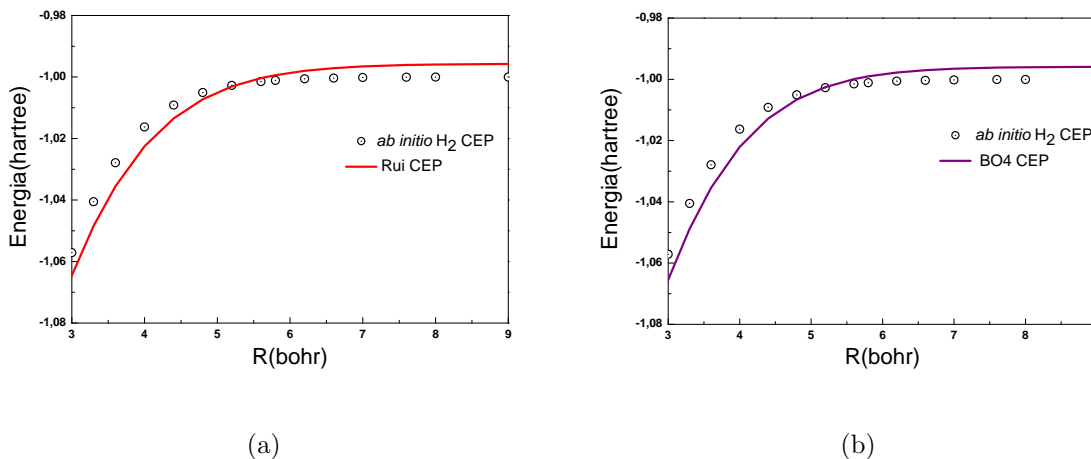
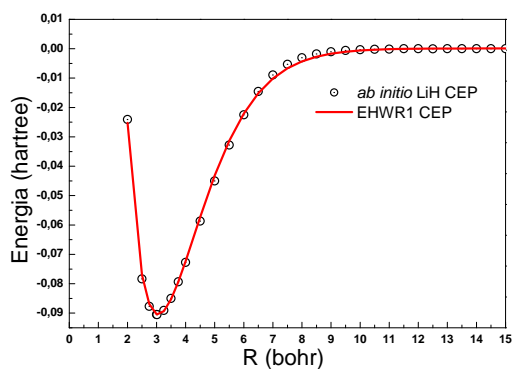


Figura 3.4: Zoom realizado no conjunto de CEPs do sistema H_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a)*Rui* e (b)*BO4*. Os pontos representam os dados *ab initio*[61, 62, 63].

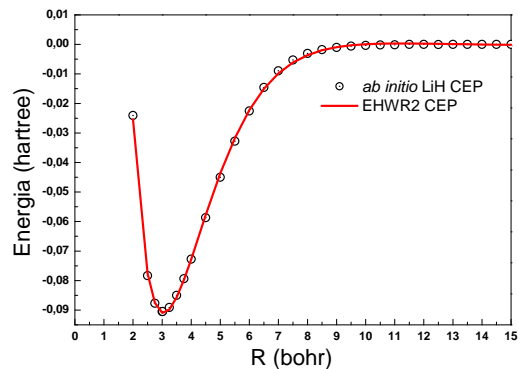
Podemos aqui já enfatizar que a função analítica dada pela proposta *EHWR2*, ou seja, que tem a d-exponencial na integral de overlap $S(R)$ não se destaca diante dos resultados, o que leva a entender que uma maior flexibilização da integral de sobreposição não melhora a qualidade do ajuste para este sistema.

Também é relevante mencionar nesse ajuste que a proposta *EHWR3* consegue descrever muito bem as regiões de interação de curto e médio alcances, no entanto, o ajuste não descreve corretamente a região de longo alcance - fato que ocorreu também em outras moléculas. Apesar da qualidade do ajuste numa região específica, ela acaba falhando em outra região o que despotencializa a qualidade da CEP.

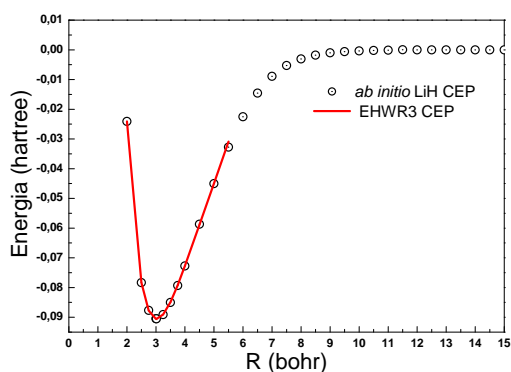
Por fim, notamos que o ajuste das energias eletrônicas *ab initio* feito através da CEP *Ryd10* tem uma alta qualidade, no entanto, ainda podemos afirmar que a CEP *EHWR1* se apresenta como a melhor CEP para ajustar a molécula H_2 , pois suas constantes espectroscópicas estão em melhor conformidade com os dados experimentais que são encontrados na literatura (Tabela 3.5).



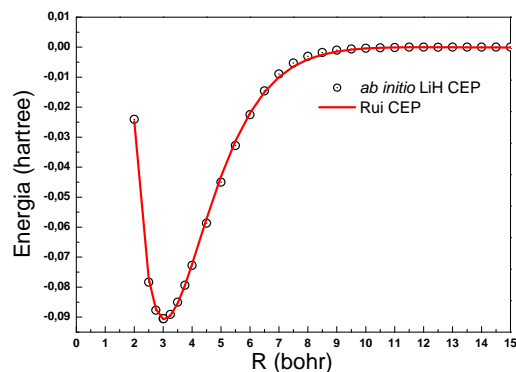
(a)



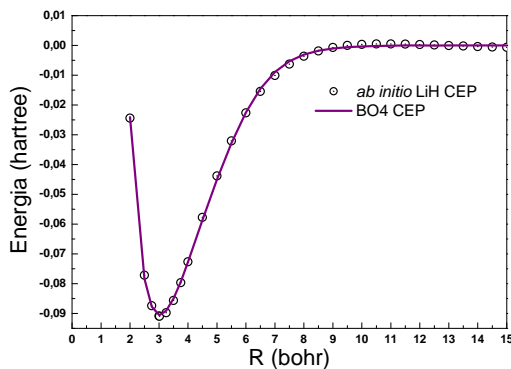
(b)



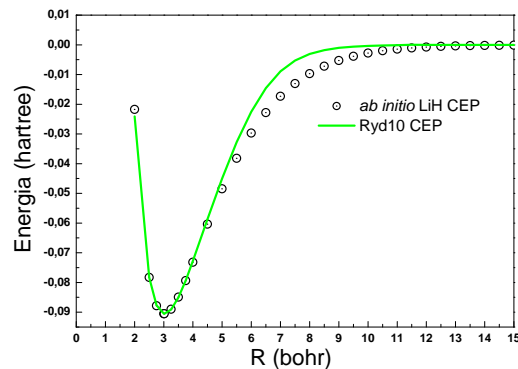
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.5: Conjunto de CEPs do sistema LiH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os *ab initio*[64, 65].

Os resultados apresentados para a molécula LiH seguem um padrão já observado nas duas moléculas anteriores (H_2^+ e H_2), ou seja, a proposta $EHWR1$ continua sendo a função analítica que melhor ajusta a CEP da molécula, o que pode ser comprovada, principalmente, pelas constantes espectroscópicas. Apesar dos ajustes serem muito bons tanto para a CEP $EHWR1$ como para a CEP Rui temos um fator que se sobressai para a primeira CEP mencionada, que são as constantes espectroscópicas vibracionais. Enquanto o valor de ω_e é $1405.56 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ obtido pela CEP $EHWR1$, temos para a CEP Rui o valor de $1414.06 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$, um pouco mais distante do valor experimental que é $1405.60 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$.

Nas figuras 3.6 mostram exatamente a sutil diferença no ajuste desta molécula utilizando as CEPs $EHWR1$ e Rui . A função analítica $EHWR1$ é levemente melhor no fundo do poço, ou seja, para valores próximo ao R de equilíbrio.

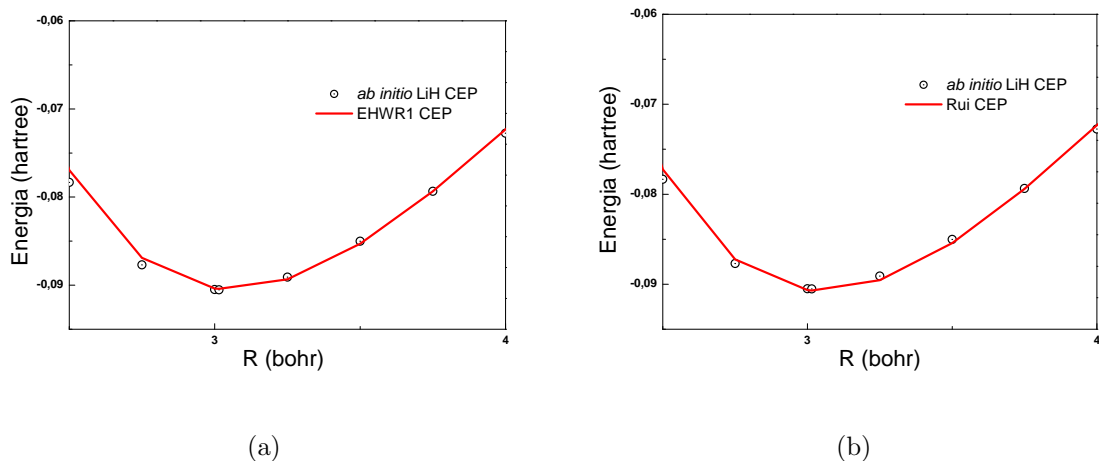
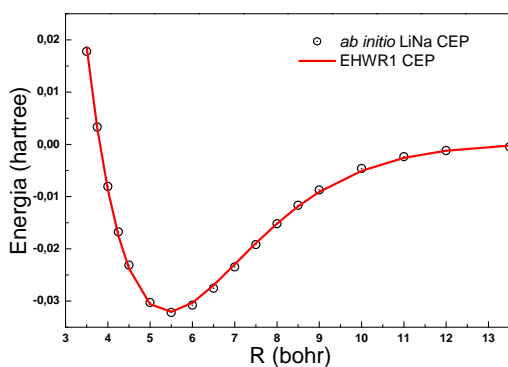
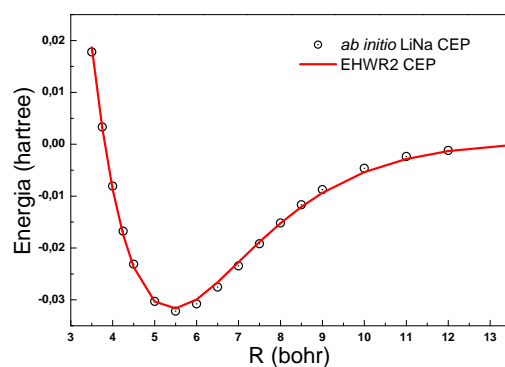


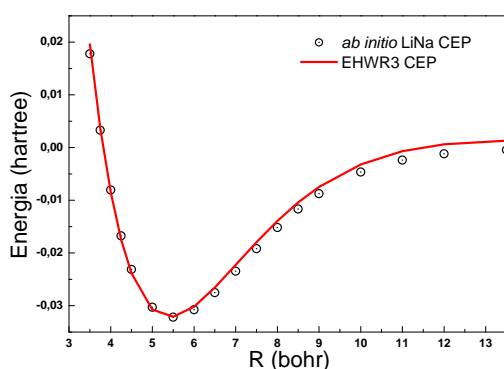
Figura 3.6: Zoom realizado no conjunto de CEPs do sistema LiH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$ e (b) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*[64, 65].



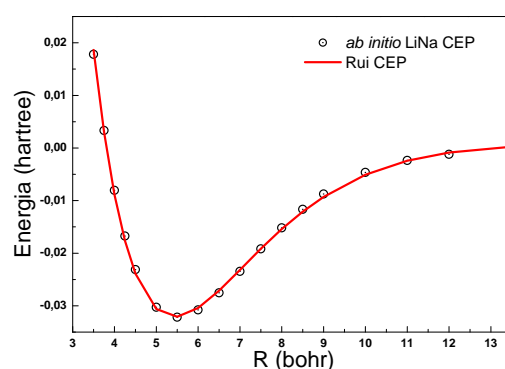
(a)



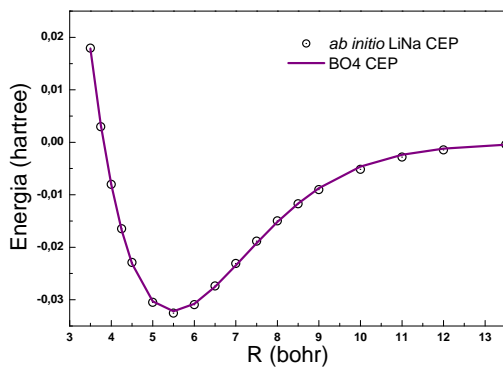
(b)



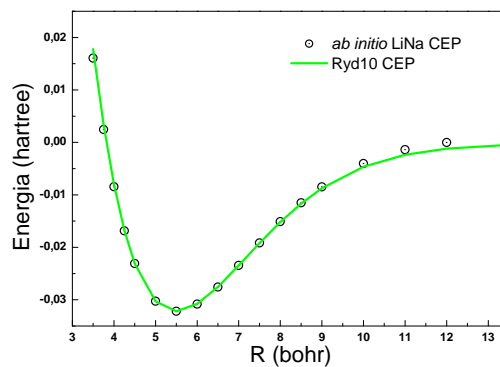
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.7: Conjunto de CEPs do sistema LiNa. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a)*EHWR1*, (b)*EHWR2*, (c)*EHWR3*, (d)*Rui*, (e)*BO4* e (f)*Ryd10*. Os pontos representam os dados *ab initio*[66, 67, 68, 69].

Nos ajustes da molécula LiNa observamos que a função analítica dada pela proposta *EHWR1* continua sendo a melhor função analítica e que mais precisamente se adequa aos pontos da curva de energia potencial. Podemos notar claramente essa qualidade nos ajustes dos pontos *ab initio* analisando as constantes espectroscópicas, e na qualidade do ajuste entre as formas analíticas *EHWR1* e *Rui* (veja Figura 3.8). Notamos que quando R tende a infinito o ajuste fica melhor com a função analítica dada por *EHWR1* (veja Figura 3.8). Além disso, as constantes espectroscópicas vibracionais confirmam a qualidade da CEP *EHWR1* já que esta possui valores de ω_e e $\omega_e x_e$ bem melhor que os valores obtido pela CEP *Rui* (veja Tabela 3.5).

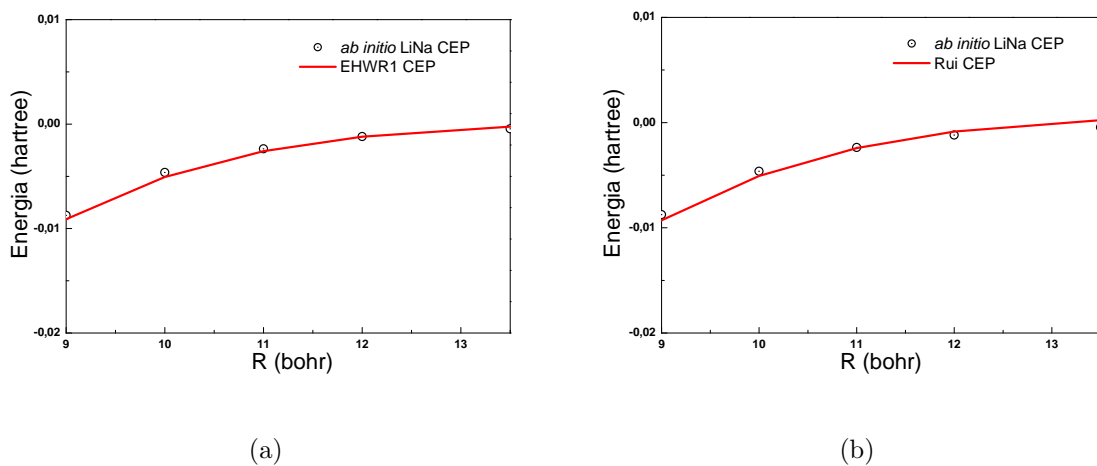
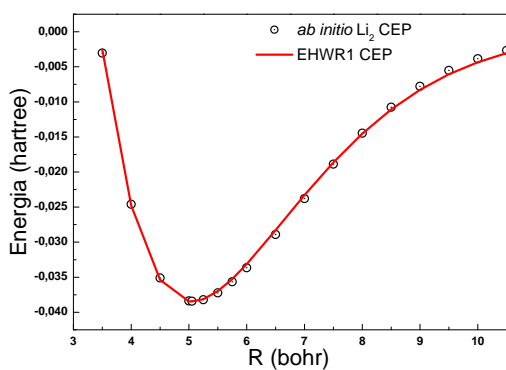
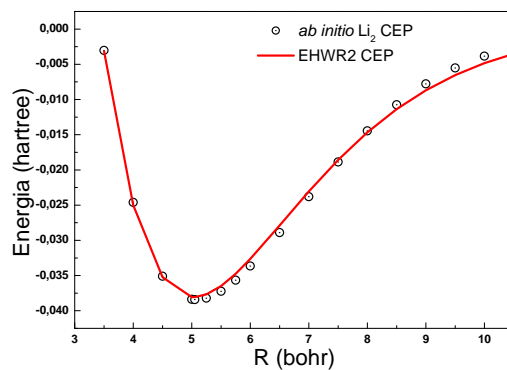


Figura 3.8: Zoom realizado no conjunto de CEPs do sistema LiNa. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a)*EHWR1* e (b)*Rui*. Os pontos representam os dados *ab initio*[66, 67, 68, 69].

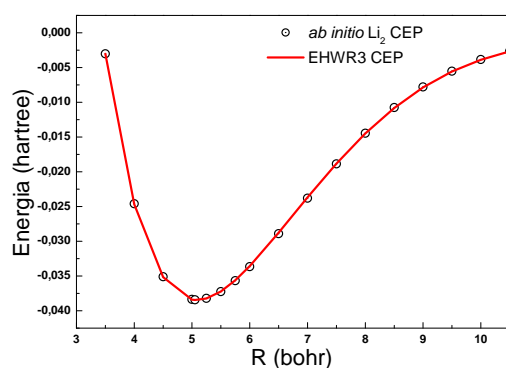
Além disso, podemos dizer que os ajustes dados pela funções *Ryd10* e *BO4* falham em determinadas regiões como por exemplo para R grande e R intermediário, respectivamente. As constantes espectroscópicas obtidas também com essas funções são inferiores quando comparadas com a função analítica *EHWR1* que possui excelente resultados quando comparado com os dados experimentais.



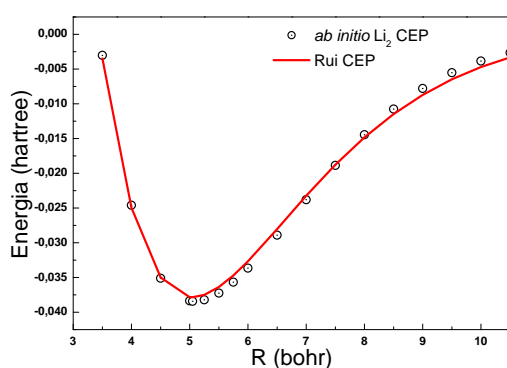
(a)



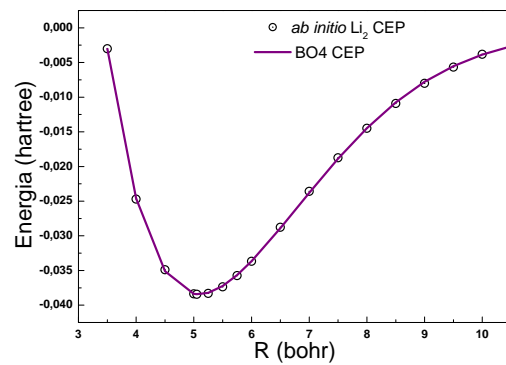
(b)



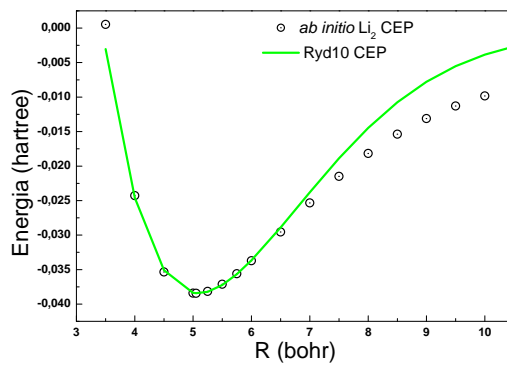
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.9: Conjunto de CEPs do sistema Li_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os dados *ab initio*[70, 71, 72, 73].

Para a molécula Li_2 observamos que as propostas $EHWR1$ e Rui apresentam resultados de γ , α , β e d que ajustam muito bem a curva de energia potencial dos dados *ab initio*, no entanto, analisando as constantes espectroscópicas é possível notar que a proposta $EHWR1$ fornece resultados melhores que a CEP de Rui e colaboradores. Por outro lado, também notamos que a proposta $EHWR2$ ainda não se destaca diante dos resultados e que apesar do bom ajuste, continua sendo uma proposta inferior à proposta $EHWR1$ com relação à qualidade das constantes espectroscópicas (veja Tabela 3.5).

Dentre as moléculas estudadas podemos notar que a molécula BeH^+ é uma das que claramente notamos, já na curva ajustada, a real diferença de precisão de cada ajuste ($EHWR1, EHWR2$ e Rui) com os dados *ab initio*. Aqui, fica nítido que enquanto a proposta dada pela equação $EHWR1$ ajusta muito bem a região próxima ao R de equilíbrio, a proposta dada pela equação Rui não consegue descrever bem essa região, evidenciando a qualidade desta expressão analítica. Além disso, notamos que as nossas duas propostas ($EHWR1$ e $EHWR2$) apresentam melhores resultados do que a proposta dada por Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong.

Por outro lado, vale lembrar que apesar das constantes espectroscópicas vibracional das moléculas Li_2 e BeH^+ serem melhores descritas pela forma analítica $BO4$ do que pelas CEPs $Ryd10$, $EHWR1$, $EHWR2$ e $EHWR3$, ainda assim as CEPs $EHWR1$ e $EHWR2$ ajustam melhor as energias eletrônicas *ab initio* que a CEP $BO4$, principalmente nas regiões assintóticas.

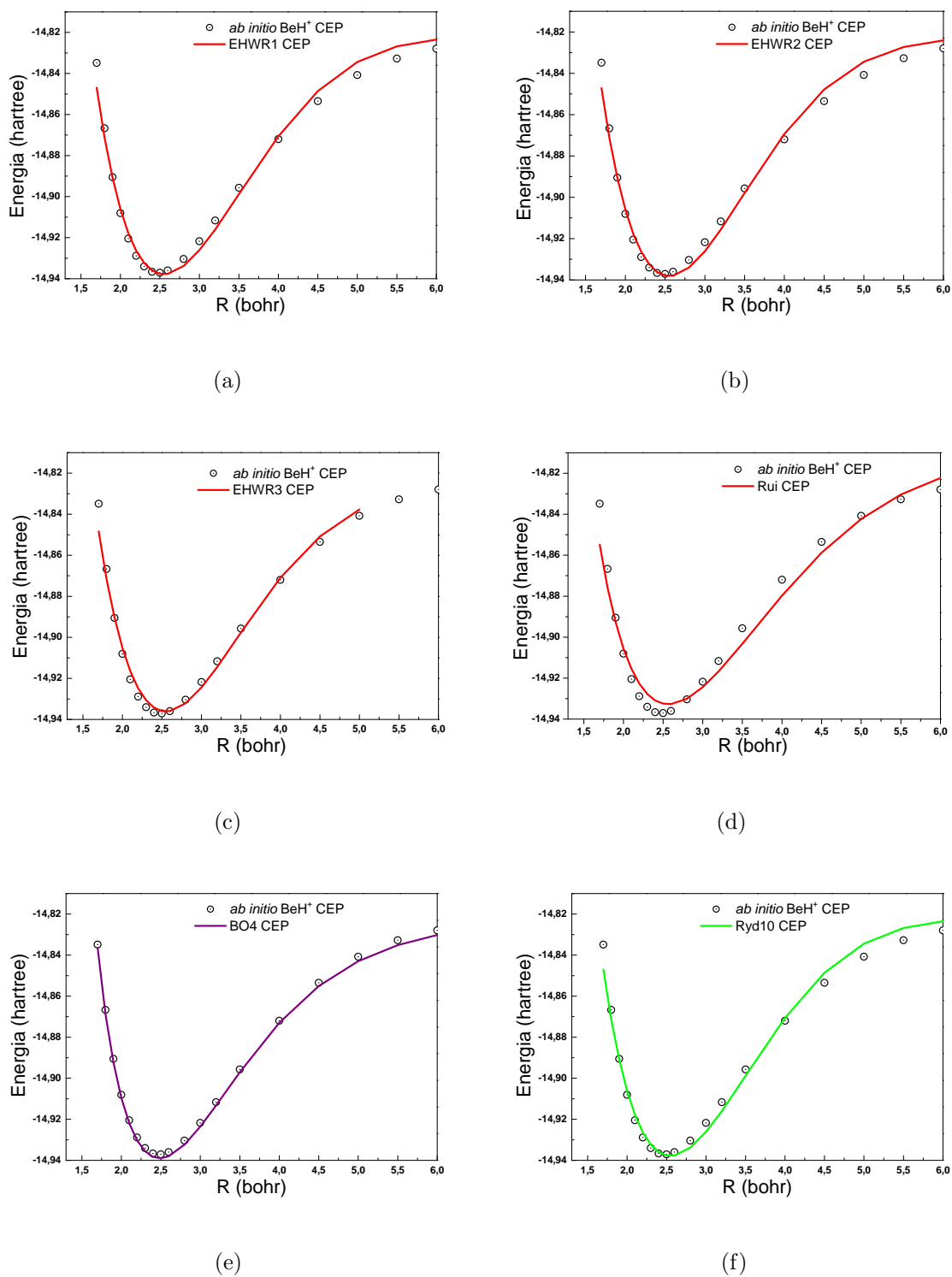


Figura 3.10: Conjunto de CEPs do sistema BeH^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os dados *ab initio*[74].

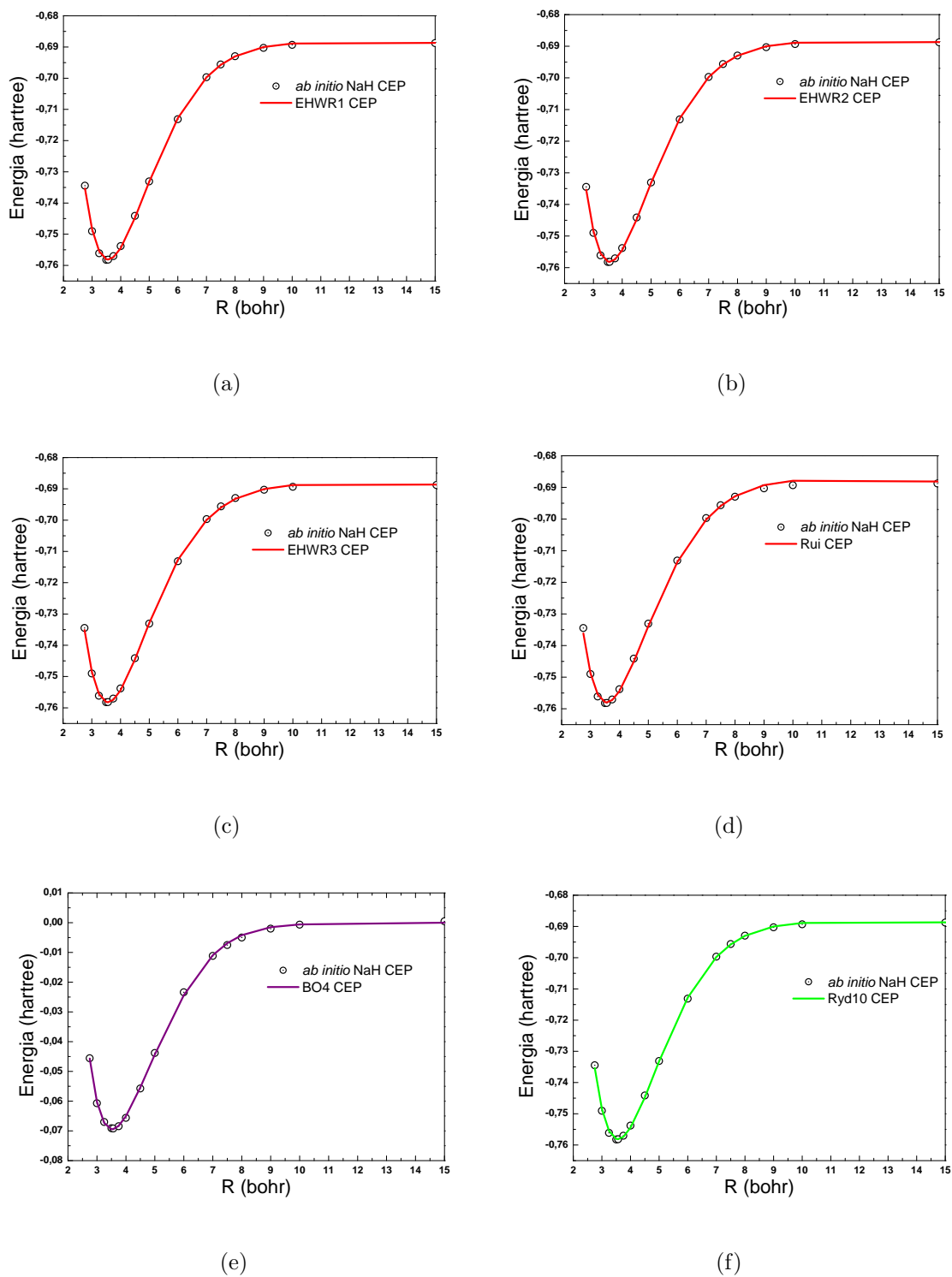


Figura 3.11: Conjunto de CEPs do sistema NaH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os dados *ab initio* [75, 76, 77].

O ajuste da CEP da molécula NaH é bem descrito pelas expressões dadas pelas propostas *EHWR1* e *EHWR2*, por outro lado, a proposta dada pela função analítica *Rui* não se comporta bem diante dos dados *ab initio* da CEP. Podemos observar que na proposta *Rui* o ajuste da CEP não é bem descrito para valores grande de *R*. Sendo assim, fica evidente que o ajuste dado pela proposta *EHWR1* mais uma vez se destaca diante das demais propostas, fato que é comprovado com os resultados das constantes espectroscópicas (veja Tabela 3.6).

Quando falamos da molécula RbH, mais uma vez, percebemos a qualidade do ajuste da CEP dada pela função analítica *EHWR1*. Enquanto essa proposta consegue descrever muito bem regiões próximas ao R de equilíbrio e a curva para valores grandes de *R*, ou seja, se adequa e descreve muito bem regiões de interação de longo e médio alcance, vemos que a proposta *Rui* não consegue ajustar bem aos dados *ab initio* da curva tanto em regiões próximas ao R de equilíbrio como para valores grande de *R*. As constantes espectroscópicas mostram a qualidade e precisão dados pela proposta *EHWR1* quando comparadas com as demais.

É importante também citar que na comparação dessas novas CEPs (por nós propostos) com as funções *Ryd10* e *BO4* ainda continuamos a perceber a qualidade da CEP *EHWR1* diante destas. Podemos notar que as CEPs *Ryd10* e *BO4* falham nos ajustes nas regiões de interação de médio e longo alcance.

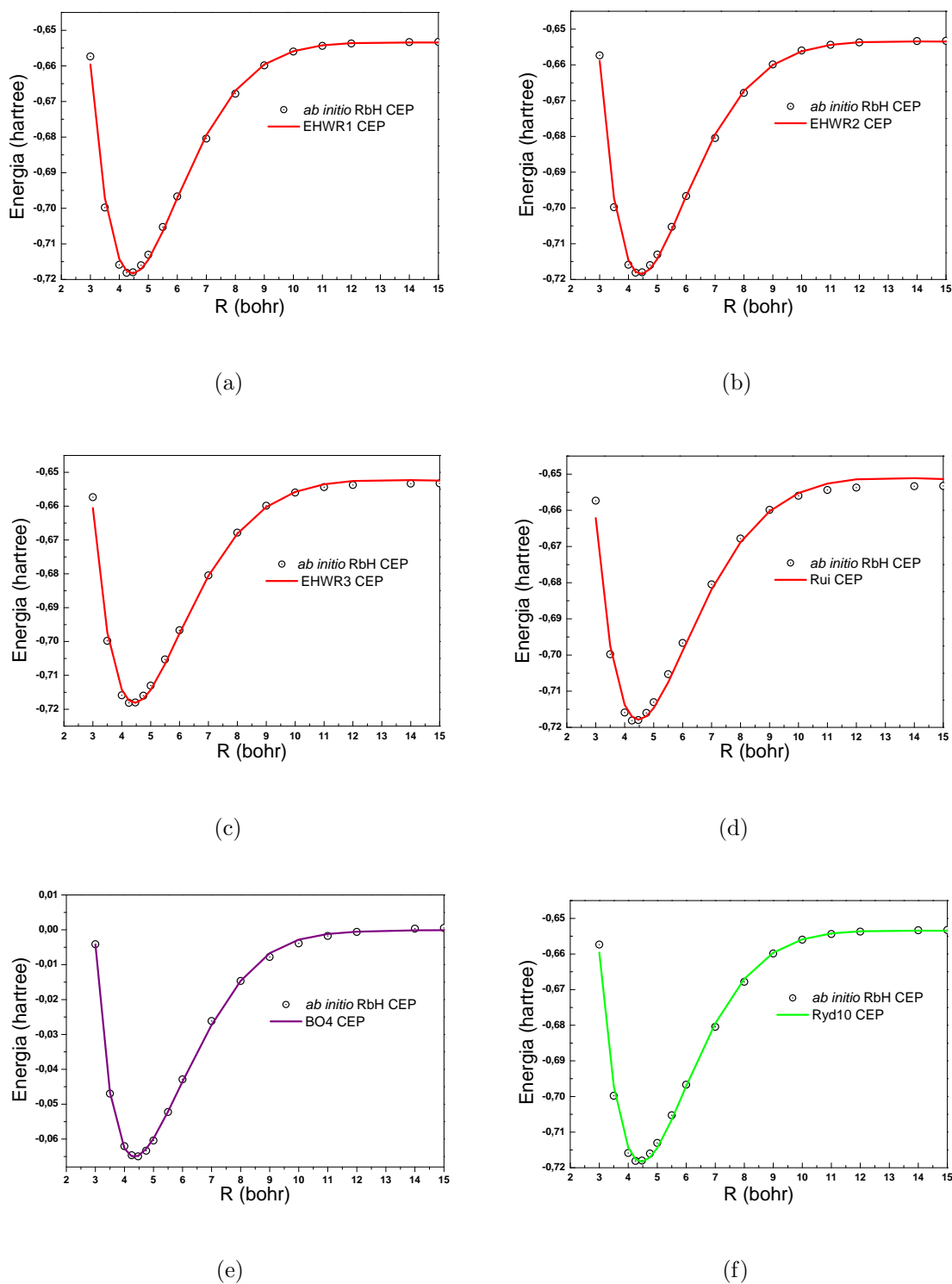
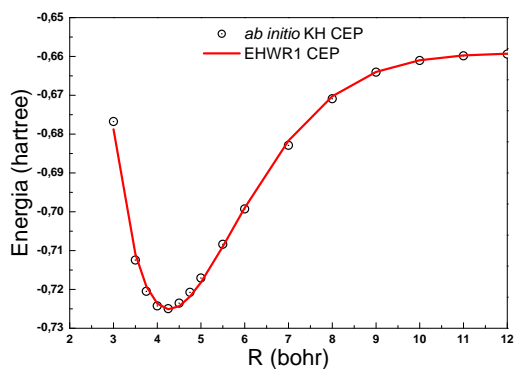
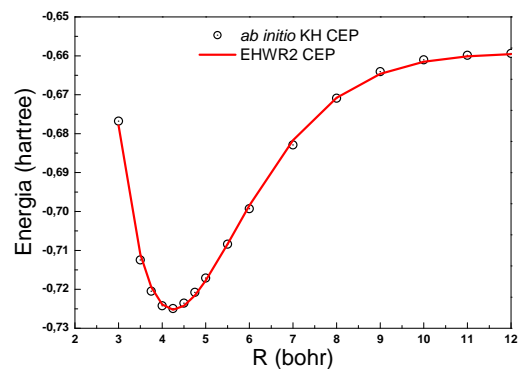


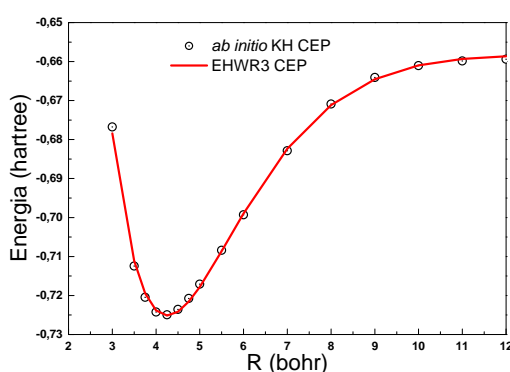
Figura 3.12: Conjunto de CEPs do sistema RbH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a)EHWR1, (b)EHWR2, (c)EHWR3, (d)Rui, (e)BO4 e (f)Ryd10. Os pontos representam os dados *ab initio*[75, 76, 77].



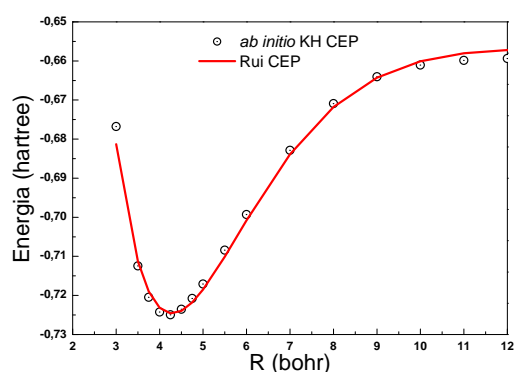
(a)



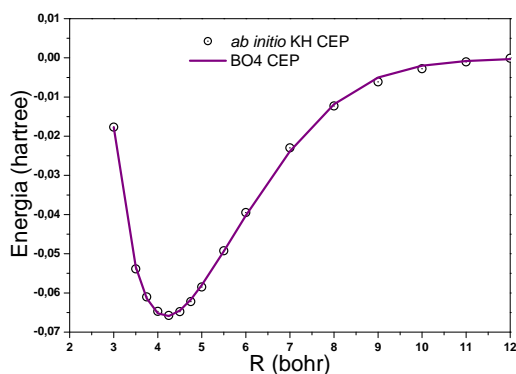
(b)



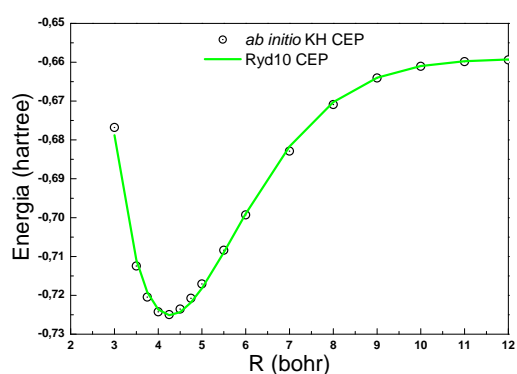
(c)



(d)



(e)



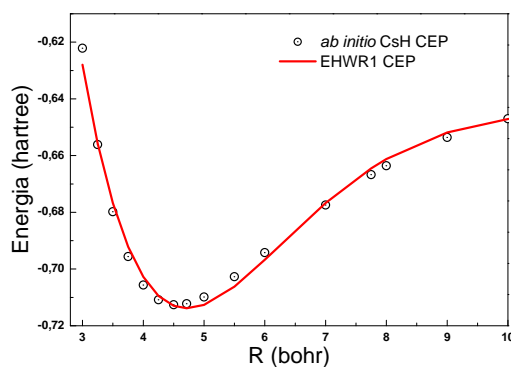
(f)

Figura 3.13: Conjunto de CEPs do sistema KH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a)*EHWR1*, (b)*EHWR2*, (c)*EHWR3*, (d)*Rui*, (e)*BO4* e (f)*Ryd10*. Os pontos representam os dados *ab initio*[75, 76, 77, 78].

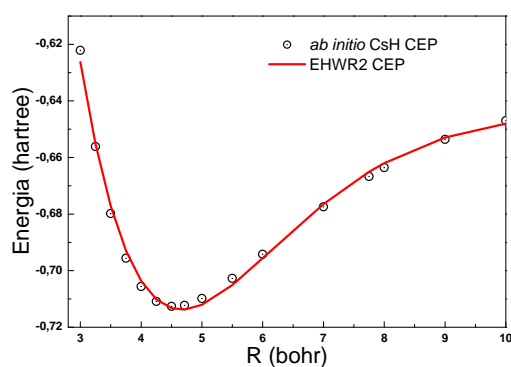
Analisando a molécula KH podemos observar que os ajustes realizados pela proposta *EHWR1* é a que apresenta os melhores resultados, pois diante da curva ajustada e das constantes espectroscópicas podemos notar que tal proposta além de ajustar bem regiões próximas ao R de equilíbrio ela também ajusta muito bem as energias para valores grande de R . Por outro lado, notamos que as demais propostas, principalmente a proposta *Rui*, não ajusta muito bem as energias para valores grandes de R , demonstrando sua ineficiência, fato que pode ser comprovado quando analisamos os dados das constantes espectroscópicas (veja Tabela 3.6).

A molécula CsH é mais uma molécula que vem a confirmar a qualidade dos ajustes realizados pela proposta *EHWR1*. Observe que fica nítido a qualidade do ajuste tanto em regiões próximas ao R de equilíbrio como para valores grandes de R , quando comparamos com as outras propostas (veja Figura 3.14). Temos notado que na maioria das vezes, as demais propostas, conseguem ajustar bem apenas uma dada região, deixando os demais pontos da curva com certa deficiência para serem ajustados. No entanto, para a molécula CsH notamos que a proposta *Rui* não ajusta bem nenhuma das regiões (veja Figura 3.14).

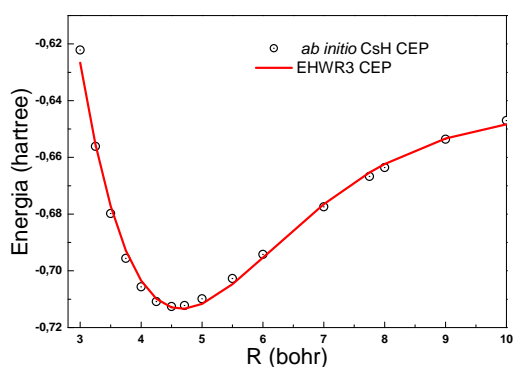
É possível também notar que quando analisamos os ajustes realizados com as funções analíticas *Ryd10* e *BO4* estes não são tão bons para valores na região de interação intermediária logo após a região de equilíbrio (veja Figura 3.14).



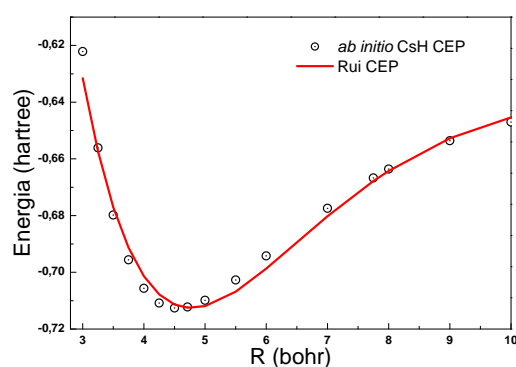
(a)



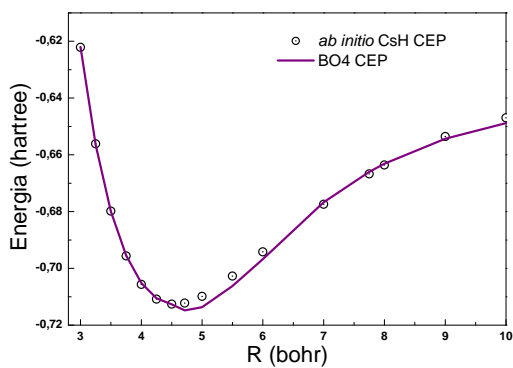
(b)



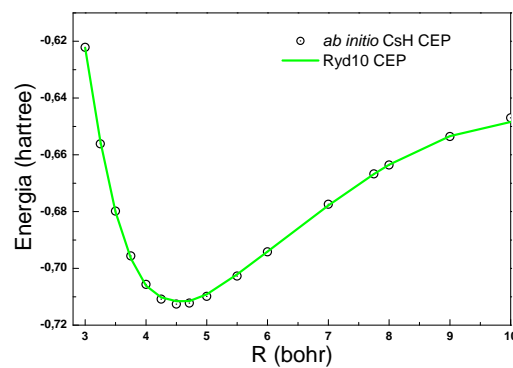
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.14: Conjunto de CEPs do sistema CsH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a)*EHWR1*, (b)*EHWR2*, (c)*EHWR3*, (d)*Rui*, (e)*BO4* e (f)*Ryd10*. Os pontos representam os dados *ab initio*[75, 76, 77].

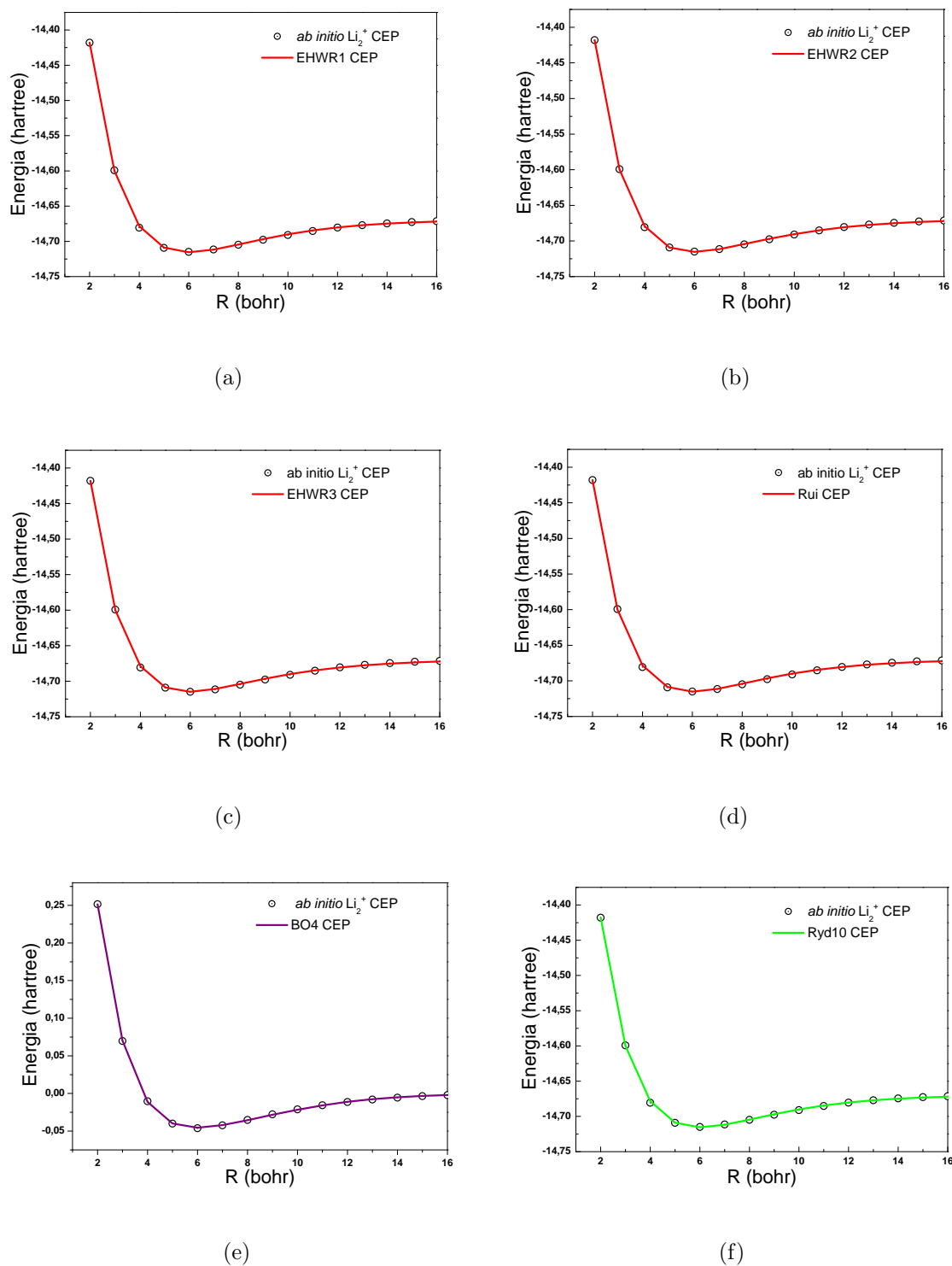
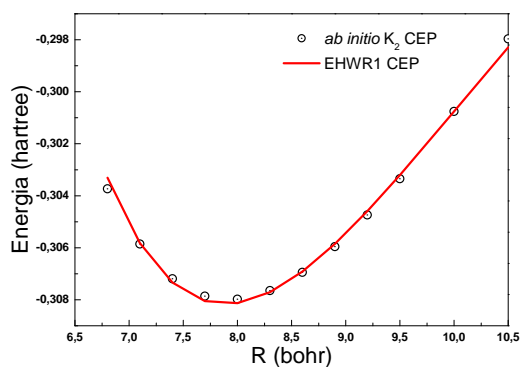


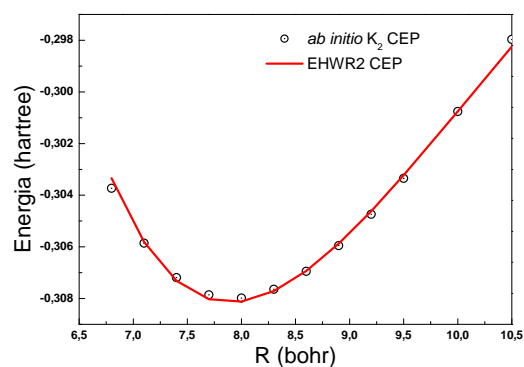
Figura 3.15: Conjunto de CEPs do sistema Li_2^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os dados *ab initio*[79].

A molécula iônica, Li_2^+ , também tem sua curva de energia potencial muito bem ajustada (veja Figura 3.15). A prospota $EHWR1$, $EHWR2$ e Rui ajustam muito bem tal molécula, isso pode ser observado quando analisamos os ajustes tanto para valores grande de R como para a região que fica limitada ao R de equilíbrio (veja Figura 3.15). Analisando os cálculos das constantes espectroscópicas notamos que a proposta $EHWR1$ ainda apresenta melhores resultados (veja Tabela 3.6).

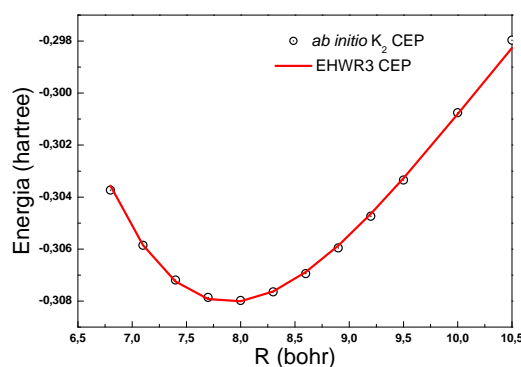
E por fim, apresentamos a molécula K_2 que também tem sua CEP ajustada, no entanto, limitada por somente alguns valores de energias *ab initio* próximas à região de equilíbrio da molécula. Veja que para essa molécula, a CEP só é bem descrita na região que fica limitada a distância de equilíbrio.



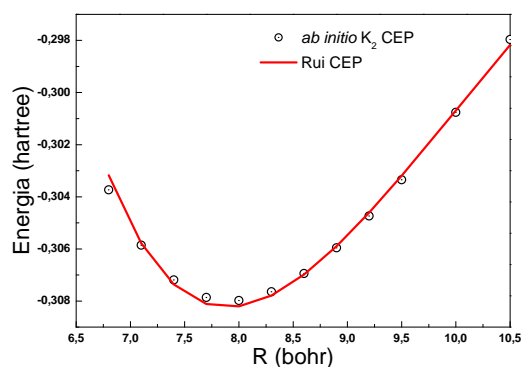
(a)



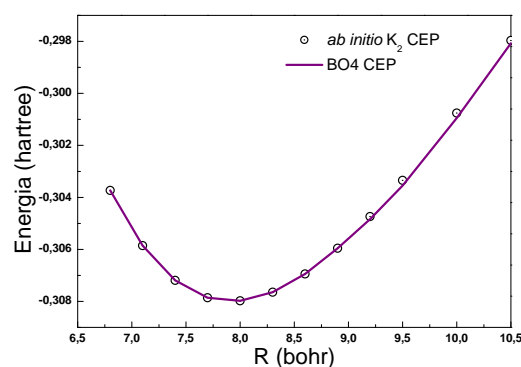
(b)



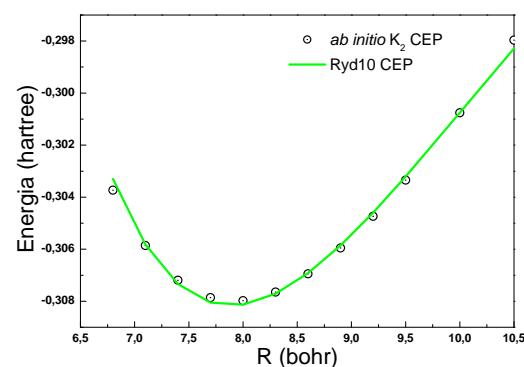
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.16: Conjunto de CEPs do sistema K_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui , (e) $BO4$ e (f) $Ryd10$. Os pontos representam os dados *ab initio*[80, 81, 82, 83, 84, 85].

Sistemas	CEP	α	β	γ	d	χ^2
H_2^+	EHWR1	1,63917918355	1,15334626098	1,01196753481	-0,03846502173	$2,38 \times 10^{-5}$
	EHWR2	1,67295895543	1,11628941911	0,98560248483	-0,03136035801	$2,40 \times 10^{-5}$
	Rui	1,87932080510	1,03280249111	0,89599034893	-	$3,06 \times 10^{-4}$
H_2	EHWR1	1,35208672198	2,05730709721	1,92959109262	0,02594438605	$5,79 \times 10^{-5}$
	EHWR2	1,33113136257	1,97257138636	1,93853476783	0,01317494892	$1,30 \times 10^{-4}$
	Rui	1,37926981623	2,05093400060	1,96797104908	-	$1,12 \times 10^{-4}$
LiH	EHWR1	0,84259095866	1,12558167480	0,41726148167	0,02738881286	$2,55 \times 10^{-5}$
	EHWR2	0,86570776098	1,75452507086	0,27449204908	-0,01550427257	$1,55 \times 10^{-5}$
	Rui	0,86222552614	1,61791140150	0,30163695157	-	$2,72 \times 10^{-5}$
LiNa	EHWR1	0,47589819516	0,19093774975	0,34841290347	0,07175394409	$6,85 \times 10^{-6}$
	EHWR2	0,53129828416	0,26403669272	0,32967052944	0,04015625207	$8,39 \times 10^{-6}$
	Rui	0,54995074715	0,67604499607	0,19568269722	-	$8,91 \times 10^{-6}$
Li_2	EHWR1	0,42467243948	0,14718036787	0,40615221056	0,11191505124	$2,67 \times 10^{-6}$
	EHWR2	0,55678487791	0,31194330145	0,34211346301	0,04364386666	$7,43 \times 10^{-6}$
	Rui	0,57503378768	0,76519984430	0,19999052390	-	$9,11 \times 10^{-6}$
BeH^+	EHWR1	0,76560245469	1,53662167696	0,34703872700	0,15791886166	$5,11 \times 10^{-4}$
	EHWR2	0,82941987739	1,57335209353	0,37025228941	0,13087015019	$5,28 \times 10^{-4}$
	Rui	0,93205558503	2,35712368489	0,26817402147	-	$1,19 \times 10^{-3}$
NaH	EHWR1	0,71755970653	1,14108004714	0,27247870991	0,03790150613	$2,94 \times 10^{-6}$
	EHWR2	0,73176091691	1,09452978882	0,28940755614	0,03835089539	$2,62 \times 10^{-6}$
	Rui	0,74907979092	1,32730536544	0,24613376779	-	$9,58 \times 10^{-6}$
RbH	EHWR1	0,53513051661	0,71551386524	0,22626938906	0,08126774638	$2,25 \times 10^{-5}$
	EHWR2	0,55800617392	0,77872985815	0,21977190932	0,05546866114	$1,67 \times 10^{-5}$
	Rui	0,57924656095	0,96420217798	0,18555280956	-	$6,81 \times 10^{-5}$
KH	EHWR1	0,56154482765	0,72990532603	0,24606455862	0,08262360569	$2,90 \times 10^{-5}$
	EHWR2	0,58710039645	0,73137979321	0,25658804195	0,06535952841	$9,16 \times 10^{-6}$
	Rui	0,61082711633	1,02274238165	0,19775253924	-	$5,23 \times 10^{-5}$
CsH	EHWR1	0,46308731361	0,60539152961	0,20745943209	0,12565002326	$1,11 \times 10^{-4}$
	EHWR2	0,49186083211	0,60290463681	0,22098707920	0,09998765964	$5,84 \times 10^{-4}$
	Rui	0,51598206127	0,91092323119	0,15503922884	-	$2,34 \times 10^{-4}$
Li_2^+	EHWR1	0,34293213198	0,10331218920	0,42145039400	0,05931896222	$1,20 \times 10^{-5}$
	EHWR2	0,33048595122	0,09360482730	0,45084377695	0,06250000000	$5,51 \times 10^{-6}$
	Rui	0,42117277442	0,14902714824	0,39269721472	-	$1,75 \times 10^{-5}$
K_2	EHWR1	0,33767980063	0,46877484057	0,09876705865	0,00251883316	$8,37 \times 10^{-7}$
	EHWR2	0,34632881241	0,50381239725	0,09332163706	-0,0278277957	$6,92 \times 10^{-7}$
	Rui	0,33854723572	0,47157787520	0,09841233728	-	$9,06 \times 10^{-7}$

Tabela 3.1: Parâmetros otimizados e desvio quadrático médio obtidos para as CEPs EHWR1, EHWR2 e Rui.

Sistemas	CEP	α	β	γ	d	χ^2
H_2^+	EHWR3	1,38194999725	1,52601547354	1,74528046164	$d_1=-0,41257678565$ $d_2=-0,08551959366$ $d_3=0,04431580301$	$2,22 \times 10^{-4}$
H_2	EHWR3	1,53893533437	2,38980149443	1,80922487699	$d_1=-0,05822990349$ $d_2=0,00205180850$ $d_3=0,16150002324$	$1,50 \times 10^{-4}$
LiH	EHWR3	0,60498545047	1,56053898048	0,17096389584	$d_1=0,52921171028$ $d_2=0,13596766211$ $d_3=-0,88642898888$	$4,50 \times 10^{-5}$
LiNa	EHWR3	0,50321372221	0,42965492247	0,27041990642	$d_1=-0,09396615675$ $d_2=0,03221346119$ $d_3=0,99619021567$	$3,10 \times 10^{-5}$
Li_2	EHWR3	0,65935363502	0,69594494522	0,22583046064	$d_1=0,20474917578$ $d_2=0,03461366112$ $d_3=0,02340853379$	$8,39 \times 10^{-6}$
BeH^+	EHWR3	0,90947303695	2,23311469489	0,26888362453	$d_1=0,17361370026$ $d_2=0,06612705563$ $d_3=0,18181818182$	$7,33 \times 10^{-3}$
NaH	EHWR3	0,76133253466	1,19167906609	0,28243216708	$d_1=-0,00661020392$ $d_2=0,01018364914$ $d_3=0,06666666667$	$2,81 \times 10^{-5}$
RbH	EHWR3	0,57753258814	0,79828189805	0,22933040004	$d_1=-0,01657398602$ $d_2=0,02398209586$ $d_3=0,05000000000$	$2,90 \times 10^{-5}$
KH	EHWR3	0,60202376035	0,93108459031	0,21112260344	$d_1=0,04623326424$ $d_2=0,03016902282$ $d_3=0,08333333333$	$7,02 \times 10^{-5}$
CsH	EHWR3	0,50048395783	0,66871724054	0,20227415188	$d_1=0,14515375874$ $d_2=0,09765467061$ $d_3=0,09090909091$	$5,99 \times 10^{-4}$
Li_2^+	EHWR3	0,37081447188	0,10958986547	0,42051113233	$d_1=0,05239397742$ $d_2=0,02259972142$ $d_3=0,0268930981$	$1,29 \times 10^{-4}$
K_2	EHWR3	0,36111189686	0,55926526927	0,08555432408	$d_1=-0,07478957203$ $d_2=-0,07298958260$ $d_3=-0,07571320883$	$4,57 \times 10^{-6}$

Tabela 3.2: Parâmetros otimizados e desvio quadrático médio obtidos para a CEP EHWR3.

Sistemas	CEP	Desvio energia potencial	Distância internuclear grande
H_2^+	EHWR1	0,000020356526	12,00
	EHWR2	0,000021253321	12,00
	EHWR3	0,000206099785	12,00
	Rui	0,000286260128	12,00
H_2	EHWR1	0,001025593430	9,00
	EHWR2	0,004088157955	9,00
	EHWR3	-	9,00
	Rui	0,004274331422	9,00
LiH	EHWR1	0,000095178758	15,00
	EHWR2	0,000143207418	15,00
	EHWR3	-	15,00
	Rui	0,000114444164	15,00
LiNa	EHWR1	0,000213731584	13,50
	EHWR2	0,000287132747	13,50
	EHWR3	0,001761941164	13,50
	Rui	0,000684978514	13,50
Li_2	EHWR1	0,000375024604	10,50
	EHWR2	0,000878576713	10,50
	EHWR3	0,000011897543	10,50
	Rui	0,000668809416	10,50
BeH^+	EHWR1	0,004437400331	6,00
	EHWR2	0,003865926463	6,00
	EHWR3	-	6,00
	Rui	0,005611352237	6,00

Tabela 3.3: Desvios da energia potencial (hartree) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui (em relação as energias eletrônicas *ab initio*) para distâncias internucleares grandes (bohr).

Sistemas	CEP	Desvio energia potencial	Distância internuclear grande
NaH	EHWR1	0,000100375824	15,00
	EHWR2	0,000022502712	15,00
	EHWR3	0,000156153982	15,00
	Rui	0,000632448229	15,00
RbH	EHWR1	0,000189095810	15,00
	EHWR2	0,000223950126	15,00
	EHWR3	0,000846301551	15,00
	Rui	0,001891940329	15,00
KH	EHWR1	0,000080025556	12,00
	EHWR2	0,000167419434	12,00
	EHWR3	0,000219786357	12,00
	Rui	0,002160948333	12,00
CsH	EHWR1	0,000127185223	10,00
	EHWR2	0,001191556537	10,00
	EHWR3	0,001360331399	10,00
	Rui	0,001626036411	10,00
Li ₂ ⁺	EHWR1	0,000604332696	16,00
	EHWR2	0,000740143140	16,00
	EHWR3	0,000859086194	16,00
	Rui	0,000982286447	16,00
K ₂	EHWR1	0,000333202347	10,50
	EHWR2	0,000277398195	10,50
	EHWR3	0,000297192974	10,50
	Rui	0,000333366515	10,50

Tabela 3.4: Desvios da energia potencial (hartree) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui (em relação as energias eletrônicas *ab initio*) para distâncias internucleares grandes (bohr).

Moléculas	CEP	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
H_2^+	Exp	2322,00	66,00	-
	EHWR1	2322,09	66,04	$11,9 \times 10^{-1}$
	EHWR2	2326,41	66,37	$11,7 \times 10^{-1}$
	EHWR3	2348,94	70,46	$38,5 \times 10^{-1}$
	Rui	2275,51	54,92	$7,4 \times 10^{-1}$
	Ryd10	2318,49	64,31	$3,73 \times 10^{-1}$
	BO4	2267,57	54,23	$0,10 \times 10^1$
H_2	Exp	4401,21	121,34	-
	EHWR1	4409,61	86,90	$20,4 \times 10^{-1}$
	EHWR2	4152,19	95,22	$3,9 \times 10^{-1}$
	EHWR3	4413,33	126,53	$14,0 \times 10^{-1}$
	Rui	4194,77	95,16	$3,1 \times 10^{-1}$
	Ryd10	4324,56	105,25	$2,47 \times 10^{-2}$
	BO4	5686,94	386,65	$7,14 \times 10^0$
LiH	Exp	1405,60	23,20	-
	EHWR1	1405,56	22,32	$12,8 \times 10^{-1}$
	EHWR2	1405,38	22,53	$13,0 \times 10^{-1}$
	EHWR3	1405,39	22,53	$13,0 \times 10^{-1}$
	Rui	1414,06	22,59	$12,5 \times 10^{-1}$
	Ryd10	1395,67	25,86	$5,06 \times 10^{-1}$
	BO4	1420,42	21,24	$6,78 \times 10^{-2}$
LiNa	Exp	257,00	1,66	-
	EHWR1	257,96	1,85	$5,37 \times 10^{-3}$
	EHWR2	256,64	1,98	$3,71 \times 10^{-3}$
	EHWR3	264,36	2,62	$3,20 \times 10^{-3}$
	Rui	255,61	1,84	$4,23 \times 10^{-3}$
	Ryd10	255,15	1,59	$7,20 \times 10^{-3}$
	BO4	270,38	2,18	$3,58 \times 10^{-3}$
Li_2	Exp	351,43	2,60	-
	EHWR1	358,15	2,99	$9,81 \times 10^{-3}$
	EHWR2	363,44	3,26	$9,07 \times 10^{-3}$
	EHWR3	349,47	2,60	$8,03 \times 10^{-3}$
	Rui	260,43	1,93	$5,27 \times 10^{-3}$
	Ryd10	347,70	3,13	$5,60 \times 10^{-2}$
	BO4	351,56	2,72	$6,58 \times 10^{-3}$
BeH^+	Exp	2221,70	39,80	-
	ERH1	2102,03	27,17	$5,70 \times 10^{-1}$
	ERH2	2130,96	26,87	$4,80 \times 10^{-1}$
	EHWR3	2093,28	28,09	$4,60 \times 10^{-1}$
	Rui	1847,05	25,49	$8,00 \times 10^{-1}$
	Ryd10	2198,77	29,37	$12,7 \times 10^{-1}$
	BO4	2227,31	37,41	$5,30 \times 10^{-1}$

Tabela 3.5: Valores das constantes espectroscópicas vibracionais (cm^{-1}) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3, Rui, Ryd10 e BO4 obtidas para as doze moléculas. Estes valores são comparados com os dados experimentais encontrados na literatura [86].

Moléculas	CEP	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
NaH	Exp	1176,00	21,20	-
	EHWR1	1178,21	26,83	$90,7 \times 10^{-1}$
	EHWR2	1190,59	25,59	$85,8 \times 10^{-1}$
	EHWR3	1190,48	25,87	$86,2 \times 10^{-1}$
	Rui	1126,65	39,13	$101,9 \times 10^{-1}$
	Ryd10	1154,39	12,86	$8,61 \times 10^{-1}$
	BO4	1069,97	2,67	$0,109 \times 10^1$
RbH	Exp	936,77	14,15	-
	EHWR1	929,61	10,73	$47,3 \times 10^{-1}$
	EHWR2	947,77	12,02	$33,0 \times 10^{-1}$
	EHWR3	918,72	11,43	$1,93 \times 10^{-3}$
	Rui	881,89	10,04	$19,9 \times 10^{-1}$
	Ryd10	841,33	11,65	$0,20 \times 10^1$
	BO4	921,30	9,84	$1,04 \times 10^{-1}$
KH	Exp	986,05	14,90	-
	EHWR1	973,21	11,43	$82,7 \times 10^{-1}$
	EHWR2	996,80	13,08	$73,6 \times 10^{-1}$
	EHWR3	998,91	13,64	$57,0 \times 10^{-3}$
	Rui	924,63	10,79	$47,7 \times 10^{-1}$
	Ryd10	993,07	19,09	$3,89 \times 10^{-1}$
	BO4	942,09	8,25	$1,49 \times 10^{-1}$
CsH	Exp	891,50	12,90	-
	EHWR1	926,89	9,80	$1,47 \times 10^{-2}$
	EHWR2	975,22	12,73	$9,49 \times 10^{-2}$
	EHWR3	960,00	12,44	$8,97 \times 10^{-2}$
	Rui	856,19	8,73	$2,66 \times 10^{-2}$
	Ryd10	-	-	-
	BO4	-	-	-
Li ₂ ⁺	Exp	260,00	1,60	-
	EHWR1	275,06	1,78	$9,53 \times 10^{-3}$
	EHWR2	284,26	2,03	$3,14 \times 10^{-3}$
	EHWR3	275,78	1,96	$1,87 \times 10^{-3}$
	Rui	278,47	1,89	$5,33 \times 10^{-3}$
	Ryd10	263,21	1,68	$2,90 \times 10^{-3}$
	BO4	268,09	1,75	$1,30 \times 10^{-4}$
K ₂	Exp	92,40	0,32	-
	EHWR1	90,74	0,29	$1,55 \times 10^{-4}$
	EHWR2	89,58	0,26	$5,92 \times 10^{-4}$
	EHWR3	86,95	0,23	$1,55 \times 10^{-4}$
	Rui	90,65	0,28	$1,43 \times 10^{-4}$
	Ryd10	80,57	0,04	$9,72 \times 10^{-4}$
	BO4	84,37	0,16	$5,13 \times 10^{-5}$

Tabela 3.6: Valores das constantes espectroscópicas vibracionais (cm^{-1}) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3, Rui, Ryd10 e BO4 obtidas para doze moléculas. Estes valores são comparados com os dados experimentais avaliados na literatura [86].

3.2 Segunda Parte

3.2.1 Ajustes de energias *ab initio* fixando tanto a primeira derivada da função potencial igual zero como o valor da constante espectroscópica ω_e .

Nesta seção realizamos os mesmos procedimentos que já foram mencionados anteriormente. Para verificar a qualidade das nossas formas analíticas *EHWR1*, *EHWR2* e *EHWR3* comparadas a CEP *Rui*, inicialmente ajustamos as energias eletrônicas *ab initio* das doze moléculas diatômicas (LiH, LiNa, NaH, RbH, KH, CsH, H₂, Li₂, K₂, H₂⁺, BeH⁺ e Li₂⁺). No entanto, nesse ajuste consideramos que além da derivada primeira da função foi acoplado também ao programa GSA/Dunham a constante espectroscópica ω_e . Esse acoplamento tem como intuito "indicar" os resultados desejados. Para todas as moléculas apresentamos os resultados das constantes espectroscópicas vibracionais (Tabelas 3.11 e 3.12), calculadas via DVR, e o erro quadrático médio.

Diante de todos os resultados é nítido que mais uma vez a função analítica *EHWR1* se destaca diante das demais pois sua "estrutura" satisfaz os critérios básicos [86] para se tornar uma boa CEP. No entanto, com esta nova estratégia a qualidade dessa função em ajustar energias experimentais para os diversos tipos de moléculas diatômicas reduziu consideravelmente quando os seus resultados foram comparados aos resultados da primeira estratégia (seção 3.1). Em outras palavras, a qualidade do ajuste diminuiu em pelo menos uma (curto, médio e longo alcance) da CEP.

Na Tabela 3.7 é mostrada os parâmetros otimizados e os desvios quadráticos médios obtidos para as CEPs *EHWR1*, *EHWR2* e *Rui*. Desta tabela podemos observar que todos os desvios quadráticos médios de todos os sistemas estudados (exceto os que explodiram) descrito por pelo menos uma das propostas *EHWR1* ou *EHWR2* foram melhores que a proposta *Rui*.

A Tabela 3.8 mostra os parâmetros e os desvios quadráticos médios da CEP *EHWR3*. Analisando esta tabela podemos observar que os desvios quadráticos médio de todas os sistemas (exceto os que explodiram) ainda permanecem relativamente melhores

quando comparados com a proposta *Rui*.

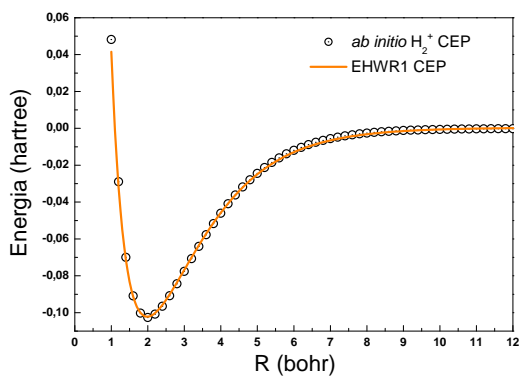
Nas Tabelas 3.9 e 3.10 são apresentados os desvios entre as energias ajustadas pelas CEPs *EHWR1*, *EHWR2*, *EHWR3* e *Rui* e as energias *ab initio* para as distâncias internucleares grandes (região assintóticas). Estes dados revelam que a proposta *EHWR1* ainda se destaca diante as demais pois é perceptível que para distâncias internucleares grandes ela é a que apresenta melhor resultado. Por outro lado, também podemos notar que a proposta *Rui* não consegue descrever muito bem a CEP para distâncias internucleares grandes, o que evidencia a deficiência de tal função analítica.

Por fim, nas Tabelas 3.11 e 3.12 são mostradas os valores das constantes espectroscópicas vibracionais obtidas para as CEPs *EHWR1*, *EHWR2*, *EHWR3* e *Rui* e considerando todas as doze moléculas. Estes valores são comparados com os dados experimentais encontrados na literatura. Estes resultados revelam que pelo uma das propostas *EHWR1*, *EHWR2* e/ou *EHWR3* apresentou resultados mais precisos que a proposta *Rui*. Embora seja visto que para a molécula CsH observou-se que a proposta *Rui* teve um melhor desempenho nos resultados dessas constantes espectroscópicas, podemos notar que nos ajustes 3.26 proposta *Rui* não consegue descrever muito bem regiões próximas ao *R* de equilíbrio, sendo melhor descrito pelas propostas *EHWR1*, *EHWR2*, *EHWR3*. É importante ressaltar que a proposta *EHWR1* ainda continua sendo a função analítica que melhor se destaca na precisão dos resultados.

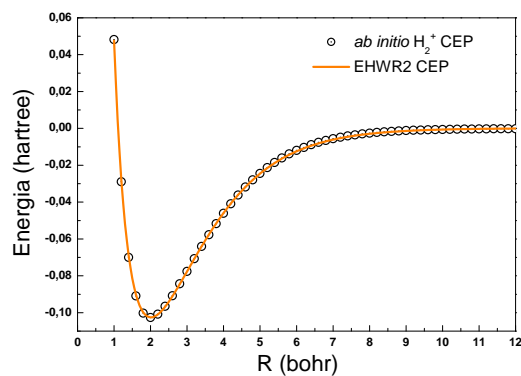
As Figuras 3.17 – 3.28 mostram todos os ajustes realizados (para as doze molécula consideradas neste trabalho) usando as formas analíticas *EHWR1*, *EHWR2*, *EHWR3* e *Rui*. Através destas figuras é possível perceber que em todos os sistemas pelo menos uma das propostas *EHWR1*, *EHWR2* e/ou *EHWR3* ajusta melhor os pontos *ab initio* da curva. A proposta *EHWR1* continua ajustando com mais precisão, em sua maioria, quando comparada com as demais propostas. É perceptível que esta proposta consegue descrever muito bem regiões de curto, médio e longo alcance com muita mais "facilidade" que a proposta *Rui* e todas a demais propostas - isso se deve a sua alta flexibilidade. No entanto, é importante ressaltar que todas a propostas aqui apresentadas nesta seção possuem resultados inferiores quando comparados a seção 3.1.

Portanto, podemos concluir que acoplar um parâmetro como uma constante espectroscópica ω_e não é um fator relevante para a qualidade dos ajustes, pelo contrário,

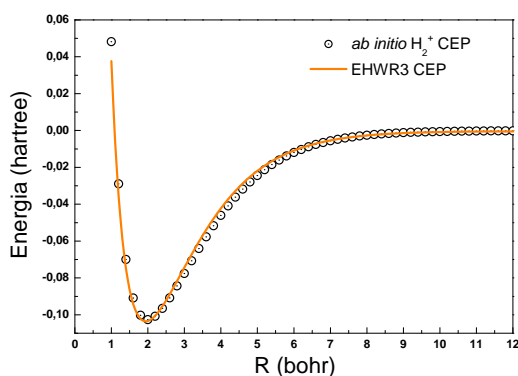
este acoplamento diminui a qualidade das funções propostas de ajustes. Este comportamento nos leva a supor que acoplar a constante espectroscópica ω_e no ajuste, diminui a flexibilidade das funções propostas.



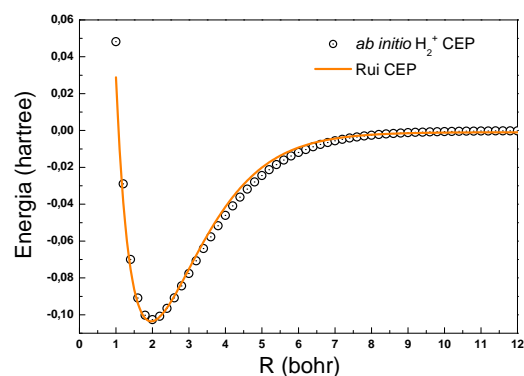
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.17: Conjunto de CEPs do sistema H_2^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.

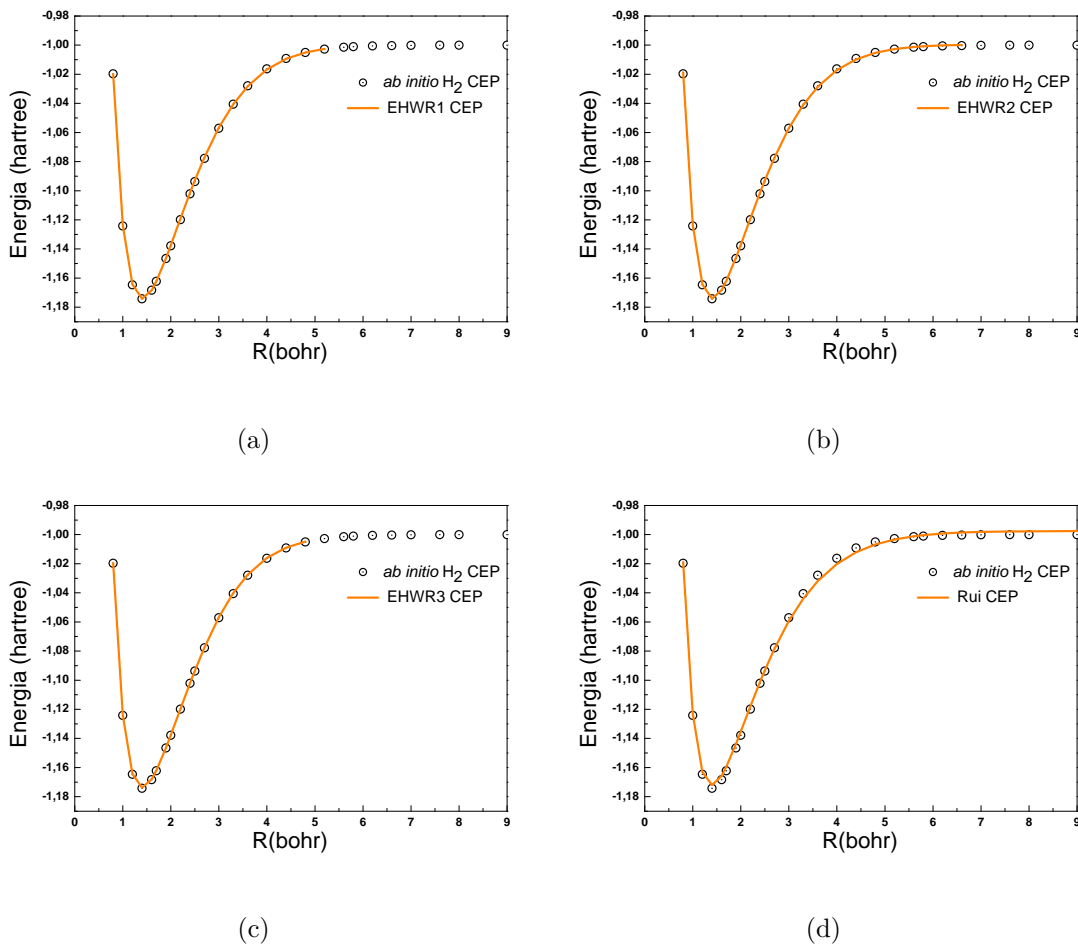
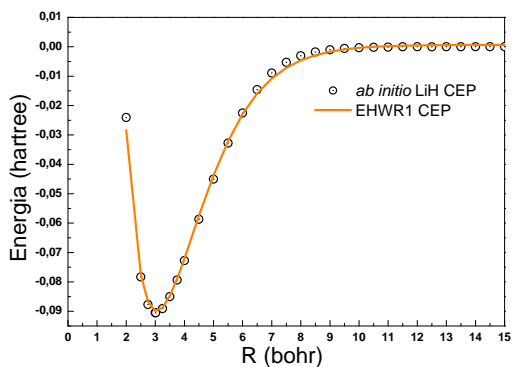
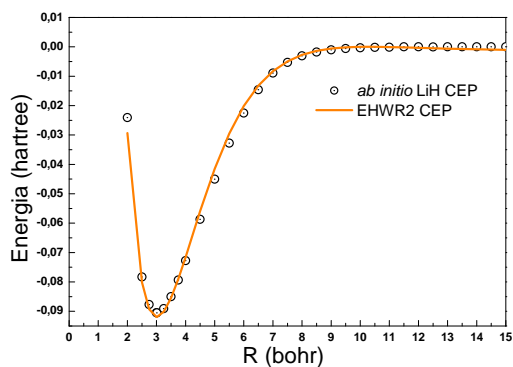


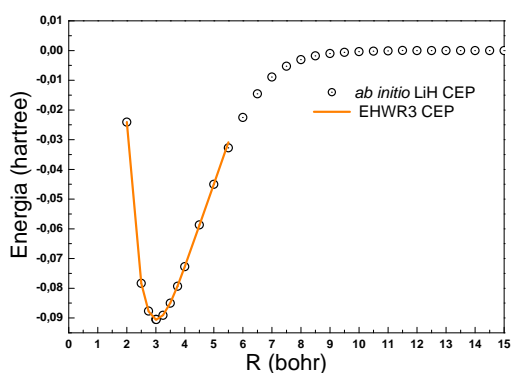
Figura 3.18: Conjunto de CEPs do sistema H₂. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a)EHWR1, (b)EHWR2, (c)EHWR3, (d)Rui. Os pontos representam os dados *ab initio*.



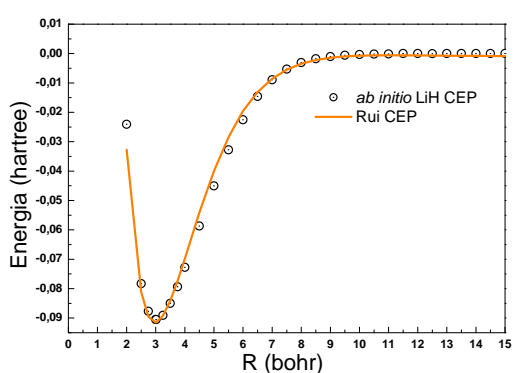
(a)



(b)

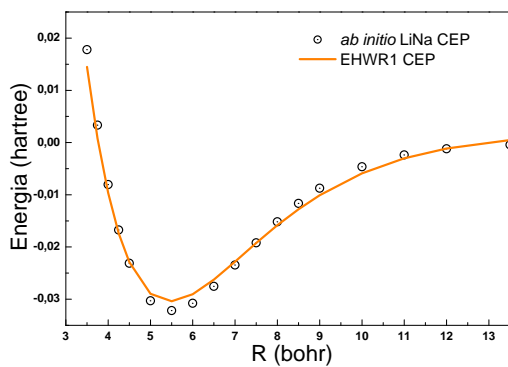


(c)

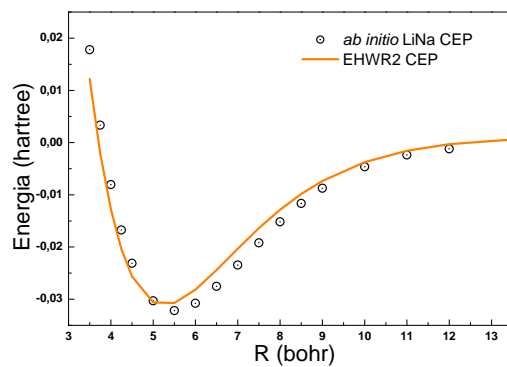


(d)

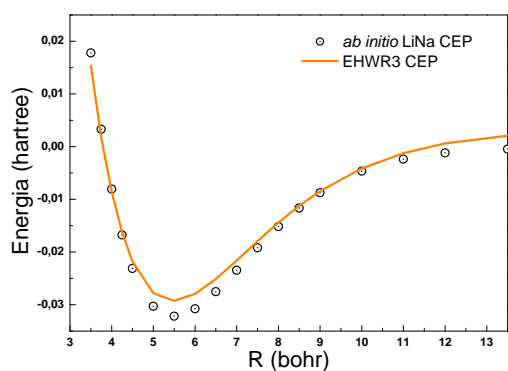
Figura 3.19: Conjunto de CEPs do sistema LiH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.



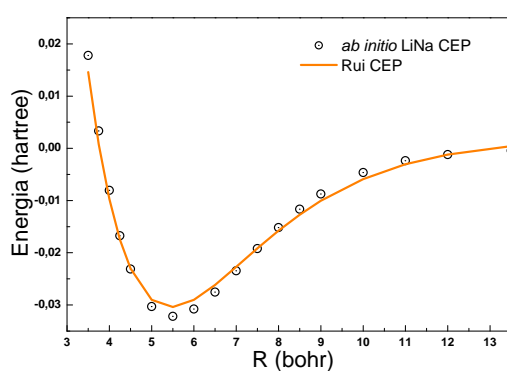
(a)



(b)

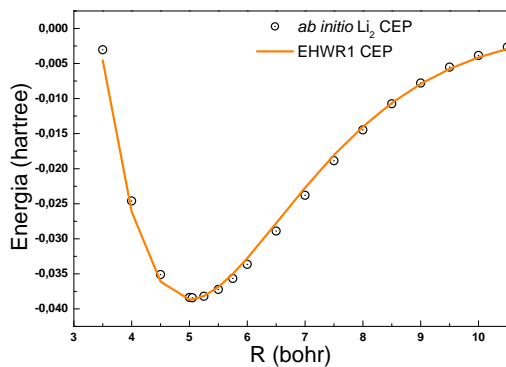


(c)

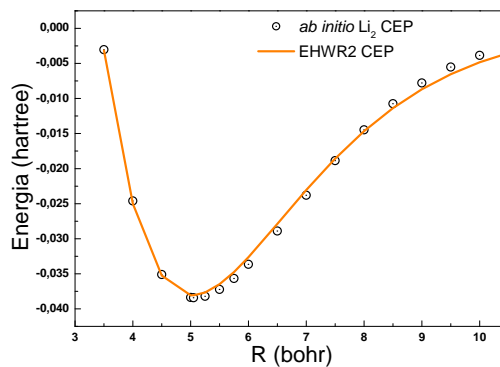


(d)

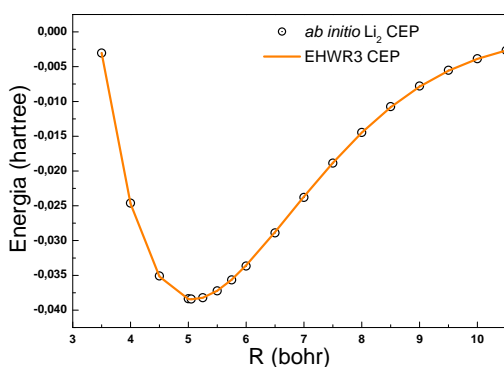
Figura 3.20: Conjunto de CEPs do sistema LiNa. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.



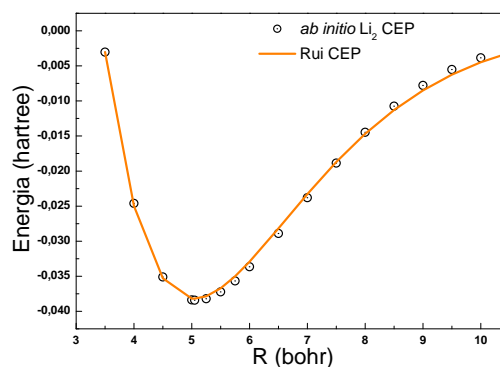
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.21: Conjunto de CEPs do sistema Li_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.

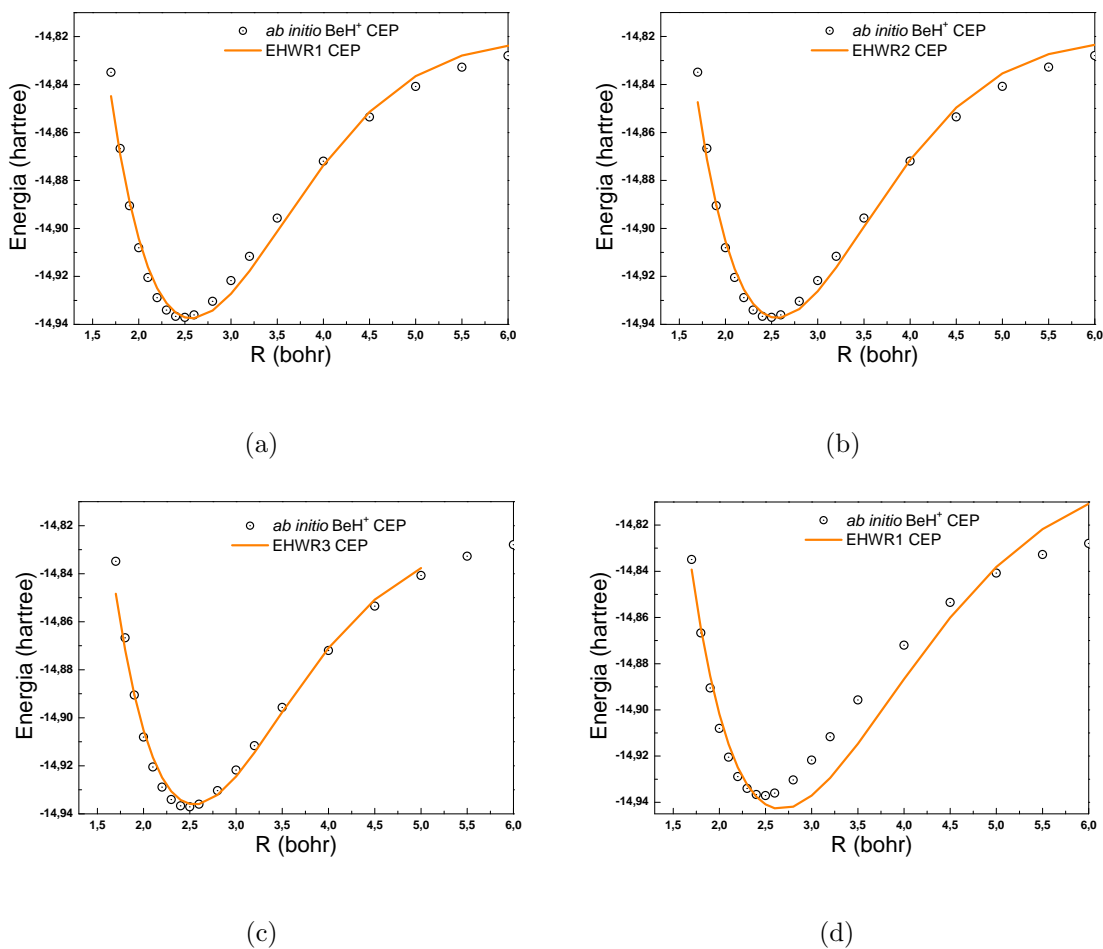
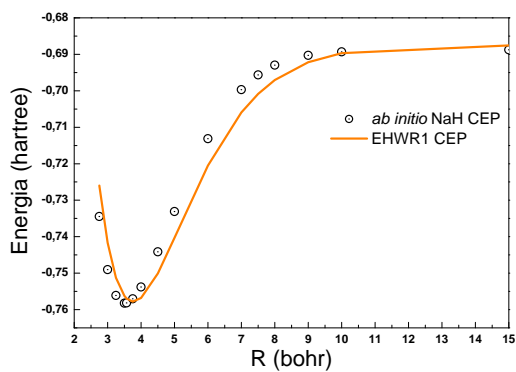
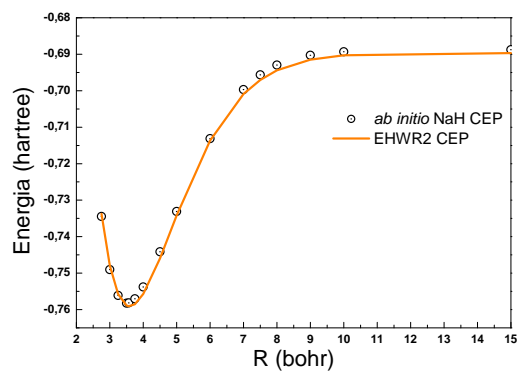


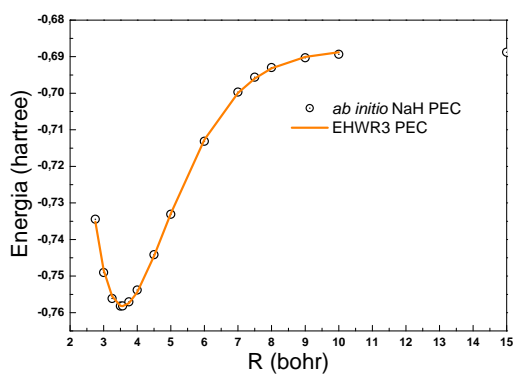
Figura 3.22: Conjunto de CEPs do sistema BeH^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.



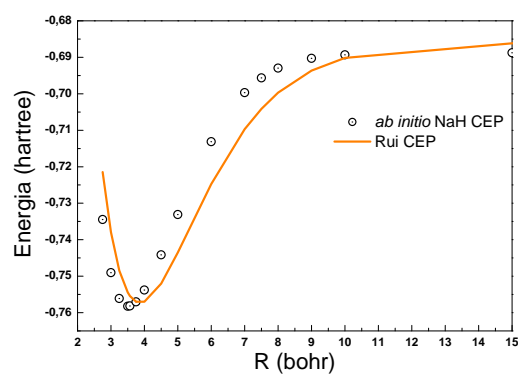
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.23: Conjunto de CEPs do sistema NaH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.

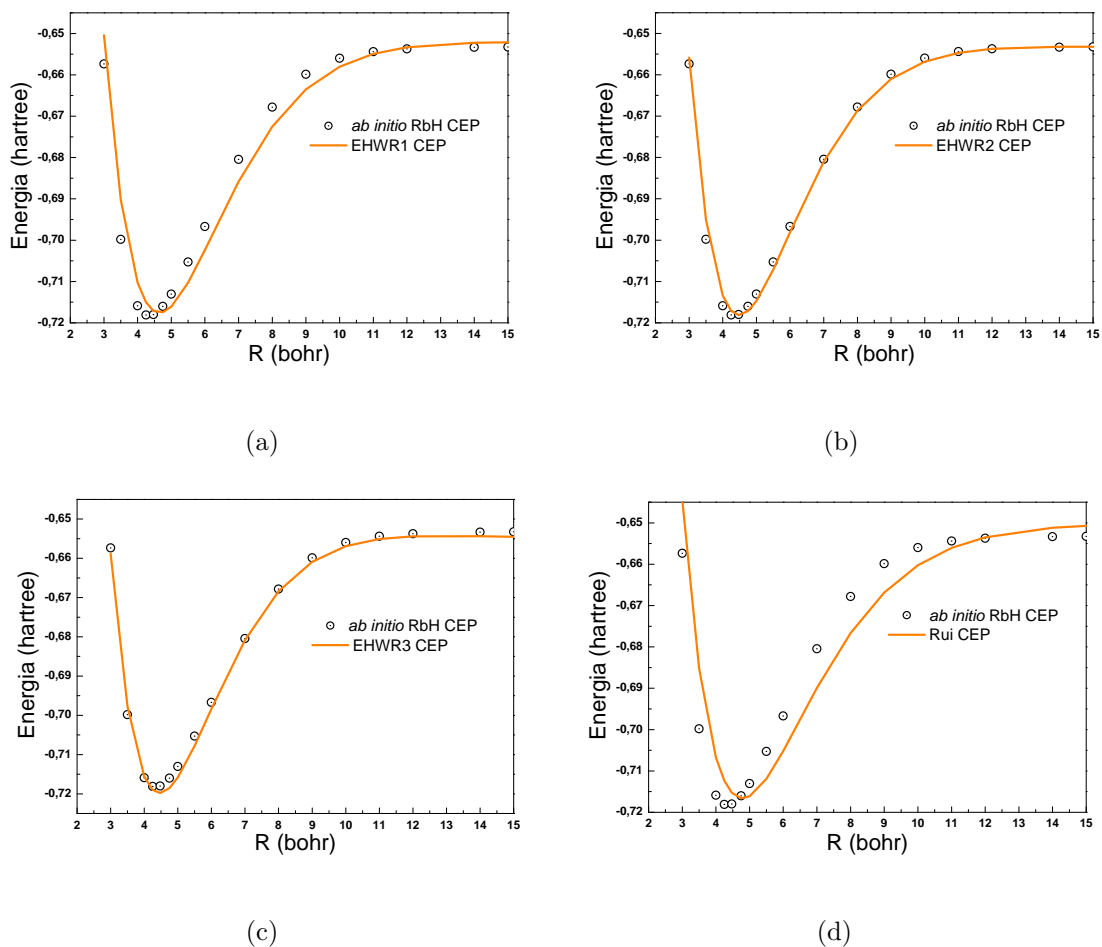


Figura 3.24: Conjunto de CEPs do sistema RbH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.

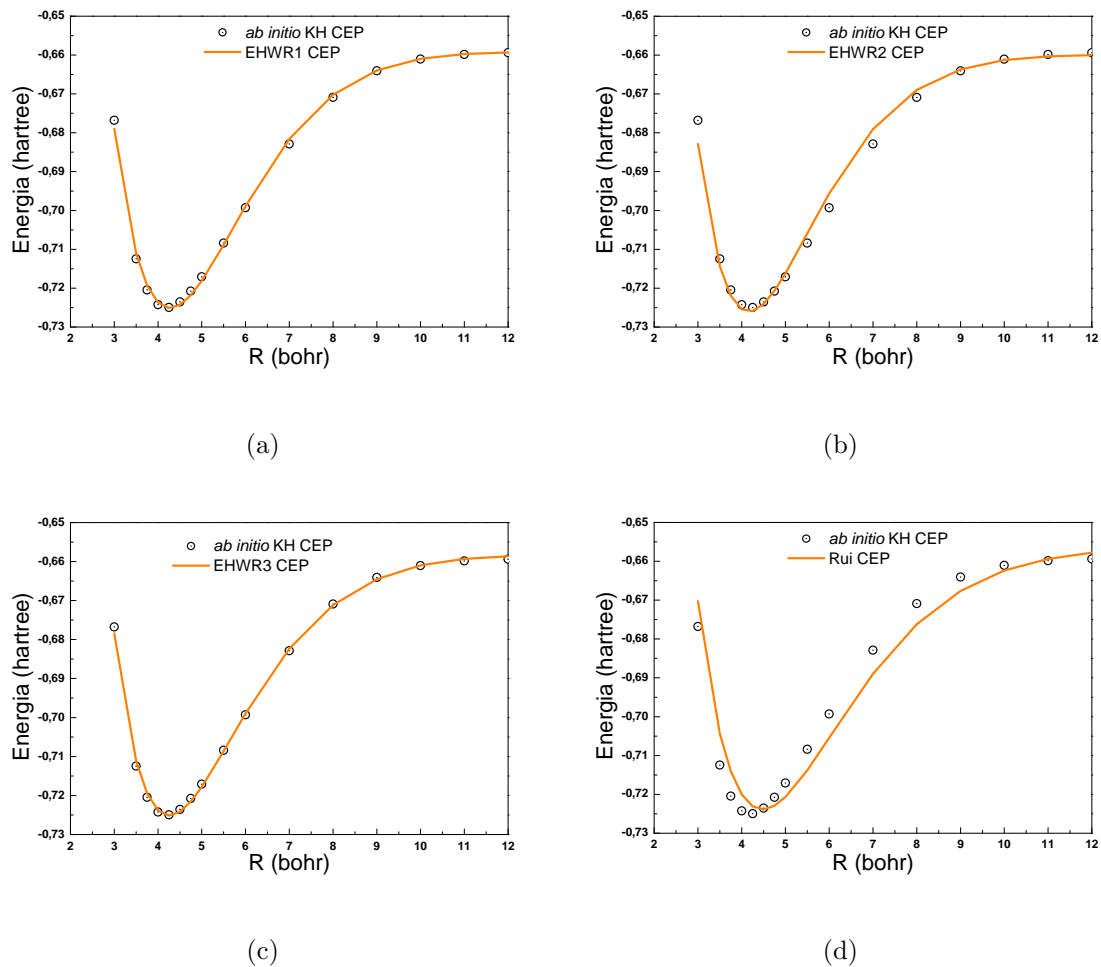


Figura 3.25: Conjunto de CEPs do sistema KH. As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.

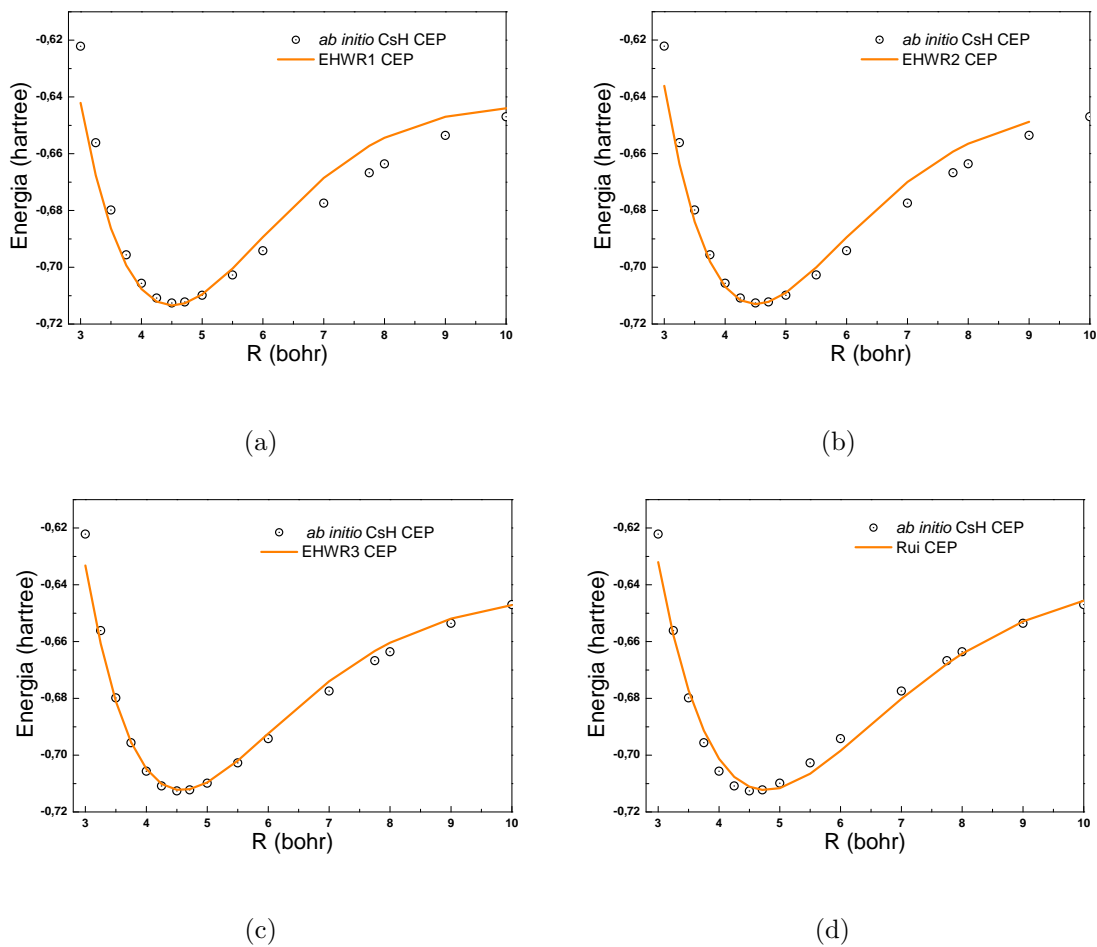


Figura 3.26: Conjunto de CEPs do sistema KH . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.

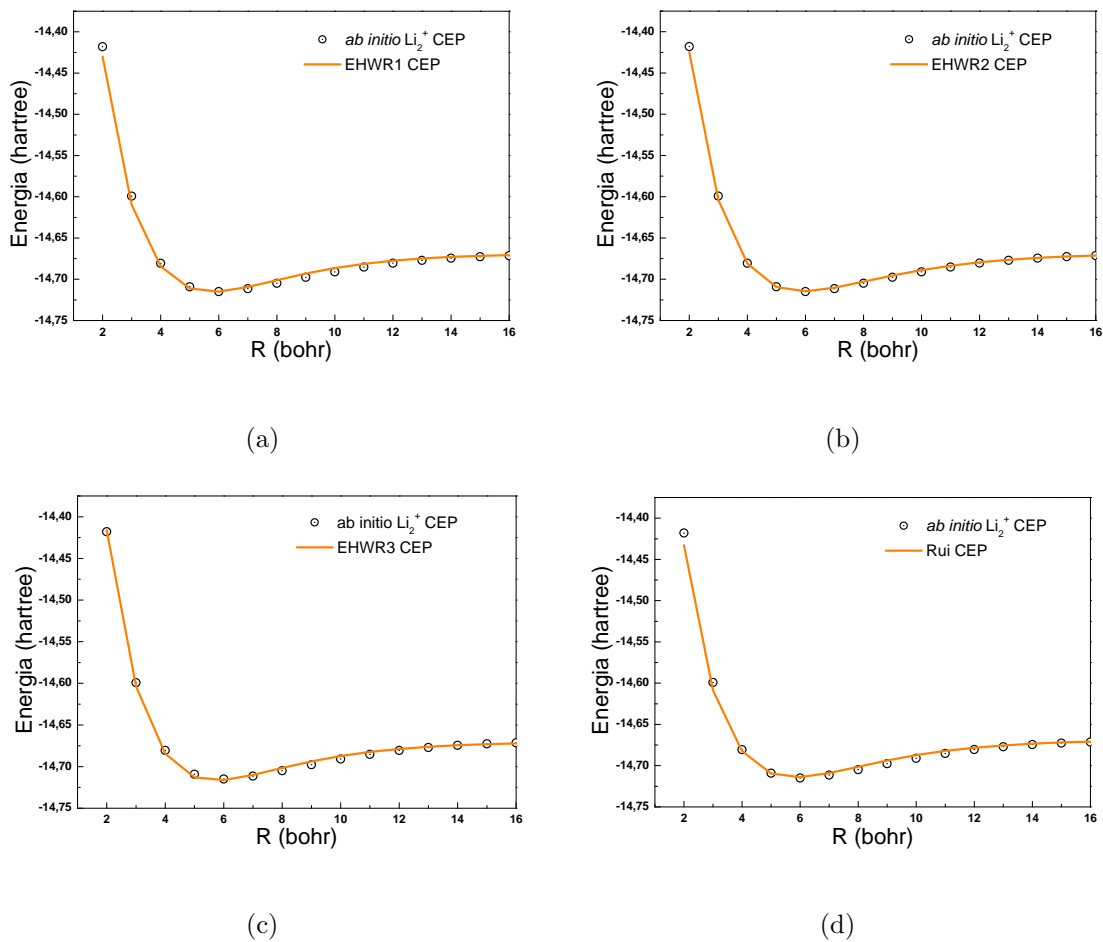
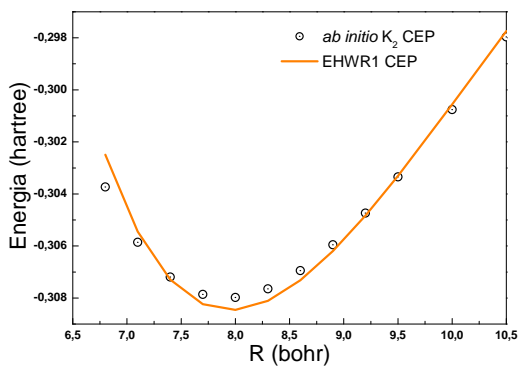
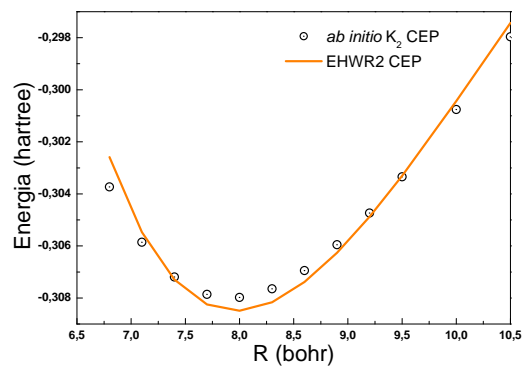


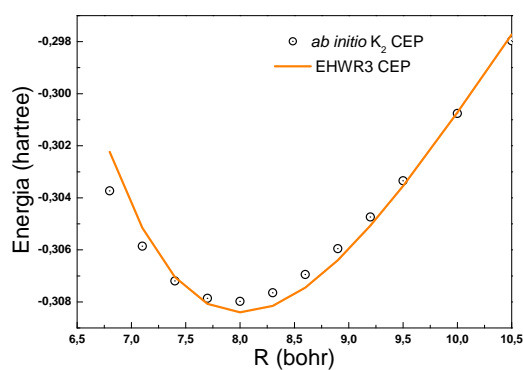
Figura 3.27: Conjunto de CEPs do sistema Li_2^+ . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.



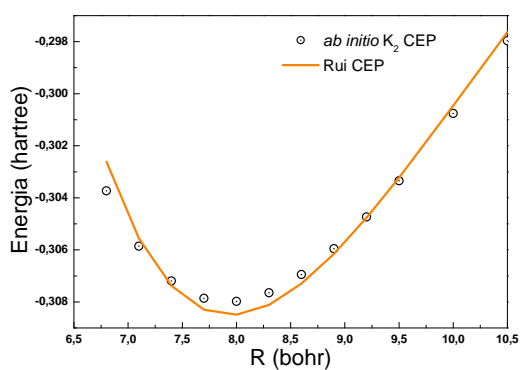
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.28: Conjunto de CEPs do sistema K_2 . As linhas representam os ajustes com as funções analíticas (a) $EHWR1$, (b) $EHWR2$, (c) $EHWR3$, (d) Rui . Os pontos representam os dados *ab initio*.

Sistemas	CEP	α	β	γ	d	χ^2
H_2^+	EHWR1	1,21950697481	1,07621153239	1,63554646528	-0,05747301573	$2,48 \times 10^{-4}$
	EHWR2	1,12069366967	0,98970121853	1,66344324080	-0,03408773497	$3,34 \times 10^{-5}$
	Rui	1,07585410065	0,95215536378	1,96707540237	-	$2,60 \times 10^{-3}$
H_2	EHWR1	1,29292428649	1,97460226570	1,95685926288	0,04754744697	-
	EHWR2	1,33904982604	2,03602669317	1,88848828317	0,03782314779	-
	Rui	1,44173131550	2,21187386631	1,81445594491	-	$1,48 \times 10^{-4}$
LiH	EHWR1	0,86146991497	1,06051813366	0,45506791886	0,01503760004	$4,40 \times 10^{-5}$
	EHWR2	0,86596911542	1,81733392678	0,26616216638	-0,01387630073	$8,37 \times 10^{-5}$
	Rui	0,87848666335	1,71293551845	0,29851895023	-	$1,92 \times 10^{-4}$
LiNa	EHWR1	0,53981570655	0,23017265374	0,36983979795	0,01190583202	$4,91 \times 10^{-5}$
	EHWR2	0,54021288605	0,25587251567	0,34771169915	0,04438412571	$1,54 \times 10^{-4}$
	Rui	0,58866861430	0,36562376146	0,31411027142	-	$4,76 \times 10^{-5}$
Li_2	EHWR1	0,42599304891	0,14830128179	0,40828698957	0,11581837369	$1,15 \times 10^{-5}$
	EHWR2	0,56810366658	0,32468633551	0,34377995094	0,96523947262	$9,52 \times 10^{-4}$
	Rui	0,58628833788	0,74308343977	0,21111081848	-	$4,62 \times 10^{-5}$
BeH^+	EHWR1	0,77243390500	1,50773305319	0,35508549204	0,1479185187	$5,75 \times 10^{-4}$
	EHWR2	0,84002739873	1,70862299683	0,34659338773	0,11166552666	$5,48 \times 10^{-4}$
	Rui	0,82798488153	2,37313171279	0,19441426599	-	$3,72 \times 10^{-3}$
NaH	EHWR1	0,71265914114	0,92866437645	0,30950683116	0,02630228213	$4,62 \times 10^{-4}$
	EHWR2	0,72012858428	0,87814596137	0,33636514348	0,05585731847	$7,86 \times 10^{-5}$
	Rui	0,72961618243	0,91490149956	0,31604443890	-	$1,08 \times 10^{-3}$
RbH	EHWR1	0,54888231383	0,76889442454	0,21135381289	0,03501315072	$3,53 \times 10^{-4}$
	EHWR2	0,55798569017	0,74194180661	0,22691813763	0,05392900478	$4,53 \times 10^{-5}$
	Rui	0,56611292908	0,79910353029	0,20672917380	-	$9,58 \times 10^{-4}$
KH	EHWR1	0,56202816676	0,73045995091	0,24634455041	0,08264418885	$1,46 \times 10^{-5}$
	EHWR2	0,58753304393	0,74851752285	0,25630975531	0,07689914475	$9,54 \times 10^{-5}$
	Rui	0,59593301439	0,92403356379	0,20475587651	-	$4,02 \times 10^{-4}$
CsH	EHWR1	0,47279488301	0,66764951013	0,20498766516	0,13604546656	$9,81 \times 10^{-4}$
	EHWR2	0,50335828806	0,62653870377	0,22706980565	0,10787039953	-
	Rui	0,51866334312	0,90876242703	0,15709194803	-	$2,37 \times 10^{-4}$
Li_2^+	EHWR1	0,36781127504	0,11731000230	0,42103729135	0,05859265562	$3,73 \times 10^{-4}$
	EHWR2	0,33474018375	0,09522845063	0,45936668590	0,06250000000	$8,87 \times 10^{-5}$
	Rui	0,42971093111	0,15084215709	0,41109262104	-	$3,92 \times 10^{-4}$
K_2	EHWR1	0,32402967366	0,47834683191	0,08861210481	-0,00845444990	$2,69 \times 10^{-6}$
	EHWR2	0,34576796641	0,46365652964	0,09702367221	-0,03963158435	$2,90 \times 10^{-6}$
	Rui	0,32176860001	0,47057589035	0,08982569990	-	$2,58 \times 10^{-6}$

Tabela 3.7: Parâmetros otimizados e desvio quadrático médio obtidos para as CEPs EHWR1, EHWR2, e Rui.

Sistemas	CEP	α	β	γ	d	χ^2
H_2^+	EHWR3	1,39017183116	1,55858484887	1,75948796231	$d_1=-0,39412330102$ $d_2=-0,07582808240$ $d_3=0,03528912353$	$1,33 \times 10^{-3}$
H_2	EHWR3	1,50666414957	2,25055473048	1,75410536467	$d_1=0,0178067128$ $d_2=0,01208572124$ $d_3=0,20000000000$	-
LiH	EHWR3	0,60498545047	1,56053898048	0,17096389584	$d_1=0,52921171028$ $d_2=0,13596766211$ $d_3=-0,88642898888$	-
LiNa	EHWR3	0,53457412026	0,34741288264	0,32327315822	$d_1=-0,06309336089$ $d_2=0,01840651778$ $d_3=-0,04749660507$	$9,46 \times 10^{-5}$
Li_2	EHWR3	0,66085653854	0,70265494041	0,22592808894	$d_1=0,20474794596$ $d_2=0,96504683017$ $d_3=0,97760947649$	$1,47 \times 10^{-6}$
BeH^+	EHWR3	0,90947303695	2,23311469492	0,26888362453	$d_1=0,17361370026$ $d_2=0,06612705563$ $d_3=0,18181818182$	-
NaH	EHWR3	0,76133253466	1,19167906610	0,28243216708	$d_1=-0,00661020392$ $d_2=0,01018364914$ $d_3=0,06666666667$	-
RbH	EHWR3	0,54825446857	0,66057253063	0,25671756984	$d_1=-0,00684574754$ $d_2=0,05725861362$ $d_3=0,06083300447$	$6,97 \times 10^{-5}$
KH	EHWR3	0,60263295371	0,98034783272	0,20322168203	$d_1=0,04609982315$ $d_2=0,02954951542$ $d_3=0,08305693432$	$5,53 \times 10^{-5}$
CsH	EHWR3	0,51844884382	0,73228460208	0,19789971282	$d_1=0,14460414829$ $d_2=0,08573849648$ $d_3=0,09999999986$	$2,05 \times 10^{-4}$
Li_2^+	EHWR3	0,39420133607	0,12680298470	0,40068363456	$d_1=0,06073306683$ $d_2=0,03603636508$ $d_3=0,04992696449$	$1,26 \times 10^{-4}$
K_2	EHWR3	0,33736949327	0,54233997309	0,07696639945	$d_1=-0,08992859747$ $d_2=-0,07454494215$ $d_3=-0,05588557886$	$3,89 \times 10^{-6}$

Tabela 3.8: Parâmetros otimizados e desvio quadrático médio obtidos para a CEP EHWR3.

Sistemas	CEP	Desvio energia potencial	Distância internuclear grande
H_2^+	EHWR1	0,000287858719	12,00
	EHWR2	0,000093379709	12,00
	EHWR3	0,000316096687	12,00
	Rui	0,000802921404	12,00
H_2	EHWR1	-	9,00
	EHWR2	-	9,00
	EHWR3	-	9,00
	Rui	0,002432073850	9,00
LiH	EHWR1	0,000623442538	15,00
	EHWR2	0,001019966677	15,00
	EHWR3	-	15,00
	Rui	0,000855985789	15,00
LiNa	EHWR1	0,000926611655	13,50
	EHWR2	0,001038384310	13,50
	EHWR3	0,002549140236	13,50
	Rui	0,000961731363	13,50
Li_2	EHWR1	0,000261984454	10,50
	EHWR2	0,000863898082	10,50
	EHWR3	0,000035056165	10,50
	Rui	0,000460771678	10,50
BeH^+	EHWR1	0,004137161427	6,00
	EHWR2	0,004479063476	6,00
	EHWR3	-	6,00
	Rui	0,017216084634	6,00

Tabela 3.9: Desvios da energia potencial (hartree) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui (em relação as energias eletrônicas *ab initio*) para distâncias internucleares grandes (bohr).

Sistemas	CEP	Desvio energia potencial	Distância internuclear grande
NaH	EHWR1	0,002014659390	15,00
	EHWR2	0,000887493321	15,00
	EHWR3	-	15,00
	Rui	0,002604216599	15,00
RbH	EHWR1	0,001127374788	15,00
	EHWR2	0,000049610893	15,00
	EHWR3	0,001244708158	15,00
	Rui	0,002551814282	15,00
KH	EHWR1	0,000077857838	12,00
	EHWR2	0,000621703777	12,00
	EHWR3	0,000303886801	12,00
	Rui	0,001595512483	12,00
CsH	EHWR1	0,003002108870	10,00
	EHWR2	-	10,00
	EHWR3	0,000154845996	10,00
	Rui	0,001391968225	10,00
Li ₂ ⁺	EHWR1	0,000537864946	16,00
	EHWR2	0,000178290064	16,00
	EHWR3	0,000833154204	16,00
	Rui	0,000592859401	16,00
K ₂	EHWR1	0,000226117454	10,50
	EHWR2	0,000534773070	10,50
	EHWR3	0,000238002574	10,50
	Rui	0,000331177318	10,50

Tabela 3.10: Desvios da energia potencial (hartree) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui (em relação as energias eletrônicas *ab initio*) para distâncias internucleares grandes (bohr).

Moléculas	CEP	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
H_2^+	Exp	2322,00	66,00	-
	EHWR1	2320,45	66,48	$5,6 \times 10^{-1}$
	EHWR2	2321,87	66,93	$12,4 \times 10^{-1}$
	EHWR3	2451,56	61,64	$13,8 \times 10^{-1}$
	Rui	2377,66	58,84	$3,4 \times 10^{-1}$
H_2	Exp	4401,21	121,34	-
	EHWR1	4429,74	118,04	$5,8 \times 10^{-1}$
	EHWR2	4446,88	122,47	$8,0 \times 10^{-1}$
	EHWR3	4389,54	120,64	$1,47 \times 10^{-1}$
	Rui	4445,71	122,47	$8,0 \times 10^{-1}$
LiH	Exp	1405,60	23,20	-
	EHWR1	1380,60	22,01	$14,3 \times 10^{-1}$
	EHWR2	1442,02	21,51	$13,3 \times 10^{-1}$
	EHWR3	1405,14	28,64	$16,7 \times 10^{-1}$
	Rui	1456,94	20,24	$13,6 \times 10^{-1}$
LiNa	Exp	257,00	1,66	-
	EHWR1	236,54	1,74	$2,98 \times 10^{-3}$
	EHWR2	265,84	2,11	$4,46 \times 10^{-3}$
	EHWR3	237,38	2,38	$3,4 \times 10^{-1}$
	Rui	237,59	1,77	$2,97 \times 10^{-3}$
Li_2	Exp	351,43	2,60	-
	EHWR1	363,16	3,05	$1,03 \times 10^{-2}$
	EHWR2	357,47	3,18	$8,78 \times 10^{-3}$
	EHWR3	349,98	2,61	$8,01 \times 10^{-3}$
	Rui	354,76	3,00	$9,19 \times 10^{-3}$
BeH^+	Exp	2221,70	39,80	-
	ERH1	2054,48	26,13	$3,70 \times 10^{-1}$
	ERH2	2080,48	26,30	$4,70 \times 10^{-1}$
	EHWR3	2093,28	28,09	$4,66 \times 10^{-1}$
	Rui	1916,73	19,28	$4,65 \times 10^{-2}$

Tabela 3.11: Valores das constantes espectroscópicas vibracionais (cm^{-1}) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR2 e Rui obtidas para doze moléculas. Estes valores são comparados com os dados experimentais avaliados na literatura [86].

Moléculas	CEP	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
NaH	Exp	1176,00	21,20	-
	EHWR1	1077,98	53,57	$159,0 \times 10^{-1}$
	EHWR2	1193,28	44,23	$99,8 \times 10^{-1}$
	EHWR3	1190,48	25,87	$86,2 \times 10^{-1}$
	Rui	969,78	12,49	$123,8 \times 10^{-1}$
RbH	Exp	936,77	14,15	-
	EHWR1	853,90	9,66	$5,61 \times 10^{-2}$
	EHWR2	927,11	11,69	$4,98 \times 10^{-2}$
	EHWR3	944,98	11,82	$3,84 \times 10^{-2}$
	Rui	798,87	8,99	$4,00 \times 10^{-2}$
KH	Exp	986,05	14,90	-
	EHWR1	973,90	11,45	$8,19 \times 10^{-2}$
	EHWR2	1042,47	14,13	$3,77 \times 10^{-2}$
	EHWR3	1025,65	13,92	$3,56 \times 10^{-2}$
	Rui	872,39	10,05	$5,66 \times 10^{-2}$
CsH	Exp	891,50	12,90	-
	EHWR1	1005,83	12,56	$8,60 \times 10^{-1}$
	EHWR2	1024,80	14,91	$6,80 \times 10^{-1}$
	EHWR3	972,50	13,81	$3,40 \times 10^{-1}$
	Rui	864,48	8,79	$3,18 \times 10^{-2}$
Li ₂ ⁺	Exp	260,00	1,60	-
	EHWR1	293,85	1,96	$9,66 \times 10^{-4}$
	EHWR2	276,85	1,97	$4,22 \times 10^{-3}$
	EHWR3	306,53	2,32	$1,42 \times 10^{-3}$
	Rui	284,36	1,95	$7,56 \times 10^{-4}$
K ₂	Exp	92,40	0,32	-
	ERH1	94,18	0,25	$2,32 \times 10^{-4}$
	ERH2	73,08	2,50	$1,50 \times 10^{-1}$
	EHWR3	92,11	0,20	$1,20 \times 10^{-4}$
	Rui	94,73	0,25	$2,48 \times 10^{-4}$

Tabela 3.12: Valores das constantes espectroscópicas vibracionais (cm^{-1}) das CEPs EHWR1, EHWR2, EHWR3 e Rui obtidas para doze moléculas. Estes valores são comparados com os dados experimentais avaliados na literatura [86].

4 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram propostas novas formas analíticas universais alternativas para ajustar CEPs de moléculas diatômicas. Estas novas formas analíticas, baseada nas funções exponenciais deformadas, mostraram-se eficientes no ajuste dos sistemas moleculares apresentados. Como já foi mencionado, o sucesso da função d-exponencial se deve ao fato dessas funções serem mais flexíveis do que as funções convencionais.

Para verificar a qualidade das nossas formas analíticas *EHWR1*, *EHWR2* e *EHWR3*, inicialmente ajustamos as energias eletrônicas *ab initio* de doze moléculas diatômicas (LiH, LiNa, NaH, RbH, KH, CsH, H₂, Li₂, K₂, H₂⁺, BeH⁺ e Li₂⁺). Por motivos de comparação, todas essas energias eletrônicas *ab initio* também foram ajustadas utilizando a CEP Rui. Analisando todos os ajustes realizados, podemos observar que as CEPs *EHWR1* e *EHWR2* descrevem melhor que a CEP Rui nas regiões assintóticas (distâncias internucleares grandes) para todos os sistemas diatômicos estudados. Mais precisamente, a região assintótica dos sistemas H₂⁺, H₂, LiH, LiNa, Li₂, RbH, KH e Li₂⁺ foram melhor descritos pela CEP *EHWR1*, enquanto que os sistemas BeH⁺, NaH, e K₂ foram melhor descritos pelo sistema *EHWR2*. Todos esses fatos mostram que ambas as CEPs *EHWR1* e *EHWR2* descrevem com muito mais precisão todas as regiões de distâncias internucleares, inclusive no limite de R grande.

Para uma melhor comparação entre tais CEPs (*EHWR1*, *EHWR2*, *EHWR3*, Rui, BO4 e Ryd10), estas CEPs foram usadas para calcular as constantes espectroscópicas vibracional ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ para as doze moléculas discutidas. Estas propriedades foram determinadas via solução da Equação de Schrödinger Nuclear através da aplicação do método DVR. É possível verificar das tabelas 3.5 e 3.6 que todos os valores da constante espectroscópica ω_e estão mais próximos dos dados experimentais quando analisamos todas as CEPs. De fato, nas moléculas H₂⁺, H₂, LiH, Li₂, NaH, RbH, KH, Li₂⁺ e K₂ o valor de ω_e concorda com mais precisão aos dados experimentais quando determinados pela CEP

$EHWR1$, enquanto que para as moléculas $LiNa$ e BeH^+ os valores foram melhor descritos pela CEP $EHWR2$. Estes resultados mostram que as CEPs $EHWR1$ e $EHWR2$ superam a qualidade dos ajustes da CEP Rui, especialmente quando tratamos da região assintótica e devido a qualidade das constantes espectroscópicas vibracional.

Analisando os resultados das constantes espectroscópicas vibracional calculadas através das CEPs $Ryd10$ e $BO4$ podemos ver que estes são inferiores e menos preciso para as moléculas H_2^+ , H_2 , LiH , $LiNa$, NaH , RbH , KH e K_2 quando comparadas com a nossa proposta da CEP $EHWR1$. Este resultado surpreendente pode ser associado com o fato de que nossa proposta (principalmente a CEP $EHWR1$ – 4 parâmetros ajustáveis) são mais flexíveis que as funções $Ryd10$ (10 parâmetros ajustáveis) e $BO4$ (5 parâmetros ajustáveis).

As constantes espectroscópicas vibracional das moléculas Li_2 e BeH^+ são melhor descritas pela forma analítica $BO4$ que as CEPs $Ryd10$, $EHWR1$, $EHWR2$ e $EHWR3$ (Tabela 3.5). Entretanto, as CEPs $EHWR1$ e $EHWR2$ ajustam melhor as energias eletrônicas *ab initio* que a CEP $BO4$, principalmente nas regiões assintóticas. Semelhantemente, notamos que na molécula Li_2^+ as constantes espectroscópicas vibracional são melhor descritas quando usamos a forma analítica de $Ryd10$ (Tabela 3.6). Apesar disso, ainda observamos que as CEPs $EHWR1$ e $EHWR2$ ajustam melhor as energias eletrônicas que a CEP $Ryd10$ (principalmente nas regiões assintótica e de equilíbrio). Também é importante ressaltar que estes fatos indicam que ambas as CEPs $EHWR1$ e $EHWR2$ podem aumentar a qualidade das constantes espectroscópicas vibracional das moléculas Li_2 e BeH^+ com as energias eletrônicas *ab initio* desses sistemas sendo mais precisas.

Em resumo, podemos dizer que a ideia básica desse trabalho foi propor três novas funções analíticas para ajustar potenciais de moléculas diatômicas no seu estado fundamental. Desta forma, três novas funções analíticas tem sido propostas e combinadas com a teoria do orbital molecular do íon molecular mais simples e com a função exponencial deformada. Essas novas formas analíticas podem ser consideradas como uma generalização da forma funcional proposta por Rui *et al.*. Verificando os ajustes destas moléculas pelas propostas $EHWR1$ e $EHWR2$ podemos notar que estas descrevem muito bem sistemas diatômicos do tipo homonuclear, heteronuclear e catiônicas. Essa qualidade

é reafirmada pelos resultados dos cálculos das constantes espectroscópicas vibracional das doze moléculas estudadas. Tais resultados mostram que principalmente a CEP *EHWR1* concorda muito melhor com os dados experimentais que a CEP Rui. Este fato mostra que as CEPs por nós proposta superam a qualidade da CEP Rui.

Um outro teste muito importante que fizemos foi também comparar nossas CEPs *EHWR1*, *EHWR2* e *EHWR3* (com 4 parâmetros ajustáveis) com duas outras CEPs muito bem estabelecida e conhecida na literatura: *Ryd10* (com dez parâmetros ajustáveis) e *BO4* (com cinco parâmetros ajustáveis). Analisando esses testes, verificamos (para quase todos os sistemas estudados) que nossas propostas (principalmente a CEP *EHWR1*) descrevem bem melhor as constantes espectroscópicas vibracional que as CEPs *Ryd10* e *BO4*.

Logo, é possível concluir desse estudo que ambas as CEPs *EHWR1* e *EHWR2* (principalmente a CEP *EHWR1*) satisfazem os critérios básicos [86] para se tornarem formas analíticas acuradas. Em outras palavras, elas são capazes de se adequar e descrever muito bem regiões de interação de longo, médio e curto alcance. Além disto, elas são flexíveis o suficiente para representar em uma única forma analítica um potencial que tenha um mínimo local/global bem como um máximo.

Como perspectiva, é previsto o uso destas novas formas analíticas para ajustar Superfícies de Energia Potencial. Além disso, recentemente Rui Hua Xie propôs uma nova CEP [87] onde melhora os seus próprios resultados, sendo assim, podemos utilizar esta CEP para realizar os ajustes *ab initio* e em seguida comparar com as nossas propostas e analisar a qualidade de tais funções analíticas.

Referências Bibliográficas

- [1] R. E. Grisenti, W. Schöllkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Köhler, M. Stoll, Phys. Rev. Lett. 85 (2000), 2284.
- [2] U. Kleinekathöfer, M. Lewerenz, M. Mladenović, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 4717.
- [3] B. D. Esry, C. H. Greene, J. P. Burke Jr, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 1751.
- [4] J. P. K. Doye, L. Meyer, Phys. Rev. Lett. 95 (2000) 063401.
- [5] N. H. Morgon, Química Nova (2001), 24 (5), 676 – 682.
- [6] R. G. Parr, D. P. Craig e I. G. Ross, J. Chem. Phys. (1950) 18 (12) 1561.
- [7] C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys. (1958) 28 (5) 982.
- [8] T.L. Fonseca, K. Coutinho, S. Canuto, J. Chem. Phys. 126 (2007) 034508.
- [9] W. F. D. Angelotti, A. L. Fonseca, G. B. Torres e R. Custodio, Química Nova vol.31 no.2 São Paulo (2008).
- [10] M. A. dos Reis, S.A. Vitiello, Rev. Bras. Ensino Fís. vol.28 no.1 São Paulo (2006)
- [11] J. Koperski, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- [12] K. T. Tang, J. P. Toennies , C. L. Yiu, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1546.
- [13] K. T. Tang, J. P. Toennies , C. L. Yiu, Int. Rev. Phys. Chem. 17 (1998) 363.
- [14] D. Steele, E. R. Lippincott e J. T. Vanderslice, Rev. Mod. Phys. 34, 239 (1962).
- [15] J. Koperski, Phys. Rep. 369, 177 (2002).
- [16] D. Mathur, Phys. Rep. 225 (1993) 193.
- [17] S. T. Price, Chem. Phys. 5 (2003) 1717.
- [18] J. Koperski, Phys. Rep. 369 (2002) 177.

- [19] A. A. Zavitsas, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4755.
- [20] H. Wei, *Phys. Rev. A.* 42 (1990) 2524.
- [21] D. Cvetko, A. Lausi, A. Morgante, F. Tommasini, P. Cortona, M. G. Dondi, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 2052.
- [22] D. Bellert, W. H. Breckenridge, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1595.
- [23] E. Garcia, A. Laganà, *Mol. Phys.* 55 (1985) 621.
- [24] Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R.; Mundim, K. C. *Chem Phys Lett*, 427, 10 (2006).
- [25] K. Cahill e V. A. Parsegian, *J. Chem. Phys.* 121, 10 839 (2004).
- [26] P. M.W. Gill e L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* 147, 213 (1988).
- [27] Z. H. Zhu et al., *Mol. Phys.* 92, 1061 (1997).
- [28] F. Wang, C. Yang e Z. H. Zhu, *J. Mol. Struct.* 684, 9 (2004).
- [29] D. Mathur, *Phys. Rep.* 225, 193 (1993); S. T. Price, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 1717 (2003).
- [30] Rui-Hua Xie e Jiangbin Gong, *Phys. Rev. Lett.* 95, 263202 (2005).
- [31] L. R. Salviano; Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C.; Ribeiro, L.; Gargano, R. *Physica A*, 389, 3604 (2010).
- [32] K. C. Mundin *Physica A*, 350, 338 (2005).
- [33] H. C. B. de Oliveira; Esteves, C. S.; Gargano, R.; do Nascimento, M. A. C.; Malbouisson, L. A. C.; Mundim, K. C. *Int J Quantum Chem*, 108, 2540 (2008).
- [34] H. C. B. de Oliveira; Rangel, F. C.; Esteves, C. S.; Vieira, F. M. C.; Mundim, K. C.; *J. Phys. Chem. A*, 113, 14691 (2009).
- [35] Rangel, F. C.; de Oliveira, H. C. B.; Montel, A. L. B.; Mundim, K. C.; *Physica A*, 389, 5208 (2010).
- [36] T. D. Crawford, W. Yang; *Chem. Phys. Letters*, v. 192, p. 45-48, 1992.

- [37] A. Askar, M. Demiralp; *J. Chem. Phys.*, v. 60, p. 2762-2766, 1974.
- [38] J. V. Lill, G. A. Parker, J. C. Light; *Chem. Phys. Lett.*, v. 89, p. 483-489, 1982.
- [39] J. T. Muckerman; *Chem. Phys. Lett.*, v. 173, p. 200-205, 1990.
- [40] D. T. Colbert, W. H. Miller; *J. Chem. Phys.*, v. 96, p. 1982-1991, 1992.
- [41] H. V. R. Vila, A. L. Luciano, L. A. Ribeiro Junior, J. B. L. Martins, G. M. e Silva, R. Gargano, *J. Mol. Spect.* 273 (2012) 29.
- [42] J. J. S. Neto, L. S. Costa, *Braz. J. Phys.* 111 (1998) 28.
- [43] J. N. Murrel; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions*, John Wiley and Sons, 1984.
- [44] E. P. Borges, *J. Phys. A*, 31, 5281 (1998).
- [45] V. H. C. Silva, V. Aquilanti, H. C. B. de Oliveira, K. C. Mundim, *Chem. Phys. Lett.* 590 (2013) 201.
- [46] V. Aquilanti, K. C. Mundim, M. Elango, S. Kleijn, T. Kasai, *Chem. Physics Letters*, 498 (2010) 209.
- [47] V. Aquilanti, K.C. Mundim, S. Cavalli, D. De Fazio, A. Aguilar, J. M. Lucas, *Chemical Physics*, 398 (2012) 186.
- [48] D. F. S. Machado, V. H. C. Silva, C. S. Esteves, R. Gargano, L. G. M. Macedo, K. C. Mundim, H. C. B. de Oliveira, *Journal of Molecular Modeling*, 18 (2012) 4343.
- [49] F. C. Rangel, A. A. Mamiya, H. C. B. de Oliveira, F. M. C. Vieira, K. C. Mundim, *J. Phys. Chem. A*. 117 (2013) 6622.
- [50] C. Tsallis, *J. State Phys.*, 52, 479 (1988).
- [51] E. P. Borges, *Physica A-Statistical Mech. Appl.* 340 (2004) 95.
- [52] E. K. Lenzi, C. Anteneodo, L. Borland, *Phys. Rev. E*. 63 (2001) 051109.
- [53] Abe, S.; Okamoto, Y. *Lecture Notes in Physics - Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*, Springer, Tokyo, Vol. 560 (2001).

- [54] J. N. Murrell, S. C. Farantos, P. Huxley, A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley Chinchester, 1984.
- [55] E. Garcia, A. Laganà, *Mol. Phys.* 55 (1985) 621.
- [56] Dunham, J. L. *Phys. Rev.*, 41, 721 (1932).
- [57] A.A. Radzig, B.M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [58] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company. (1950).
- [59] J.M.PEEK, *J.Chem.Phys.*43, 3004 (1965).
- [60] J. Patel, *J. Chem. Phys.* 47, 770 (1967).
- [61] W. Kolos, C.C.J.Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 32, 219 (1960).
- [62] W. Kolos, J.Rychlewski, *J. Chem. Phys.* 98, 3960 (1993).
- [63] S. A. Alexander, R. L. Coldwell, *J. Chem. Phys.* 121, 11557 (2004).
- [64] K. K. Docken, 2257 (1999), J. Ackermann, H. Hogreve, *J. Phys. B* 32, 5411 (1999).
- [65] K. K. Docken, J. Hinze, *J. Chem. Phys.* 57, 4928 (1972).
- [66] K. F. Zmbov, C.H.Wu, H.R.Ihle, *J. Chem. Phys.* 67, 4603 (1977).
- [67] F. Engelke, G. Ennen, K.H. Meiwes, *Chem.Phys.* 66, 391 (1982).
- [68] I. Schmidt-Mink, W. Müller, W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* 112, 120 (1984).
- [69] A. Derevianko, J. F. Babb, A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* 63, 052704 (2001).
- [70] B. Barakat, R. Bacis, F. Carrot, S. Churassy, P. Crozet, F. Martin, *Chem. Phys.* 102, 215 (1986).
- [71] W. T. Zemke, W. C. Stwalley, *J. Phys. Chem.* 97, 2053 (1993).
- [72] W. Kutzelnigg, M. Gelus, *Chem. Phys. Lett.* 7, 296 (1970).
- [73] W. Kutzelnigg, V. Staemmler, M. Gelus, *Chem. Phys. Lett.* 13, 496 (1970).

- [74] F.B.C. Machado, F.R.Ornellas, J. Chem. Phys. 94, 7237 (1991).
- [75] Y.K.Hsieh, S.C.Yang, A.C.Tam, W.C.Stwalley, J. Chem. Phys. 68, 1448 (1978).
- [76] W. J. Stevens, A. M. Karo, J. R. Hiskes, J. Chem. Phys. 74, 3989 (1981).
- [77] S.C. Yang, J.Chem.Phys. 77, 2884 (1982).
- [78] K. Hussein, C. Effantin, J.D. Incan, J. Verges, R.F. Barrow, Chem. Phys. Lett. 124, 105 (1986).
- [79] W.Müller, M. Jungen, Chem.Phys.Lett. 40, 199 (1976).
- [80] C. Amiot, J. Mol. Spectro. 146, 370 (1991).
- [81] C. Amiot, J. Verges, C. E. Fellows, J. Chem. Phys. 103, 3350 (1995).
- [82] G. Zhao, W. T. Zemke, J. T. Kim, B. Ji, H. Wang, J.
- [83] T. bans, W. C. Stwalley, L. Li, A. M. Lyyra, C. Amiot, J. Chem. Phys. 105, 7976 (1996).
- [84] H. Partridge, D.A. Dixon, S.P. Walch, C.W.Bauschlicher, Jr., J.L. Gole, J. Chem. Phys. 79, 1859 (1983).
- [85] H. Hotop, W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data. 4, 539 (1975); A. Derevianko, J. F. Babb, A. Dalgarno, Phys. Rev. A 63, 052704 (2001).
- [86] J. Goodisman, Diatomic Interaction Potential Theory, Vol. 1, Academic Press, New York, 1973.
- [87] J. C. Xie, T. Kar e R. H. Xie, Chem. Phy. Lett. 591, 69 (2014).

5 Apêndice

5.1 Artigo aceito para publicação

Alternative Analytical Forms to Model Diatomic Systems Based on the Deformed Exponential Function

José Erinaldo da Fonsêca^a, Heibbe Cristhian B. de Oliveira^b, Wiliam Ferreira da Cunha^a, and Ricardo Gargano^a

^a*Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, DF, Brazil and*

^b*Institute of Chemistry, University of Brasília, Brasília, DF, Brazil*

(Dated: March 24, 2014)

Abstract

Using a deformed exponential function and the molecular-orbital theory for the simplest molecular ion, two new analytical functions are proposed to represent the potential energy of ground-state diatomic systems. The quality of these new forms were tested by fitting the *ab initio* electronic energies of the LiH, LiNa, NaH, RbH, KH, H₂, Li₂, K₂, H₂⁺, BeH⁺ and Li₂⁺ systems. From these fits, it was verified that these new proposals are able to adequately describe homonuclear, heteronuclear and cationic diatomic systems with a good accuracy. Vibrational spectroscopic constant results obtained from these two proposals are in a good agreement with experimental data.

I. INTRODUCTION

Many issues such as molecular spectroscopy, prediction of cluster structures, molecular dynamics simulation, atom-atom collisions, chemical reactivity, matter-wave interferometry, and transport properties for more complex systems can be understood by the modeling of the interaction potential of diatomic systems[1–9]. In the literature there are several attempts to analytically model diatomic systems, such as Morse, Born-Mayer, Hulburt-Hirschfelder, Rosen-Morse, Rydberg, qRyd, Polynomial in Coordinates BO (Bonder Order), qBO, Pöschl-Teller, Linnett, Frost-Musulin, Varshni III, Lippincott, Lennard-Jones, Maitland-Smith, Tang Tonnie and Morse-based potentials[3, 5, 10–20].

In general, these analytic forms aim to describe either strongly or weakly bound, neutral or singly charged diatomic systems, but frequently they do not work well for either small or large internuclear distance. Hybrid diatomic potentials have also been proposed to fitting potential energy curves (PECs). These kind of potentials use different functions for different interaction regions of internuclear distance. The main hybrid potential forms found in the literature are the combined Morse-van der Waals, general Buckingham-type exp(n,m), Cvetko, Bellet-Breckenridge, and Rydberg-London[3, 5, 10–13, 16–18]. However, none of these proposals are able to describe metastable doubly or multiply charged molecules in the ground states.

Recently, Rui *et al.*[21] proposed a new potential function (named here as Rui PEC), based on a simplest molecular-orbital theory of H_2^+ molecular ion, to describe ground-state diatomic systems with closed-shell and/or S-type valence-shell constituents over a significantly wide range of internuclear distances. This new proposal can also describe with good accuracy metastable doubly charged diatomics as well as singly and triply charged ones for almost the whole range of internuclear distance (excluding the large-R limit).

In this work, we propose two alternative analytical functions based on the deformed exponential function (d-exponential) and the molecular-orbital theory of H_2^+ molecular ion. We have successfully applied these two new PECs to describe neutral heteronuclear (LiH, LiNa, NaH, RbH, and KH), neutral homonuclear (H_2, Li_2 , and K_2), and cationic (H_2^+, BeH^+ and Li_2^+) diatomic systems.

The d-exponential function has been used with success in a lot of physical and chemical problems [22–26]. The success of this function is, in part, due to the fact that it is more flexible than the conventional exponential function and our research group has efficiently applied the d-exponential function to a variety of problems[19, 22–31]. This work is organized as follows: in section II we describe the main features of the methods used; section III is used to present the main results and the description of our calculations; we outline the conclusions in section IV.

II. METHODOLOGY

Within the Born-Oppenheimer approximation, the H_2^+ electronic Schrödinger equation can be solved exactly when the trial function (variational method) is written as a linear combination of two the 1s orbitals of Hydrogen atom. With this expansion, the analytical energy (in atomic units) of the bonding orbital is given by

$$E(R) = -\frac{1}{2} + \frac{J(R) + K(R)}{1 + S(R)} \quad (1)$$

where $J(R) = e^{-2R}[1 + \frac{1}{R}]$ (Coulomb integral), $K(R) = e^{-R}[\frac{1}{R} - \frac{2}{3}R]$ (Exchange integral), and $S(R) = e^{-R}[1 + R + \frac{R^2}{3}]$ (overlap integral of two 1s orbitals). To use Eq. 1 to fit several diatomic systems, Rui *et al.*[21] introduced a simple analytical potential function with three adjustable parameters(α , β , and γ) described by

$$E(R, \alpha, \beta, \gamma) = E_\infty + \frac{J(R, \gamma) + K(R, \alpha, \beta)}{1 + S(R)}, \quad (2)$$

with $J(R, \gamma) = e^{-2\gamma R}[1 + \frac{1}{R}]$, $K(R, \alpha, \beta) = e^{-\alpha R}[\frac{1}{R} - \beta R]$, $S = e^{-R}[1 + R + \frac{R^2}{3}]$, and E_∞ is the asymptotic energy. Rui *et al.*[21] discuss the meanings of these three parameters through the polarization approximation[21]. Basically, in this approach, parameter γ adjusts $J(R, \gamma)$ and, consequently, the polarization energy. This parameter also affects the dispersion (positive) part of exchange energy. Parameters α and β , that adjust the term $K(R, \alpha, \beta)$, are used to take into account of the R dependence of exchange energy.

To generalize Eq. 2, we first introduce the idea of the d-exponential, which is defined by[32]:

$$e_d^x = [1 + dx]^{\frac{1}{d}}. \quad (3)$$

In the limit of the deformation parameter $d \rightarrow 0$, the d-exponential function (Eq. 3) coincides with the usual exponential function according to the well known limit due to the Euler's expression

$$e_d^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{x}{n}\right]^n \quad (4)$$

by identifying the deformation parameter d as a continuous generalization of $\frac{1}{n}$. Our deformation parameter d corresponds to $1 - q$ of Refs.[33] and [34], and to $\nu - 1$ of Ref.[35]. A justification for the use of this function is, in part, due to the fact that the d-exponential is more flexible than the conventional exponential function. It is possible to show that the deformed exponential function can be also expanded in terms of deformed parameter d as follows[36]

$$e_d^x = e^x \left[1 - \frac{x^2}{2}d + \frac{8x^3 + 3x^4}{24}d^2 - \frac{12x^4 + 8x^5 + x^6}{48}d^3 + \dots\right], \forall x. \quad (5)$$

From Eq. 5, we note that when the value of d is greater than 0 the function 3 has a longer range compared to the conventional exponential. On the other hand, when the parameter d receives a value less than 0, the d-exponential has a shorter range compared to conventional exponential. Finally, when the parameter d is equal to 0, the d-exponential function has the same behavior of the conventional exponential.

Substituting Eq. 3 in the Coulomb ($J(R, \gamma)$) and exchange ($K(R, \alpha, \beta)$) integrals and replacing them in Eq. 2, we have our first proposal (named EHWR1) to model diatomic potential energy curves:

$$E(R, \alpha, \beta, \gamma, d) = E_\infty + \frac{[1 - 2d\gamma R]^{\frac{1}{d}} \left[1 + \frac{1}{R}\right] + [1 - d\alpha R]^{\frac{1}{d}} \left[\frac{1}{R} - \beta R\right]}{1 + e^{-R} \left[1 + R + \frac{R^2}{3}\right]}. \quad (6)$$

The second proposal (named EHWR2) is obtained when the d-exponential is also substituted in the overlap integral of Eq. 6. With this procedure, the EHWR2 PEC has the following expression:

$$E(R, \alpha, \beta, \gamma, d) = E_\infty + \frac{[1 - 2d\gamma R]^{\frac{1}{d}} \left[1 + \frac{1}{R}\right] + [1 - d\alpha R]^{\frac{1}{d}} \left[\frac{1}{R} - \beta R\right]}{1 + [1 - dR]^{\frac{1}{d}} \left[1 + R + \frac{R^2}{3}\right]}. \quad (7)$$

III. RESULTS AND DISCUSSION

To verify the quality of EHWR1 and EHWR2 analytical forms, initially they were applied to fit the *ab initio* electronic energies (the same energies used by Rui et al.[21]) of eleven diatomic molecules (LiH, LiNa, NaH, RbH, KH, H₂, Li₂, K₂, H₂⁺, BeH⁺ and Li₂⁺). For comparison, all these *ab initio* energies were also adjusted using the Rui PEC. All adjustable parameters of the EHWR1 (α , β , γ , and d), EHWR2 (α , β , γ , and d), and Rui (α , β , and γ) PECs are shown in Table I and they were optimized using a global optimization method known as Generalized Simulated Annealing (GSA)[19, 22, 24]. From this table, it was verified that either EHWR1 or EHWR2 mean-square deviations (χ^2) were smaller than Rui χ^2 . As mentioned above, it is important to point out that the success of the fitting procedure is due to the flexibility of the d-exponential function. Furthermore, the d-exponential function is more delocalized than the conventional exponential function. In fact, the d-exponential function decay is slower than for a conventional exponential function for $d < 0$. On the other hand ($d > 0$), the d-exponential decay is faster reaching zero at $1/d$. Observe that for different values of d parameters the d-exponential becomes more (less) diffuse for higher (lower) values than the conventional exponential.

Figures 1-4 show the potential energy fittings obtained for the H₂⁺, H₂, LiH, and LiNa systems (the NaH, RbH, KH, Li₂, K₂, BeH⁺ and Li₂⁺ potential energy fittings are shown in the Supporting Information). From these figures, one can see that the three analytical PEC (EHWR1, EHWR2, and Rui) describe very well all considered *ab initio* electronic energies. However, it is important to observe that both ERH1 and ERH2 describe better the R-large (asymptotic region of the potential energy curves) than Rui PEC for all considered systems. More precisely, the asymptotic regions of the H₂⁺, H₂, LiH, LiNa, Li₂, RbH, KH and Li₂⁺ systems were best described by EHWR1 PEC, while the BeH⁺, NaH, and K₂ systems by ERH2 PEC (see Table II). All these facts support that both EHWR1 and EHWR2 PEC describe with good accuracy whole range of internuclear distance (including the large-R limit).

For a better comparison between both EHWR1 and EHWR2 PECs with Rui PEC, these PECs were used to calculate the ω_e , $\omega_e x_e$ and $\omega_e y_e$ vibrational spectroscopic constants (see Tables III and IV) for the eleven molecules discussed in this work. These properties were determined via solution of Schrödinger nuclear equation through the application of the DVR method[37, 38] and Eq. 3 of Ref.[37]. It is possible to verify from Tables III and IV that all

calculated ω_e spectroscopic constant values are closer to the experimental data when the EHWR1 and EHWR2 PECs are used. In fact, the H_2^+ , H_2 , LiH , Li_2 , NaH , RbH , KH , Li_2^+ , and K_2 ω_e values agree more with experimental data when they are determined through EHWR1 PEC, while the LiNa and BeH^+ values were best described by EHWR2 PEC. These results show that the EHWR1 and EHWR2 PECs improve the quality of the Rui PEC, especially for the part that concerns the asymptotic distance and the quality of vibrational spectroscopic constants. In addition, we also compared our two new proposals with two other PECs well established in the literature. Firstly, we chose the Extended Rydberg function of tenth degree (Ryd10 - with ten adjustable parameters) defined as [40]:

$$V_{\text{Ryd10}}(R) = -D_e \left[1 + \sum_{k=1}^{n=10} c_k (R - R_e)^k \right] e^{-c_1(R - R_e)}, \quad (8)$$

where D_e stands for dissociation energy, R_e for equilibrium distance — both of which were fixed prior to the application of the fittings — and c_k are the coefficients to be determined. The second function was the polynomial in the Bond Order coordinates ($\eta = \exp(-\beta(R - R_e))$) of fourth degree (BO4 - with five adjustable parameters) given by[20]:

$$V_{\text{BO4}} = \sum_{k=1}^{n=4} c_k \eta^k, \quad (9)$$

where c_k and β are also adjustable parameters.

The Ryd10 and BO4 vibrational spectroscopic constant results (obtained for the eleven systems studied) are shown in Tables III and IV. Analyzing these results, we can see that the H_2^+ , H_2 , LiH , LiNa , NaH , RbH , KH and K_2 vibrational spectroscopic constants agree better with the experimental when the EHWR1 PEC is used. This surprising result may be associated with the fact that our proposals (mainly EHWR1 form - four adjustable parameters) are more flexible than Ryd (ten adjustable parameters) and BO4 (five adjustable parameters) functions. The Li_2 and BeH^+ vibrational spectroscopic constants are better described by BO4 analytical form than Ryd10, EHWR1 and EHWR2 PECs. However, the EHWR1 and EHWR2 PECs (Fig. 2 of support information) fit better (mainly in the equilibrium and asymptotic regions) BeH^+ *ab initio* electronic energies than BO4 PEC (Fig. 5). Finally, we note that the Li_2^+ vibrational spectroscopic constants are better described when the Ryd10 analytical form is used. Nevertheless, we observe again that the EHWR1 and EHWR2 PECs (Fig. 6 of support information) fit better (mainly in the equilibrium and asymptotic regions) the Li_2^+ electronic energies than Ryd10 PEC (see Fig. 6). It is also important to highlight that these facts indicate that both EHWR1 and EHWR2 PECs could increase the quality of the BeH^+ and Li_2^+ vibrational spectroscopic constants as the *ab initio* electronic energies of these systems become more accurate.

IV. CONCLUSIONS

The basic idea of this work was to propose two new analytical functions to adjust ground-state diatomic molecule potentials. In this sense, two analytical functions (named EHWR1 and EHWR2) have been proposed by combining the simplest molecular-orbital theory of H_2^+ molecular ion and a deformed exponential function. These new analytical forms can be considered as a generalization of the functional form proposed by Rui *et al.* The EHWR1 and EHWR2 PECs were used to fit the *ab initio* electronic energies of eleven diatomic molecules (LiH , LiNa , NaH , RbH , KH , H_2 , Li_2 , K_2 , H_2^+ , BeH^+ and Li_2^+). From these fittings, we verified that both EHWR1 and EHWR2 describe very well homonuclear, heteronuclear and cationic diatomic systems. The quality of EHWR1 and EHWR2 PECs were completed through the vibrational spectroscopic constant calculations for these eleven molecules studied. The results for vibrational spectroscopic constants have demonstrated that both EHWR1 and EHWR2 PECs (mainly EHWR1 PEC) agree better with experimental data than Rui PEC. This fact showed that the proposed PECs improved the quality of the Rui PEC.

In another very important test, we also made a comparison of the EHWR1 and EHWR2 functions (with four adjustable parameters) with two other PECs well established in the literature: Ryd10 (with ten adjustable parameters) and BO4 (with five adjustable parameters). From this test, we verified (for almost all studied systems) that our proposals (mainly the EHWR1 PEC) describe better the vibrational spectroscopic constants than Ryd10 and BO4 PECs.

It is possible to conclude, from this study, that both EHWR1 and EHWR2 PECs (mainly EHWR1 PEC) satisfy the basic criteria[41] for good PECs: in other words, they are able to adequately describe large-, intermediate-, and short-R interaction regions, and are very flexible for representing a unique potential form having a local/global minimum as well as a maximum.

V. ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, FAPDF and FINATEC.

-
- [1] R. E. Grisenti, W. Schöllkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Köhler, M. Stoll, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), 2284.
 - [2] J. S. Winn, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 341.
 - [3] J. Koperski, *Van der Waals Complexes in Supersonic Beams*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
 - [4] H. Partridge, J. R. Stallcop, E. Levin, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 6471.
 - [5] K. T. Tang, J. P. Toennies, C. L. Yiu, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1546.
 - [6] K. T. Tang, J. P. Toennies, C. L. Yiu, *Int. Rev. Phys. Chem.* 17 (1998) 363.
 - [7] U. Kleinekathöfer, M. Lewerenz, M. Mladenović, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 4717.
 - [8] B. D. Esry, C. H. Greene, J. P. Burke Jr, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 1751.
 - [9] J. P. K. Doye, L. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2000) 063401.
 - [10] D. Mathur, *Phys. Rep.* 225 (1993) 193.
 - [11] S. T. Price, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1717.
 - [12] D. Steele, E. R. Lippincott, J. T. Vanderslice, *Rev. Mod. Phys.* 34 (1962) 239.
 - [13] J. Koperski, *Phys. Rep.* 369 (2002) 177.
 - [14] A. A. Zavitsas, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4755.
 - [15] H. Wei, *Phys. Rev. A.* 42 (1990) 2524.
 - [16] D. Cvetko, A. Lausi, A. Morgante, F. Tommasini, P. Cortona, M. G. Dondi, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 2052.
 - [17] D. Bellert, W. H. Breckenridge, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1595.
 - [18] K. Cahill, V. A. Parsegian, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 10839.
 - [19] C. S. Esteves, H. C. B. de Oliveira, L. Ribeiro, R. Gargano, K. C. Mundim, *Chem. Phys. Lett.* 427 (2006) 10.
 - [20] E. Garcia, A. Laganà, *Mol. Phys.* 55 (1985) 621.
 - [21] Rui-Hua, Xie, J. Gong, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 263.
 - [22] L. R. Salviano, C. S. Esteves, H. C. B. de Oliveira, K. C. Mundim, L. Ribeiro, R. Gargano, *Physica A.* 389 (2010) 3604.
 - [23] K. C. Mundim, *Physica A.* 350 (2005) 338.
 - [24] H. C. B. de Oliveira, C. S. Esteves, R. Gargano, M. A. C. do Nascimento, L. A. C. Malbouisson, K. C. Mundim, *Int. J. Quantum Chem.* 108 (2008) 2540.
 - [25] H. C. B. de Oliveira, F. C. Rangel, C. S. Esteves, F. M. C. Vieira, K. C. Mundim, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 14691.
 - [26] F. C. Rangel, H. C. B. de Oliveira, A. L. B. Montel, K. C. Mundim, *Physica A.* 389 (2010) 5208.
 - [27] V. H. C. Silva, V. Aquilanti, H. C. B. de Oliveira, K. C. Mundim, *Chem. Phys. Lett.* 590 (2013) 201.
 - [28] V. Aquilanti, K. C. Mundim, M. Elango, S. Kleijn, T. Kasai, *Chem. Physics Letters*, 498 (2010) 209.
 - [29] V. Aquilanti, K. C. Mundim, S. Cavalli, D. De Fazio, A. Aguilar, J. M. Lucas, *Chemical Physics*, 398 (2012) 186.
 - [30] D. F. S. Machado, V. H. C. Silva, C. S. Esteves, R. Gargano, L. G. M. Macedo, K. C. Mundim, H. C. B. de Oliveira, *Journal of Molecular Modeling*, 18 (2012) 4343.
 - [31] F. C. Rangel, A. A. Mamiya, H. C. B. de Oliveira, F. M. C. Vieira, K. C. Mundim, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 6622.
 - [32] E. P. Borges, *J. Phys. A.* 31 (1998) 5281.
 - [33] C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* 52 (1988) 479.
 - [34] E. P. Borges, *Physica A-Statistical Mech. Appl.* 340 (2004) 95.
 - [35] E. K. Lenzi, C. Anteneodo, L. Borland, *Phys. Rev. E.* 63 (2001) 051109.
 - [36] Abe, S.; Okamoto, Y. *Lecture Notes in Physics - Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*, Springer, Tokyo, Vol. 560 (2001).
 - [37] H. V. R. Vila, A. L. Luciano, L. A. Ribeiro Junior, J. B. L. Martins, G. M. e Silva, R. Gargano, *J. Mol. Spect.* 273 (2012) 29.
 - [38] J. J. S. Neto, L. S. Costa, *Braz. J. Phys.* 111 (1998) 28.
 - [39] A.A. Radzig, B.M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
 - [40] J. N. Murrell, S. C. Farantos, P. Huxley, A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley Chinchester, 1984.
 - [41] J. Goodisman, *Diatomic Interaction Potential Theory*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1973.

Figure Captions

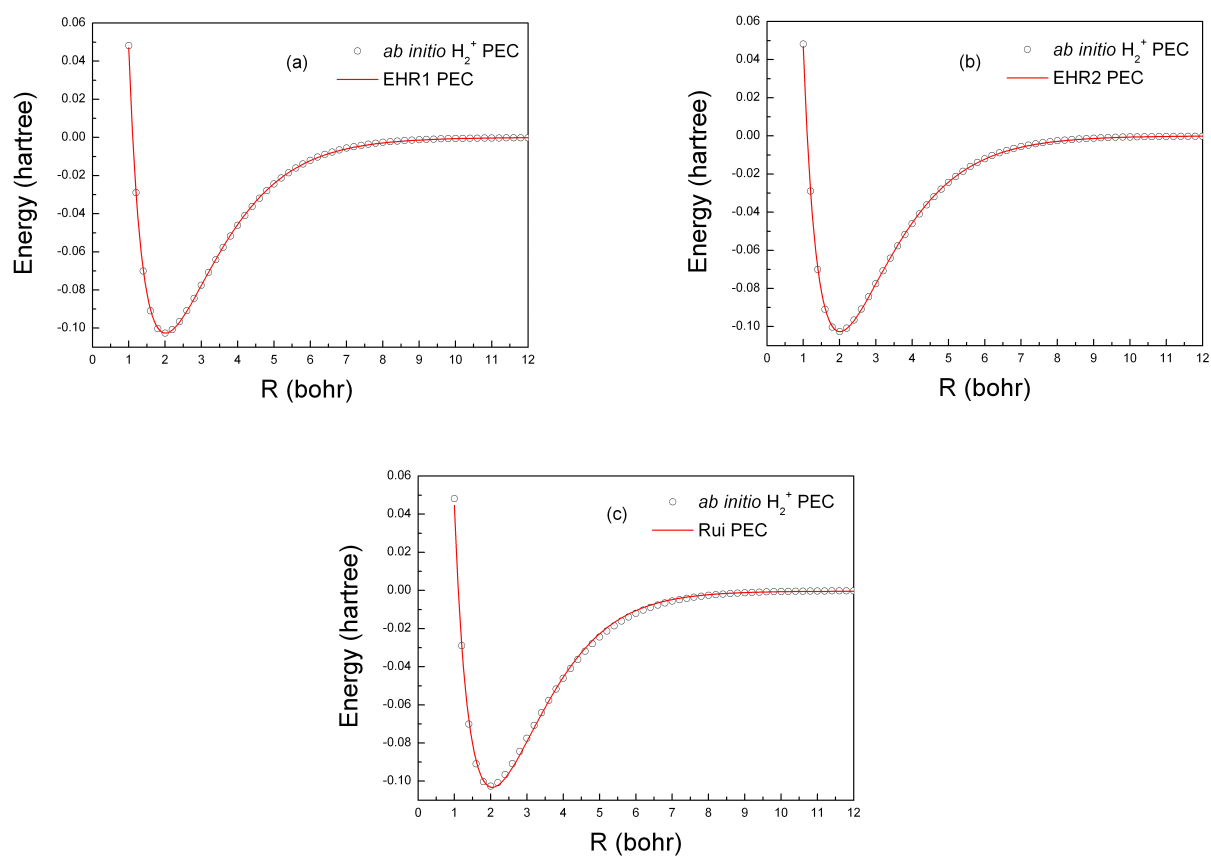


FIG. 1: Analytical functions to represent *ab initio* potential energy curves (PEC) for H_2^+ molecule: (a) EHR1 PEC, (b) EHR2 PEC, and (c) Rui PEC.

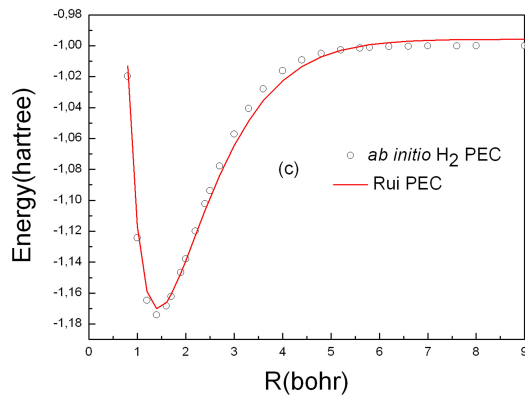
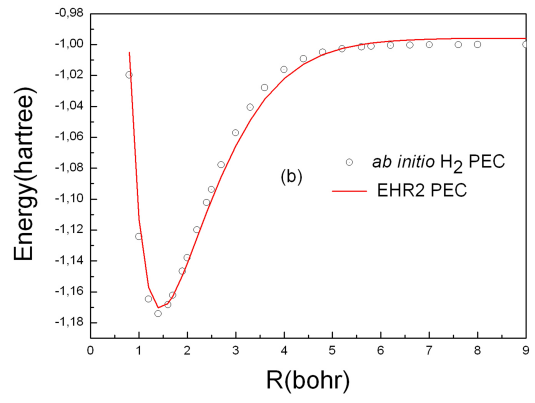
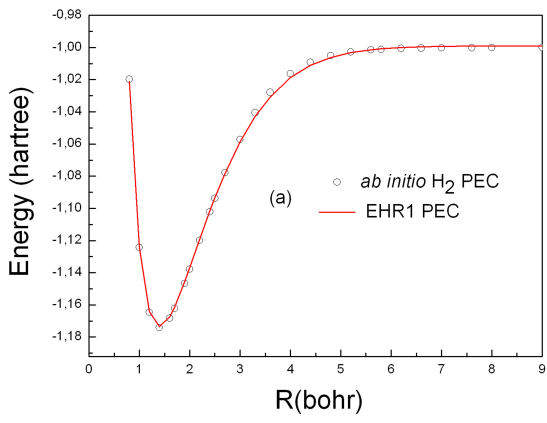


FIG. 2: Analytical functions to represent *ab initio* potential energy curves (PEC) for H₂ molecule: (a) EHR1 PEC, (b) EHR2 PEC, and (c) Rui PEC.

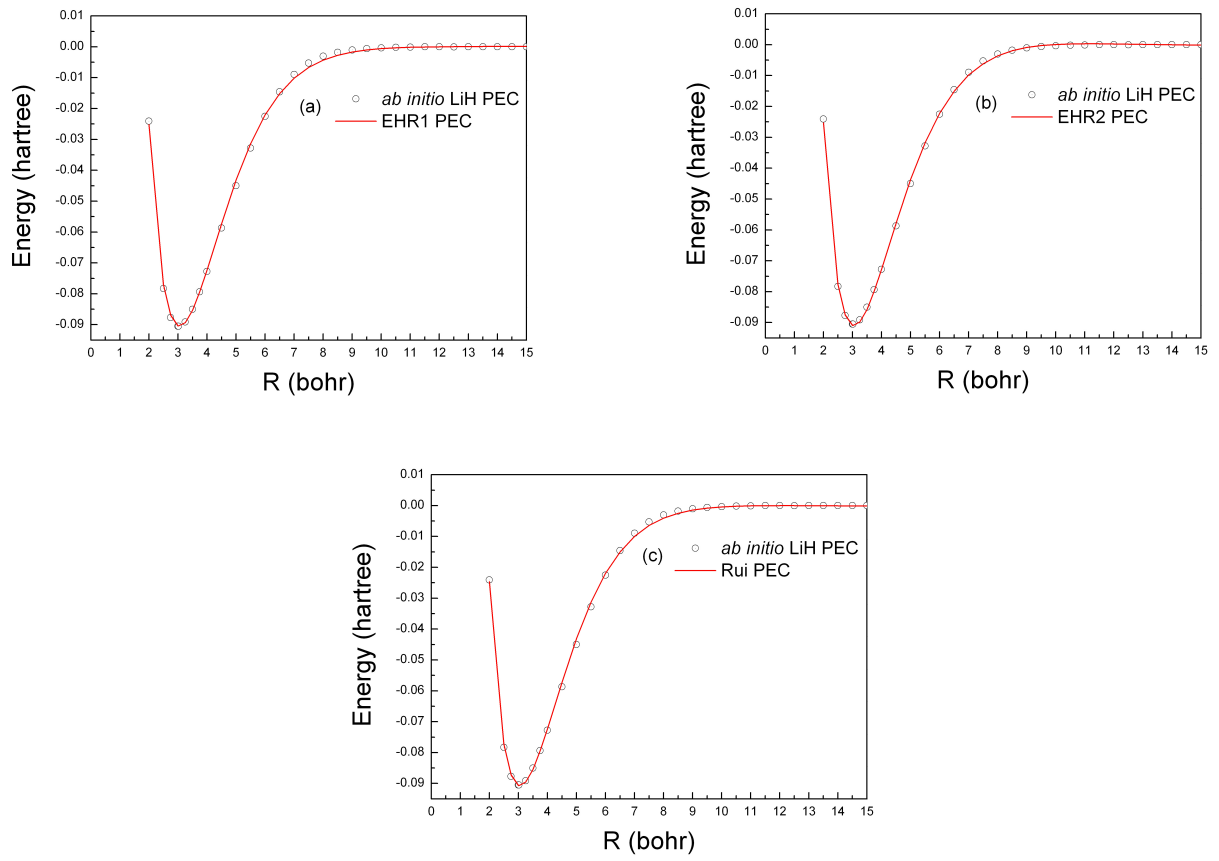


FIG. 3: Analytical functions to represent *ab initio* potential energy curves (PEC) for LiH molecule: (a) EHR1 PEC, (b) EHR2 PEC, and (c) Rui PEC.

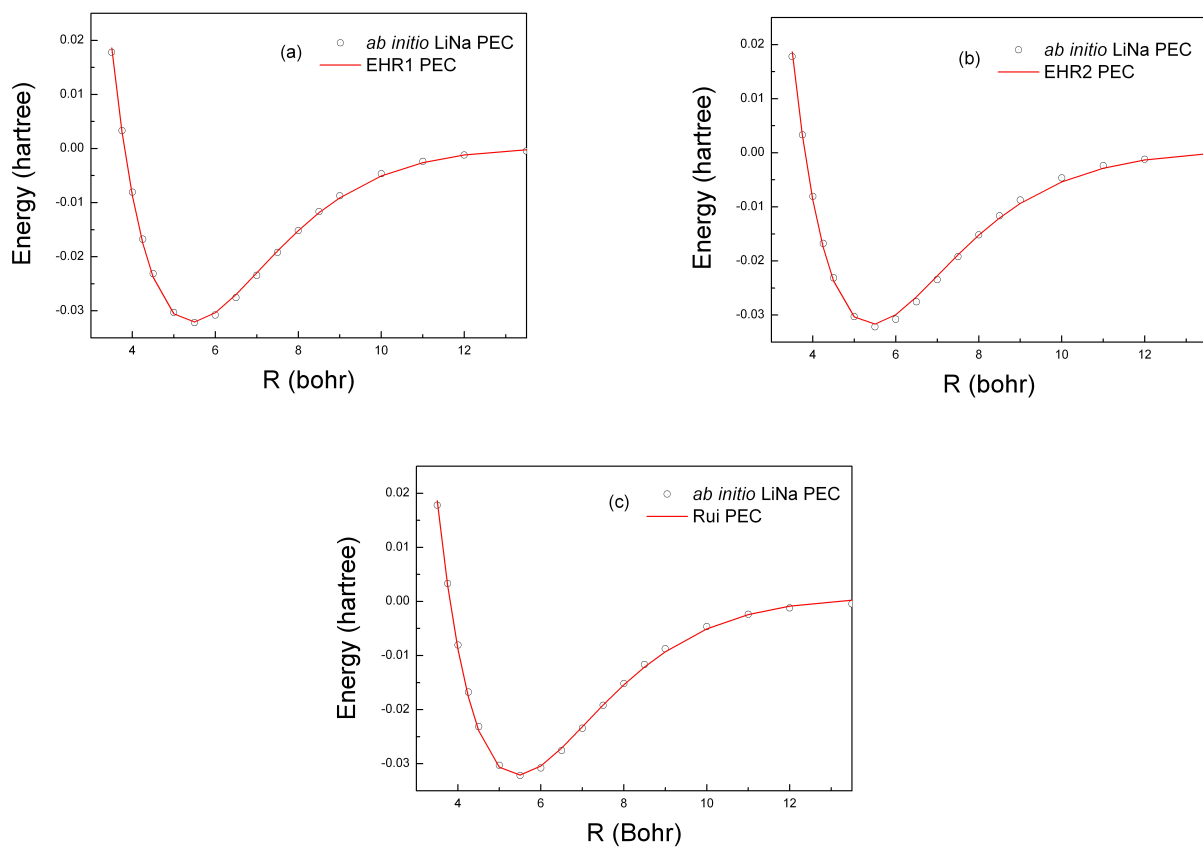


FIG. 4: Analytical functions to represent *ab initio* potential energy curves (PEC) for LiNa molecule: (a) EHR1 PEC, (b) EHR2 PEC, and (c) Rui PEC.

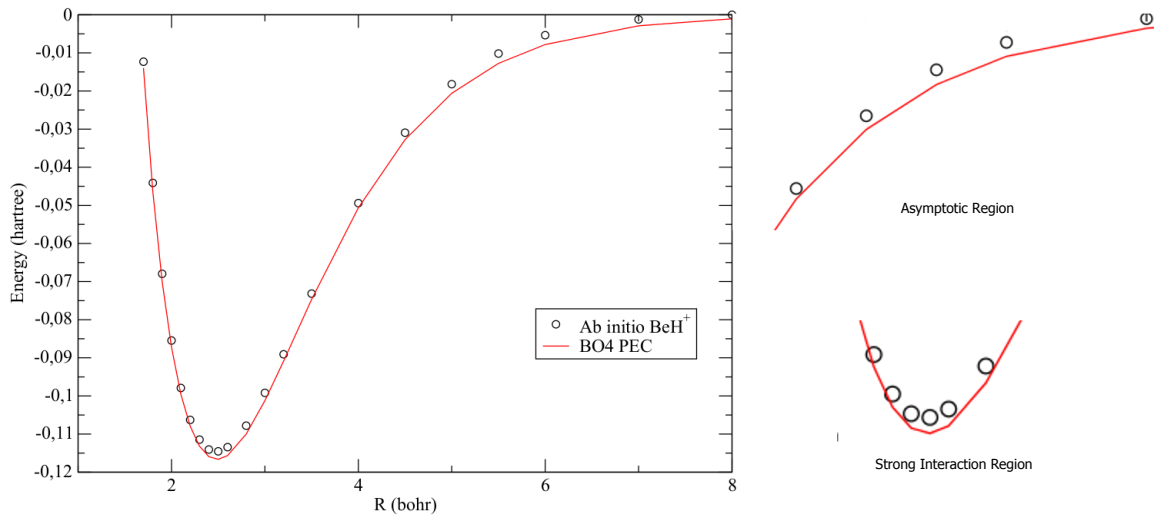


FIG. 5: BO4 analytical function to represent *ab initio* potential energy curves (PEC) for BeH^+ molecule.

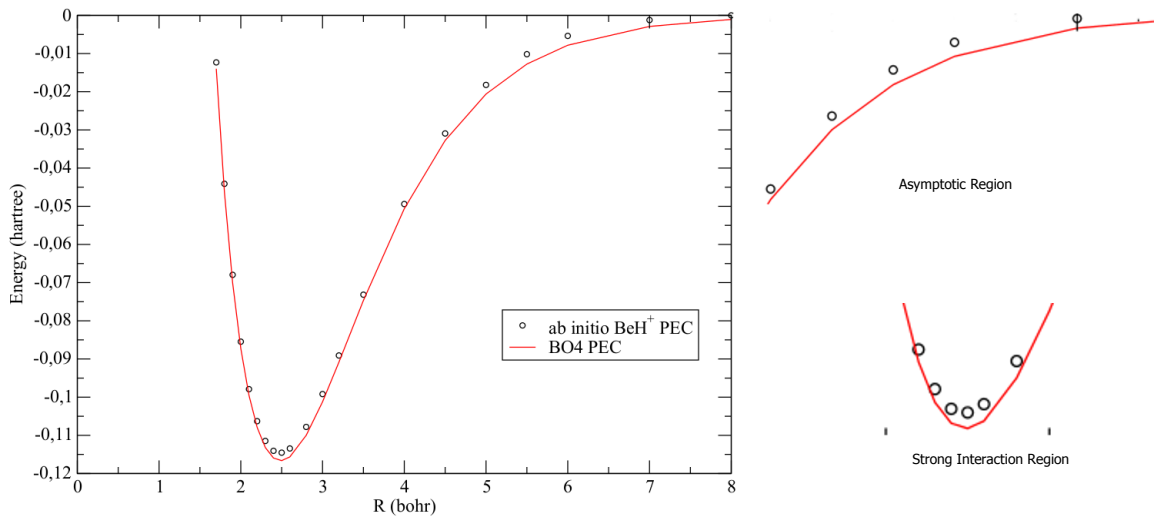


FIG. 6: Ryd10 analytical function to represent *ab initio* potential energy curves (PEC) for Li_2^+ molecule.

Systems	Methods	α	β	γ	d	χ^2
H_2^+	EHWR1	1.63917918355	1.15334626098	1.01196753481	-0.03846502173	2.38×10^{-5}
	EHWR2	1.67295895543	1.11628941911	0.98560248483	-0.03136035801	2.40×10^{-5}
	Rui	1.87932080510	1.03280249111	0.89599034893	-	3.06×10^{-4}
H_2	EHWR1	1.35208672198	2.05730709721	1.92959109262	0.02594438605	5.79×10^{-5}
	EHWR2	1.33113136257	1.97257138636	1.93853476783	0.01317494892	1.30×10^{-4}
	Rui	1.37926981623	2.05093400060	1.96797104908	-	1.12×10^{-4}
LiH	EHWR1	0.84259095866	1.12558167480	0.41726148167	0.02738881286	2.55×10^{-5}
	EHWR2	0.86570776098	1.75452507086	0.27449204908	-0.01550427257	1.55×10^{-5}
	Rui	0.86222552614	1.61791140150	0.30163695157	-	2.72×10^{-5}
LiNa	EHWR1	0.47589819516	0.19093774975	0.34841290347	0.07175394409	6.85×10^{-6}
	EHWR2	0.53129828416	0.26403669272	0.32967052944	0.04015625207	8.39×10^{-6}
	Rui	0.54995074715	0.67604499607	0.19568269722	-	8.91×10^{-6}
Li_2	EHWR1	0.42467243948	0.14718036787	0.40615221056	0.11191505124	2.67×10^{-6}
	EHWR2	0.55678487791	0.31194330145	0.34211346301	0.04364386666	7.43×10^{-6}
	Rui	0.57503378768	0.76519984430	0.19999052390	-	9.11×10^{-6}
BeH^+	EHWR1	0.76560245469	1.53662167696	0.34703872700	0.15791886166	5.11×10^{-4}
	EHWR2	0.82941987739	1.57335209353	0.37025228941	0.13087015019	5.28×10^{-4}
	Rui	0.93205558503	2.35712368489	0.26817402147	-	1.19×10^{-3}
NaH	EHWR1	0.71755970653	1.14108004714	0.27247870991	0.03790150613	2.94×10^{-6}
	EHWR2	0.73176091691	1.09452978882	0.28940755614	0.03835089539	2.62×10^{-6}
	Rui	0.74907979092	1.32730536544	0.24613376779	-	9.58×10^{-6}
RbH	EHWR1	0.53513051661	0.71551386524	0.22626938906	0.08126774638	2.25×10^{-5}
	EHWR2	0.55800617392	0.77872985815	0.21977190932	0.05546866114	1.67×10^{-5}
	Rui	0.57924656095	0.96420217798	0.18555280956	-	6.81×10^{-5}
KH	EHWR1	0.56154482765	0.72990532603	0.24606455862	0.08262360569	2.90×10^{-5}
	EHWR2	0.58710039645	0.73137979321	0.25658804195	0.06535952841	9.16×10^{-6}
	Rui	0.61082711633	1.02274238165	0.19775253924	-	5.23×10^{-5}
Li_2^+	EHWR1	0.34293213198	0.10331218920	0.42145039400	0.05931896222	1.20×10^{-5}
	EHWR2	0.33048595122	0.09360482730	0.45084377695	0.06250000000	5.51×10^{-6}
	Rui	0.42117277442	0.14902714824	0.39269721472	-	1.75×10^{-5}
K_2	EHWR1	0.33767980063	0.46877484057	0.09876705865	0.00251883316	8.37×10^{-7}
	EHWR2	0.34632881241	0.50381239725	0.09332163706	-0.0278277957	6.92×10^{-7}
	Rui	0.33854723572	0.47157787520	0.09841233728	-	9.06×10^{-7}

TABLE I: Optimized parameters and mean-square deviation obtained for the EHWR1, EHWR2, and Rui PECs.

Systems	PECs	Potential energy deviation	Large internuclear distance
H_2^+	EHWR1	0.000020356526	12.00
	EHWR2	0.000021253321	12.00
	Rui	0.000286260128	12.00
H_2	EHWR1	0.001025593430	9.00
	EHWR2	0.004088157955	9.00
	Rui	0.004274331422	9.00
LiH	EHWR1	0.000095178758	15.00
	EHWR2	0.000143207418	15.00
	Rui	0.000114444164	15.00
LiNa	EHWR1	0.000213731584	13.50
	EHWR2	0.000287132747	13.50
	Rui	0.000684978514	13.50
Li_2	EHWR1	0.000375024604	10.50
	EHWR2	0.000878576713	10.50
	Rui	0.000668809416	10.50
BeH^+	EHWR1	0.004437400331	6.00
	EHWR2	0.003865926463	6.00
	Rui	0.005611352237	6.00
NaH	EHWR1	0.000100375824	15.00
	EHWR2	0.000022502712	15.00
	Rui	0.000632448229	15.00
RbH	EHWR1	0.000189095810	15.00
	EHWR2	0.000223950126	15.00
	Rui	0.001891940329	15.00
KH	EHWR1	0.000080025556	12.00
	EHWR2	0.000167419434	12.00
	Rui	0.002160948333	12.00
Li_2^+	EHWR1	0.000604332696	16.00
	EHWR2	0.000740143140	16.00
	Rui	0.000982286447	16.00
K_2	EHWR1	0.000333202347	10.50
	EHWR2	0.000277398195	10.50
	Rui	0.000333366515	10.50

TABLE II: EHWR1, EHWR2, and Rui potential energy (hartree) deviation (in relation to *ab initio* electronic energies) for the large internuclear distance (bohr).

Molecules	PEC	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
H_2^+	Exp	2322.00	66.00	-
	EHWR1	2322.09	66.04	11.9×10^{-1}
	EHWR2	2326.41	66.37	11.7×10^{-1}
	Rui	2275.51	54.92	7.4×10^{-1}
	Ryd10	2318.49	64.31	3.73×10^{-1}
	BO4	2267.57	54.23	0.10×10^1
H_2	Exp	4401.21	121.34	-
	EHWR1	4409.61	86.90	20.4×10^{-1}
	EHWR2	4152.19	95.22	3.9×10^{-1}
	Rui	4194.77	95.16	3.1×10^{-1}
	Ryd10	4324.56	105.25	2.47×10^{-2}
	BO4	5686.94	386.65	7.14×10^0
LiH	Exp	1405.60	23.20	-
	EHWR1	1405.56	22.32	12.8×10^{-1}
	EHWR2	1405.38	22.53	13.0×10^{-1}
	Rui	1414.06	22.59	12.5×10^{-1}
	Ryd10	1395.67	25.86	5.06×10^{-1}
	BO4	1420.42	21.24	6.78×10^{-2}
LiNa	Exp	257.00	1.66	-
	EHWR1	257.96	1.85	5.37×10^{-3}
	EHWR2	256.64	1.98	3.71×10^{-3}
	Rui	255.61	1.84	4.23×10^{-3}
	Ryd10	255.15	1.59	7.20×10^{-3}
	BO4	270.38	2.18	3.58×10^{-3}
Li_2	Exp	351.43	2.60	-
	EHWR1	358.15	2.99	9.81×10^{-3}
	EHWR2	363.44	3.26	9.07×10^{-3}
	Rui	260.43	1.93	5.27×10^{-3}
	Ryd10	347.70	3.13	5.60×10^{-2}
	BO4	351.56	2.72	6.58×10^{-3}
BeH^+	Exp	2221.70	39.80	-
	ERH1	2102.03	27.17	5.70×10^{-1}
	ERH2	2130.96	26.87	4.80×10^{-1}
	Rui	1847.05	25.49	8.00×10^{-1}
	Ryd10	2198.77	29.37	12.7×10^{-1}
	BO4	2227.31	37.41	5.30×10^{-1}

TABLE III: EHWR1, EHWR2, Rui, Ryd10, and BO4 vibrational spectroscopic constant values (cm^{-1}) obtained for the eleven molecules. These values are compared with experimental data available in the literature[41].

Molecules	PEC	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
NaH	Exp	1176.00	21.20	-
	EHWR1	1178.21	26.83	90.7×10^{-1}
	EHWR2	1190.59	25.59	85.8×10^{-1}
	Rui	1126.65	39.13	101.9×10^{-1}
	Ryd10	1154.39	12.86	8.61×10^{-1}
	BO4	1069.97	2.67	0.109×10^1
RbH	Exp	936.77	14.15	-
	EHWR1	929.61	10.73	47.3×10^{-1}
	EHWR2	947.77	12.02	33.0×10^{-1}
	Rui	881.89	10.04	19.9×10^{-1}
	Ryd10	841.33	11.65	0.203×10^1
	BO4	921.30	9.84	1.04×10^{-1}
KH	Exp	986.05	14.90	-
	EHWR1	973.21	11.43	82.7×10^{-1}
	EHWR2	996.80	13.08	73.6×10^{-1}
	Rui	924.63	10.79	47.7×10^{-1}
	Ryd10	993.07	19.09	3.89×10^{-1}
	BO4	942.09	8.25	1.49×10^{-1}
Li_2^+	Exp	260.00	1.60	-
	EHWR1	275.06	1.78	9.53×10^{-3}
	EHWR2	284.26	2.03	3.14×10^{-3}
	Rui	278.47	1.89	5.33×10^{-3}
	Ryd10	263.21	1.68	2.90×10^{-3}
	BO4	268.09	1.75	1.30×10^{-4}
K_2	Exp	92.40	0.32	-
	ERH1	90.74	0.29	1.55×10^{-4}
	ERH2	89.58	0.26	5.92×10^{-4}
	Rui	90.65	0.28	1.43×10^{-4}
	Ryd10	80.57	0.04	9.72×10^{-4}
	BO4	84.37	0.16	5.13×10^{-5}

TABLE IV: EHWR1, EHWR2, Rui, Ryd10, and BO4 vibrational spectroscopic constant values (cm^{-1}) obtained for the eleven molecules. These values are compared with experimental data available in the literature[41].