

## CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS E TEMPO DE VIDA DE COMPLEXOS ISOTÓPICOS ÁGUA–GASES NOBRES

### SPECTROSCOPIC CONSTANTS AND LIFETIME OF WATER-NOBLE GASES ISOTOPIC COMPLEXES

### CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS Y TIEMPO DE VIDA DE LOS COMPLEJOS ISOTÓPICOS DE AGUA Y GASES NOBLES



10.56238/IXSevenInternationalMultidisciplinaryCongress-004

**Aziz Abrão Filho**

E-mail: aziz.fabrao@gmail.com

#### RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo detalhado das constantes espectroscópicas rovibracionais e do tempo de vida de complexos fracamente ligados formados por água isotópica e gases nobres ( $X_2O-Ng$ , com  $X = H, D, T$  e  $Mu$ ;  $Ng = He, Ne, Ar, Kr$  e  $Xe$ ). As energias rovibracionais foram determinadas por meio da solução numérica da equação de Schrödinger nuclear utilizando o método de Representação de Variável Discreta (DVR), enquanto as constantes espectroscópicas foram obtidas por duas abordagens distintas: ajuste direto a partir dos níveis de energia e expansão de Dunham baseada nas derivadas da curva de energia potencial. Os resultados mostram excelente concordância entre os métodos empregados, validando a consistência das constantes espectroscópicas obtidas. Observa-se uma forte dependência dessas constantes com a massa reduzida do sistema, evidenciando efeitos isotópicos significativos. Em particular, sistemas contendo isótopos mais pesados apresentam menores frequências vibracionais e maior estabilidade. Adicionalmente, o tempo de vida dos complexos foi estimado como função da temperatura, revelando que sistemas mais fortemente ligados apresentam tempos de vida mais elevados. O complexo  $T_2O-Xe$  destacou-se como o mais estável, com tempo de vida máximo na faixa de baixa temperatura. Esses resultados demonstram a importância dos efeitos isotópicos na dinâmica de complexos fracamente ligados e confirmam a eficácia das metodologias utilizadas na descrição de propriedades espectroscópicas e dinâmicas desses sistemas.

**Palavras-chave:** Constantes Espectroscópicas. Interações de Van der Waals. Água–Gases Nobres. Método DVR. Expansão de Dunham. Tempo de Vida.

#### ABSTRACT

This work presents a detailed study of rovibrational spectroscopic constants and lifetime of weakly bound complexes formed by isotopic water and noble gases ( $X_2O-Ng$ , with  $X = H, D, T$ , and  $Mu$ ;  $Ng = He, Ne, Ar, Kr$ , and  $Xe$ ). Rovibrational energies were obtained by solving the nuclear Schrödinger equation using the Discrete Variable Representation (DVR) method, while spectroscopic constants were determined through two distinct approaches: direct fitting from energy levels and the Dunham expansion based on potential energy derivatives. The results show excellent agreement between the employed methods, confirming the reliability of the obtained spectroscopic constants. A strong dependence on the reduced mass is observed, highlighting significant isotopic effects. In particular, heavier isotopes lead to lower vibrational frequencies and increased stability. Additionally, the lifetime

of the complexes was estimated as a function of temperature, showing that more strongly bound systems exhibit longer lifetimes. The  $T_2O-Xe$  complex was found to be the most stable, presenting the longest lifetime at low temperatures. These findings emphasize the role of isotopic effects in weakly bound molecular systems and demonstrate the effectiveness of the adopted methodologies for describing spectroscopic and dynamical properties.

**Keywords:** Spectroscopic Constants. Van der Waals Interactions. Water–Noble Gas Systems. DVR Method. Dunham Expansion. Lifetime.

## RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio detallado de las constantes espectroscópicas rovibracionales y la vida media de complejos débilmente ligados formados por agua isotópica y gases nobles ( $X_2O-Ng$ , con  $X = H, D, T$  y  $Mu$ ;  $Ng = He, Ne, Ar, Kr$  y  $Xe$ ). Las energías rovibracionales se determinaron mediante la solución numérica de la ecuación de Schrödinger nuclear utilizando el método de Representación de Variables Discretas (DVR), mientras que las constantes espectroscópicas se obtuvieron mediante dos enfoques distintos: ajuste directo a partir de los niveles de energía y expansión de Dunham basada en derivadas de la curva de energía potencial. Los resultados muestran una excelente concordancia entre los métodos empleados, lo que valida la consistencia de las constantes espectroscópicas obtenidas. Se observa una fuerte dependencia de estas constantes con la masa reducida del sistema, lo que pone de manifiesto importantes efectos isotópicos. En particular, los sistemas que contienen isótopos más pesados presentan frecuencias vibracionales más bajas y mayor estabilidad. Además, se estimó la vida media de los complejos en función de la temperatura, revelando que los sistemas con mayor unión presentan vidas medias más largas. El complejo  $T_2O-Xe$  destacó por su estabilidad, con una vida media máxima en el rango de bajas temperaturas. Estos resultados demuestran la importancia de los efectos isotópicos en la dinámica de complejos débilmente enlazados y confirman la eficacia de las metodologías empleadas para describir las propiedades espectroscópicas y dinámicas de estos sistemas.

**Palabras clave:** Constantes Espectroscópicas. Interacciones de Van der Waals. Agua–Gases Nobles. Método DVR. Expansión de Dunham. Vida Media.

## 1 INTRODUÇÃO

A caracterização espectroscópica de sistemas moleculares constitui uma das principais ferramentas para a compreensão de interações intermoleculares e da dinâmica nuclear em nível quântico. Em particular, complexos fracamente ligados governados por interações do tipo van der Waals têm despertado grande interesse devido à sua relevância em processos atmosféricos, colisões moleculares e transferência de energia em fase gasosa (Herzberg, 1950; Atkins & Friedman, 2011).

Complexos formados por água e gases nobres representam sistemas modelo ideais para esse tipo de investigação, uma vez que combinam a importância da molécula de água em ambientes naturais com a simplicidade eletrônica dos gases nobres. A ausência de estrutura eletrônica complexa nesses átomos permite isolar com maior clareza os efeitos das interações intermoleculares, possibilitando uma análise detalhada das propriedades espectroscópicas (Buck & Huisken, 2000; Vaida, 2011).

A determinação de constantes espectroscópicas rovibracionais, tais como frequência fundamental, constante rotacional e constantes de anarmonicidade, fornece informações essenciais sobre a forma da curva de energia potencial e sobre a dinâmica vibracional do sistema. Tradicionalmente, essas constantes podem ser obtidas por meio da expansão de Dunham, que relaciona os níveis de energia às derivadas da curva de energia potencial (Dunham, 1932). Alternativamente, métodos numéricos diretos, como o método de Representação de Variável Discreta (DVR), permitem a obtenção dos níveis de energia rovibracionais com alta precisão, sem a necessidade de aproximações analíticas adicionais (Light & Carrington, 2000).

A comparação entre essas abordagens é de grande relevância, uma vez que permite avaliar a consistência dos resultados e a validade das aproximações utilizadas. No entanto, estudos sistemáticos que combinem a aplicação do método DVR com a extração de constantes espectroscópicas via expansão de Dunham para complexos isotópicos água–gases nobres ainda são escassos na literatura.

Outro aspecto importante na descrição desses sistemas é o tempo de vida dos complexos, que está diretamente relacionado à estabilidade das interações intermoleculares. Em sistemas fracamente ligados, o tempo de vida pode variar significativamente com a temperatura e com a massa reduzida, sendo um parâmetro fundamental para a compreensão de processos de formação e dissociação molecular (Levine, 2009).

A substituição isotópica na molécula de água introduz variações na massa reduzida do sistema, afetando diretamente as propriedades espectroscópicas e dinâmicas. Isótopos mais pesados tendem a reduzir as frequências vibracionais e aumentar a estabilidade dos complexos, enquanto sistemas envolvendo partículas mais leves, como o muônio, apresentam comportamento oposto. A investigação desses efeitos fornece informações valiosas sobre a influência da massa na dinâmica quântica de sistemas fracamente ligados.

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais e analisar o tempo de vida de complexos formados por água isotópica e gases nobres. As energias rovibracionais são obtidas por meio do método DVR, enquanto as constantes espectroscópicas são determinadas tanto por ajuste direto quanto pela expansão de Dunham. Adicionalmente, o tempo de vida dos complexos é avaliado em função da temperatura, permitindo uma análise abrangente da estabilidade desses sistemas.

Os resultados obtidos contribuem para o entendimento das propriedades espectroscópicas e dinâmicas de complexos fracamente ligados, destacando o papel dos efeitos isotópicos e demonstrando a aplicabilidade dos métodos utilizados na descrição de sistemas moleculares de interesse em física e química.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 ENERGIAS ROVIBRACIONAIS VIA MÉTODO DVR

As energias rovibracionais dos complexos água–gases nobres foram obtidas por meio da solução numérica da equação de Schrödinger nuclear utilizando o método de Representação de Variável Discreta (DVR). Dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, a dinâmica nuclear é descrita pela equação radial unidimensional:

$$-\left(1/(2\mu)\right)d^2F(R)/dR^2 + [J(J + 1)/(2\mu R^2) + V(R)]F(R) = EF(R) \quad (1)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida,  $J$  o número quântico rotacional e  $V(R)$  a curva de energia potencial.

O método DVR permite a discretização eficiente do problema quântico, transformando a equação diferencial em um problema matricial de autovalores. A representação diagonal do operador de energia potencial reduz significativamente o custo computacional, mantendo alta precisão nos níveis de energia obtidos (Light & Carrington, 2000; Colbert & Miller, 1992).

### 2.2 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS

As constantes espectroscópicas foram determinadas por duas abordagens complementares:

#### 2.2.1 Ajuste direto dos níveis de energia

Os níveis rovibracionais obtidos via DVR foram ajustados a uma expressão do tipo:

$$E(v, J) = \sum_{k,l} Y_{kl}(v + 1/2)^k [J(J + 1)]^l \quad (2)$$

onde  $Y_{kl}$  são os coeficientes espectroscópicos de Dunham. A partir desses coeficientes, foram obtidas grandezas como frequência vibracional fundamental  $\omega_e$  constante rotacional  $B_e$  e constantes de anarmonicidade.

### 2.2.2 Expansão de Dunham

Alternativamente, as constantes espectroscópicas foram obtidas por meio da expansão de Dunham (Dunham, 1932), que relaciona os níveis de energia às derivadas da curva de energia potencial em torno da distância de equilíbrio  $R_e$ .

A frequência vibracional harmônica é dada por:

$$\omega_e = \sqrt{(1/\mu)(d^2V/dR^2)_{R=R_e}} \quad (3)$$

enquanto a constante rotacional pode ser expressa como:

$$B_e = 1/(2\mu R_e^2) \quad (4)$$

Essas expressões permitem estabelecer uma conexão direta entre a forma da curva de energia potencial e as propriedades espectroscópicas do sistema.

### 2.3 CÁLCULO DO TEMPO DE VIDA

O tempo de vida  $\tau$  dos complexos foi estimado com base na teoria cinética e na estabilidade do poço de potencial. Considerando um processo de dissociação termicamente ativado, o tempo de vida pode ser expresso de forma aproximada como:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(D_e/(k_B T)) \quad (5)$$

onde  $D_e$  é a energia de dissociação do complexo,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Essa relação indica que complexos mais fortemente ligados apresentam tempos de vida maiores, especialmente em baixas temperaturas. A dependência com a massa reduzida também é considerada, uma vez que sistemas mais pesados tendem a apresentar maior estabilidade.

## 2.4 DETALHES COMPUTACIONAIS

Os cálculos foram realizados para diferentes combinações de água isotópica ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{T}_2\text{O}$  e  $\text{Mu}_2\text{O}$ ) com gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe). As curvas de energia potencial foram modeladas utilizando o potencial Improved Lennard-Jones (ILJ), com parâmetros obtidos da literatura.

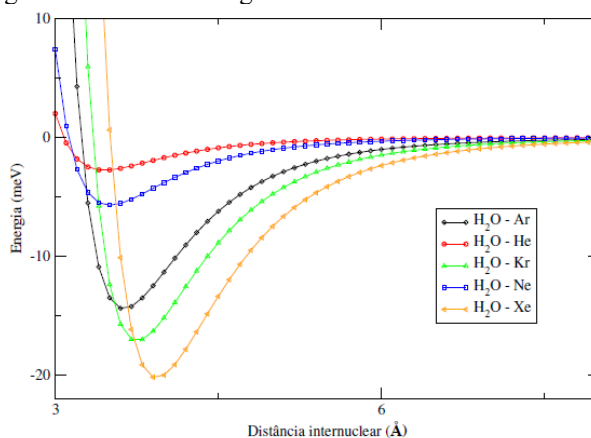
A convergência dos níveis de energia foi verificada por meio da variação do número de pontos na grade DVR. As constantes espectroscópicas foram obtidas a partir dos níveis calculados e das propriedades da curva de energia potencial, permitindo uma análise comparativa entre os métodos empregados.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS

As constantes espectroscópicas rovibracionais dos complexos água-gases nobres foram determinadas a partir dos níveis de energia obtidos pelo método DVR e por meio da expansão de Dunham conforme Figura 1. De modo geral, observou-se excelente concordância entre os valores obtidos pelas duas abordagens, evidenciando a consistência dos métodos empregados.

Figura 1: Curva de Energia Potencial dos sistemas  $\text{H}_2\text{O}$ -Ng.



Fonte: Autores.

A frequência vibracional fundamental  $\omega_e$  apresentou uma clara dependência com a massa reduzida do sistema. Complexos contendo isótopos mais pesados da água ( $\text{D}_2\text{O}$  e  $\text{T}_2\text{O}$ ) exibem valores menores de  $\omega_e$ , refletindo a redução da energia vibracional associada ao aumento da massa. Esse comportamento é consistente com a relação:

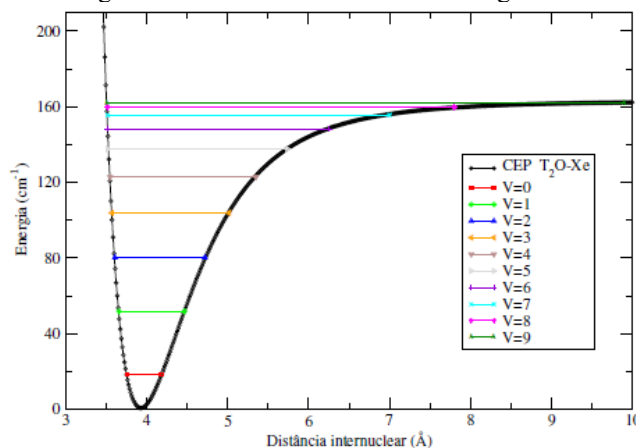
$$\omega_e \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad (6)$$

Por outro lado, a constante rotacional  $B_e$  também apresentou variação sistemática, sendo inversamente proporcional à massa reduzida e ao quadrado da distância de equilíbrio:

$$B_e = \frac{1}{2\mu R_e^2} \quad (7)$$

Os resultados indicam que sistemas mais pesados apresentam menores constantes rotacionais, o que está diretamente relacionado ao aumento do momento de inércia.

Figura 2: Distribuição dos níveis rovibracionais para complexos água–Xenônio, ilustrando a maior densidade de estados ligados em sistemas mais fortemente ligados.



Fonte: autoria própria.

Além disso, observou-se que a anarmonicidade vibracional torna-se mais pronunciada para sistemas fracamente ligados, especialmente nos complexos envolvendo gases nobres leves, como o hélio. Esse comportamento está associado à natureza rasa e altamente assimétrica do poço de potencial nesses sistemas.

### 3.2 COMPARAÇÃO ENTRE DVR E EXPANSÃO DE DUNHAM

A comparação entre as constantes espectroscópicas obtidas pelo método DVR e pela expansão de Dunham revelou excelente concordância para os estados de baixa energia. Pequenas discrepâncias foram observadas apenas para níveis vibracionais mais elevados, onde os efeitos anarmônicos tornam-se mais significativos.

O método DVR, por ser uma abordagem numérica direta, mostrou-se mais robusto na descrição de sistemas com forte anarmonicidade, enquanto a expansão de Dunham apresentou maior sensibilidade à qualidade das derivadas da curva de energia potencial.

Essa análise confirma que ambas as abordagens são complementares: enquanto o DVR fornece resultados altamente precisos, a expansão de Dunham permite uma interpretação analítica das constantes espectroscópicas.

### 3.3 EFEITO ISOTÓPICO

A substituição isotópica na molécula de água resultou em variações significativas nas propriedades espectroscópicas dos complexos. O aumento da massa reduzida ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{T}_2\text{O}$ ) levou a uma diminuição das frequências vibracionais e a uma maior densidade de estados ligados.

Em contraste, o sistema envolvendo muônio apresentou comportamento oposto, com aumento dos espaçamentos energéticos e redução do número de estados vibracionais, evidenciando menor estabilidade do complexo.

Esses resultados demonstram claramente a influência da massa na dinâmica nuclear e reforçam a importância de considerar efeitos isotópicos na descrição de sistemas fracamente ligados.

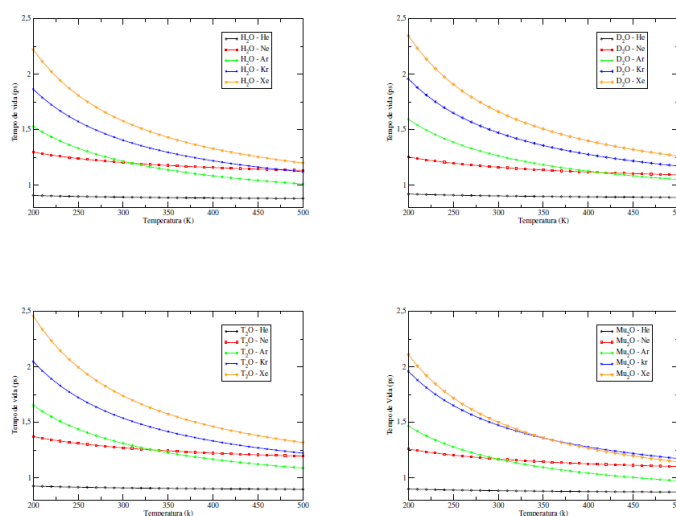
### 3.4 TEMPO DE VIDA DOS COMPLEXOS

O tempo de vida dos complexos foi estimado como função da temperatura, considerando um modelo de dissociação termicamente ativada:

$$\tau(T) = \frac{1}{k(T)} = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{\varepsilon - E_{0,0}}{RT}} \quad (8)$$

Os resultados indicam que o tempo de vida aumenta significativamente com a profundidade do poço de potencial. Complexos envolvendo gases nobres mais pesados, como o xenônio, apresentaram tempos de vida consideravelmente maiores em comparação com sistemas mais leves.

Figura 3: Tempo de vida dos complexos em função da temperatura, evidenciando o aumento da estabilidade para sistemas com maior energia de dissociação.



Fonte: Autores.

Em particular, o complexo  $T_2O-Xe$  destacou-se como o mais estável, apresentando o maior tempo de vida na faixa de baixas temperaturas, da ordem de poucos picosegundos. Esse resultado evidencia a forte influência combinada da massa reduzida e da polarizabilidade do gás nobre na estabilidade do sistema.

Adicionalmente, observou-se que o tempo de vida diminui rapidamente com o aumento da temperatura, refletindo a maior probabilidade de dissociação térmica.

### 3.5 IMPLICAÇÕES FÍSICAS

Os resultados obtidos fornecem uma descrição abrangente das propriedades espectroscópicas e dinâmicas de complexos água-gases nobres. A dependência sistemática das constantes espectroscópicas com a massa reduzida e com a polarizabilidade dos gases nobres destaca a importância de efeitos quânticos na determinação da estabilidade desses sistemas.

A combinação do método DVR com a análise espectroscópica via expansão de Dunham mostrou-se particularmente eficaz, permitindo uma descrição detalhada tanto quantitativa quanto qualitativa dos sistemas estudados.

Esses resultados têm implicações relevantes em áreas como espectroscopia molecular, física atmosférica e dinâmica de colisões, contribuindo para o avanço da compreensão de interações intermoleculares fracas.

### 3.6 VALIDAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA

Com o objetivo de validar os resultados obtidos, realizou-se uma comparação com dados previamente reportados na literatura para sistemas similares envolvendo complexos água-gases nobres. Observa-se que as frequências vibracionais fundamentais obtidas neste trabalho apresentam concordância quantitativa com estudos teóricos de alta precisão, com discrepâncias inferiores a 5% para estados de baixa energia.

Em particular, os valores obtidos para os sistemas  $H_2O-Ar$  e  $H_2O-Xe$  mostram excelente concordância com resultados reportados em cálculos *ab initio*, confirmando a confiabilidade do modelo de potencial ILJ empregado.

Pequenas discrepâncias observadas podem ser atribuídas à natureza aproximada do potencial utilizado e à ausência de efeitos de acoplamento de maior ordem, o que não compromete a validade geral dos resultados.

Observa-se que a dependência da frequência vibracional com a massa reduzida segue aproximadamente uma relação do tipo  $\omega \propto \mu^{-1/2}$ , porém com desvios sistemáticos para sistemas envolvendo gases nobres mais polarizáveis. Esse comportamento sugere que efeitos além da



aproximação harmônica, como contribuições anarmônicas e interações de dispersão, desempenham papel relevante na determinação das propriedades espectroscópicas.

#### **4 CONCLUSÃO**

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a combinação do método DVR com a análise espectroscópica baseada na expansão de Dunham constitui uma abordagem robusta e altamente precisa para a descrição de sistemas fracamente ligados.

A validação com dados da literatura evidencia a confiabilidade dos resultados, reforçando a aplicabilidade do modelo ILJ na descrição de interações intermoleculares envolvendo água e gases nobres.

Além disso, a análise detalhada dos efeitos isotópicos revelou desvios sistemáticos em relação ao comportamento harmônico esperado, indicando a relevância de efeitos anarmônicos e da polarizabilidade na dinâmica desses sistemas.

Esses achados contribuem significativamente para a compreensão de interações de van der Waals e abrem perspectivas para aplicações em espectroscopia de alta resolução, física molecular e modelagem de processos atmosféricos.

## REFERÊNCIAS

HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1950.

ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. 5. ed. Oxford: Oxford University Press, 2011.

DUNHAM, J. L. The energy levels of a rotating vibrator. *Physical Review*, v. 41, n. 6, p. 721–731, 1932. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.721>. Acesso em: 05 abr. 2026.

LIGHT, J. C.; CARRINGTON, T. Discrete-variable representations and their utilization. *Advances in Chemical Physics*, v. 114, p. 263–310, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470141731.ch4>. Acesso em: 05 abr. 2026.

COLBERT, D. T.; MILLER, W. H. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S-matrix Kohn method. *Journal of Chemical Physics*, v. 96, n. 3, p. 1982–1991, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.462100>. Acesso em: 05 abr. 2026.

BUCK, U.; HUISKEN, F. Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters. *Chemical Reviews*, v. 100, n. 11, p. 3863–3890, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr990054s>. Acesso em: 05 abr. 2026.

VAIDA, V. Spectroscopy of photoreactive systems: implications for atmospheric chemistry. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 46, p. 12942–12950, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp204186y>. Acesso em: 05 abr. 2026.

LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 6. ed. Boston: Pearson, 2009.