Nova Forma de Ajuste de Curvas de Energia Potencial de Sistemas Diatômicos

Jéssica S. Martins, João B. L. Martins, Geraldo M. Silva & Ricardo Gargano

Este trabalho apresenta uma nova abordagem para ajustar curvas de energia potencial (CEP) de sistemas diatômicos. Basicamente, este método consiste em combinar o método de Dunham e o método de Powell para obter ajustes de CEP que geram constantes espectroscópicas ro-vibracionais de sistemas diatômicos com precisão experimental. Este novo modelo foi aplicado com sucesso para o íon molecular H_2^+ .

Palavras-chave: *constantes espectroscópicas, curva de energia potencial, sistemas diatômicos.*

This work presents a new approach to fit potential energy curves (PEC) of diatomic systems. Basically, this method combines the Dunham and Powell methods to obtain fitting of diatomic system PEC that produce ro-vibrational spectroscopic constants with experimental precision. This new approach was applied with success to H_2^+ system.

Keywords: *spectroscopic constants, potential energy curves, diatomic systems.*

Introdução

Na Física Atômica e Molecular frequentemente recorre-se à aproximação Born-Oppenheimer ao estudar quanticamente sistemas moleculares estáveis e não-estáveis. Tal aproximação separa a equação de Schrödinger em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear. A parte eletrônica da equação de Schrödinger fornece, entre outras propriedades, a energia potencial para cada configuração nuclear, que influencia no movimento dos núcleos e na dinâmica molecular como um todo. Tal propriedade é conhecida como curva de energia potencial (CEP) para moléculas diatômicas, e superfície de energia potencial (SEP) para sistemas com mais átomos.

Para resolver a parte nuclear da equação de Schrödinger, responsável pela dinâmica molecular, é preciso primeiro conhecer a solução da parte eletrônica para várias configurações nucleares. Para esse propósito, ajustam-se as soluções eletrônicas para uma forma analítica conhecida que entra por fim na hamiltoniana nuclear como uma CEP ou SEP. Desta forma, torna-se de fundamental importância determinar a forma funcional que descreve a energia eletrônica de um sistema molecular para qualquer geometria nuclear.

As propostas de novas formas de ajuste das CEP's foram feitas usando a molécula diatômica ionizada H_2^+ , por esse íon molecular, formado por um elétron e dois prótons, ser o mais simples encontrado na natureza. Tal fato motivou muitos estudos sobre a molécula H_2^+ , o que gerou valores experimentais muito acurados na literatura das suas energias eletrônicas e constantes espectroscópicas. Esse íon molecular, por ser tão simples, também serve de ponto de partida para o estudo e compreensão de moléculas diatômicas com estrutura eletrônica mais complexa. Portanto, a molécula H_2^+ se tornou o sistema molecular perfeito para testar novas formas de ajuste das curvas de energia potencial.

Metodologia

O PROBLEMA MOLECULAR

A resolução quântica de qualquer problema envolvendo núcleos e elétrons consiste em encontrar a solução da equação de Schrödinger, dada por:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

onde $\hat{H}$ é o hamiltoniano quantizado do sistema, E a energia total da molécula, a função de onda do sistema molecular, $\vec{r}$ o vetor posição dos elétrons e $\vec{R}$ o vetor posição dos núcleos. Escrevendo no hamiltoniano a interação entre elétrons e núcleos, além da energia cinética de cada partícula, a equação fica da forma:

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

onde ∇_i^2 e ∇_A^2 são os laplacianos em relação às coordenadas do elétron i e do núcleo A , M_A é a massa de cada núcleo, Z_A é o número atômico do núcleo A , R_{AB} é a distância entre os núcleos, r_{iA} é a distância entre cada núcleo e cada elétron, r_{ij} é a distância entre os elétrons e escolhemos as unidades atômicas onde $\hbar = m_e = e = 1$.

Usando a aproximação Born-Oppenheimer^{1,2} podemos separar esta equação em duas; uma para a parte eletrônica da molécula:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi(\vec{r}, \vec{R}_a) = \eta(\vec{R}_a) \Phi(\vec{r}, \vec{R}_a) \quad (3)$$

onde $\vec{R}_a$ representa cada configuração nuclear; e uma para a parte nuclear:

$$\left[\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\vec{R}) \right] \psi(\vec{R}) = E\psi(\vec{R}) V(\vec{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \eta(\vec{R}_a) \quad (4)$$

Observa-se que na equação (3) a função de onda depende parametricamente das coordenadas nucleares, portanto essa equação deve ser resolvida para diferentes configurações nucleares, em regiões de forte e fraca interação. Fazendo isso para um número finito de distâncias internucleares, obtém-se também um número finito de energias eletrônicas que, quando interpoladas, geram a função $\eta(\vec{R}_a)$. Tal função é conhecida como curva de energia potencial.

Serão agora apresentados os métodos utilizados para ajustar as energias eletrônicas [Obtidas através da solução da equação (3)], determinar as constantes espectroscópicas ro-vibracionais de sistemas diatômicos e para resolver a equação (4).

FUNÇÃO DE RYDBERG GENERALIZADA

No presente projeto foram utilizadas as Funções de Rydberg Generalizadas para obter um ajuste da função $\eta(\vec{R}_a)$ para uma curva analítica. A Função de Rydberg

Generalizada tem a forma³:

$$V_{RG}(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{j=1}^n c_j \rho^j \right) \exp(-|c_1| \rho) \quad (5)$$

onde R_e é o raio de equilíbrio da molécula, $\rho = R - R_e$ e D_e é a energia de dissociação da molécula em $\rho = 0$. Como tais funções tem um carácter flexível elas representam bem tanto a parte harmônica da CEP, quanto a assintótica (para R grande). Isso se deve ao fato dessas funções serem um produto de um polinômio que depende das distâncias internucleares e de uma função de amortização. A função tem um mínimo quando $R = R_e$. Para obter os coeficientes c_j que aparecem na equação (2.5) utilizamos o método de Powell.

O método de Powell é um método de minimização de funções $f(P)$ de N variáveis que consiste em uma sequência de minimizações sucessivas ao longo de n direções conjugadas. Duas direções u_1 e u_2 são ditas conjugadas quando se tem uma função do tipo $f(x) = xAx + bx + c$ que, ao ser minimizada, implica no critério $u_1^T A u_2 = 0$, onde o vetor x pertence ao espaço N -dimensional e A é uma matriz.

Cada iteração realizada pelo método começa com uma busca em n direções diferentes, $u_1, u_2, \dots, u_n$, a partir da melhor aproximação P_0 conhecida para o mínimo $f(P_0)$. Basicamente, o método de Powell começa com um mínimo local $f(P_0)$ de uma função $f(P)$ e procura um novo mínimo P_1 ao longo das n direções. Tendo encontrado esse mínimo, que pelos critérios do método será “menor” que o primeiro, ele começa então a procurar um mínimo local P_2 a partir de P_1 . O procedimento é efetuado k vezes, até que o mínimo P_k não seja mais um mínimo local, e sim um global da função $f(P)$.

Para obtenção das constantes espectroscópicas via método de Dunham², apresentado a seguir, é preciso ter as derivadas segunda, terceira e quarta de $V_{RG}(\rho)$. Portanto, sempre serão usadas as funções de Rydberg com grau 3 ou maior.

O MÉTODO DE DUNHAM

O espectro ro-vibracional é uma representação das transições entre os diferentes níveis energéticos de uma molécula. Cada um desses níveis é caracterizado por dois números quânticos: v , o número quântico vibracional, e J , o número quântico rotacional, que determinam como os núcleos de uma molécula vibram e rotacionam,

respectivamente. A energia de um nível energético (v, J) pode ser expressa por uma expansão dupla nas variáveis $(v+1/2)$ e $(J+1/2)$. Essa expressão tem a forma³:

$$E(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots \quad (6)$$

Os termos 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 são conhecidas como constantes espectroscópicas ro-vibracionais, e determinam os movimentos de vibração e rotação dos núcleos na molécula ao longo de seu movimento e interação com os elétrons.

Em 1932, Dunham, utilizando a teoria de perturbação, 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 por³:

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 V}{dR^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4 V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4 + \dots \quad (7)$$

que pode ser escrita como:

$$V(\rho) = V(0) + \frac{1}{2} f_2 \rho^2 + \frac{1}{6} f_3 \rho^3 + \frac{1}{24} f_4 \rho^4 + \dots \quad (8)$$

onde $\rho = R - R_e$ e f_2, f_3 e f_4 são as segunda, terceira e quarta derivadas, respectivamente, do potencial em $\rho = 0$.

Como mostrado por Dunham, as derivadas do potencial podem ser obtidas dos parâmetros da equação (6) que multiplicam $(v+1/2)$. A segunda derivada é equivalente à expressão de um oscilador harmônico:

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_2}{m}} \quad (9)$$

Se v_0 for identificado como $c\omega_e$, temos a seguinte expressão:

$$f_2 = 4\pi^2 m c^2 \omega_e^2 \quad (10)$$

A terceira derivada é encontrada por α_e :

$$f_3 = -\frac{3f_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \quad (11)$$

E a quarta derivada, usando $\omega_e x_e$, é dada por:

$$f_4 = -\frac{f_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e x_e}{B_e} \right] \quad (12)$$

Usando essas expressões chega-se a úteis relações

que permitem obter as constantes espectroscópicas sem precisar resolver a equação de Schrödinger, como é necessário no método de Dunham apresentado logo a seguir. Para isso basta encontrar as derivadas das funções analíticas ajustadas para as CEP's no raio de equilíbrio. No caso deste projeto, as Funções de Rydberg Generalizadas foram derivadas e depois foi imposto $\rho = 0$. Para $j = 3$ na expressão (5), tem-se:

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(c_1^2 - 2c_2) \\ f_3 &= -D_e(2c_1^3 - 6c_1c_2 + 6c_3) \\ f_4 &= D_e(3c_1^4 - 12c_1^2c_2 + 24c_1c_3) \end{aligned} \quad (13)$$

Para $j \geq 4$:

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(c_1^2 - 2c_2) \\ f_3 &= -D_e(2c_1^3 - 6c_1c_2 + 6c_3) \\ f_4 &= D_e(3c_1^4 - 12c_1^2c_2 + 24c_1c_3) \end{aligned} \quad (14)$$

Igualando as equações (13) ou (14) às (10), (11) e (12) é possível obter facilmente expressões para as constantes espectroscópicas em termos dos parâmetros dos ajustes das curvas de energia potencial.

OBTENÇÃO DAS CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS VIA SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER NUCLEAR

A equação de Schrödinger Nuclear (4) no caso estudado se torna:

$$\left[-\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12}) \right] \psi(R_{CM}, R_{12}) = E \psi(R_{CM}, R_{12}) \quad (15)$$

onde $M = M_1 + M_2$ é a massa total dos dois núcleos, $\mu = \frac{(M_1 M_2)}{(M_1 + M_2)}$ é a massa reduzida, R_{12} é a distância entre os dois núcleos, R_{CM} é o raio vetor do centro de massa e ∇_{CM}^2 e ∇_{12}^2 são os laplacianos das coordenadas do centro de massa e da distância entre os núcleos, respectivamente.

Escrevendo os laplacianos em coordenadas esféricas, utilizando da simetria esférica do potencial e fazendo diversas transformações que fogem ao escopo desta apresentação, é possível separar a equação (15) em duas outras: uma para a energia interna dos núcleos e outra para a externa. Depois, pode-se considerar o sistema de coordenadas no centro de massa dos núcleos e procurar soluções para a parte referente à energia interna do sistema, pois é ela que carrega a informação das energias de vibração e rotação dos núcleos. Tais soluções são escritas em termos de expansões de funções de base ortornormais que dependem da distância internuclear.

O método de Representação da Variável Discreta (DVR)⁴ consiste em escolher as funções de base da solução da equação de Schrödinger nuclear de forma a diagonalizar a parte referente ao potencial na matriz do hamiltoniano, e permitir soluções analíticas da parte cinética. O método DVR é muito empregado na literatura para cálculos acurados das energias ro-vibracionais de diversos sistemas moleculares.

Após resolver a equação de Schrödinger nuclear via método DVR, colocando para o potencial as Funções de Rydberg Generalizadas, obtém-se as energias e o espectro ro-vibracional da molécula. Substituindo essas energias na equação (6) é possível calcular as constantes espectroscópicas ro-vibracionais. Seguem as expressões para as constantes em termo das energias⁵:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [141(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{8} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e] \end{aligned} \quad (16)$$

onde $E_{(v,j)}$ representam as energias ro-vibracionais da molécula diatômica nos estados quânticos v e J .

Foram desenvolvidos, portanto, dois modos de obter as constantes espectroscópicas rovibracionais de uma molécula.

Resultados e Discussões

Serão agora apresentados e analisados os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas da molécula H_2^+ , utilizando o método de Dunham, e também a resolução da equação de Schrödinger nuclear via método DVR. Para ajustar a CEP foram usadas as Funções de Rydberg Generalizadas de graus 3 (Ryd3), 4 (Ryd4), 8 (Ryd8) e 10 (Ryd10). Os valores usados para D_e e R_e foram, $D_e = 0,10263360 \text{ Hartree}$ e $R_e = 2,0a_0$. Foram utilizadas 865 energias eletrônicas obtidas pela equação de Hamilton-Jacobi (HJ)⁶, e o espaçamento entre as distâncias internucleares foi de $0,05a_0$. Tais ajustes foram controlados através do desvio quadrático médio (dqm) calculado da seguinte forma sem qualquer vínculo adicional no ajuste:

$$dqm_{liv} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (E_{HJ}(i) - E(i))^2}}{N} \quad (17)$$

onde $E_{HJ}(i)$ são as energias obtidas via método Hamilton-Jacobi, $E(i)$ são as energias obtidas através do ajuste da função de Rydberg e N é o número de energias eletrônicas ajustadas.

Porém a CEP também foi ajustada vinculando o valor da constante espectroscópica ω_e no dqm, com o intuito de aproximar dos experimentais os valores obtidos para as constantes espectroscópicas, de forma que a expressão ficou como segue:

$$dqm_{vinc} = \frac{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^N (E_{HJ}(i) - E(i))^2 + \left(\sum_{i=1}^N (\omega_{exp} - \omega_e(i))^2\right)}{N} \quad (18)$$

onde ω_{exp} é o valor experimental do ω_e e $\omega_e(i)$ o valor calculado para ω_e pelo ajuste.

Para obter as constantes espectroscópicas através do método do Dunham foi necessário resolver o sistema de equações que relaciona as segunda, terceira e quarta derivadas, da função analítica do potencial ajustado, com as próprias constantes espectroscópicas (equações (10) a (14)).

As constantes espectroscópicas também foram obtidas substituindo-se as funções ajustadas (CEP) na equação de Schrödinger nuclear para resolvê-la via método DVR. Com isso foram obtidos os níveis rovibracionais da molécula para substituí-los no sistema de equações (16) e por fim resolvê-lo. A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros obtidos pelo método de Powell para as Funções de Rydberg generalizadas com graus 3, 4, 8 e 10, com e sem o vínculo da constante ω_e no dqm.

Seguem abaixo as curvas de energia potencial ajustadas pelas Funções de Rydberg, com e sem o vínculo no ω_e , e a calculada pela equação de Hamilton-Jacobi (Figura 1). As Tabelas 2 e 3 a seguir mostra o cálculo das constantes espectroscópicas via método de Dunham, utilizando as funções Rydberg de graus 3, 4, 8 e 10, com e sem o vínculo no ω_e , e sua comparação com os dados experimentais.

A forma analítica Ryd 10 foi a que forneceu o melhor resultado para ω_e , com apenas $0,65717\text{cm}^{-1}$ de diferença do valor experimental. No entanto, os valores para ω_e , χ_e e α_e da função Ryd 10 ficaram muito discrepantes dos experimentais. Portanto, a forma analítica que melhor ajustou a CEP foi a Ryd 3 com o valor do ω_e vinculado ao dqm, tendo o valor dessa constante ficado $0,92655\text{cm}^{-1}$ distante do experimental.

A seguir estão tabelados os resultados obtidos para

as constantes espectroscópicas rovibracionais via método DVR.

Figura 1. Ajuste da CEP através das Funções de Rydberg Generalizadas de graus 3, 4, 8 e 10.

A função analítica que obteve o melhor resultado para a constante ω_e foi a Ryd 4 com o valor da constante vinculado ao desvio quadrático médio. O valor obtido para ω_e ficou $0,99099\text{cm}^{-1}$ distante do encontrado na literatura.

Foi possível observar que tanto o método de

Tabela 1. Parâmetros obtidos do método e Powell.

Parâmetros	Ryd 3 - ω_e livre	Ryd 3 - Vínculo no ω_e	Ryd 4 - ω_e livre	Ryd 4 - Vínculo no ω_e
C_1	1.30293	1.34318	1.30293	1.24857
C_2	0.33109	0.40148	0.33108	0.27708
C_3	0.14796	0.17729	-0.14796	0.12947
C_4	-	-	-7.78720×10^{-08}	-1.25498×10^{-02}
E_{ref}	5.8080×10^{-05}	-5.62831×10^{-05}	5.80801×10^{-05}	8.17526×10^{-05}
dqm	2.14945×10^{-04}	2.86553×10^{-04}	2.14945×10^{-04}	1.30073×10^{-03}
Parâmetros	Ryd 8 - ω_e livre	Ryd 8 - Vínculo no ω_e	Ryd 10 - ω_e livre	Ryd 10 - Vínculo no ω_e
C_1	1.44368	0.98866	1.48656	1.14225
C_2	0.54410	-9.82447×10^{-03}	0.60536	0.15167
C_3	0.19468	9.86955×10^{-02}	0.21738	0.20219
C_4	5.25261×10^{-03}	-2.37246×10^{-02}	1.65396×10^{-02}	4.80024×10^{-03}
C_5	1.72979×10^{-02}	9.16280×10^{-04}	1.97452×10^{-02}	-1.00045×10^{-02}
C_6	-4.07030×10^{-03}	6.99878×10^{-06}	-4.73629×10^{-03}	2.90481×10^{-04}
C_7	4.36548×10^{-04}	1.07577×10^{-05}	3.48619×10^{-05}	3.29321×10^{-05}
C_8	-4.36604×10^{-11}	1.22641×10^{-06}	2.75701×10^{-04}	2.50296×10^{-06}
C_9	-	-	-4.77577×10^{-05}	1.22417×10^{-07}
C_{10}	-	-	2.68938×10^{-06}	1.21732×10^{-09}
E_{ref}	9.05439×10^{-06}	2.72478×10^{-04}	5.21274×10^{-06}	-5.62903×10^{-04}
dqm	1.78466×10^{-05}	1.35936×10^{-03}	1.09081×10^{-05}	2.25517×10^{-03}

Tabela 2. Constantes espectroscópicas obtidas via método de Dunham para Ryd 3 e 4.

Forma Analítica	Ryd3 - ω_e livre	Ryd3 - Vínculo no ω_e	Ryd4 - ω_e livre	Ryd4 - Vínculo no ω_e	Exp. ⁷
$\omega_e (cm^{-1})$	2360.47583	2321.07345	2360.47600	2325.23771	2322.0
$\omega_{X_e} (cm^{-1})$	77.99642	76.38233	77.99641	72.41145	66.0
$\alpha_e (cm^{-1})$	1.73013	1.82498	1.73013	1.680040	1.660

Tabela 3. Constantes espectroscópicas obtidas via método de Dunham para Ryd 8 e 10.

Forma Analítica	Ryd8 - ω_e livre	Ryd8 - Vínculo no ω_e	Ryd10 - ω_e livre	Ryd10 - Vínculo no ω_e	Exp. ⁷
$\omega_e (cm^{-1})$	2315.09150	2316.34259	2318.73281	2321.34283	2322.0
$\omega_{X_e} (cm^{-1})$	62.81193	78.77969	77.99641	63.69783	66.0
$\alpha_e (cm^{-1})$	1.53180	1.70109	1.52049	2.57734	1.660

Tabela 4. Constantes espectroscópicas obtidas via método DVR para Ryd 3 e 4.

Forma Analítica	Ryd3 - ω_e livre	Ryd3 - Vínculo no ω_e	Ryd4 - ω_e livre	Ryd4 - Vínculo no ω_e	Exp. ⁷
$\omega_e (cm^{-1})$	2358.78944	2318.07848	2358.78963	2322.99099	2322.0
$\omega_{X_e} (cm^{-1})$	76.56362	73.80704	76.56362	70.5345	66.0
$\omega_{ee} (cm^{-1})$	1.48529	1.63998	1.48529	1.31203	-
$\alpha_e (cm^{-1})$	1.69721	1.77567	1.69712	1.64028	1.680
$\gamma_e (cm^{-1})$	0.04297	0.006123	0.04297	0.04521	-

Tabela 5. Constantes espectroscópicas obtidas via método DVR para Ryd 8 e 10.

Forma Analítica	Ryd8 - ω_e livre	Ryd8 - Vínculo no ω_e	Ryd10 - ω_e livre	Ryd10 - Vínculo no ω_e	Exp. ⁷
ω_e (cm ⁻¹)	2315.09780	2315.54753	2319.31473	2323.78174	2322.0
ω_{χ_e} (cm ⁻¹)	63.25606	78.03081	64.58335	127.22770	66.0
ω_{ee} (cm ⁻¹)	0.30622	1.74790	0.40069	6.67951	-
α_e (cm ⁻¹)	1.50763	1.68077	1.50451	2.62997	1.680
γ_e (cm ⁻¹)	0.01205	0.04092	0.00976	0.14725	-

Dunham quanto o DVR geraram resultados aceitáveis para as constantes espectroscópicas. Em particular, os ajustes tendiam a ficar melhores quanto maior o grau da Função Rydberg. O fato de vincular ω_e com o dqm dos ajustes também resultou numa melhora dos valores das constantes espectroscópicas, com exceção do Ryd 10, onde tal vínculo não foi mais tão efetivo para melhorar o ajuste. A diferença dos melhores valores obtidos para ω_e nos dois métodos foi de $0,06444\text{cm}^{-1}$ e observa-se que o método de Dunham forneceu valores que melhor concordaram com a literatura.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi proposta uma nova forma de ajuste de CEP's vinculando-se a constante espectroscópica ω_e nos parâmetros do próprio ajuste realizado via método de Powell para as Funções de Rydberg Generalizadas. Com tais ajustes foram calculadas as constantes espectroscópicas da molécula H_2^+ de duas formas diferentes. A primeira foi usando o método de Dunham e a segunda foi substituindo a forma analítica da CEP na equação de Schrödinger nuclear e obtendo as constantes espectroscópicas ro-vibracionais da molécula.

Foi possível concluir qualitativamente pelas curvas dos ajustes livres e dos vinculados ao ω_e que, em geral, estas se aproximaram bem das energias calculadas pela equação de Hamilton-Jacobi, tanto na parte harmônica quanto na anarmônica e assintótica. Isso leva a crer que os ajustes foram bem realizados e as constantes espectroscópicas obtidas ficaram condizentes com seus valores experimentais.

A função analítica que melhor gerou a constante espectroscópica ω_e calculada via método de Dunham foi a Ryd 3 com o ω_e vinculado ao ajuste, e via método DVR foi a Ryd 4 com o ω_e também vinculado ao ajuste. Tal análise encoraja dizer que o vínculo da constante

espectroscópica nos parâmetros do método de Powell melhora o ajuste da curva de energia potencial.

Como perspectivas futuras, visa-se testar este vínculo com as constantes no ajuste para mais de uma constante espectroscópica, por exemplo, vincular o α_e e o $\omega_e\chi_e$ também. Além disso, é possível testar essa nova proposta de ajuste com outras formas analíticas, como q-Rydberg e polinômios em coordenadas Bond-Order.

Referências Bibliográficas

1. M. Born and J. R. Oppenheimer. Ann. der Physik, 84(457), **1927**.
2. Szabo, A. e Ostlund, N. S. (1996). Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications, Inc., New York.
3. Murrell, J.N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. Molecular Potential Energy Functions, John Wiley and Sons, **1984**.
4. Whitnell, R.M. e Light, J. C. (1988). J. Chem. Phys., 89 (6), 3674.
5. Esteves, C. S.; Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R e Mundim, K. C. Chemical Physics Letters 427, 10-13(2006).
6. Matheus, T. A. M. Cálculo das Energias e constantes Espectroscópicas Rovibracionais do Sistema H_2^+ nos Estados Eletrônicos Excitados $7j\sigma$, $8j\sigma$, $7i\pi$ e $7j\pi$. Dissertação de mestrado, UnB (2008).
7. Radzig, A. A.; Smirnov, B.M. (1985), Reference Data on Atoms, 315.

Jéssica S. Martins¹, João B. L. Martins², Geraldo M. Silva¹ & Ricardo Gargano^{1*}

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 4455, Brasília, DF, CEP 70904-970, Brasil

²Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, Brasília, DF, CEP 70904-970, Brasil

*e-mail: gargano@fis.unb.br