

WANDERSON SILVA DE JESUS

Estudo quântico bidimensional do movimento de inversão de configuração da amônia usando coordenadas hiperesféricas.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INSTITUTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Salvador - Setembro de 2013

WANDERSON SILVA DE JESUS

Estudo quântico bidimensional do movimento de inversão de configuração da amônia usando coordenadas hiperesféricas.

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

**Orientadores:**

Prof. Dr. Frederico Vasconcelos Prudente

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Carla Peixoto Bitencourt

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INSTITUTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Salvador - Setembro de 2013

*Quando descubro, me torno claro,  
quando entendo me torno astuto.  
Se não me perco é porque me sinto alerta.  
Se diante dos meus passos eu não me vejo,  
é quando devo voltar.  
Se tudo me faz bem estou em calma,  
as minhas palavras é o que me traduz.  
O meu ouvir é o que me engrandece.  
Se falta algo que eu ainda não sei,  
é porque estou vivo.*

*(Wanderson Silva)*

# Agradecimentos

A Deus por ser.

A minha mãe Rita de Cássia Santos Silva, por ser o meu apoio incondicional.

Ao meu pai Waldir Conceição Araújo de Jesus, por ter me ensinado e me fornecido os meios para chegar até aqui.

Ao meu irmão Uálex Silva de Jesus, por ser um amigo e por ser sempre solícito nos principais momentos.

A minha avó Noemia Bispo dos Santos, pelo seu amor pleno na minha vida desde o meu nascimento.

Ao meu tio Marcos, por ter sido uma âncora muitas vezes.

A amigos que fizeram parte da minha construção como pessoa, Marcia Batista, Eliete, Junior Almeida, Mari, Heyder...

Aos amigos de hoje dos quais compartilho os novos momentos, Naiara, Helca, Buranelli,

Tansy...

Ao Leonardo S., Tamila, Eduardo, Bruno e Wallyson Mota.

Ao pessoal do vôlei.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao Mirco Ragni, que foi um colaborador "e tanto" neste trabalho, as suas contribuições foram de suma importância para a conclusão deste.

Ao Frederico Prudente, pela acolhida quando cheguei na UFBA e pelo trabalho desenvolvido durante todo processo.

E por fim a Ana Carla Peixoto Bitencourt que além de orientadora foi percursora de toda a minha trajetória acadêmica do pré e pós mestrado, por ter sido sempre acolhedora, competente e por acreditar no meu trabalho.

# Resumo

Nesta dissertação realizamos o estudo quântico bidimensional do espectro vibracional da molécula de amônia. O estudo teórico de  $\text{NH}_3$  possibilita o desenvolvimento de metodologias acuradas para o entendimento do processo de inversão de configuração e o objetivo deste trabalho é o cálculo desses níveis de energia. Em particular, os níveis vibracionais são obtidos através do estudo da dinâmica dos núcleos na Superfície de Energia Potencial Eletrônica fundamental. Para a representação dos núcleos fizemos uso das coordenadas hiperesféricas obtidas pela parametrização dos vetores de Radau-Smith. A equação de Schrödinger é escrita nas coordenadas hiperesféricas, considerando a simetria piramidal ( $C_{3v}$ ) e mantendo dois graus de liberdade, o hiperângulo de inversão e o hiperraios. Para a investigação teórica é necessário conhecer um procedimento que descreva as coordenadas do hiperângulo e do hiperraios separadamente, como a representação adiabática e a representação diabática que comparamos neste trabalho. Para as duas representações a equação radial é resolvida inicialmente e fornece os potenciais (adiabáticos ou diabáticos) em função do hiperângulo que, por sua vez, são usados na parte angular da equação de Schrödinger. Essa equação possui termos de acoplamento (que envolvem a autofunção radial). Os níveis de inversão e do estiramento foram obtidos através da equação angular com as curvas de energia adiabática fundamental e excitadas. Os mesmos cálculos foram repetidos usando as curvas diabáticas. No caso da representação diabática, os termos de acoplamento também foram considerados. Todas as equações foram resolvidas empregando o Método de Variável Discreta igualmente espaçada. Os resultados obtidos são então comparados com outros valores da literatura, quando disponíveis.

# Abstract

In this work we perform two-dimensional quantum study of the vibrational spectrum of the ammonia molecule. The theoretical study of  $\text{NH}_3$  permit the development of accurate methods for the understanding of the umbrella inversion process and the goal of this work is the calculation of these energy levels. In particular, these energy levels are obtained by studying the nuclear dynamics on the fundamental Electronic Potential Energy Surface. For the representation of the nuclei we use hyperspherical coordinates obtained by a particular parameterization of the Radau-Smith vectors. The Schrödinger equation is written using these hyperspherical coordinates considering the pyramidal symmetry ( $C_{3v}$ ) and holding two degrees of freedom, the inversion hyperangle and the hyperradio. For theoretical investigation is necessary to know a procedure that describes the hyperangle and the hyperradio separately, like the adiabatic and diabatic representations that we compare in this work. For both representations, the radial equation is solved first and provides the potentials (adiabatic or diabatic) in function of the hyperangle, to be used in the angular part of the Schrödinger equation. This equation presents coupling terms (involving the radial eigenfunction). Stretching and inversion energy levels were obtained using the angular equation with the fundamental and excited adiabatic energy curves. The same calculation was repeated using the diabatic curves. In the case of the diabatic representation, coupling terms are also considered. All equations were solved using the equally spaced Discrete Variable Method. The results are compared with other values of the literature, when available.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>ii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Movimento Vibracional</b>	<b>5</b>
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	5
2.2 Espectro Vibracional . . . . .	11
2.2.1 Modos Normais de Vibração . . . . .	12
2.2.2 Representação Redutível e Irredutível . . . . .	18
<b>3 Coordenadas Hiperesféricas</b>	<b>26</b>
3.1 Transformação de Coordenadas . . . . .	26
3.2 Vetores de Radau-Smith . . . . .	28
3.3 Parametrização Hiperesférica . . . . .	32
3.3.1 Parametrização Hiperesférica Assimétrica . . . . .	34
3.3.2 Restrições . . . . .	36
<b>4 Metodologia</b>	<b>39</b>
4.1 Representação Adiabática . . . . .	40
4.1.1 Problema Adiabático Hiperradial . . . . .	41
4.1.2 Problema Adiabático Hiperangular . . . . .	42
4.2 Representação Diabática . . . . .	44
4.3 Métodos . . . . .	47
4.3.1 Quadratura Gaussiana . . . . .	49
4.3.2 Método da Representação da Variável Discreta (DVR) . . . . .	53



<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>57</b>
5.1	Superfície de Energia Potencial (SEP) . . . . .	57
5.2	Representação Adiabática (RA) . . . . .	61
5.2.1	Problema Hiperradial . . . . .	61
5.2.2	Problema Hiperangular . . . . .	62
5.3	Representação Diabática (RD) . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Tabelas e Gráficos</b>	<b>79</b>
	<b>Referências Bibliografias</b>	<b>89</b>

# Lista de Tabelas

2.1	Vetores de base, simetria $C_{3v}$ . . . . .	24
5.1	Parâmetros geométricos para a configuração de equilíbrio e da barreira da molécula de amônia. . . . .	59
5.2	Níveis de energia em $cm^{-1}$ para a curva adiabática fundamental ( $n_\theta=0$ ) e para as quatro primeiras curvas adiabáticas excitadas, para $f_n = \frac{1}{\rho_{eq}^2}$ . . . .	64
5.3	Níveis de energia em $cm^{-1}$ para a curva adiabática fundamental ( $n_\theta=0$ ) e para as quatro primeiras curvas adiabáticas excitadas para $f_n(\theta)$ dada pela equação (5.19). . . . .	65
5.4	Níveis de energia da Curva Adiabática Fundamental. . . . .	66
5.5	Níveis de energia do modo de inversão para o primeiro estado de <i>stretch</i> excitado. . . . .	66
5.6	Níveis de energia associados ao modo de <i>stretching</i> para diferentes valores de $\bar{\theta}$ . Energia em $cm^{-1}$ . . . . .	67
5.7	Valores de $\mathbf{Y}^{(1)}$ para $a, z = 1, 2$ . Resultados em $cm^{-1}$ . . . . .	68
5.8	Níveis de energia da amônia obtidos na RD para diferentes $\bar{\theta}$ com e sem acoplamento . . . . .	70
5.9	Níveis de energia bidimensional da amônia para o estado fundamental de <i>stretching</i> . . . . .	73
5.10	Níveis de energia bidimensional da amônia para o primeiro estado excitado de <i>stretching</i> . . . . .	74
5.11	Níveis de energia bidimensional ( $E_{n_\rho n_\theta}$ ) para os 4 primeiros estados de modo de <i>stretching</i> . . . . .	76
A.1	Níveis de energia do modo de <i>stretching</i> para theta fixo. Curvas adiabáticas em função de theta. . . . .	81

A.2	Valores da função $\mathbf{Y}^{(2)}$ para $a, z = 1, 2$ . Potencial Diabático. . . . .	83
-----	--	----

# Lista de Figuras

1.1	As duas geometrias de equilíbrio da amônia. . . . .	3
1.2	Energia potencial eletrônica unidimensional para a inversão de configuração da amônia. . . . .	3
2.1	Representação espacial de uma molécula com referência no centro de massa. . . . .	7
2.2	Deslocamento das coordenadas da molécula de amônia. . . . .	11
2.3	Os três graus de liberdade correspondem à translação da molécula da amônia como um todo. . . . .	12
2.4	Rotação de uma molécula: linear e não-linear. . . . .	12
2.5	Modos normais do gás carbônico. . . . .	17
2.6	Modos normais da molécula de água. . . . .	18
2.7	As 12 coordenadas de deslocamento da molécula de amônia. . . . .	20
2.8	Os seis modos de vibração de $NH_3$ onde $\eta_3$ e $\eta_4$ são duplamente degenerados. . . . .	25
3.1	Vetores para a descrição do movimento relativo de quatro corpos. . . . .	30
3.2	Geometria da molécula de amônia com simetria $C_{3v}$ . . . . .	31
3.3	Movimento de Stretching simétrico associado a variável $\rho$ . . . . .	32
3.4	Vetores de Jacobi para quatro partículas. . . . .	33
3.5	Movimento dos ângulos de ligação ou <i>bending</i> , associado a variável $\theta$ . . . . .	37
4.1	Curvas de energia potencial adiabáticas. . . . .	40
4.2	Função polinomial de grau 5. . . . .	49
5.1	Superfície de energia potencial bidimensional da amônia em função do hiperraio e do hiperângulo (perspectiva do hiperângulo). . . . .	60
5.2	Perspectiva do hiperraio para a SEP bidimensional da amônia. . . . .	61
5.3	Curvas adiabáticas em função do hiperângulo. . . . .	63

5.4	Potenciais diabáticos, representado pela função $Y^{(2)}$ . . . . .	69
5.5	Potencial diabático representado pela função $\mathbf{Y}^{(2)} + \mathbf{e}_a^d$ para $a, z = 1, \dots, 4$ . . . . .	71
5.6	Curva dos termos fora da diagonal do potencial diabático para $\theta = 69.629^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ , referente aos acoplamentos $Y_{1,2}^{(2)}$ , $Y_{1,3}^{(2)}$ e $Y_{2,3}^{(2)}$ . . . . .	71
5.7	Curva adiabáticas e diabáticas (sem acoplamento) com $\theta$ de equilíbrio e da barreira. . . . .	72
A.1	Curva de elementos fora da diagonal, para $\theta=69,629^\circ$ . . . . .	83
A.2	Curva de elementos fora da diagonal, para $\theta=80^\circ$ . . . . .	84
A.3	Curva de elementos fora da diagonal, para $\theta=90^\circ$ . . . . .	84

# Capítulo 1

## Introdução

A molécula de amônia ( $\text{NH}_3$ ) é um *benchmark* para sistema, com configuração piramidal. Os avanços recentes em técnicas experimentais tem demonstrado ser possível observar os efeitos vibracionais em vários parâmetros da molécula de  $\text{NH}_3$  (LI, VALERO e TRUHLAR 2007, SPIRKO e KRAEMER 1989, SPIRKO 1983).

Esta molécula é formada pela ligação de um átomo de nitrogênio com três átomos de hidrogênio e é um composto químico relativamente abundante tanto no meio ambiente terrestre como no interestrelar (GATTI, LUNG, LEFORESTIER e CHAPUISAT 1999). O interesse pela amônia vem desde o período do Império Romano; os romanos já conheciam e faziam uso de algumas de suas propriedades. Por exemplo, proprietários de tecelagens e tinturarias colocavam mictórios na porta dos seus estabelecimentos no intuito de coletar urinas e aproveitar suas propriedades alvejantes; algumas mulheres a usavam para tinturar seus cabelos de amarelo, ao misturar a urina com extrato de folhas de verbasco. Atualmente a amônia é um dos compostos químicos orgânicos mais produzidos e representa cerca de 1% de toda energia gerada pelo homem, o que a torna um componente significativo da demanda mundial de energia (SCIENTIA 2013).

Para citar mais informações (SCIENTIA 2013), a amônia

- contribui na produção de alimentos através dos fertilizantes, 83% da produção da amônia em 2003 foi em fertilizantes;
- é utilizada também na produção de explosivos (ácido nítrico, produzido via oxidação da amônia);
- apresenta utilidade doméstica e industrial, pois através dos produtos de limpeza

permitted limpar janelas e superfícies de vidro, remoção de manchas de roupas, dentre outras;

- em tratamento de cabelo, tem a função de permitir que pigmentos colorantes penetrem nos vasos capilares e promovam a mudança da cor do cabelo.

Isso por si só já justificaria a relevância do seu estudo, mas ainda assim ela é composta de outras características microscópicas específicas que reforça a importância do seu estudo. Esta molécula encontra-se no estado gasoso em temperatura e pressão ambiente, tem uma geometria de pirâmide trigonal e o átomo de nitrogênio na ligação fica com dois pares de elétrons livres, assim a amônia atua como uma base, um receptor de prótons. Esta característica faz dela uma molécula com momento de dipolo, tornando-a facilmente dissolvida em água (moléculas de mesma polaridade se dissolvem). É também facilmente liquefeita devido a forte ligação de hidrogênio. Além disso possui algumas propriedades organolépticas, de onde vem sua característica de apresentar um odor penetrante e ser cáustica. Para o ser humano exposto a concentrações muito altas pode causar danos sérios nos pulmões ou ser letal.

Uma das informações de suma importância e que será um dos parâmetros do nosso estudo é que a amônia, em temperatura ambiente, sofre a inversão de configuração espacial do átomo de nitrogênio. Uma analogia a esse comportamento é a de um guarda chuva que muda a sua configuração após um vento forte. Por esse motivo, este processo é também conhecido como inversão de *umbrella*. A barreira de energia para esta inversão é de 24,7 kJ/mol e a frequência de ressonância é de 23,79 GHz.

O fato de haver dois elétrons livres no nitrogênio, faz com que o ângulo de ligação entre os átomos de hidrogênio que deveria ser de  $109,5^\circ$  tornando a geometria tetraédrica, causa uma repulsão nos elétrons do hidrogênio de tal maneira que seus ângulos de ligação sejam de  $107,8^\circ$ . A geometria de equilíbrio é na verdade de forma piramidal com base triangular, onde o nitrogênio é o ápice e os três átomos de hidrogênio compõem a base de um triângulo equilátero, como na Figura 1.1 (RODRIGUES 2007).

Para facilitar a visão espacial desta molécula, podemos estabelecer que os átomos de hidrogênio estariam sobre um plano e perpendicular a este, passando pelo átomo de nitrogênio, teríamos outro plano, um eixo  $x$  qualquer representa a intersecção entre estes dois planos e o átomo de nitrogênio seria escolhido como a origem de um eixo. Como observado na Figura 1.2, o átomo de nitrogênio pode ficar posicionado em um lado ou no

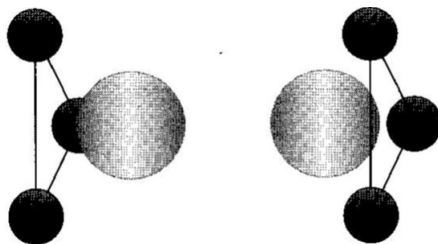


Figura 1.1: As duas geometrias de equilíbrio da amônia. Fonte: Maniero, 2008.

outro lado do plano formado pelos três átomos de hidrogênio. O potencial ilustrado na figura mostra os dois mínimos relacionados com as geometrias de equilíbrio, assim como a barreira de potencial para a configuração planar. O desdobramento (ou *splitting*) dos níveis de energia mostram que o processo de inversão é um fenômeno de tunelamento ou penetração da barreira de potencial (MANIERO n.d.).

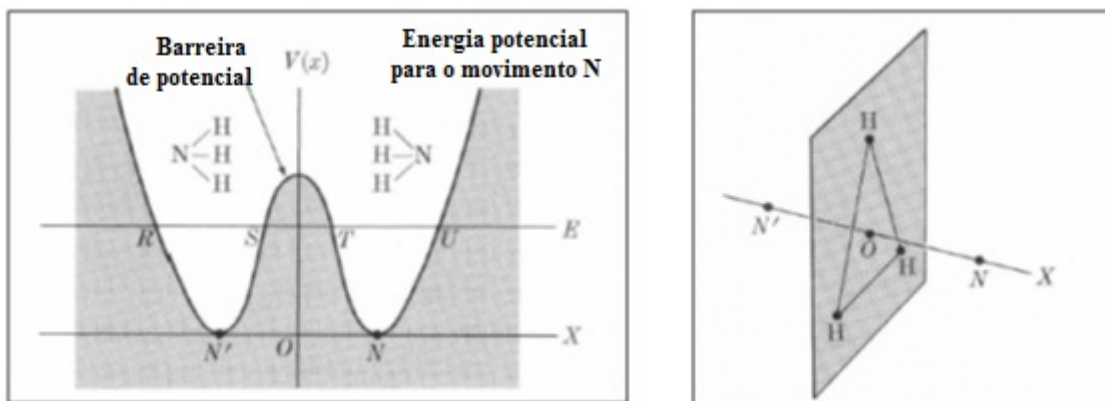


Figura 1.2: Energia potencial eletrônica unidimensional para a inversão de configuração da amônia.

O objetivo dessa dissertação é estudar o movimento vibracional a partir do conceito de superfície de energia potencial (MOHALLEM e PRUDENTE 2007). O estudo quantum-mecânico da dinâmica dos núcleos em uma molécula de amônia envolve 12 graus de liberdade. Mas se considerarmos apenas as coordenadas internas ficamos com um problema de seis dimensões. Nesse contexto, o principal desafio é desenvolver procedimentos e métodos capazes de calcular os níveis de energia, associados a essas coordenadas internas portanto o espectro vibracional. Em particular, estudaremos apenas dois graus de liberdade: modo de inversão de configuração e o modo de *stretching* simétrico, que consiste no estiramento e contração conjunta das distâncias de cada átomo de hidrogênio ao átomo de nitrogênio.

Diante da importância da amônia e do vasto estudo teórico e experimental na litera-



tura (RASHEV e MOULE 2006, HANDY, CARTER e COLWELL 2013), essa molécula funciona como laboratório ou sistema modelo (sistema *benchmark*) para o teste de novas metodologias. Na presente dissertação faremos uso de um sistema de Coordenadas Ortogonais Hiperesféricas, obtidas a partir da parametrização dos vetores de Radau-Smith, para descrever esse sistema molecular. O uso dessas coordenadas é adequado pois não apresenta acoplamento no operador energia cinética (RAGNI, LOMBARDI, BARRETO e BITENCOURT 2009). Os níveis vibracionais serão então calculados com o Método de Representação da Variável Discreta (DVR) (PRUDENTE, RIGANELLI e VARANDAS 2001).

A dissertação está estruturada da seguinte maneira. No capítulo 2 discutimos o movimento vibracional dessa molécula, enquanto no capítulo 3 o sistema de coordenadas hiperesféricas é apresentado. A representação adiabática e diabática utilizadas na separação da equação bidimensional, além do método DVR empregado no cálculo são apresentados no capítulo 4, enquanto no capítulo 5 apresentamos os resultados obtidos e no capítulo 6 apresentamos as conclusões e perspectivas do presente trabalho.

# Capítulo 2

## Movimento Vibracional

O estudo de moléculas envolve o cálculo da estrutura eletrônica e da dinâmica dos núcleos. Partindo do conceito de Superfície de Energia Potencial, o nosso objetivo é estudar o comportamento vibracional da molécula de amônia. Os núcleos de uma molécula podem ser representados por diversos parâmetros que permitem descrever o movimento nuclear; a vibração é descrita por uma parte destes parâmetros. Para estudar o movimento vibracional é de suma importância estabelecer um sistema de coordenadas apropriado para descrever a configuração da molécula e utilizar métodos eficientes que permitam calcular o espectro de energia. No que segue, discutiremos a aproximação de Born-Oppenheimer, que é um caso particular da separação do problema da estrutura eletrônica e do problema da dinâmica dos núcleos, o espectro vibracional e alguns aspectos dos modos normais de vibração.

### 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em geral, a formulação de Schrödinger é adotada para um tratamento quântico de sistemas moleculares, mas observa-se que mesmo para sistemas considerados simples a equação apresenta dificuldades de resolução. Quando lidamos com sistemas poliatômicos o problema envolve vários graus de liberdade na descrição da dinâmica dos núcleos. A molécula a ser analisada neste trabalho, como já mencionado anteriormente, é a amônia, uma molécula poliatômica, cujo estudo da molécula isolada já é de grande complexidade. Para poder obter informações específicas de qualquer molécula, partimos da compreensão do seu comportamento no espaço e os artifícios matemáticos introdutórios da discussão

em quântica iniciam-se pela aplicação da equação de Schrödinger.

Uma molécula constituída de  $N$  núcleos (massa  $M_i$ ,  $i=1,\dots,N$ , e carga  $Z_i e$ ,  $i=1,\dots,N$ ) e  $n$  elétrons (massa  $m$  e carga  $-e$ ) em um estado com energia total  $E$  é descrita pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Xi = E\Xi, \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano e  $\Xi$  é autofunção associada a energia  $E$ .

Com o objetivo de tornar mais clara a distinção entre as coordenadas nucleares e eletrônicas, durante a discussão nesse capítulo as coordenadas eletrônicas serão representadas por letras minúsculas e as nucleares por letras maiúsculas. A representação do Hamiltoniano para moléculas é

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + V_{N,N}(\mathbf{R}) + V_{N,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{n,n}(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

onde não foram incluídos termos contendo interações de spin eletrônico e nuclear.

O primeiro e o segundo termo da equação (2.2) correspondem ao operador de energia cinética de todos os elétrons e núcleos, respectivamente. Os outros termos correspondem às energias potenciais de interação: núcleo-núcleo, elétron-núcleo e elétron-elétron que, de forma mais específica, podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= V_{N,N} + V_{N,n} + V_{n,n} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{A=B}^N \sum_{B=A+1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_N}{r_{i,A}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i'=i+1}^n \frac{1}{r_{i,i'}} \right]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

A energia potencial de uma molécula depende somente das distâncias relativas das partículas e não da escolha de uma coordenada de referência, ao contrário da energia cinética que depende desta escolha. Para evitar todas as complicações que surgem das discussões que empregam movimentos de estruturas referenciais, iniciamos com a molécula em repouso, cujo centro de massa é estacionário (conforme Figura 2.1) (DEMTRODER 2005).

Substituindo a equação (2.2) em (2.1) temos

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

que descreve uma molécula livre. Esta equação pode ser resolvida geralmente de 2 maneiras:

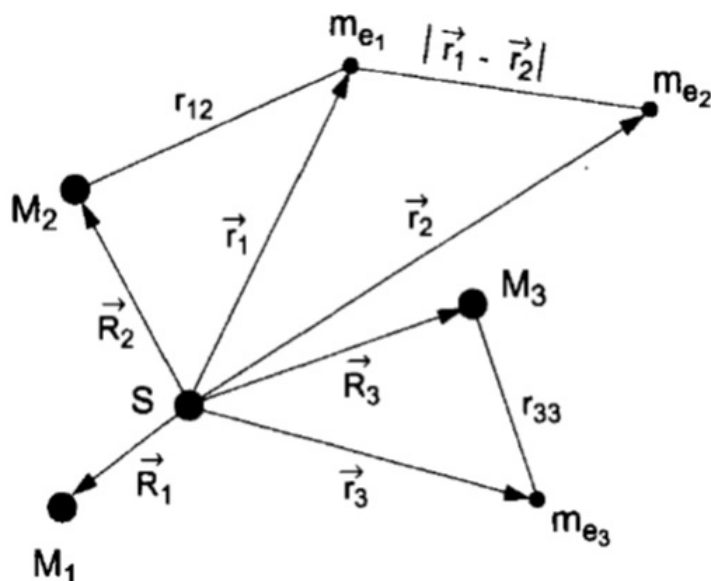


Figura 2.1: Representação espacial de uma molécula com referência no centro de massa. Retirado de: Demtroder, 2005

1. Numericamente para um caso específico. A precisão que pode ser obtida por este procedimento depende dos softwares e da arquitetura (ou dos recursos computacionais) dos computadores usados. A desvantagem deste método é que os erros numéricos envolvidos são difíceis de estimar e que os resultados obtidos para uma molécula não são facilmente transferidos para outras.
2. Introduzir aproximações fisicamente motivadas e baseadas em um simples modelo. Podendo ser feito a tal ponto de assemelhar-se à realidade tão de perto quanto desejada.

Trataremos inicialmente com o segundo caso, introduzindo a aproximação fundamental de física molecular, a chamada aproximação de Born-Oppenheimer. Um modelo específico desta aproximação é obtido a partir da avaliação das massas dos elétrons e dos núcleos: a consideração de que devido as pequenas massas os elétrons movem-se mais rapidamente que os movimentos dos núcleos. As nuvens eletrônicas podem portanto se ajustar mais ou menos instantaneamente para a mudança de estrutura molecular, descrita por um conjunto de coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$ .

Para cada  $\mathbf{R}$  há uma distribuição eletrônica especificada por uma autofunção  $\xi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  associada ao  $n$ -ésimo estado eletrônico, que depende da posição de todos os núcleos mas não de suas velocidades. As nuvens eletrônicas seguem a periodicidade (o movimento de

elétrons seguindo uma direção de acordo o movimento dos núcleos) mudando a estrutura nuclear lentamente.

O tratamento matemático a ser realizado diante desta abordagem será expresso na linguagem da teoria de perturbação independente do tempo. Como a energia cinética dos núcleos é pequena comparada com a energia eletrônica, podemos considerá-la como uma perturbação na molécula com estrutura nuclear rígida ( $\mathbf{R} = \text{constante}$ ) e, por consequência, a energia cinética dos núcleos é zero. O Hamiltoniano assim descrito é dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_N, \quad \hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + V \quad e \quad \hat{H}_N = \hat{T}_N. \quad (2.5)$$

A equação de Schrödinger não perturbada, em que a estrutura nuclear é fixa, em uma configuração  $\mathbf{R}$ , é

$$\hat{H}_{el}\xi^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^{el}(\mathbf{R})\xi^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.6)$$

Pode se expandir a função completa da equação de Schrödinger (2.1) em funções eletrônicas que formam um conjunto completo de funções ortonormais e coeficientes de expansão  $\chi$  dependentes apenas das coordenadas nucleares,

$$\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R})\xi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.7)$$

Substituindo na equação (2.1), multiplicando por  $\xi_n^{el*}$  e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, obtemos

$$\int \left[ \xi_n^{el*}(\mathbf{r}, \mathbf{R})(\hat{H} - E) \sum_m \chi_m(\mathbf{R})\xi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] d\mathbf{r} = 0 \quad (2.8)$$

como  $\int \xi_n^{el*}\xi_m d\mathbf{r} = \delta_{nm}$ , então teremos

$$(E_n^{el}(\mathbf{R}) - E) \chi_n(\mathbf{R}) + \int \left[ \xi_n^{el*}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\hat{H}_N \sum_m \chi_m(\mathbf{R})\xi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] d\mathbf{r} = 0. \quad (2.9)$$

Discutiremos inicialmente o segundo termo da equação (2.9). Sendo o Hamiltoniano nuclear, conforme as equações (2.4) e (2.5), descrito por operadores cinéticos dependente apenas das coordenadas nucleares, verificamos então a seguinte propriedade do Laplaciano,

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 \chi(\mathbf{R})\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \xi \nabla_{R\chi}^2 \chi + \chi \nabla_R^2 \xi + 2\vec{\nabla}_{R\xi} \cdot \vec{\nabla}_{R\chi}. \quad (2.10)$$

De acordo com a equação (2.10), temos

$$\begin{aligned} \int \xi_n^{el*}(\hat{H}_N \chi_m \xi_m^{el}) d\mathbf{r} &= \int \left[ \xi_n^{el*} \sum_m (\hat{H}_N \chi_m) \xi_m^{el} \right] d\mathbf{r} + \int \left[ \xi_n^{el*} \sum_m (\hat{H}_N \xi_m) \chi_m \right] d\mathbf{r} \\ &\quad - \hbar^2 \int \xi_n^{el*} \left[ \sum_A \frac{1}{M_A} \sum_m \nabla_A \xi_m^{el} \nabla_A \chi_m \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$= \hat{H}_N \chi_n + \sum_m C_{nm} \chi_m \quad (2.12)$$

onde

$$C_{nm} = \int [\xi_n^{el*} \hat{H}_N \xi_m^{el}] d\mathbf{r} - \frac{\hbar^2}{2} \int \xi_m^{el*} \left[ \sum_A \frac{1}{M_A} \sum_m \nabla_A \xi_m^{el} \nabla_A \right] d\mathbf{r}. \quad (2.13)$$

Assim, a equação (??) fica

$$(E_n^{el}(\mathbf{R}) + \hat{H}_N) \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm} \chi_m(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}). \quad (2.14)$$

Esta equação representa a energia cinética para os núcleos mais o potencial descrito por  $E_n^{el}(\mathbf{R})$ , além dos termos  $C_{nm}$  que envolvem as variáveis eletrônicas.

Para o caso em que todos os coeficientes  $C_{nm} = 0$  temos a aproximação de Born-Oppenheimer (BO):

$$[\hat{H}_N + E_n^{el}(\mathbf{R})] \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (2.15)$$

onde

$$\hat{H}_{nuc} \chi_n = E \chi_n \quad (2.16)$$

com

$$\hat{H}_{nuc} = \hat{H}_N + E_n^{el}(\mathbf{R}) = \hat{H}_{nuc} = \hat{T}_{nuc} + U_n(\mathbf{R}). \quad (2.17)$$

A equação de Schrödinger para a autofunção  $\chi_n(\mathbf{R})$  no  $n$ -ésimo estado eletrônico determina a amplitude de probabilidade dos núcleos na configuração  $\mathbf{R}$ .

- O termo  $E_n^{el}(\mathbf{R})$  é solução da equação (2.6) e representa a energia da distribuição eletrônica média  $\xi_n^{el}(\mathbf{R})$  para cada  $\mathbf{R}$  fixo. O termo  $E_n^{el}(\mathbf{R})$  contém implicitamente a energia potencial total, correspondente às interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, e a energia cinética eletrônica de um particular auto-estado do movimento de elétrons. Em resumo, este é o potencial em que os núcleos se movem.
- Ademais, essa energia não depende das coordenadas eletrônicas  $\mathbf{r}$ , por ser um auto-estado de  $H_{el}$  [confira a equação 2.6].

Para cada estado eletrônico  $\xi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , com energia  $E_n^{el}(\mathbf{R})$ , há um conjunto de funções soluções  $\chi_{n\eta}(\mathbf{R})$  que podem ser interpretadas como as autofunções do movimento dos núcleos no  $n$ -ésimo estado eletrônico ( $\xi_n^{el}$ ) e que descrevem os diferentes estados rovibracionais como indicados pelo subscrito  $\eta$ .

Assim, a aproximação BO separa a equação de Schrödinger para elétrons e núcleos em duas equações,

$$\hat{H}_{el}\xi_n^{el}(\mathbf{r}) = E_n^{el}\xi_n^{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}), \quad (2.18)$$

$$[\hat{T}_{nuc} + E_n^{el}]\chi_n(\mathbf{R}) = E_{n,l}\chi_{n,l}(\mathbf{R}) \quad (2.19)$$

onde

- $\xi_n^{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})$  refere-se a um auto-estado do Hamiltoniano eletrônico que depende parametricamente da estrutura dos núcleos  $\mathbf{R}$ ;
- $\chi_{n,\eta}(\mathbf{R})$  da  $\eta$ -ésima autofunção associada ao movimento dos núcleos no estado eletrônico  $n$ , e descreve a vibração e a rotação da molécula.

Assim, a solução do tipo:

$$\Xi_{n,l}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \xi_n^{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_{n,l}(\mathbf{R}) \quad (2.20)$$

caracteriza a aproximação BO, pois negligencia os acoplamentos entre o movimento eletrônico e nuclear. No âmbito desta aproximação, partindo da equação (2.19), seguiremos o nosso foco de estudo, que é o movimento vibracional de um sistema molecular.

Podemos afirmar que o potencial é definido por

$$\xi_n^{el}(\mathbf{R}) = U_n(\mathbf{R}), \quad (2.21)$$

que, em última análise, descreve o movimento dos núcleos atômicos. Nos cálculos adiabáticos este termo terá, conseqüentemente, acoplamento nulo na diagonal, o que corresponderá a uma Superfície de Energia Potencial (SEP) (DEMTRODER 2005).

No capítulo 4 abordaremos novamente a equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos usando as coordenadas hiperesféricas apresentadas no capítulo 3 e discutiremos com maior ênfase as representações adiabática e diabática na separação dessas coordenadas, apresentando o procedimento teórico para obter os níveis de energia vibracional da molécula de amônia.

No que segue discutiremos os modos vibracionais da amônia a partir da abordagem dos modos normais de vibração.

## 2.2 Espectro Vibracional

A molécula de amônia ( $NH_3$ ), considerada num espaço  $R^3$ , onde cada átomo tem sua posição descrita pelas coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , necessita de  $3N$  coordenadas ( $N$ , corresponde ao número de átomos), ou seja, 12 coordenadas descrevem sua configuração no espaço.

A mudança de posição em cada átomo corresponde a uma variação nas coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , escritas como  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ . Tais variações podem acontecer de forma diferente, de maneira que o movimento de  $N$  átomos impulsiona  $3N$  mudanças nas suas coordenadas, conforme discussão a seguir <sup>1</sup>(Figura 2.2).

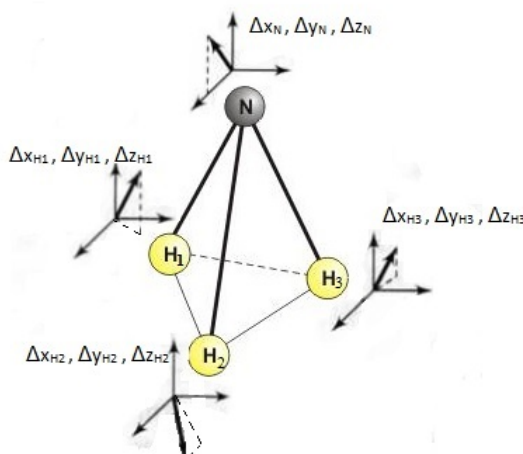


Figura 2.2: Deslocamento das coordenadas da molécula de amônia.

Podemos escolher três situações que descrevem o movimento das  $3N$  coordenadas representando o movimento dos átomos em direção a uma das coordenadas  $x$ ,  $y$  ou  $z$ , correspondendo a três graus de liberdade, conforme Figura 2.3. É como se a molécula toda se movesse no espaço em relação ao que se define como movimento de translação do centro de massa; nesse tipo de movimento um átomo não se move em relação a outro.

Além disso, três graus de liberdade dizem respeito a rotação, caracterizados por efetuar mudanças na orientação molecular. Discutiremos um caso geral de moléculas não-lineares.

Esses seis graus de liberdade promovem a movimentação de todos os átomos juntos, de tal modo que a molécula se move, porém há ainda a combinação do movimento dos átomos dentro da molécula o que corresponde a  $3N-6$  coordenadas. Nesta combinação os átomos

<sup>1</sup>Os átomos de hidrogênio estão numerado apenas para indicar a posição de cada um; nas próximas seções ficará mais evidente a opção por enumerar esses átomos.



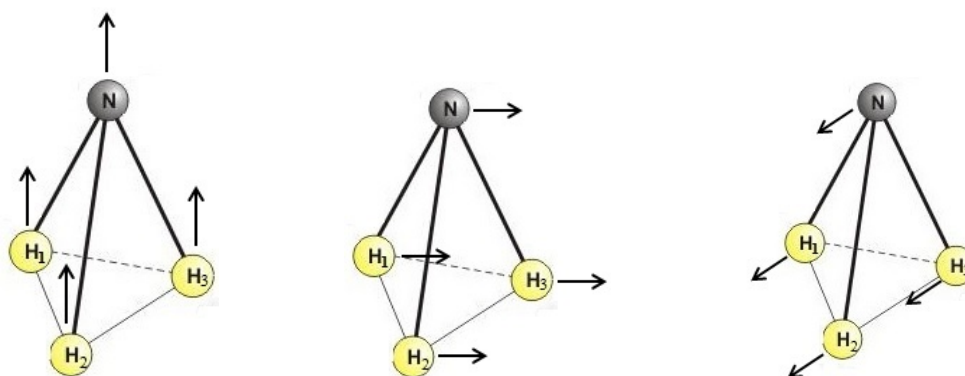


Figura 2.3: Os três graus de liberdade correspondem à translação da molécula da amônia como um todo.

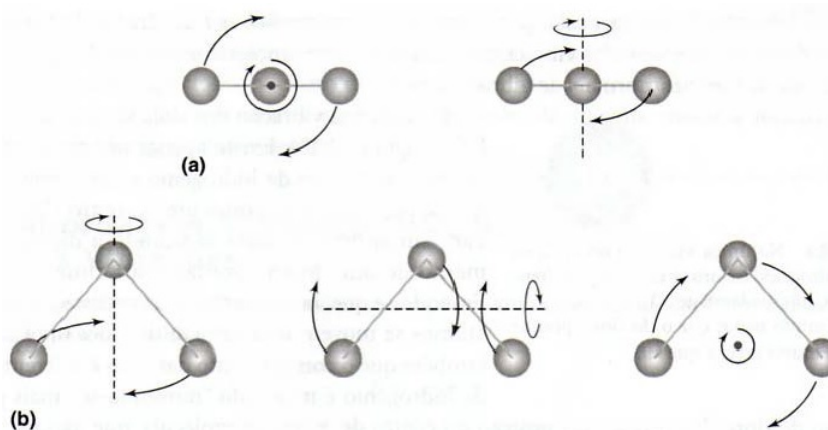


Figura 2.4: Movimento de rotação de uma molécula:(a)molécula linear e (b)molécula não-linear.

Retirado de:Leal, 2009.

se movem um em relação ao outro, sem movimentar o centro de massa; esse movimento interno é atribuído aos graus de liberdade vibracionais, ou movimento vibracional da molécula (LEAL 2009).

### 2.2.1 Modos Normais de Vibração

A partir de uma descrição clássica, podemos dar início a maneira pela qual descreveremos o movimento vibracional de uma molécula. Os modos vibracionais de uma molécula poliátômica estão relacionados as mudanças de comprimentos e dos ângulos das ligações. Em princípio, todos os  $N$  átomos participam de uma vibração. A vibração destas  $N$  massas pontuais é efetuada sobre a posição de equilíbrio (DEMTRODER 2006) e pode se

definir as seguintes coordenadas:

$$\begin{aligned}
 \zeta_1 &= x_1 - x_{10} \\
 \zeta_2 &= y_1 - y_{10} \\
 \zeta_3 &= z_1 - z_{10} \\
 \zeta_4 &= x_2 - x_{20} \\
 &\vdots \\
 \zeta_{3N} &= z_N - z_{N0}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

onde  $x_i$ ,  $y_i$  e  $z_i$  ( $i=1,2,\dots,N$ ), representam as  $3N$  coordenadas do núcleo de uma molécula, enquanto  $x_{i0}$ ,  $y_{i0}$   $z_{i0}$  ( $i=1,2,\dots,N$ ) são as suas posições de equilíbrio.

Se um núcleo é deslocado da sua posição de equilíbrio, então uma força restauradora age tentando trazer de volta o núcleo para sua posição de menor energia. Havendo apenas pequenos deslocamentos da posição de equilíbrio, o potencial é expandido de tal forma que em coordenadas de deslocamento ponderadas pela massa,  $\bar{R}_i = \sqrt{m_k}\zeta_i$  ( $m_k$  é a massa do núcleo envolvidas na oscilação), temos

$$V = V(\bar{R}_i = 0) + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial \bar{R}_i} \right|_{\bar{R}_i=0} \bar{R}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \bar{R}_i \partial \bar{R}_j} \right|_{\bar{R}_i=0, \bar{R}_j=0} \bar{R}_i \bar{R}_j + \dots \tag{2.23}$$

A energia potencial é escolhida para ser zero na posição de equilíbrio, da mesma maneira como sabemos por definição que  $(\partial V / \partial \bar{R}_i) |_{\bar{R}_i=0}$  na configuração equilíbrio. A presente discussão é baseada na aproximação harmônica para a energia potencial,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V}{\partial \bar{R}_i \partial \bar{R}_j} \bar{R}_i \bar{R}_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{i,j} \bar{R}_i \bar{R}_j \tag{2.24}$$

onde

$$f_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial \bar{R}_i \partial \bar{R}_j}. \tag{2.25}$$

A energia potencial da molécula na configuração de equilíbrio é um mínimo. O deslocamento de um átomo pode influenciar na força restauradora de outro átomo, isto é observado pela derivada parcial de ambos deslocamentos  $\bar{R}_i$  e  $\bar{R}_j$ . O propósito a partir de agora é desacoplar o movimento do  $i$ -ésimo núcleo com o do  $j$ -ésimo núcleo.

Aplicando a formulação de Lagrange nas equações clássicas de movimento, temos o Lagrangiano  $L$ :

$$L = T(\dot{\bar{R}}_i) - V(\bar{R}_i) \tag{2.26}$$

onde o termo cinético é

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{\bar{R}}_i^2, \quad (2.27)$$

e o potencial é em função das coordenadas  $\bar{R}_i$ . As equações de lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial}{\partial \dot{\bar{R}}_i} \right)_{\bar{R}_i} - \left( \frac{\partial L}{\partial \bar{R}_i} \right)_{\dot{\bar{R}}_i} = 0 \quad i = 1, \dots, 3N, \quad (2.28)$$

nos fornecem:

$$\ddot{\bar{R}}_i + \sum_j f_{ij} \bar{R}_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (2.29)$$

As soluções destas equações, que descrevem o movimento de  $N$  osciladores harmônicos acoplados, são

$$\bar{R}_i = A_i \cos(\gamma^{1/2} t + \Omega), \quad (2.30)$$

onde  $\sqrt{\gamma}$  é a frequência angular associada a vibração do núcleo sobre sua posição de equilíbrio. Por fim substituindo a equação (2.30) em (2.29), obtemos

$$\sum_i f_{ij} A_j - \gamma A_i = 0. \quad (2.31)$$

Os  $\gamma$  da equação (2.31) são obtidos a partir da seguinte equação secular

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \gamma & f_{12} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \gamma & \dots & \\ \vdots & & & \vdots \\ f_{3N,1} & \dots & & f_{3N,3N} - \gamma \end{vmatrix} = 0. \quad (2.32)$$

Esta equação é um polinômio de ordem  $3N$ , assim há  $3N$  valores de  $\gamma$  em que a equação é satisfeita. Os  $3N \times 3N$  constantes  $f_{ij}$  podem ser organizadas em uma matriz  $\mathbf{f}$  simétrica, e os  $3N$  valores de  $\gamma$  são autovalores da matriz  $\mathbf{f}$ . Destes autovalores, 6 são formalmente iguais a zero, correspondente ao fato de não haver forças restauradoras agindo nos 3 graus de liberdade translacionais e 3 rotacionais. Desta forma,  $3N-6$  graus de liberdade correspondem às coordenadas vibracionais (BERNATH 2005).

Não é possível resolver os problemas de amplitude singularmente, mas pode-se determinar valores relativos: associado a um valor particular  $\gamma_i$ , obtém-se os conjuntos arbitrários das amplitudes. Em resumo, geralmente certas forças restauradoras de deslocamentos  $\bar{R}_i$  são afetadas por outros deslocamentos  $\bar{R}_j$ , por causa dos parâmetros potenciais não diagonais  $f_{ij}$  que causam acoplamento entre as diferentes oscilações. Somente para certas condições iniciais todos os núcleos podem oscilarem com a mesma frequência e a mesma

fase, então  $\gamma_i$ , representa uma frequência específica (um dado estado de vibração), onde cada frequência de vibração representará um modo de vibração normal, identificada pela coordenada genérica  $R'_i$ . Assim, os modos normais passam a apresentar um novo conjunto de coordenadas (SALA 1996)

$$\mathbf{R}' = \mathbf{g}\bar{\mathbf{R}}, \quad \bar{\mathbf{R}} = \mathbf{g}^t\mathbf{R}' \quad (2.33)$$

onde  $\mathbf{g}$  é uma matriz ortogonal real ( $\mathbf{g}^{-1} = \mathbf{g}^t$ ). Substituindo (2.33) na equação (2.29) e fazendo algumas manipulações matemáticas, determinamos

$$\ddot{\mathbf{R}}' + (\mathbf{g}\mathbf{f}\mathbf{g}^t)\mathbf{R}' = 0. \quad (2.34)$$

A matriz transformação  $\mathbf{g}$  é escolhida para diagonalizar  $\mathbf{f}$ , isto é,  $\mathbf{g}\mathbf{f}\mathbf{g}^t = \mathbf{\Lambda}$ , onde o  $\mathbf{\Lambda}$  é uma matriz diagonal cujos elementos da diagonal são os autovalores ( $\gamma_i$ ) de  $\mathbf{f}$ . Vemos assim que a transformação linear desacopla as  $3N$  equações de forma que, (BERNATH 2005)

$$\begin{pmatrix} \ddot{R}'_1 \\ \ddot{R}'_2 \\ \vdots \\ \ddot{R}'_{3N-6} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \gamma_1 & & 0 \\ & \gamma_2 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & \gamma_{3N-6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R'_1 \\ R'_2 \\ \vdots \\ R'_{3N-6} \end{pmatrix} = 0. \quad (2.35)$$

Ou seja, teremos

$$\begin{aligned} \ddot{R}'_1 + \gamma_1 R'_1 &= 0 \\ \ddot{R}'_2 + \gamma_2 R'_2 &= 0 \\ &\vdots \\ \ddot{R}'_{3N-6} + \gamma_{3N-6} R'_{3N-6} &= 0, \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde para cada tipo de frequência, é possível encontrar soluções que descrevam os deslocamentos dos núcleos para os  $i$ -ésimos modos vibracionais. A razão física de não-acoplamento é o fato de todos os núcleos oscilarem em fase com a mesma frequência, enquanto a molécula oscila na frequência de uma vibração normal.

Portanto, estando a energia cinética e potencial em termos das coordenadas normais, teremos

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{R}'_i{}^2 \quad (2.37)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \gamma_i R_i'^2, \quad (2.38)$$

o que implica não haver termos cruzados que conectam diferentes coordenadas, no Hamiltoniano. O sistema comporta-se portanto como um conjunto de  $3N-6$  osciladores harmônicos, em que cada oscilador não interage com o outro.

Com o Hamiltoniano clássico avaliado, a transição para a mecânica quântica é simples. Considerando que

$$P_i = \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{R}'_i} \right)_{R'_i} = \dot{R}'_i \quad (2.39)$$

são os momentos conjugados, o Hamiltoniano clássico é então dado por

$$H = \frac{1}{2} \sum_i P_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \gamma_i R_i'^2. \quad (2.40)$$

A conversão para operadores quânticos é realizado por

$$R'_i \longrightarrow \hat{R}'_i \quad \text{e} \quad P_i \longrightarrow \hat{P}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial R'_i}$$

levando ao seguinte Hamiltoniano quântico

$$\hat{H} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial R_i'^2} + \frac{1}{2} \gamma_i \hat{R}_i'^2 \right] = \sum_i \hat{H}_i. \quad (2.41)$$

O operador Hamiltoniano é a soma de  $3N-6$  osciladores harmônicos independentes, conseqüentemente as autofunções totais  $\Psi$  da equação de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  é justamente o produto de  $3N-6$  autofunções de osciladores harmônicos

$$\Psi = \Psi_1(R'_1) \Psi_2(R'_2) \dots \Psi_{3N-6}(R'_{3N-6}). \quad (2.42)$$

As diferentes vibrações normais da molécula podem ser descritas como vibrações de um oscilador harmônico, cuja frequência angular é  $\omega = 2\pi\sqrt{\gamma}$ . Assim, a energia vibracional total é a soma das  $3N-6$  energias dos osciladores harmônicos

$$E(\eta) = \sum \hbar\omega \left( \eta_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.43)$$

onde  $\eta_i$  é o número quântico associado a  $i$ -ésima vibração normal.

Em geral, o modo normal é uma solução viável para o movimento vibracional e representa um movimento sincronizado independente de átomos ou grupos de átomos que podem ser excitados, sem a necessária excitação de um outro modo normal. É uma das melhores maneiras de lidar com modos normais, especialmente de moléculas complexas, é classificá-las de acordo com sua simetria. Diante destas simetrias podemos lidar com os movimentos de estiramento (*stretching*) e angulares (*bending*) da molécula.

Os modos de *stretching* de uma molécula é a soma ou a diferença do deslocamento realizado pelas ligações durante uma vibração. Para evidenciar este movimento, tratemos

com o caso de uma molécula mais simples (Figura 2.5), o gás carbônico ( $CO_2$ ). Quando o *stretching* é simétrico [Figura 2.5(a)] os átomos de O movimentam-se ambos se aproximando de C ou ambos se afastando. Enquanto no *stretching* assimétrico, uma ligação de O com C encurta enquanto a outra cresce [Figura 2.5(b)]. Já os modos de *bending* referem-se aos deslocamentos angulares que, para a molécula  $CO_2$ , apresenta uma degenerescência nos dois estados, uma vez que a energia de deslocamento angular em um sentido é o mesmo do deslocamento no sentido inverso (ATKINS e FRIEDMAN 1996) (Figura 2.5 (c) e (d)).

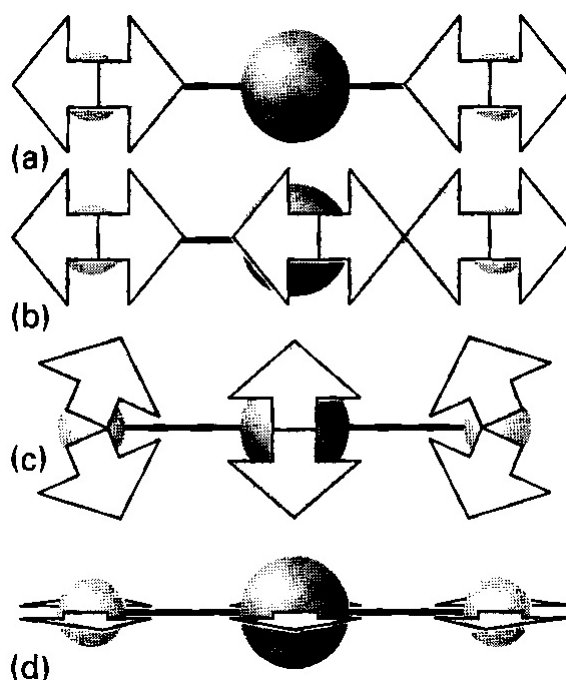


Figura 2.5: Modos normais do gás carbônico. a) *Stretch* simétrico. b) *Stretch* assimétrico. c) e d) modos de *bending* ortogonais. Retirado de: Atkins, 1996.

Utilizamos como exemplo a molécula linear para discutir os modos de *stretching* e *bending*. Na Figura 2.6, são apresentados os modos para o caso de uma molécula não-linear.

Uma vez estabelecido o sistema de coordenadas normal que descreva a molécula de amônia, uma vantagem que se tem é permitir tratar as coordenadas de forma independente. Verificando a configuração da molécula de amônia, vemos que ela se mantém inalterada se ocorrerem algumas operações de simetria como, por exemplo, uma rotação de  $120^\circ$  no eixo que passa pelo nitrogênio e o centro dos 3 H's. Essas características de simetria levam a algumas propriedades dos seus modos de vibração (BERNATH 2005).

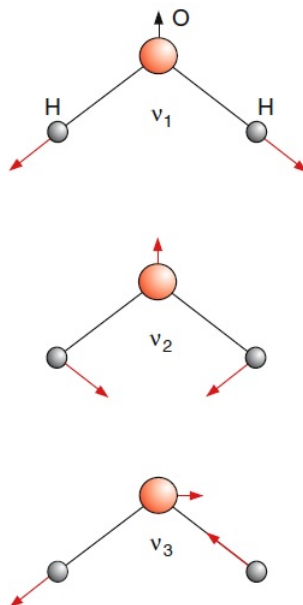


Figura 2.6: Modos normais da molécula de água. Em que  $\nu_1$  e  $\nu_3$  são os modos de *stretching* simétrico e assimétrico, enquanto  $\nu_2$  é o modo de *bending*. Retirado de: Demtröder 2005.

Pretendemos na seção seguinte obter uma previsão da simetria dos modos normais.

### 2.2.2 Representação Redutível e Irredutível

O objetivo aqui é construir matrizes que permitam efetuar transformações nas coordenadas normais da molécula de amônia e destas transformações obter uma previsão da simetria dos seus modos normais.

Estas matrizes são uma representação dos operadores de simetria<sup>2</sup> que se aplicam numa molécula de acordo com o grupo ao qual ela pertença, no intuito de transformar suas coordenadas.

As matrizes apresentam uma propriedade importante que é a invariância da soma dos elementos na diagonal, para qualquer transformação de coordenadas que nela se efetue. A dimensão de uma matriz que permita transformar as coordenadas, é por muitas vezes uma representação muito grande. Nesse caso é possível encontrar uma transformação que reduza esta representação em representações irredutíveis. Iremos então determinar quantas vezes uma representação irredutível comparece numa representação que já foi completamente reduzida a blocos diagonais. Este procedimento permitirá calcular o número de

<sup>2</sup>Operador de simetria é uma operação geométrica tal como uma reflexão que leva o núcleo de uma molécula em uma posição equivalente (BERNATH 2005).

coordenadas normais para cada espécie de simetria do grupo do ponto em questão. A decomposição de uma representação redutível em uma representação irredutível é simbolizada por

$$\Gamma^{red} = \oplus \sum a_i \Gamma^i, \quad (2.44)$$

em que  $\oplus$  é a soma direta das representações irredutíveis ( $\Gamma^i$ ), que aqui será indicada como soma direta de matrizes, e  $a_i$  significa o número de vezes que esta representação irredutível aparece na representação redutível (COTTON 1989). A partir de propriedades da teoria de grupos, temos que

$$a_i = \frac{1}{d} \sum \chi^{3N}(\hat{O}) \chi^i(\hat{O}) \quad (2.45)$$

onde  $d$  é a ordem do grupo ( $C_{3v}, C_{2v}$ , etc),  $\chi^{3N}(\hat{O})$  e  $\chi^i(\hat{O})$  são os caracteres<sup>3</sup> da representação redutível e da espécie de simetria irredutível para operações  $\hat{O}$  do grupo.

A molécula de amônia satisfaz as operações do grupo de simetria  $C_{3v}$ , que são: E (que consiste na operação de identidade),  $C_3$  (consiste na operação de rotação de 120°),  $C_3^{-1}$  (consiste na operação, no sentido de rotação inversa a  $C_3$ ) e  $\sigma'_v$ ,  $\sigma''_v$  e  $\sigma'''_v$  (consiste na operação de reflexão num plano).

Para se determinar os caracteres do grupo  $C_{3v}$ , explicitamos em notação matricial as transformações ocorridas a partir de cada operador de simetria aplicados à molécula de amônia. Usamos as coordenadas de deslocamento cartesiano de massas ponderadas para construir as representações redutíveis do grupo. A Figura 2.7, mostra a molécula de amônia com as respectivas coordenadas de cada átomo, as quais sofrerão possíveis transformações a partir dos operadores de simetria. Cada átomo se encontra em uma posição (representado por blocos 3X3), e a enumeração dos átomos de hidrogênio corresponde a posição (blocos) em que cada um se encontra de acordo com a ligação da molécula (SALA 1996).

Dando início a representação dos operadores de simetria nestas coordenadas, primeiramente, o operador E é identificado por (Bernath, 1995)

---

<sup>3</sup>O caracter de uma representação é a soma dos elementos diagonais da matriz e serve para a caracterização de um operador de simetria. (BERNATH 2005, ?)



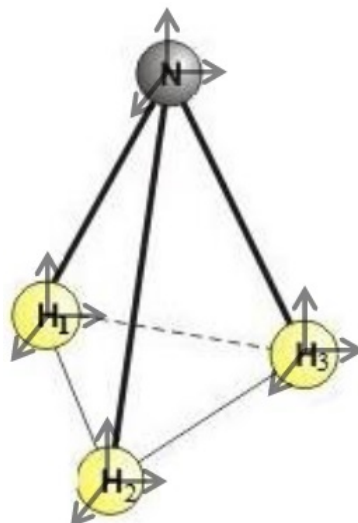


Figura 2.7: As 12 coordenadas de deslocamento da molécula de amônia

$$\begin{aligned}
 & (r'_1 r'_2 r'_3 r'_4 r'_5 r'_6 r'_7 r'_8 r'_9 r'_{10} r'_{11} r'_{12}) \\
 & = (r_1 r_2 r_3 r_4 r_5 r_6 r_7 r_8 r_9 r_{10} r_{11} r_{12}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.46)
 \end{aligned}$$

onde  $(r_1, \dots, r_{12})$  representam as coordenadas de deslocamento ponderadas pela massa e  $(r'_1, \dots, r'_{12})$  são as coordenadas transformadas por um operador de simetria do grupo  $C_{3v}$ .

Para a molécula de amônia temos as posições 1,2,3 e 4, onde em cada bloco representam um dos átomos dela<sup>4</sup>. A partir de agora, a aplicação dos próximos operadores ocasionara uma mudança de sítios (mudança das posições dos blocos 3X3), para o operador  $C_3$ , temos

<sup>4</sup>O uso de coordenadas de simetria permite fatorar o determinante secular em blocos correspondentes às várias espécies de simetria.

$$\begin{aligned}
 & (r'_1 r'_2 r'_3 r'_4 r'_5 r'_6 r'_7 r'_8 r'_9 r'_{10} r'_{11} r'_{12}) \\
 & = (r_1 r_2 r_3 r_4 r_5 r_6 r_7 r_8 r_9 r_{10} r_{11} r_{12}) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

Para o operador  $C_3^{-1}$ ,

$$\begin{aligned}
 & (r'_1 r'_2 r'_3 r'_4 r'_5 r'_6 r'_7 r'_8 r'_9 r'_{10} r'_{11} r'_{12}) \\
 & = (r_1 r_2 r_3 r_4 r_5 r_6 r_7 r_8 r_9 r_{10} r_{11} r_{12}) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

Para o operador  $\sigma'_\nu$ ,

$$\begin{aligned}
 & (r'_1 r'_2 r'_3 r'_4 r'_5 r'_6 r'_7 r'_8 r'_9 r'_{10} r'_{11} r'_{12}) \\
 & = (r_1 r_2 r_3 r_4 r_5 r_6 r_7 r_8 r_9 r_{10} r_{11} r_{12}) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.49)
 \end{aligned}$$

Para o operador  $\sigma''_\nu$ ,

$$\begin{aligned}
 & (r'_1 r'_2 r'_3 r'_4 r'_5 r'_6 r'_7 r'_8 r'_9 r'_{10} r'_{11} r'_{12}) \\
 & = (r_1 r_2 r_3 r_4 r_5 r_6 r_7 r_8 r_9 r_{10} r_{11} r_{12}) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \\ \frac{1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.50)
 \end{aligned}$$

E para o operador  $\sigma'''_\nu$ ,

$$\begin{aligned}
& (r'_1 r'_2 r'_3 r'_4 r'_5 r'_6 r'_7 r'_8 r'_9 r'_{10} r'_{11} r'_{12}) \\
& = (r_1 r_2 r_3 r_4 r_5 r_6 r_7 r_8 r_9 r_{10} r_{11} r_{12}) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.51}$$

Diante disso podemos obter enfim os caracteres de cada representação,

$$\begin{aligned}
\chi^{3N}(\hat{E}) &= 12 \\
\chi^{3N}(\hat{C}_3) &= 0 \\
\chi^{3N}(\hat{C}_3^{-1}) &= 0 \\
\chi^{3N}(\hat{\sigma}'_\nu) &= 4 \\
\chi^{3N}(\hat{\sigma}''_\nu) &= 1 \\
\chi^{3N}(\hat{\sigma}'''_\nu) &= 1
\end{aligned} \tag{2.52}$$

A base considerada das coordenadas de deslocamento de massa ponderada resulta numa matriz redutível, como discutimos anteriormente. Pode-se obter diretamente uma matriz transformação irreduzível através da escolha conveniente da base para a representação. Com estas concepções, segue a Tabela 2.1 que envolve também bases de vetores de deslocamento em relação ao centro de massa ( $T_x, T_y, T_z \rightarrow$  Translação) e dos vetores de rotação ( $R_x, R_y, R_z$ ), para o grupo de simetria  $C_{3v}$ .

Com uso da equação (2.44) e da Tabela 2.1 podemos enfim definir o número de representações irreduzíveis para a molécula de amônia. Os operadores de simetria  $C_{3v}$  tem duas representações de 1-dimensão e uma de 2-dimensões, onde os vetores para a representação de 1-dimensão são denominados de  $A_1$  e  $A_2$  enquanto o vetor para representação em 2-dimensões é (HOLLAS 2004). Usando a equação (2.45),

$$a_i = \frac{1}{6} [\chi^{3N}(\hat{E})\chi^i(\hat{E}) + \chi^{3N}(\hat{C}_3)\chi^i(\hat{C}_3) + \chi^{3N}(\hat{C}_3^{-1})\chi^i(\hat{C}_3^{-1}) +$$

Tabela 2.1: Vetores de base, simetria  $C_{3v}$ .

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	
$A_1$	1	1	1	$T_z$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$

$$\chi^{3N}(\hat{\sigma}'_\nu)\chi^i(\hat{\sigma}_{nu}) + \chi^{3N}(\hat{\sigma}''_\nu)\chi^i(\hat{\sigma}''_\nu) + \chi^{3N}(\hat{\sigma}'''_\nu)\chi^i(\hat{\sigma}'''_\nu)], \quad (2.53)$$

temos portanto que

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{6}[12 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 4 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1] = 3 \\ a_{A_2} &= \frac{1}{6}[12 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 4 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1)] = 1 \\ a_E &= \frac{1}{6}[12 \cdot 2 + 0 \cdot (-1) + 0 \cdot (-1) + 4 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0] = 4. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Ou seja, as representações redutíveis construídas para a molécula de amônia podem ser escritas como soma direta de representações irredutíveis, como se segue:

$$\Gamma^{3N} = 3\Gamma^{A_1} \oplus \Gamma^{A_2} \oplus 4\Gamma^E \quad (2.55)$$

Com base na Tabela 2.1 podemos remover algumas representações relacionadas a rotação e translação, concluindo que a representação de simetria puramente vibracional da amônia é dada por

$$\Gamma^{vib} = 2\Gamma^{A_1} \oplus 2\Gamma^E. \quad (2.56)$$

Como já se deve ter percebido, para este procedimento foram usados as coordenadas de deslocamento de massa-ponderada ao invés das coordenadas normais, contudo para as coordenadas  $R_i$  por uma transformação ortogonal

$$\mathbf{R} = \mathbf{g}\mathbf{r} \quad \text{ou} \quad \mathbf{r} = \mathbf{g}^t\mathbf{R} \quad (2.57)$$

e as aplicações dos operadores de simetria( $\mathbf{D}^{3N}(\hat{O})$ ) nas coordenadas de deslocamentos vimos que é de forma geral

$$(\mathbf{r}')^t = \mathbf{r}^t\mathbf{D}^{3N}(\hat{O}) \quad (2.58)$$

Aplicando as substituições

$$(\mathbf{R}')^t = \mathbf{R}^t\mathbf{D}^R(\hat{O}), \quad \text{onde} \quad \mathbf{D}^R(\hat{O}) = \mathbf{g}\mathbf{D}^{3N}(\hat{O})\mathbf{g}^t. \quad (2.59)$$

Enfim as duas representações são equivalentes e tem os mesmos caracteres, logo as simetrias dos modos normais de vibração são corretamente gerados pelo uso das coordenadas  $r_i$ .

Como já previsto pela equação (2.56), os modos normais de vibração de  $\text{NH}_3$  são:  $\eta_1(A_1)$ ,  $\eta_2(A_1)$ ,  $\eta_3(E)$  e  $\eta_4(E)$ . Neste caso há dois modos de cada frequência  $\eta_3$  e  $\eta_4$ . Pela Tabela 2.1 sabemos que o caracter da operação da representação  $E$  identidade é 2, o que é equivalente a ordem da matriz, como a base escolhida já resulta numa matriz irredutível, indicando portanto o grau de degenerescência desses modos de vibração. Os modos vibracionais da molécula de amônia são apresentado na Figura 2.8.

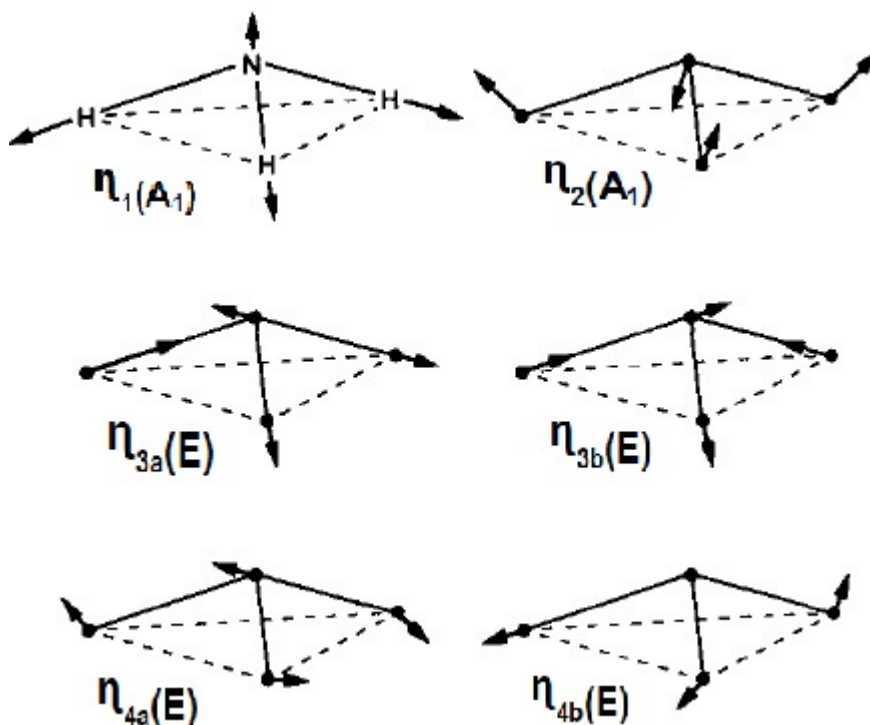


Figura 2.8: Os seis modos de vibração de  $\text{NH}_3$  onde  $\eta_3$  e  $\eta_4$  são duplamente degenerados. Retirado de: Demtröder, 2005.

Diante das aplicações de operadores de simetria, prevemos os modos normais da molécula de amônia. O nosso intuito é tratar nos próximos capítulos apenas com dois dos modos normais, os de simetria  $A_1$ , correspondente ao *stretch* simétrico e a inversão de configuração.

# Capítulo 3

## Coordenadas Hiperesféricas

No capítulo 2, discutimos alguns fatores que caracterizam o movimento dos núcleos da molécula, dentre eles o movimento médio dos elétrons (estado de atração devido a força elétrica que age entre elas), além da repulsão que há entre os próprios núcleos (força elétrica - repulsão entre cargas de mesmo sinal é muito maior que a força gravitacional que age devido a atração de massas), que constitui a Superfície de Energia Potencial. Para descrever o movimento dos núcleos é necessário identificar um sistema de coordenadas apropriado, ou seja, que leve em consideração as características da superfície de energia potencial e as simetrias da molécula.

O objetivo deste capítulo é apresentar os sistemas de coordenadas para moléculas do tipo  $AB_3$ . Inicialmente revisamos alguns conceitos básicos de transformação de coordenadas e depois descrevemos os vetores de Radau-Smith. Em seguida apresentamos a parametrização hiperesférica adotada nesta dissertação e estabelecemos as relações matemáticas para as coordenadas associadas aos modos de interesse, a saber, o modo de estiramento ou *stretching* simétrico e o modo de inversão de configuração espacial que consideraremos no cálculo bidimensional dos níveis vibracionais da amônia.

### 3.1 Transformação de Coordenadas

Frequentemente a solução de problemas físicos é facilitada quando um sistema de coordenadas apropriado é identificado. O sistema de coordenadas cartesianas é de uso comum pelo fato dos três vetores unitários serem constantes em direção e magnitude, porém, nem todos os problemas físicos são bem adaptados para soluções em coordenadas cartesianas.

A opção é então transformar as coordenadas cartesianas em outro sistema de coordenadas ortogonais, que é escolhido para explorar ou evidenciar restrições ou simetrias existentes em um dado problema. O desenvolvimento de um sistema de coordenadas pode passar pela busca de um conjunto de coordenadas especializado para um problema particular de interesse, e envolve coordenadas curvilíneas, que descrevem os pontos  $(x, y, z)$  como a intersecção de três planos em coordenadas cartesianas ou como a intersecção de três superfícies, que identificamos por  $u_1 = \text{constante}$ ,  $u_2 = \text{constante}$ ,  $u_3 = \text{constante}$ , os pontos sendo assim identificados por  $(u_1, u_2, u_3)$ . Algumas características os distinguem do sistema cartesiano: os eixos podem deixar de ser ortogonais; além disso, os ângulos entre os eixos poderão variar de um ponto ao outro. A orientação para os versores  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$  poderão mudar de um ponto a outro, mesmo que os ângulos entre os eixos permaneçam constante. Estabelecendo as três superfícies  $(u_i)$  como sendo mutuamente perpendiculares, as coordenadas nesse caso serão ortogonais curvilíneas (ARFKEN e WEBER 1995, BUTKOV 1988).

No teorema de Pitágoras, o quadrado da distância entre 2 pontos vizinhos em coordenadas cartesianas é

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2. \quad (3.1)$$

Assumindo que, em coordenadas curvilíneas,

$$ds^2 = \sum_{ij} g_{ij} du_i du_j, \quad (3.2)$$

temos

$$g_{ij} = \sum_l \frac{\partial x_l}{\partial u_i} \frac{\partial x_l}{\partial u_j}. \quad (3.3)$$

Para um sistema de coordenadas ortogonais,  $g_{ij} = 0$  para  $i \neq j$  e  $e_i \cdot e_j = \delta_{ij}$ . Por convenção, os fatores escalares serão identificados pela relação (ARFKEN e WEBER 1995)

$$\begin{aligned} ds_i &= h_i du_i \\ g_{ii} &= h_i^2. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Estes coeficientes  $g_{ii}$  referidos como métricos, especificam a natureza do sistema de coordenadas, enquanto  $h_i$  simplifica a notação.

Para exemplificar vamos considerar o sistema de coordenadas esféricas, onde os pontos no espaço descritos pelas coordenadas são  $r$ ,  $\vartheta$  e  $\varphi$ . As transformações das equações entre coordenadas cartesianas e esféricas são

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$$



$$\begin{aligned}
 y &= r \operatorname{sen} \vartheta \operatorname{sen} \varphi \\
 z &= r \cos \vartheta.
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

Os termos  $h_i$  são definidos a partir da equação (3.3). Então para coordenadas esféricas  $h_r = 1$ ,  $h_\vartheta = r$  e  $h_\varphi = r \operatorname{sen} \vartheta$ .

Uma vez que o Laplaciano para uma função dependente dos pontos das coordenadas curvilíneas é descrito por

$$\nabla \cdot \nabla \psi(u_1, u_2, u_3) = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[ \frac{\partial}{\partial u_1} \left( \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial \psi}{\partial u_1} \right) + \frac{\partial}{\partial u_2} \left( \frac{h_3 h_1}{h_2} \frac{\partial \psi}{\partial u_2} \right) + \frac{\partial}{\partial u_3} \left( \frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial \psi}{\partial u_3} \right) \right]
 \tag{3.6}$$

então, em coordenadas esféricas identificamos  $u_1, u_2, u_3$  como  $r, \vartheta$  e  $\varphi$ , respectivamente.

Assim,

$$\nabla^2 \psi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \operatorname{sen} \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}.
 \tag{3.7}$$

A proposta inicial desta seção foi abordar uma ferramenta matemática que possibilite realizar uma transformação de coordenadas. Procuramos nas próximas seções estabelecer um sistema de vetores que melhor descreva o comportamento da molécula de amônia e depois fazer a parametrização para coordenadas hiperesféricas.

## 3.2 Vetores de Radau-Smith

O problema com o qual iremos lidar é a molécula do tipo  $AB_3$ , uma molécula de quatro corpos. Na literatura encontram-se muitas propostas de sistemas de coordenadas para problemas que envolvem quatro partículas (RAGNI, BITENCOURT e AQUILANTI 2007, ZICKENDRAHT 1971, ZICKENDRAHT 1969). Por exemplo, Zickendraht (1971) investigou extensivamente o tratamento da mecânica quântica para quatro corpos, cuja atenção foi dada para a construção de coordenadas coletivas (coordenadas que independem da permutação de partículas) e de partículas-únicas (dependem da permutação de partículas) designada para ter vantagens especiais em aplicações na área de física nuclear.

O movimento de quatro corpos em três dimensões depende de doze variáveis, sendo: (i) três relacionadas com o movimento do centro de massa; (ii) três correspondentes à orientação do sistema como um todo no espaço, que descrevem as três rotações externas; e (iii) seis relacionadas à forma (geometria) do sistema, que são os chamados parâmetros internos ou geométricos. Poderíamos tratar o sistema como sendo um caso de  $n + 1$

partículas, onde  $n$  indica os átomos que não se encontram na origem de referência e 1 representa a partícula que está na origem do sistema de referência, e conseqüentemente temos  $3n$  graus de liberdade. De maneira alternativa, pode-se separar as coordenadas do centro de massa. Os  $3n$  graus de liberdade permanecem acoplados e o problema ainda requer nove variáveis a serem tratadas (RAGNI et al. 2007, AQUILANTI e CAVALLI 1997, ZICKENDRAHT 1971).

O procedimento usual é buscar um conjunto de coordenadas que promova a separação do centro de massa, diagonalize o operador energia cinética do movimento relativo, no intuito de minimizar os acoplamentos, e desacople o máximo possível a expressão do potencial eletrônico. O sistema de coordenadas discutido nessa dissertação é baseado nos vetores de Radau-Smith. A seguir veremos que esse sistema é apropriado para a descrição dos modos internos da amônia.

Desde o início das teorias planetárias, as coordenadas heliocêntricas têm sido favoritas para tratar o movimento de  $n + 1$  partículas, principalmente onde uma delas é dominante em massa ou como um centro de força. A desvantagem para alguns sistemas está nos termos de acoplamento nas expressões de energia cinética, momento de inércia e momento angular orbital. A proposta então é promover um sistema heliocêntrico modificado, com um centro espaçado para um ponto canônico entre o heliocentro e o centro de massa do sistema completo, isto preserva a simplicidade dinâmica e a simetria entre as partículas do sistema. A existência de estruturas como  $AB_n$  com A mais massivo que B, pode sugerir o uso de coordenadas heliocêntricas, mas em geral, o estudo de moléculas no estado ligado tem se limitado a considerar pequenos deslocamentos próximo da configuração de equilíbrio. Por esta razão é importante fazer uma análise dos modos normais para propor as coordenadas de interesse.

Os vetores são construídos com características que o identificam: estabelecendo  $n + 1$  vetores de coordenadas de espaços fixos  $\mathbf{x}_i$  e massas  $m_i$ , por meio de uma transformação baricêntrica obtém-se

$$\mathbf{X} = \sum_{i=0}^n \frac{m_i \mathbf{x}_i}{M}, \quad M = \sum_o^n m_i \quad (3.8)$$

onde a característica dinâmica das funções e suas quantidades equivalentes devem ser preservadas, além disso as  $n$  partículas devem ser tratadas simetricamente, conforme pode ser vista na Figura 3.1.

Esse sistema de coordenadas tem de fato uma interpretação geométrica simples: as

coordenadas podem ser construídas estabelecendo um novo centro  $E$ , localizado entre o heliocentro  $\mathbf{x}_0$  e o centro de massa  $C$ . E o ponto  $E$  será chamado de ponto canônico por Radau (SMITH 1980).

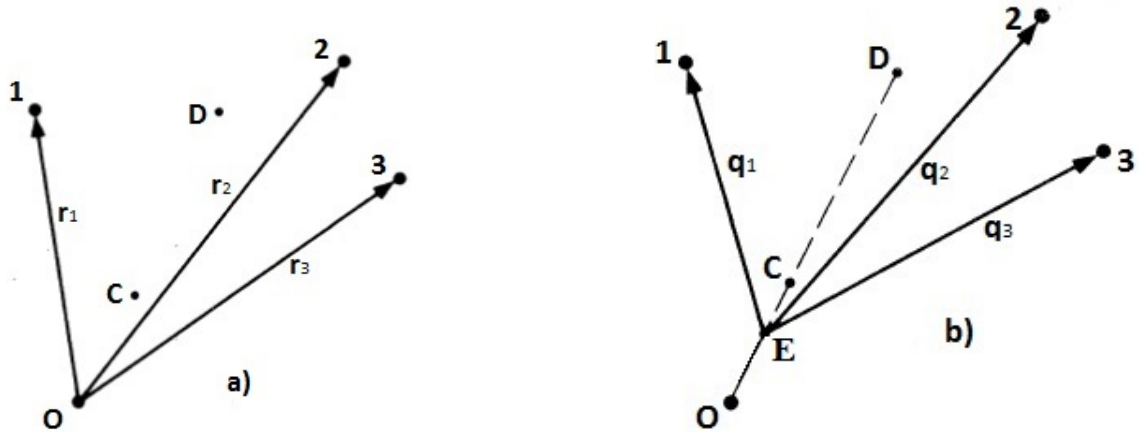


Figura 3.1: Vetores para a descrição do movimento relativo de quatro corpos. (a) Sistema heliocêntrico. (b) Vetores de Radau-Smith.  $D$  é o centro de massa de  $m_1, m_2$  e  $m_3$ ,  $C$  é o centro de massa do sistema,  $\bar{BD}$  é a média geométrica de  $\bar{OD}$  e  $\bar{CD}$ .

As novas coordenadas são descritas em função das coordenadas heliocêntricas da seguinte maneira:

$$\mathbf{q}_j = \mathbf{r}_j - (1 - l_0) \sum_{i=1}^n \left[ \frac{m_i}{M - m_0} \right] \mathbf{r}_i, \quad (3.9)$$

o índice 0 corresponde ao átomo de maior massa no nosso caso o nitrogênio, assim o  $l_0$  corresponde a uma matriz linha ortogonal definida por  $l_i = \left( \frac{m_i}{M} \right)$  e a coordenada heliocêntrica,  $\mathbf{r}_j = \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_0$ . Denominadas inicialmente como coordenadas heliocêntricas espaçadas, hoje são conhecidas como vetores de Radau-Smith.

Em termos dos vetores de Radau-Smith, o operador energia cinética para quatro corpos, separando o movimento do centro de massa, é dado por:

$$\hat{T}(\mathbf{q}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[ \frac{\partial^2}{\partial(\mathbf{q}_1)^2} + \frac{\partial^2}{\partial(\mathbf{q}_2)^2} + \frac{\partial^2}{\partial(\mathbf{q}_3)^2} \right] \quad (3.10)$$

onde  $M$  é a massa total do sistema e o vetor  $\mathbf{q}_i$  ( $i=1,2,3$ ) representa a posição da partícula  $i$  com relação ao ponto canônico  $E$ .

Em particular é mostrado, de forma mais detalhada, as coordenadas da molécula de amônia que usaremos nesse trabalho (esta representação também é válida para outras moleculares piramidais do tipo  $AB_3$ ). Os três ângulos iguais  $\widehat{H\hat{N}H}$  são denotados como  $\Theta^g$  (ângulo de ligação) e os ângulos entre o eixo  $z$  e as ligações  $NH$  são denotados por  $\theta^g$

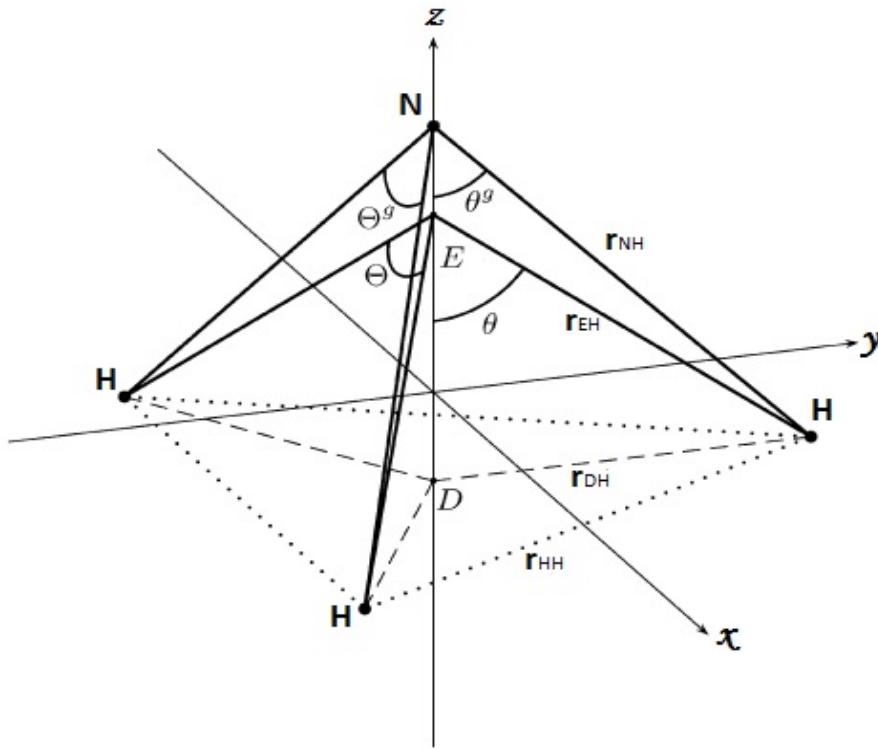


Figura 3.2: Geometria da molécula de amônia com simetria  $C_{3v}$ . O eixo  $z$  coincide com o eixo de simetria. O átomo de nitrogênio determina o heliocentro do sistema. Os três comprimentos de ligações denotados são denotados por  $r_{NH}$ . Devido a simetria as distâncias  $r_{HH}$  e  $r_{DH}$  também são iguais.

(o sobrescrito  $g$  indica a parametrização geométrica, que será discutida posteriormente). Os ângulos  $\Theta$  e  $\theta$  e as distâncias  $r_{EH}$  surgem da representação do ponto canônico  $E$ .

No intuito de evitar uma expressão complexa que se formaria da equação (3.10), usando comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros, onde mistura derivada de segunda ordem, é que transformamos o conjunto de coordenadas geométricas para um que nos permita obter operadores cinéticos diagonais, preservando os significados físicos dos parâmetros geométricos.

Assim, em coordenadas esféricas,  $\mathbf{q}_i = (r_i, \alpha_i, \psi_i)$  ( $i=1,2,3$ ), com base na transformação de coordenadas demonstrada anteriormente, a equação (3.10) torna-se (RAGNI et al. 2009)

$$\hat{T}(\mathbf{q}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^3 \left[ \frac{1}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{1}{r_i^2} \hat{\Gamma}_i \right] \quad (3.11)$$

$$\hat{\Gamma}_i = \frac{1}{\text{sen} \alpha_i} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \text{sen} \alpha_i \frac{1}{\text{sen}^2 \alpha_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2}$$

onde  $r_i = |\mathbf{q}_i| \geq 0$ ,  $0 \leq \alpha_i \leq \pi$ , e  $0 \leq \phi_i \leq 2\pi$ ,  $i=1,2,3$ .

Para garantir que a simetria  $C_{3v}$  seja conservada ao longo da inversão de configuração (ou *umbrella*), alguns dos graus de liberdade poderão ser congelados, e outros mantidos. Os ângulos  $\theta$  e  $\Theta$  são mantidos iguais, e a sua variação simultânea é que leva ao movimento de inversão de configuração. Para tal, o comprimento de ligação NH tem que ser igual em cada instante durante o movimento de inversão. Dessa forma, além da variável  $\theta$ , que representa o movimento de inversão de configuração será considerada o modo de *stretching* simétrico, conforme a Figura 3.3. Neste caso, as distâncias NH, ou  $r_1$ ,  $r_2$  e  $r_3$ , serão mantidas iguais em todo o movimento.

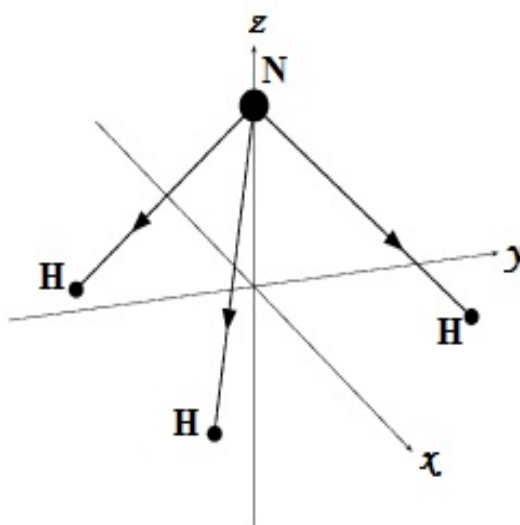


Figura 3.3: Movimento de Stretching simétrico associado a variável  $\rho$

### 3.3 Parametrização Hiperesférica

Exibimos a seguir como é possível construir um conjunto de coordenadas que permitem a separação do centro de massa e a diagonalização da energia cinética do movimento relativo.

Considere os vetores de Jacobi (Figura 3.4) e de Radau-Smith (Figura 3.1) que são conectados por rotações cinemáticas de  $(N - 1)$  dimensões. Uma propriedade em comum é que o movimento de  $N$  partículas no espaço tridimensional é reduzido para o movimento de uma única partícula, cuja massa é igual a massa reduzida de  $N$  partículas em um espaço de  $3(N-1)$  dimensões, e definimos:

$$\rho^2 = \sum_i^{N-1} |\mathbf{x}_i|^2 \quad (3.12)$$

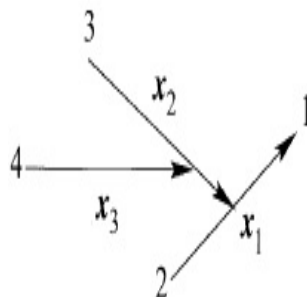


Figura 3.4: Vetores de Jacobi para quatro partículas.

onde  $\rho$  é o hiperraio do sistema de coordenadas hiperesféricas em um espaço multidimensional. O hiperraio  $\rho$  representa o vetor posição dos três comprimentos de ligação NH que aumentam ou diminuem simultaneamente o comprimento, caracterizando o movimento de *stretching* realizado pela molécula.

A seguir fornecemos algumas informações sobre as matrizes de rotação cinemática. O esquema de Jacobi para quatro partículas da Figura 3.4 é descrito em termos de três vetores  $\mathbf{x}_1$ ,  $\mathbf{x}_2$  e  $\mathbf{x}_3$ . Mas no intuito de reagrupar (conectar) as partículas em diferentes ordens, as correspondentes parametrizações são conectadas por rotações no espaço cinemático de três dimensões dependendo apenas da massa das partículas.

Uma matriz  $\mathbf{x}$  representará as componentes cartesianas, que introduzirá as coordenadas internas e externas pela seguinte equação que envolve matrizes  $3 \times 3$ :

$$\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{D}}(a, b, c)\mathbf{IK}(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \quad (3.13)$$

onde  $\tilde{\mathbf{D}}$  é uma matriz rotação  $SO(3)$  que depende dos ângulos de Euler ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) representando as coordenadas externas, enquanto  $\mathbf{K}$  é uma matriz de rotação cinemática parametrizada por seus ângulos internos  $\sigma_i$  e tem a mesma forma da matriz  $\mathbf{D}$ . Ambas são coordenadas coletivas, pois são invariantes com relação a permutação das partículas. A matriz  $\mathbf{I}$  é uma matriz diagonal  $3 \times 3$  cujos elementos são denotados por  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  para ser parametrizado como um hiperraio e dois hiperângulos. Em particular, o quadrado desses elementos são os autovalores do produto entre matrizes e representam também as coordenadas internas. De fato, se considerarmos uma matriz  $\mathbf{X} = \tilde{\mathbf{x}}\mathbf{x}$ , ou seja, o produto escalar entre vetores de Jacobi, obtém-se (AQUILANTI e CAVALLI 1997)

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} |\mathbf{x}_1|^2 & \mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_2 & \mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_3 \\ \mathbf{x}_2 \cdot \mathbf{x}_1 & |\mathbf{x}_2|^2 & \mathbf{x}_2 \cdot \mathbf{x}_3 \\ \mathbf{x}_3 \cdot \mathbf{x}_1 & \mathbf{x}_3 \cdot \mathbf{x}_2 & |\mathbf{x}_3|^2 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

### 3.3.1 Parametrização Hiperesférica Assimétrica

O objetivo aqui é escrever o operador energia cinética em termos das coordenadas dos vetores de Radau-Smith. Em particular, a discussão a seguir se refere aos vetores de Jacobi (Figura 3.4), mas eles estão relacionados por uma rotação ortogonal. Portanto, as expressões finais são iguais.

Na parametrização hiperesférica assimétrica, as coordenadas angulares são introduzidas considerando primeiro as coordenadas polares de cada um dos vetores de Jacobi ou do variante deles, que são conectados por rotações cinemáticas que dependem somente das massas.

No sistema de referência do centro de massa, permitimos a orientação de cada vetor  $\mathbf{x}_i$ , cujos comprimentos são  $x_i$  e os ângulos são  $\alpha_i$  e  $\psi_i$ . Desta maneira, seis ângulos são introduzidos. Além disso, a partir do módulo dos vetores  $x_i$  definimos as seguintes coordenadas: hiperrraio  $\rho$  dado pela equação (3.12), e os hiperângulos  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$ ,

$$\begin{aligned}x_1 &= \rho \cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1 \\x_2 &= \rho \cos \epsilon_2 \sin \epsilon_1 \\x_3 &= \rho \sin \epsilon_2.\end{aligned}\tag{3.15}$$

As componentes cartesianas dos vetores de Jacobi no sistema de referência fixo no espaço, em termos das coordenadas hiperesféricas assimétricas, são obtida pela equação (3.14) e podem ser escritos da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}x_{11} &= \rho \cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1 \sin \alpha_1 \cos \psi_1 \\x_{21} &= \rho \cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1 \sin \alpha_1 \sin \psi_1 \\x_{31} &= \rho \cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1 \cos \alpha_1 \\x_{12} &= \rho \cos \epsilon_2 \sin \epsilon_1 \sin \alpha_2 \cos \psi_2 \\x_{22} &= \rho \cos \epsilon_2 \sin \epsilon_1 \sin \alpha_2 \sin \psi_2 \\x_{32} &= \rho \cos \epsilon_2 \sin \epsilon_1 \cos \alpha_2 \\x_{13} &= \rho \sin \epsilon_2 \sin \alpha_3 \cos \psi_3 \\x_{23} &= \rho \sin \epsilon_2 \sin \alpha_3 \sin \psi_3 \\x_{33} &= \rho \sin \epsilon_2 \cos \psi_3\end{aligned}\tag{3.16}$$

onde  $0 \leq \epsilon_1, \epsilon_2 \leq \frac{\pi}{2}$ ,  $0 \leq \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \leq \pi$  e  $0 \leq \psi_1, \psi_2, \psi_3 \leq 2\pi$ .

Com base na transformação de coordenadas, podemos obter o operador cinético (AQUILANTI, CAVALLI e GOSSI 1986) fazendo uso das equações (3.2) e (3.3). Explicitando o termo  $g_{11}$ :

$$\begin{aligned}
 g_{11} &= \sum_{l,k=1,l \neq k}^3 \left( \frac{\partial x_{lk}}{\partial u_1} \right)^2 = \left( \frac{\partial x_{11}}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial x_{21}}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial x_{31}}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial x_{12}}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial x_{22}}{\partial \rho} \right)^2 + \\
 &\quad \left( \frac{\partial x_{32}}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial x_{13}}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial x_{23}}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial x_{33}}{\partial \rho} \right)^2 \\
 &= (\cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1 \sin \alpha_1 \cos \psi_1)^2 + (\cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1 \sin \alpha_1 \sin \psi_1)^2 + (\cos \epsilon_2 \sin \epsilon_1 \sin \alpha_2 \cos \psi_2)^2 + \\
 &\quad (\cos \epsilon_2 \sin \epsilon_1 \cos \alpha_2)^2 + (\cos \epsilon_2 \sin \epsilon_1 \cos \alpha_2)^2 + (\cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1 \cos \alpha_1)^2 + (\sin \epsilon_2 \sin \alpha_3 \cos \psi_3)^2 + \\
 &\quad (\sin \epsilon_2 \sin \alpha_3 \sin \psi_3)^2 + (\sin \epsilon_2 \cos \psi_3)^2
 \end{aligned}$$

obtemos,

$$g_{11} = 1, \quad (3.17)$$

então  $h_1 = 1$ . Repetindo o mesmo procedimento obtemos:

$$h_2 = \rho \cos \epsilon_1$$

$$h_3 = \rho$$

$$h_4 = \rho \cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1$$

$$h_5 = \rho \cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1 \sin \alpha_1$$

$$h_6 = \rho \cos \epsilon_2 \sin \epsilon_1$$

$$h_7 = \rho \cos \epsilon_2 \sin \epsilon_1 \sin \alpha_2$$

$$h_8 = \rho \sin \epsilon_2$$

$$h_9 = \rho \sin \epsilon_2 \sin \alpha_3$$

Com base na equação (3.6), o operador  $\nabla^2$  é dado por:

$$\begin{aligned}
 \nabla^2 &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_6 h_7 h_8 h_9} \left[ \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \frac{h_2 h_3 h_4 h_5 h_6 h_7 h_8 h_9}{h_1} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \left( \frac{h_1 h_3 h_4 h_5 h_6 h_7 h_8 h_9}{h_2} \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \right) + \right. \\
 &\quad \left. \frac{\partial}{\partial \epsilon_2} \left( \frac{h_1 h_2 h_4 h_5 h_6 h_7 h_8 h_9}{h_3} \frac{\partial}{\partial \epsilon_2} \right) + \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_5 h_6 h_7 h_8 h_9}{h_4} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \right) + \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_4 h_6 h_7 h_8 h_9}{h_5} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \right) + \right. \\
 &\quad \left. \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_7 h_8 h_9}{h_6} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \right) + \frac{\partial}{\partial \psi_1} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_6 h_8 h_9}{h_7} \frac{\partial}{\partial \psi_1} \right) + \frac{\partial}{\partial \psi_2} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_6 h_7 h_9}{h_8} \frac{\partial}{\partial \psi_2} \right) + \right. \\
 &\quad \left. \frac{\partial}{\partial \psi_3} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_6 h_7 h_8}{h_9} \frac{\partial}{\partial \psi_3} \right) \right]
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_7 h_8 h_9}{h_6} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \right) + \frac{\partial}{\partial \psi_1} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_6 h_8 h_9}{h_7} \frac{\partial}{\partial \psi_1} \right) + \frac{\partial}{\partial \psi_2} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_6 h_7 h_9}{h_8} \frac{\partial}{\partial \psi_2} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial \psi_3} \left( \frac{h_1 h_2 h_3 h_4 h_5 h_6 h_7 h_8}{h_9} \frac{\partial}{\partial \psi_3} \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Substituindo os termos de  $h_1$  a  $h_9$ , obtemos

$$\begin{aligned} \nabla^2 = \frac{1}{\rho^8} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^8 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \left[ \frac{1}{\cos^5(\epsilon_2) \text{sen}^2(\epsilon_2)} \frac{\partial}{\partial \epsilon_2} \cos^5(\epsilon_2) \text{sen}^2(\epsilon_2) \frac{\partial}{\partial \epsilon_2} + \right. \\ \frac{1}{\cos^2(\epsilon_2) \cos^2(\epsilon_1) \text{sen}^2(\epsilon_1)} \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \cos^2(\epsilon_1) \text{sen}^2(\epsilon_1) \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} + \frac{1}{\cos^2(\epsilon_2) \cos^2(\epsilon_1)} \\ \left. \left( \frac{1}{\text{sen}(\alpha_1)} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \text{sen}(\alpha_1) \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \frac{1}{\text{sen}^2(\alpha_1)} \frac{\partial^2}{\partial \psi_1^2} \right) + \frac{1}{\cos^2(\epsilon_2) \text{sen}^2(\epsilon_1)} \right. \\ \left. \left( \frac{1}{\text{sen}(\alpha_2)} \frac{\partial}{\partial \alpha_2} \text{sen}(\alpha_2) \frac{\partial}{\partial \alpha_2} + \frac{1}{\text{sen}^2(\alpha_2)} \frac{\partial^2}{\partial \psi_2^2} \right) \right. \\ \left. \frac{1}{\text{sen}^2(\epsilon_2)} \left( \frac{1}{\text{sen}(\alpha_3)} \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \text{sen}(\alpha_3) \frac{\partial}{\partial \alpha_3} + \frac{1}{\text{sen}^2(\alpha_3)} \frac{\partial^2}{\partial \psi_3^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.19)$$

então o operador energia cinética após a transformação de coordenadas é

$$\hat{T}(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[ \rho^{-8} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^8 \frac{\partial}{\partial \rho} + \rho^{-2} \Delta(\varpi) \right] \quad (3.20)$$

onde  $\Delta(\varpi)$  é chamado de *gran* operador angular que envolve todos os ângulos.

### 3.3.2 Restrições

Visando definir as duas coordenadas de interesse  $\rho$  e  $\theta$ , devemos impor algumas restrições ao sistema. Os três vetores de Radau-Smith parametrizados, com base na equação (4.19), fornecem

$$\begin{aligned} r_1 &= \rho \cos \epsilon_2 \cos \epsilon_1 \\ r_2 &= \rho \cos \epsilon_2 \text{sen} \epsilon_1 \\ r_3 &= \rho \text{sen} \epsilon_2. \end{aligned} \quad (3.21)$$

A condição para o *stretching* simétrico é obtida por  $r_1 = r_2 = r_3$ ,  $\epsilon_1 = 45^\circ$  e  $\tan(\epsilon_2) = \text{sen}(\epsilon_1)$ . Além disso, a simetria  $C_{3v}$  só é mantida se os ângulos  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  e  $\psi_3$  são fixos, onde cada um difere dos outros dois por  $\pi/3$ .

Aplicando as restrições, o *gran* operador angular fica descrito por

$$\Delta(\varpi) = 3 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\text{sen} \alpha_i} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \text{sen} \alpha_i \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \quad (3.22)$$

Uma nova parametrização é estabelecida para os  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$ , para definirmos os novos hiperângulos  $\theta$ ,  $\epsilon_3$  e  $\epsilon_4$  (RAGNI et al. 2009):

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \sqrt{3}\theta \cos(\epsilon_4) \cos(\epsilon_3) \\ \alpha_2 &= \sqrt{3}\theta \cos(\epsilon_4) \sin(\epsilon_3) \\ \alpha_3 &= \sqrt{3}\theta \sin(\epsilon_4).\end{aligned}\quad (3.23)$$

Portanto:

$$\theta = \sqrt{\frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2}{3}}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad (3.24)$$

impondo a restrição de que os ângulos  $\alpha_i$  devem ser iguais durante o movimento de inversão, tem-se:

$$\theta = \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3. \quad (3.25)$$

De acordo com os modos normais da molécula de amônia verificamos que  $\rho$  descreve o *stretching* simétrico (Figura 3.3), enquanto os ângulos  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  correspondem aos *stretching* antissimétricos (degenerados, conforme a discussão feita no capítulo 2). A partir da restrição para  $\alpha_i$  e da equação (3.24), pode-se verificar que  $\theta$  está relacionado com o modo de *bending* associado a inversão de configuração, conforme a Figura 3.5.

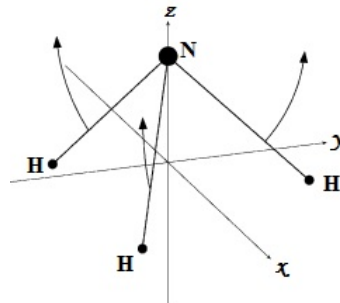


Figura 3.5: Movimento dos ângulos de ligação ou *bending*, associado a variável  $\theta$ .

Diante das restrições colocadas aqui e considerando a Figura 3.3, podemos obter os comprimentos  $r_{EH}$  dos vetores de Radau-Smith e os ângulos  $\theta$  como função de  $\theta^g$  e  $r_{NH}$

$$r_{EH} = r_{NH} \left( 1 - \frac{3m_H}{M} \cos^2(\theta^g) \right)^{1/2} \quad (3.26)$$

$$\cos(\theta) = \left( \frac{m_N \cos^2(\theta^g)}{M - 3m_H \cos^2(\theta^g)} \right)^{1/2} \quad (3.27)$$

onde  $M$  é a massa total da molécula;  $m_H$  e  $m_N$  são as massas do hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. Outras relações que podem ser usadas são

$$\cos(\Theta^g) = 1 - \frac{3}{2} \sin^2(\theta^g) \quad (3.28)$$

$$\cos(\Theta) = 1 - \frac{3}{2} \frac{1}{1 + \frac{m_N}{M} \cot^2(\theta^g)}. \quad (3.29)$$

As relações entre o comprimento dos vetores  $\mathbf{x}_i$  ( $i=1,2,3$ ), o hiperradio  $\rho$  e a distância  $r_{EH}$  são

$$|\mathbf{x}_i| = \sqrt{\frac{m_H}{M} r_{EH}} \quad (3.30)$$

$$\rho = \sqrt{\frac{3m_H}{M} r_{EH}}. \quad (3.31)$$

Enfim, reduzimos o problema para um caso de duas dimensões ( $\rho$  e  $\theta$ ), que é nosso enfoque neste trabalho. Para as variáveis do problema bidimensional, o operador Hamiltoniano é

$$\hat{H}(\rho, \theta) = \hat{T}(\rho, \theta) + V(\rho, \theta) \quad (3.32)$$

onde o operador cinético  $\hat{T}(\mathbf{x})$  é

$$\hat{T}(\rho, \theta) = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[ \rho^{-8} \frac{\partial}{\partial \rho^8} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \Delta(\theta) \right] \quad (3.33)$$

$$\Delta(\theta) = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}.$$

No capítulo 4 discutimos as representações adiabáticas e diabáticas para o cálculos dos níveis de energia vibracional este problema bidimensional que envolve o movimento de inversão de configuração e o *stretching* simétrico.

# Capítulo 4

## Metodologia

Neste capítulo apresentamos as representações e os métodos utilizados para o cálculo do espectro vibracional da molécula de amônia. Usando o conceito de superfície de energia potencial vamos estudar o movimento dos núcleos, levando em consideração as duas coordenadas que descrevem o movimento vibracional de *stretching* simétrico e de inversão de configuração da molécula de amônia, conforme discutido no capítulo anterior.

Porém, para a solução do problema bidimensional, é necessária a utilização de métodos que permitam resolver a equação Schrödinger para o potencial de interação dependente de duas coordenadas (capítulos 2 e 3). Para isso usamos representações adiabáticas e diabáticas para separar o problema hiperradial do problema hiperangular. Estes procedimentos permitem tratar as coordenadas de forma independente de maneira aproximada, a partir de estados que descrevam o comportamento da molécula. Os níveis são calculados usando o método da Representação da Variável Discreta (DVR, do inglês *Discrete Variable Representation*).

Em particular, o interesse reside na solução da equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Upsilon(\rho, \theta) = E\Upsilon(\rho, \theta) \quad (4.1)$$

onde  $\rho$  e  $\theta$  estão associadas ao modo de *stretching* simétrico e de inversão, respectivamente, com o Hamiltoniano dado por

$$\hat{H}(\rho, \theta) = \hat{T}(\rho, \theta) + V(\rho, \theta) \quad (4.2)$$

e o operador cinético é

$$\hat{T}(\rho, \theta) = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[ \rho^{-8} \frac{\partial}{\partial \rho^8} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \Delta(\theta) \right] \quad (4.3)$$

onde  $M$  é a massa total do sistema e o termo referente as derivadas angulares é:

$$\Delta(\theta) = \frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (4.4)$$

Para resolver a equação (4.1) é necessário usar métodos aproximados de separação das coordenadas.

## 4.1 Representação Adiabática

Nesta seção discutiremos com maior ênfase e com mais detalhamento a representação adiabática, que é um dos procedimentos que justificará a separação do movimento associado a cada uma das coordenadas. Esta aproximação tem como característica um desacoplamento entre suas variáveis, o que permite analisar o estado de uma molécula a partir da coordenada de uma dada variável (LAUVERGNAT e NAUTS 2013). Assim isto, acarreta que para este tipo de aproximação as curvas que definiremos como curvas adiabáticas não podem se cruzar (regra do não-cruzamento) se os estados correspondentes tiverem mesma simetria, como na Figura 4.1 (DEMTRODER 2005, MOHALLEM e PRUDENTE 2007). É necessário então estabelecer uma base que possa justificar o estado com essas características, e a escolha desta base será denominada uma representação.

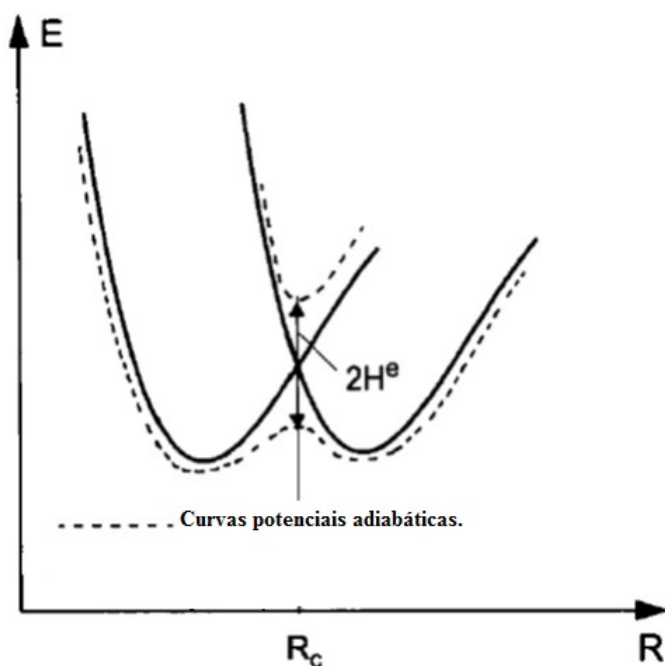


Figura 4.1: Curvas de energia potencial adiabáticas. Observe que não há cruzamento entre essas curvas.  $R_c$  identifica a posição de equilíbrio.

A propriedade de desacoplamento desta representação permite que as funções de base possam apresentar a característica de uma função identificada separadamente como um único termo para cada estado molecular de uma variável, ou seja,

$$\Upsilon \equiv \Upsilon_{adb} = \Pi_n \Omega_n \quad (4.5)$$

onde a função  $\Omega_n$  representa o  $n$ -ésimo estado de uma coordenada, para uma dada variável, o que enfatiza então uma dependência paramétrica entre uma das coordenadas.

### 4.1.1 Problema Adiabático Hiperradial

Um procedimento padrão, estabelecido principalmente para problemas de espalhamento reativo, é definirmos no primeiro momento o hiperraio  $\rho$  como sendo fixo, enquanto a variável é o hiperângulo  $\theta$ . Então, com base nas equações (4.1) e (4.5) temos que

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \Delta(\theta) + V(\theta; \rho) \right] \Omega_{n'}(\theta; \rho) = e_{n'}(\rho) \Omega_{n'}(\theta; \rho), \quad (4.6)$$

onde  $M$  representa a massa total da amônia, e  $\Omega_{n'}(\theta; \rho)$  e  $e_{n'}(\rho)$  são, respectivamente, autoestado e autovalor da equação (4.6) que dependem parametricamente do valor do hiperraio. Especificamente o termo  $e_{n'}(\rho)$  representa a  $n'$ -ésima curva de energia adiabática hiperradial. E condições de ortonormalização das autofunções são expressas por:

$$-\int_1^{-1} \Omega_{n'}(\theta; \rho) \Omega_{m'}(\theta; \rho) d\cos(\theta) = \delta_{n'm'}. \quad (4.7)$$

As autofunções do problema bidimensional podem ser então resultantes da seguinte expansão

$$\Upsilon_i(\rho, \theta) = \rho^{-4} \sum_{n'} s_{n'}^i(\rho) \Omega(\theta; \rho), \quad (4.8)$$

onde  $s_{n'}^i(\rho)$  é o "coeficiente" de expansão,  $n'$  enumera as curvas adiabáticas hiperradial e  $i$  representa os níveis associados ao modo de vibração de *stretching* e de inversão de configuração. A ortonormalização da função expandida é expressa por

$$-\int_0^\infty \rho^8 d\rho \int_1^{-1} \Upsilon_i^*(\rho, \theta) \Upsilon_l(\rho, \theta) d\cos(\theta) = \delta_{i,l}. \quad (4.9)$$

Diante do princípio variacional definimos o funcional  $J$  que, em um sistema quântico, é o valor médio da energia de um Hamiltoniano, uma vez que não conhecemos uma função de onda exata, com a inclusão da normalização por meio de um multiplicador de Lagrange (PIZA 2009), como se segue:

$$J = - \int_0^\infty \rho^8 d\rho \int_1^{-1} \Upsilon_i^*(\rho, \theta) (\hat{H}(\rho, \theta) - E) \Upsilon_i(\rho, \theta) d\cos(\theta) \quad (4.10)$$

Substituindo o Hamiltoniano (4.2) na equação e (4.10), temos

$$\begin{aligned}
J = & -\frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\infty \sum_{n'} \sum_{m'} s_{n'}^{i*}(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} s_{m'}^i(\rho) d\rho \\
& -\frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\infty \sum_{n'} \sum_{m'} s_{n'}^{i*}(\rho) \left( 2W_{n',m'}^{(1)}(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + W_{n',m'}^{(2)}(\rho) \right) s_{m'}^i(\rho) d\rho \\
& + \int_0^\infty \sum_{n'} s_{n'}^{i*}(\rho) \left( e_{n'}(\rho) + \frac{6\hbar^2}{M\rho^2} - E \right) s_{n'}^i(\rho) d\rho. \quad (4.11)
\end{aligned}$$

Os termos  $W_{n',m'}^{(1)}(\rho)$  e  $W_{n',m'}^{(2)}(\rho)$  correspondem aos termos de acoplamento derivativos não-adiabáticos dados por:

$$W_{n',m'}^{(1)}(\rho) = - \int_1^{-1} \Omega_{n'}(\theta; \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \Omega_{m'}(\theta; \rho) d\cos(\theta) \quad e \quad (4.12)$$

$$W_{n',m'}^{(2)}(\rho) = - \int_1^{-1} \Omega_{n'}(\theta; \rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \Omega_{m'}(\theta; \rho) d\cos(\theta). \quad (4.13)$$

Pela mesma discussão já realizada em capítulos anteriores, uma aproximação tipo Born-Oppenheimer consiste em negligenciar os acoplamentos considerando os  $W_{n,m}^{(j)}(\rho) = 0$ . Com estas considerações, reescrevendo o funcional e impondo a condição de estacionariedade de  $J$ , o problema a ser resolvido torna-se

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{d\rho^2} + V_{n'}(\rho) \right] s_{n'}^i(\rho) = E_{n'i} s_{n'}^i(\rho), \quad (4.14)$$

cujos potenciais dependem apenas do hiperradio:

$$V_{n'}(\rho) = e_{n'}(\rho) + \frac{6\hbar^2}{M\rho^2}. \quad (4.15)$$

As energias obtidas pela resolução da equação (4.14) representam o espectro de energia para os modos de *stretching* e de inversão de configuração. Assim, cada curva de energia obtida a partir dos potenciais hiperradiais (variação do hiperradio  $\rho$  para cada estado do hiperangular  $\theta$ ) correspondem aos estados de energia do movimento de *umbrella*.

## 4.1.2 Problema Adiabático Hiperangular

As energias vibracionais associadas ao movimento de *stretching* são maiores do que o movimento de *umbrella*. Isto sugere um procedimento alternativo, onde primeiro é resolvido a parte com maior energia, ou seja, o problema hiperradial para valores fixos do hiperângulo, e em sequência o problema hiperangular, para valores fixos de  $\rho$ .

Desta forma, para resolver a equação (4.1) a partir da concepção da representação adiabática, definimos uma base que depende parametricamente de  $\theta$ , obtida pela solução da equação hiperradial,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \rho^{-8} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^8 \frac{\partial}{\partial \rho} + V(\rho, \theta) \right] \rho^{-4} s_n(\rho; \theta) = e_n(\theta) \rho^{-4} s_n(\rho; \theta), \quad (4.16)$$

ou, ainda,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{12}{\rho^2} \right) + V(\rho, \theta) \right] s_n(\rho; \theta) = e_n(\theta) s_n(\rho; \theta). \quad (4.17)$$

onde  $s_n(\rho; \theta)$  e  $e_n(\theta)$  são respectivamente, as autofunções e os autovalores que dependem parametricamente da variável  $\theta$  e representam a  $n$ -ésima curva adiabática hiperangular. Para  $n=0$  temos a curva de energia potencial com correções adiabáticas, nominalmente a curva adiabática hiperangular fundamental. As autofunções  $s(\rho; \theta)$  são ortonormalizadas, ou seja,

$$\int_0^\infty s_n^*(\rho; \theta) s_m(\rho; \theta) d\rho = \delta_{n,m}, \quad (4.18)$$

formando um conjunto de funções de base que expandem a autofunção do problema bidimensional:

$$\Upsilon_i(\rho; \theta) = \rho^{-4} \sum_n b_n^i(\theta) s_n(\rho; \theta). \quad (4.19)$$

Neste caso,  $b_n^i(\theta)$  é o coeficiente da expansão,  $n$  indica cada estado de *stretching* e  $i$  representa os modos de vibração de *stretching* e de inversão de configuração. Utilizando o princípio variacional, onde o funcional é determinado por

$$J = - \int_0^\infty \rho^8 d\rho \int_1^{-1} \Upsilon_i^*(\rho, \theta) (\hat{H}(\rho, \theta) - E) \Upsilon_l^i(\rho, \theta) d\cos(\theta), \quad (4.20)$$

e estabelecendo uma relação com a equação (4.17) e a expansão (4.1.2), obtem-se

$$\begin{aligned} J &= \int_0^\pi \sin\theta d\theta \sum_n (e_n(\theta) - E) b_n^{i*}(\theta) b_n^i(\theta) \\ &- \frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \sum_n \sum_m b_n^{i*}(\theta) [\Delta(\theta) b_m^i(\theta)] \int_0^\infty s_n^*(\rho; \theta) \frac{1}{\rho^2} s_m(\rho; \theta) d\rho \\ &- \frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \sum_n \sum_m b_n^i(\theta) b_m^i(\theta) \int_0^\infty s_n^*(\rho; \theta) \frac{\Delta(\theta)}{\rho^2} s_m(\rho; \theta) d\rho \\ &- \frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \sum_n \sum_m b_n^i(\theta) \frac{\partial b_m^i(\theta)}{\partial \theta} \int_0^\infty s_n^*(\rho; \theta) \frac{\partial s_m(\rho; \theta)}{\partial \theta} d\rho. \end{aligned} \quad (4.21)$$

equação (4.21), definimos

$$f_{nm}(\theta) = \int_0^\infty s_n^*(\rho; \theta) \frac{1}{\rho^2} s_m(\rho; \theta) d\rho \quad (4.22)$$



$$A_{nm}^{(1)} = \int_0^\infty s_n^*(\rho; \theta) \frac{\partial s_m(\rho; \theta)}{\partial \theta} d\rho \quad (4.23)$$

$$A_{nm}^{(2)} = \int_0^\infty s_n^*(\rho; \theta) \frac{\Delta(\theta)}{\rho^2} s_m(\rho; \theta) d\rho. \quad (4.24)$$

Da mesma forma que no caso adiabático hiperradial, há uma dificuldade em calcular os termos  $A_{nm}^{(1)}$  e  $A_{nm}^{(2)}$  pelo fato de haver acoplamento por causa das derivadas de primeira e segunda ordem em relação as coordenadas do hiperângulo. Negligenciando então os acoplamentos entre as curvas adiabáticas como na aproximação de BO, assumimos que  $n=m$  e que todos os termos  $A_{nm}^{(i)}$  são nulos. O operador  $\Delta(\theta)$  pode ainda ser reescrito da seguinte maneira

$$\Delta(\theta) = \frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}. \quad (4.25)$$

Levando em consideração a função  $\text{sen}(\theta)$  do elemento pode-se escrever:

$$\Delta(\theta) = \frac{1}{(\text{sen}\theta)^{1/2}} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} (\text{sen}\theta)^{1/2} + \frac{1 + \text{sen}^2\theta}{4\text{sen}^2\theta}. \quad (4.26)$$

Portanto

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} f_n(\theta) \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1 + \text{sen}^2(\theta)}{4\text{sen}^2(\theta)} \right) + e_n(\theta) \right] b_n^i(\theta) = E_{nm} b_n^i(\theta), \quad (4.27)$$

sendo

$$\begin{aligned} f_n(\theta) &= \int_0^\infty s_n^*(\rho; \theta) \frac{1}{\rho^2} s_n(\rho; \theta) d\rho \\ &= \int_0^\infty \left| \frac{s_n(\rho; \theta)}{\rho} \right|^2 d\rho. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Da solução da equação (4.27), obtemos enfim o espectro de energia a partir de uma representação adiabática hiperangular.

Nesta representação, podemos ainda considerar o caso no qual o hiperraio é fixo no valor da configuração de equilíbrio, fazendo com que a função seja agora descrita (devido a ortonormalização de  $s_n(\rho, \theta)$ ) por

$$f_n \equiv \frac{1}{\rho_{eq}^2}. \quad (4.29)$$

## 4.2 Representação Diabática

Uma das questões que limita a aproximação anterior é a presença de acoplamentos não-adiabáticos derivativos. Isso nos faz propor uma representação diabática do problema em

questão. Nesta representação, por princípio, os termos que surgem não são derivativos, facilitando, desta forma, a sua obtenção.

Na representação diabática, nenhum dos termos da expansão de função de onda (estado molecular) depende parametricamente de uma outra variável (ou coordenada). Isso ocorrerá na não existência de acoplamentos derivativos. Por outro lado nesta representação, a função de base escolhida deverá abarcar o maior número de estados possíveis na representação diabática para que possa representar todo o espaço acessível ao movimento dos núcleos (ZHU e YARKONY 2012).

O que será convencionalmente chamado de representação diabática corresponde a identificar uma função de base, que faz com que termos de acoplamento de primeira ordem sejam nulos e que conseqüentemente anulará também os termos de segunda ordem (GUIMARÃES, RAGNI, BITENCOURT e PRUDENTE 2013, BITENCOURT 2004, MOHALLEM e PRUDENTE 2007). A escolha mais simples para a expansão da função de onda total, em termos da hierarquia de coordenadas apresentada na seção 4.1.2, é a seguinte:

$$\Upsilon(\rho, \theta) = \rho^{-4} \sum_a b_a(\theta) s_a(\rho; \bar{\theta}) \quad (4.30)$$

onde  $\rho^{-4} s_a(\rho, \bar{\theta})$  são soluções do problema hiperradial (4.16) com  $\bar{\theta}$  sendo um valor constante, o que assegura a condição da representação diabática de que os termos do acoplamento de primeira ordem sejam nulos.

Fazendo uso dos mecanismos realizados nos cálculos do procedimento hiperangular da representação adiabática, temos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \rho^{-8} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^8 \frac{\partial}{\partial \rho} + V(\rho, \bar{\theta}) \right] \rho^{-4} s_a(\rho, \bar{\theta}) = e_a(\theta) \rho^{-4} s_a(\rho, \bar{\theta}). \quad (4.31)$$

Simplificando a equação (4.31), obtém-se,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{12}{\rho^2} \right) + V(\rho, \bar{\theta}) \right] s_a(\rho, \bar{\theta}) = e_a(\theta) s_a(\rho, \bar{\theta}), \quad (4.32)$$

onde  $e_a(\bar{\theta})$  é constante e a função  $s_a(\rho, \bar{\theta})$  também é ortonormal

$$\int_0^\infty s_a^*(\rho; \bar{\theta}_i) s_z(\rho; \bar{\theta}_i) d\rho = \delta_{a,z}. \quad (4.33)$$

Aplicando a expansão (4.30) na equação de Schrödinger (4.1), com o Hamiltoniano descrito pela equação (4.2), obtemos

$$(\hat{H}(\rho, \theta) - E) \Upsilon(\rho, \theta) = \sum_a \frac{b_a(\theta)}{\rho^4} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{12}{\rho^2} \right) + V(\rho, \bar{\theta}) \right]$$

$$s_a(\rho, \bar{\theta}) + [V(\rho, \theta) - V(\rho, \bar{\theta}) - E]\rho^{-4} \sum_a s_a(\rho, \bar{\theta}) b(\theta) - \frac{\hbar^2}{2M\rho^6} \sum_a s_a(\rho, \bar{\theta}) \Delta(\theta) b(\theta) = 0. \quad (4.34)$$

Reestruturando,

$$\frac{1}{\rho^4} \sum_a s_a(\rho, \bar{\theta}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \Delta(\theta) + \Delta V(\rho, \theta) + (e_a(\bar{\theta}) - E) \right\} b_a(\theta) = 0 \quad (4.35)$$

onde

$$\Delta V(\rho, \theta) = V(\rho, \theta) - V(\rho, \bar{\theta}). \quad (4.36)$$

Neste caso utilizando o princípio variacional, o funcional para a energia é dado por

$$\begin{aligned} J &= - \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\cos(\theta) \int_0^\infty \rho^8 d\rho \Upsilon^*(\rho, \theta) (\hat{H}(\rho, \theta) - E) \Upsilon(\rho, \theta) \\ &= \frac{\hbar^2}{2M} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sum_{az} Y_{a,z}^{(1)} b_z^*(\theta) \Delta(\theta) b_a(\theta) d\cos(\theta) \\ &\quad - \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sum_{az} Y_{a,z}^{(2)} b_z^*(\theta) b_a(\theta) d\cos(\theta) \\ &\quad - \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sum_a b_a^*(\theta) (e_a(\bar{\theta}) - E) b_a(\theta) d\cos(\theta). \end{aligned} \quad (4.37)$$

onde os acoplamentos são definidos por

$$Y_{a,z}^{(1)} = \int_0^\infty s_z^*(\rho, \bar{\theta}) \rho^{-2} s_a(\rho, \bar{\theta}) d\rho, \quad (4.38)$$

$$Y_{a,z}^{(2)}(\theta) = \int_0^\infty s_z^*(\rho, \bar{\theta}) \Delta V(\rho, \theta) s_a(\rho, \bar{\theta}) d\rho. \quad (4.39)$$

Aplicando a condição de estacionariedade no funcional (4.37), obtemos

$$\left[ \mathbf{Y}^{(1)} \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta(\theta) \right) + \left( \mathbf{Y}^{(2)}(\theta) + e(\bar{\theta}) \right) \right] \mathbf{b} = E\mathbf{b} \quad (4.40)$$

onde  $\mathbf{Y}^{(1)}$  e  $\mathbf{Y}^{(2)}(\theta)$  são as matrizes cujos elementos são dados pelas equações (4.38) e (4.39),

$$\mathbf{e}(\bar{\theta}) = \begin{pmatrix} e_1(\bar{\theta}) & & & 0 \\ 0 & e_2(\bar{\theta}) & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e_n(\bar{\theta}) \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

é uma matriz cujos elementos da diagonal são as energias hiperradiais para  $\bar{\theta}$ , e

$$\mathbf{b}(\theta) = \begin{pmatrix} b_1(\theta) \\ b_2(\theta) \\ \vdots \\ b_n(\theta) \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

com  $n$  sendo o número de termos da expansão (4.30).

O próximo passo é resolver as equações de Schrödinger dependentes das coordenadas hiperradiais e hiperangulares das duas representações apresentadas. Para resolvê-las utilizamos o método numérico denominado Método da Representação da Variável Discreta - DVR.

### 4.3 Métodos

Conforme mencionado no capítulo 2, uma das maneiras de resolver a equação de Schrödinger de impossível solução analítica é através de métodos computacionais. Para o cálculo dos níveis de energia das equações unidimensionais usamos o método DVR, tanto para o problema hiperradial, quanto para o hiperangular. Entretanto, nos restringiremos ao problema hiperradial para discutir as soluções através do método DVR.

O método DVR foi proposto por Harris, Engerholm e Gwinn (1965), e desde então tem sido utilizado como fonte de aplicações em diversos cálculos (LIGHT, HAMILTON e LILL 1985, SZALAY 1996, SZALAY 1993, LITTLEJOHN, CARGO, CARRINGTON, MITCHELL e POIRIER 2002, BACIC e LIGHT 1989, NETO e COSTA 1998, HARRIS., ENGERHOLM e GWINN 1965). Estabelecemos inicialmente a formulação geral da DVR, e posteriormente, apresentamos uma das formulações mais aplicadas deste método que é a da quadratura igualmente espaçada (LIGHT et al. 1985, MUCKERMAN 1990, COLBERT e MILLER 1992) a ser abordada na seção 4.3.1.

Como já definido anteriormente, a equação de Schrödinger que queremos resolver tem a seguinte forma

$$\hat{H}\Upsilon(\rho, \theta) = E\Upsilon(\rho, \theta) \quad (4.43)$$

onde o Hamiltoniano é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{12}{\rho^2} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1 + \text{sen}^2(\theta)}{4\text{sen}^2(\theta)} \right] + V(\rho, \theta). \quad (4.44)$$

Partiremos de um caso mais simples para discussão do método a ser aplicado, considerando que o Hamiltoniano independente do tempo dependa inicialmente apenas do hiperraio  $\rho$ , de forma que a equação de Schrödinger assume (PRUDENTE et al. 2001)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{d\rho^2} + V_u(\rho; \theta) \right] \Upsilon'(\rho) = E' \Upsilon'(\rho) \quad (4.45)$$

onde  $V_u$  é o potencial de interação unidimensional e  $\Upsilon'$  e  $E'$  são as autofunções e os autovalores para a coordenada  $\rho$ .

No intuito de obter soluções numéricas das autoenergias e autofunções, aplicamos o princípio variacional de Rayleigh-Ritz (HAMILTON e LIGHT 1986). Dessa forma, escrevemos o funcional  $F[\Upsilon']$  para determinar as soluções estacionárias:

$$F[\Upsilon'] = \int_0^\infty d\rho \Upsilon'^*(\rho) \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{d\rho^2} + V_u(\rho) - E' \right] \Upsilon'(\rho) \quad (4.46)$$

A função de onda é primeiramente expandida usando um conjunto finito de bases  $q_i(\rho)$  que são quadrado integráveis: (COHEN-TANNOUJDI, DIU e LALOË 2005)

$$\Upsilon'(\rho) = \sum_{i=1}^N k_i q_i(\rho), \quad (4.47)$$

onde  $k_i$  são os coeficientes de expansão. Substituindo (4.47) em (4.46), obtemos

$$F[\Upsilon'] = \sum_{i,j=1}^N k_i k_j \int_0^\infty d\rho q_i^*(\rho) \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{d\rho^2} + V_u(\rho) - E' \right] q_j(\rho). \quad (4.48)$$

O funcional (4.48) deve ser estacionário sob variações de coeficientes  $k_i$ . Assim, o procedimento variacional permite reescrever o problema em notação matricial (ZHANG, CHU e MILLER 1988).

$$(\mathbf{T} + \mathbf{V})\mathbf{k} = \mathbf{E}'\mathbf{S}\mathbf{k}, \quad (4.49)$$

Os termos de energia cinética ( $\mathbf{T}$ ) são descrito por

$$\{\mathbf{T}_{ij}\} = T_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\infty d\rho q_i^*(\rho) \frac{d^2}{d\rho^2} q_j(\rho) \quad (4.50)$$

os elementos da matriz energia potencial  $\mathbf{V}$  são

$$\{\mathbf{V}\}_{ij} = V_{ij} = \int_0^\infty d\rho q_i^*(\rho) V_u(\rho) q_j(\rho) \quad (4.51)$$

e os elementos da matriz overlap  $\mathbf{S}$

$$\{\mathbf{S}_{ij}\} = S_{ij} = \int_0^\infty d\rho q_i^*(\rho) q_j(\rho). \quad (4.52)$$

E além disso, o vetor representando os coeficientes da expansão tem a forma

$$\mathbf{k} = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 \\ \vdots \\ k_N \end{bmatrix}. \quad (4.53)$$

As integrais (4.50) - (4.52), não podem, em geral, ser resolvidas analiticamente. Assim, é necessário a utilização de um método numérico para o cálculo desses integrais. Assumimos que a coordenada  $\rho$  possui um intervalo finito do tipo  $[\rho \in (c,d)]$ , onde  $\Upsilon'(c) = \Upsilon'(d) = 0$ . Introduzimos então um método numérico capaz de resolver integrais, conhecido como o método de Quadratura Gaussiana.

### 4.3.1 Quadratura Gaussiana

A fórmula de Gauss permite o cálculo de integrais de maneira eficiente. O objetivo é determinar a solução de uma integral como uma soma no espaço discretizado com pontos diferentemente espaçados, da seguinte forma

$$\int_c^d I(\rho) d\rho \approx \sum_i^p A_i I(\rho_i) \quad (4.54)$$

onde  $A_i$  e  $\rho_i$  são os pesos e os pontos do espaço discretizado.

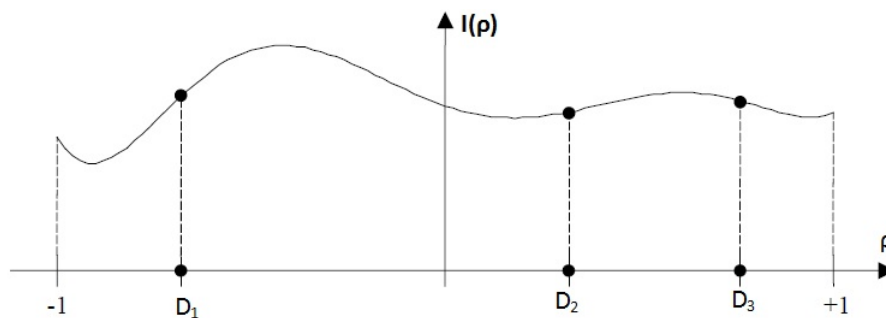


Figura 4.2: Função polinomial de grau 5.

Pode-se mostrar que diante da propriedade de polinômios ortogonais é possível identificar este espaçamento. Para ilustrar o procedimento, supomos uma função polinomial de grau 5, que contem, conseqüentemente, 6 coeficientes, descrita por

$$I(\rho) = b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2 + b_3\rho^3 + b_4\rho^4 + b_5\rho^5. \quad (4.55)$$

Na Figura 4.2 a função está representada para o intervalo  $(c,d)=(-1,+1)$  e os pontos de Gauss, identificados por  $D_1$ ,  $D_2$  e  $D_3$ , caracterizam a posição dos pontos de amostragem em que a função deve ser avaliada, ou seja, os valores no eixo das abscissas em que a função será calculada (BARROSO, BARROSO, CAMPOS, CARVALHO e MAIA 1987). Quando substituída a equação (4.55) na formulação de Gauss (4.54), obtemos,

$$\int_c^d (b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2 + b_3\rho^3 + b_4\rho^4 + b_5\rho^5) d\rho. \quad (4.56)$$

O intuito é observar a substituição da integral  $I(\rho)$  pelo somatório das funções  $I(\rho)$  em determinados pontos, multiplicado por seus respectivos pesos, conforme a equação (4.54). Definimos esta representação por

$$L = A_1I(\rho_1) + A_2I(\rho_2) + A_3I(\rho_3). \quad (4.57)$$

Usado a interpolação de Lagrange definimos a função  $I$  nos pontos  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_p$  no intervalo  $[c,d]$ , assim a aproximação da função por um polinômio é

$$\int_c^d I(\rho) d\rho \approx \sum_{i=0}^p A_i I(\rho_i) \quad (4.58)$$

sendo  $A_i$  o peso associado ao ponto de Gauss ou ponto de amostragem. Como já observado para um polinômio de grau  $g$  o número de coeficientes é  $g+1$ , logo o número de equações é  $g+1$ , em consequência há também  $g+1$  incógnitas. Essas incógnitas serão então as posições dos pontos de Gauss e os pesos. O número de pontos portanto deve ser metade, isto é,  $p = \frac{g+1}{2}$ . O valor exato de um polinômio tem o seu grau definido por  $g=2p-1$  (CAMPOS 1978).

Com isso, pretende-se avaliar a integral da função  $I(\rho)$  por intermédio do somatório de avaliações desta função em determinados locais ( $\rho_i$ ) multiplicando por determinado peso. Cada conjunto de pesos e funções pontuais estará associada a um conjunto de  $N$  funções de bases  $P_n(\rho)$  ( $n=1,2,\dots,N$ ) que são ortonormais (estas funções são advindas de uma família  $P_l(\rho)$ ) no intervalo de  $(c,d)$ , em relação a função peso  $A(\rho)$ ,

$$\int_c^d A(\rho) P_n(\rho) P_m(\rho) d\rho = 0, \quad n \neq m \quad (4.59)$$

$$\int_c^d A(\rho) [P_n(\rho)]^2 d\rho = c(n) \neq 0. \quad (4.60)$$

Diante disso podemos então discutir a propriedade de ortogonalidade que é definida como a perpendicularidade entre dois vetores em  $N$  dimensões onde, para  $N$  muito grande, os

elementos dos vetores podem ser representados como funções contínuas. Tomamos como exemplo os polinômios de Legendre, que são ortogonais no intervalo  $(c,d)=(-1,+1)$ , com o peso  $A(\rho)=1$ . Os primeiros polinômios de Legendre são (EINWOEGERER 2006):

$$\begin{aligned} P_0(\rho) &= 1, \\ P_1(\rho) &= \rho \\ P_2(\rho) &= \frac{1}{2}(3\rho^2 - 1), \\ P_3(\rho) &= \frac{1}{2}(5\rho^3 - 3\rho), \\ P_4(\rho) &= \frac{1}{8}(35\rho^4 - 30\rho^2 + 3). \end{aligned} \quad (4.61)$$

Considerando a equação (4.59) para  $n=0$  e  $m=1$ , obtemos

$$\begin{aligned} \int_c^d A(\rho)P_0(\rho)P_1(\rho) d\rho &= 0n \neq 0 \\ \int_{-1}^{+1} 1 \cdot \rho d\rho &= \frac{\rho^2}{2} \Big|_{-1}^{+1} = 0 \end{aligned} \quad (4.62)$$

e, para a equação (4.60) com  $n=m=1$ , temos

$$\begin{aligned} \int_c^d A(\rho)P_1(\rho)P_1(\rho) d\rho &= 0n \neq 0 \\ \int_{-1}^{+1} 1 \cdot \rho^2 d\rho &= \frac{\rho^3}{3} \Big|_{-1}^{+1} = \frac{2}{3} \end{aligned} \quad (4.63)$$

justificando as afirmações da propriedade de ortogonalidade entre os polinômios de Legendre.

De forma generalizada, a propriedade de ortonormalidade entre dois polinômios é

$$\int_c^d P_n(\rho)P_m(\rho) d\rho = \delta_{nm} \quad n, m = 1, \dots, N. \quad (4.64)$$

Por conseguinte, usando a relação de aproximação polinomial (equação (4.58)) para pesos e funções pontuais, obtém-se as seguintes relações de ortogonalidade

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N A_i P_n^*(\rho_i) P_m(\rho_i) &= \delta_{nm}, \\ \sum_{i=1}^N P_n^*(\rho_i) A_i^{1/2} A_i^{1/2} P_m(\rho_i) &= \delta_{nm} \quad n, m = 1, \dots, N, \end{aligned} \quad (4.65)$$

e de completeza

$$\sum_{n=1}^N P_n^*(\rho_i) A_i^{*1/2} A_j^{1/2} P_n(\rho_j) = \delta_{ij} \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (4.66)$$



Fazendo uso da notação de Dirac (PIZA 2009), chamamos uma função arbitrária  $\xi(\rho)$  conforme as seguintes propriedades

$$\begin{aligned} \langle \rho | \xi \rangle &= \xi(\rho), \\ \langle \xi | \rho \rangle &= \xi^*(\rho), \\ \langle \xi_1 | \xi_2 \rangle &= \int \xi_1^*(\rho) \xi_2(\rho) d\rho. \end{aligned} \quad (4.67)$$

Reescrevendo as equações (4.65) e (4.66) na notação de Dirac, em que  $P_n^*(\rho_i) = \langle P_n | \rho_i \rangle$  e  $P_m(\rho_i) = \langle \rho_i | P_m \rangle$  tem-se

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \langle P_n | \rho_i \rangle A_i \langle \rho_i | P_m \rangle &= \delta_{nm} \\ \langle P_n | \left( \sum_{i=1}^N | \rho_i \rangle A_i \langle \rho_i | \right) | P_m \rangle &= \delta_{nm} \end{aligned} \quad (4.68)$$

e

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N \langle P_n | \rho_i \rangle A_i^{*1/2} A_j^{1/2} \langle \rho_j | P_n \rangle &= \delta_{ij} \\ \sum_{n=1}^N A_i^{*1/2} A_j^{1/2} \langle \rho_j | P_n \rangle \langle P_n | \rho_i \rangle &= \delta_{ij} \\ A_i^{*1/2} A_j^{1/2} \langle \rho_j | \left( \sum_{n=1}^N | P_n \rangle \langle P_n | \right) | \rho_i \rangle &= \delta_{ij} \\ \sum_{n=1}^N \langle \rho_j | P_n \rangle \langle P_n | \rho_i \rangle &= \frac{\delta_{ij}}{A_j}. \end{aligned} \quad (4.69)$$

Então, das equações (4.68) e (4.69) define-se o operador unitário da representação de coordenadas ( $\rho_\gamma$ ) e o operador de projeções para o espaço ( $P_n$ ), dados por (PRUDENTE et al. 2001)

$$\sum_{\gamma=1}^N | \rho_\gamma \rangle A_\gamma \langle \rho_\gamma | = \hat{1} \quad (4.70)$$

e

$$\sum_{n=1}^N | P_n \rangle \langle P_n | = \hat{1}. \quad (4.71)$$

Enfim, pela quadratura gaussiana, o peso  $A_i$  pode ser definido considerando  $i=j$ ,

$$A_i = \left( \sum_{i=1}^N P_n^*(\rho_i) P_n(\rho_i) \right)^{-1}. \quad (4.72)$$

### 4.3.2 Método da Representação da Variável Discreta (DVR)

O método DVR é baseado na abordagem da quadratura gaussiana, e visa construir um conjunto de funções bases que satisfazem as seguintes condições,

$$q_i(\rho_j) = c_i \delta_{ij} \quad i, j = 1, \dots, N \quad (4.73)$$

onde  $c_i$  são os coeficientes que dependem da quadratura particular a qual escolhemos. Para provar essa dependência, temos

$$\int_c^d q_i^*(\rho) q_j(\rho) d\rho = \delta_{ij}. \quad (4.74)$$

Usando a relação de expansão da equação (4.47)

$$\Upsilon'(\rho) = \sum_{i=1}^N k_i q_i(\rho), \quad (4.75)$$

considerando que  $\rho = \rho_j$

$$\Upsilon'(\rho_j) = \sum_{i=1}^N k_i q_i(\rho_j), \quad (4.76)$$

e a propriedade (4.73), temos

$$k_i = \frac{\Upsilon'(\rho_i)}{c_i} \quad (4.77)$$

ou seja,

$$\Upsilon'(\rho) = \sum_{i=1}^N \frac{\Upsilon'(\rho_i)}{c_i} q_i(\rho). \quad (4.78)$$

Como se nota pela equação (4.49) os valores da autofunção dos pontos de quadratura,  $\Upsilon'(\rho_i)$ , podem ser calculados a partir dos coeficientes da expansão ( $k_i$ ) obtidos no problema de autovalor e autovetor. Então, para encontrar a autofunção, precisa-se definir um conjunto de funções de base  $[q_i]$ .

A proposta é expandir a função de base  $q_i$  em um conjunto de funções conhecidas  $[P_i]$  que satisfazem as relações (4.65) e (4.66). Usando as relações de Dirac (4.67), obtemos

$$\begin{aligned} q_i(\rho) &= \langle \rho | q_i \rangle, & \sum_{n=1}^N |P_n\rangle \langle P_n| &= \hat{1} \\ q_i(\rho) &= \langle \rho | \hat{1} | q_i \rangle \approx \sum_{i=1}^N \langle \rho | P_n \rangle \langle P_n | q_i \rangle. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Para calcular  $\langle P_n | q_i \rangle$  aplicamos a quadratura gaussiana, equação (4.58), em que as funções  $[P_n]$  são nomeadas de funções DVR primitivas, logo

$$\langle P_n | q_i \rangle = \sum_j^N A_j P_n^*(\rho_j) q_i(\rho_j). \quad (4.80)$$

Pela equação (4.73), temos

$$\begin{aligned} \langle P_n | q_i \rangle &= \sum_j^N A_j P_n^*(\rho_j) c_j \delta_{ij} \\ &= A_i P_n^*(\rho_n) c_i \end{aligned} \quad (4.81)$$

então, da equação (4.94), obtemos

$$q_i(\rho) \approx \sum_{n=1}^N P_n(\rho) A_i P_n^*(\rho_n) c_i. \quad (4.82)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \int_c^d q_i^*(\rho) q_j(\rho) d\rho &= \sum_{\ell}^N A_{\ell} q_i(\rho_{\ell}) q_j(\rho_{\ell}) = \delta_{ij} \\ \delta_{ij} &= \sum_{\ell}^N A_{\ell} (c_i \delta_{j\ell})^* c_j \delta_{j\ell} \\ \delta_{ij} &= A_{\ell} c_i^* c_j \delta_{ij}, \quad \delta_{i\ell} \delta_{j\ell} \rightarrow \delta_{ij} \\ c_i &= \frac{1}{\sqrt{A_i}}. \end{aligned} \quad (4.83)$$

Como proposto encontramos os coeficientes da expansão da autofunção que constrói os conjuntos de funções de base que satisfazem a equação (4.73) e verificamos que elas dependem da escolha particular da quadratura. Assim, o conjunto de funções de base DVR  $[q_i]$  é determinado substituindo a equação (4.83) em (4.82), ou seja,

$$q_i(\rho) = \sum_{n=1}^N \sqrt{A_i} P_n^*(\rho_i) P_n(\rho), \quad i = 1, \dots, N. \quad (4.84)$$

Agora que temos a função de base DVR, podemos calcular as integrais (4.50)- (4.52) obtidas pela aplicação do princípio variacional na equação de Schrödinger. Realizamos a partir de então os procedimentos da DVR.

Partindo da matriz potencial (4.51), os elementos podem ser agora definidos por

$$\{\mathbf{V}\}_{ij} = V_{ij} = \int_c^d d\rho q_i^*(\rho) V_u(\rho) q_j(\rho). \quad (4.85)$$

Usando as relações (4.58) e (4.84), temos

$$V_{ij} = \sum_{\ell}^N A_{\ell} q_j^*(\rho_{\ell}) V_u(\rho_{\ell}) q_j(\rho_{\ell}) \quad (4.86)$$

e

$$V_{ij} = \sum_{\ell}^N A_{\ell} \frac{1}{\sqrt{A_i}} \delta_{i\ell} V_u(\rho_{\ell}) \frac{1}{\sqrt{A_j}} \delta_{j\ell} \quad (4.87)$$

o que leva a

$$V_{ij} = \delta_{ij}V_u(\rho_i). \quad (4.88)$$

Similarmente obtemos os elementos de matriz da energia cinética, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \{\mathbf{T}\}_{ij} &= T_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2M} \int_c^d d\rho q_i^*(\rho) \frac{d^2}{d\rho^2} q_j(\rho) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} \sqrt{A_i A_j} \sum_{n,m}^N P_n^*(\rho_i) P_m(\rho_j) \int_c^d d\rho P_n^*(\rho) \frac{d^2}{d\rho^2} P_j(\rho). \end{aligned} \quad (4.89)$$

Podemos observar que a matriz energia potencial é diagonal, a matriz sobreposição (**S**) é definida pela propriedade (4.74), e a matriz energia cinética pela equação (4.89). Em geral, os elementos da matriz energia cinética não podem ser resolvidos analiticamente. Em alguns casos particulares, a solução analítica pode ser obtida sendo necessário apenas conhecer a função primitiva  $[P_n]$ . Na literatura há um grande número de funções primitivas que servem para gerar as funções de base DVR, e algumas podem ser encontradas em Szalay(1993).

### Método DVR de pontos igualmente espaçados

Na subseção anterior vimos como construir funções de base DVR, a partir de um conjunto de função primitiva. Aqui usamos funções primitivas que permitem gerar uma quadratura igualmente espaçada. As funções que descrevem uma partícula em uma caixa de potencial infinito podem ser usadas como funções primitivas desta quadratura. Este tipo de procedimento permite a definição de uma grade uniforme (igualmente espaçada) das coordenadas, em que as correspondentes funções de bases são os termos de uma série de Fourier conforme a seguir (COLBERT e MILLER 1992), (ECHAVE e CLARY 1992):

$$P_n(\rho) = \left(\frac{2}{d-c}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \left[ \frac{n\pi(\rho-c)}{d-c} \right], \quad n = 1, \dots, N. \quad (4.90)$$

Como discutido na subseção anterior, os casos em que a autofunção é calculada exatamente nos pontos de Gauss que se referem aos intervalos de integração (c,d), temos,  $P_n(\rho_0 \equiv c) = P_n(\rho_N \equiv d) = 0$ , ou seja a autofunção neste ponto é nula. Por isso definimos um  $Z=N+1$ , o que equivale dizer que teremos  $Z-1$  funções e  $Z-1$  pontos. A grade  $[\rho_n]$  para uma DVR igualmente espaçada então, é

$$\rho_i = c + i \frac{d-c}{Z}, \quad \text{com } i = 1, \dots, Z-1. \quad (4.91)$$

O coeficiente ponderado ou peso pode ser calculado por

$$A_i = \left( \sum_{i=1}^N P_n^*(\rho_i) P_n(\rho_i) \right)^{-1}, \quad (4.92)$$

que, substituindo (4.90) em (4.92), fica

$$A_i \equiv A = \frac{d-c}{Z}. \quad (4.93)$$

O conjunto de base DVR a partir da função primitiva é obtida substituindo (4.93) em (4.84),

$$q_i(\rho) = \frac{2}{[(d-c)Z]^{1/2}} \sum_{n=1}^N \text{sen} \left( \frac{n\pi i}{Z} \right) \text{sen} \left[ \frac{n\pi(\rho-c)}{d-c} \right]. \quad (4.94)$$

Portanto, com a função DVR igualmente espaçada, (4.94), os elementos da matriz energia cinética passam a ser

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\pi}{d-c} \right)^2 \frac{2}{Z} \sum_{n=1}^N n^2 \text{sen} \left( \frac{n\pi i}{Z} \right) \text{sen} \left( \frac{n\pi j}{Z} \right) \quad (4.95)$$

na qual utilizamos a relação

$$\begin{aligned} \int_c^d d\rho P_n^*(\rho) \frac{d^2}{d\rho^2} P_\beta(\rho) &= - \left( \frac{l\pi}{d-c} \right)^2 \int_c^d d\rho P_n^*(\rho) P_m(\rho) \\ &= - \left( \frac{l\pi}{d-c} \right)^2 \delta_{nm}. \end{aligned} \quad (4.96)$$

A soma na equação (4.95) pode ser calculada analiticamente. Pode-se mostrar que os elementos da matriz energia cinética são dados por (COLBERT e MILLER 1992)

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{(-1)^{i-j} \pi^2}{(d-c)^2} \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i-j)}{2Z} \right]} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i+j)}{2Z} \right]} \right\} \quad (4.97)$$

para os elementos fora da diagonal, e

$$T_{ii} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{(d-c)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{2Z^2 + 1}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left( \frac{\pi i}{Z} \right)} \right]. \quad (4.98)$$

para elementos da diagonal.

# Capítulo 5

## Resultados

Até o momento foram estruturados os fundamentos teóricos necessários para representar o movimento vibracional de moléculas do tipo  $AB_3$ . Nesse capítulo apresentamos os resultados da aplicação no estudo da amônia. Diante dos métodos discutidos, realizamos um cálculo bidimensional dos níveis de energia vibracional da amônia, considerando o modo de inversão (hiperângulo  $\theta$ ) e o modo de *stretching* simétrico (hiperraios  $\rho$ ). Essas coordenadas são tratadas a partir de funções de base que caracterizam o estado da molécula por dois tipos de representações: adiabáticas e diabáticas.

O procedimento consiste em resolver inicialmente o problema hiperradial, que forneceu as curvas de energia potencial (adiabáticas ou diabáticas) em função do hiperângulo. Resolvendo o problema hiperangular com estas curvas obtemos o espectro de energia vibracional. O formalismo variacional e o método DVR foram utilizados para calcular os elementos de matriz da energia cinética  $\mathbf{T}$  e do potencial  $\mathbf{V}$ , além dos termos de acoplamento. Os resultados foram obtidos a partir de rotinas implementadas em Fortran e os espectros obtidos foram comparados com outros resultados da literatura.

### 5.1 Superfície de Energia Potencial (SEP)

Para compreender o movimento dos núcleos da molécula de amônia é necessário analisar como eles se comportam sobre a Superfície de Energia Potencial. A etapa inicial para obtenção dos resultados diz respeito portanto a escolha e análise da SEP. Na literatura existem algumas SEP's para a amônia (MA, ZHU, GUO e YARKONY 2012, ZHU e YARKONY 2012, HUANG, SCHWENKE e LEE 2011, LI et al. 2007, YURCHENKO,

BARBER, TENNYSON, THIEL e JENSEN 2011) que descrevem o estado eletrônico fundamental da molécula de forma precisa.

Aqui o interesse reside na abordagem bidimensional dos modos internos da amônia e optamos por usar a SEP de Halonen e colaboradores (HALONEN, PESONEN e MIANI 2001), pois ela considera explicitamente o movimento de inversão de configuração e o de *stretching* com simetria  $C_{3v}$ . Esta SEP foi escrita numa rotina Fortran a partir da referência (HALONEN et al. 2001). As variáveis dessa SEP são os parâmetros internos, também chamados de coordenadas de valência, correspondentes ao comprimento de ligação ( $r_{NH}$ ) e ao ângulo de ligação entre as ligações do nitrogênio e hidrogênio ( $\Theta_g$ ). Como foi discutido no capítulo 3, vamos usar as coordenadas hiperesféricas descritas pelo hiperraio e por um hiperângulo. Dessa forma, utilizamos as equações de mudança de coordenadas (3.26)-(3.31) que possibilitam calcular a SEP do Halonen em função das novas coordenadas:

$$\rho = \sqrt{\frac{3m_H}{M}} r_{EH} \quad (5.1)$$

$$r_{EH} = r_{NH} \left(1 - \frac{3m_H}{M} \cos^2(\theta^g)\right)^{1/2} \quad (5.2)$$

$$\cos(\theta) = \left(\frac{m_N \cos^2(\theta^g)}{M - 3m_H \cos^2(\theta^g)}\right)^{1/2} \quad (5.3)$$

$$\cos(\Theta^g) = 1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2(\theta^g). \quad (5.4)$$

Reestruturando as equações podemos escrever explicitamente as equações para  $r_{NH}$  e  $\Theta^g$  em função de  $\rho$  e  $\theta$ . A equação (5.3) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \cos^2(\theta)[M - 3m_H \cos^2(\theta^g)] &= m_N \cos^2(\theta^g)^2 \\ \cos^2(\theta^g) &= \frac{\cos^2(\theta)M}{3m_H \cos^2(\theta) + m_N}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Pela propriedade trigonométrica  $\cos^2(\theta) = 1 - \text{sen}^2(\theta^g)$ , temos assim

$$\text{sen}^2(\theta^g) = 1 - \frac{\cos^2(\theta)M}{3m_H \cos^2(\theta) + m_N}. \quad (5.6)$$

Substituindo as equações (5.5) e (5.1) na equação (5.2), obtemos

$$\begin{aligned} r_{NH} &= \rho \sqrt{\frac{M}{3m_H}} \frac{1}{\left(1 - \frac{3m_H}{M} \frac{\cos^2(\theta)M}{3m_H \cos^2(\theta) + m_N}\right)^{1/2}} \\ r_{NH} &= \rho \left[ M \left( \frac{\cos^2(\theta)}{m_N} + 3m_H \right) \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Para a representação de  $\Theta^g$  substituímos a equação (5.6) em (5.4), obtendo

$$\cos(\Theta^g) = \frac{1}{2} \left[ 3M \frac{\cos^2(\theta)}{3m_H \cos^2(\theta) + m_N} - 1 \right]. \quad (5.8)$$

De posse das equações das coordenadas, estruturamos uma rotina em Fortran para as mudanças de coordenadas necessárias. A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros geométricos e as coordenadas hipersféricas para a configuração de equilíbrio e da barreira da amônia contidas nesta SEP.

Tabela 5.1: Parâmetros geométricos para a configuração de equilíbrio e da barreira da molécula de amônia.

Geometria	equilíbrio	barreira
$\rho(\text{Å})$	0,422	0,419
$\theta(\text{graus})$	69,629	90,000
$r_{NH}(\text{Å})$	1,015	0,994
$\Theta^g(\text{graus})$	106,537	120,000

A partir da análise da SEP verificamos o intervalo das coordenadas e estabelecemos o número de pontos no intervalo das variáveis  $\rho$  e  $\theta$  do nosso problema bidimensional para a aplicação do método da DVR. Como foi discutido no capítulo 4, a discretização é dada pela equação (4.91), ou seja,

$$\rho_\gamma = c + \gamma \frac{d - c}{Z_\rho} \quad \gamma = 1, \dots, Z_\rho - 1 \quad (5.9)$$

e

$$\theta_\gamma = b + \gamma \frac{a - b}{Z_\theta} \quad \gamma = 1, \dots, Z_\theta - 1 \quad (5.10)$$

onde  $Z_\rho - 1$  e  $Z_\theta - 1$  são os números de pontos da quadratura gaussiana nos intervalos do hiperraio  $[c, d]$  e do hiperângulo  $[a, b]$ .

Conforme a análise da SEP, estabelecemos o intervalo de  $\theta$   $[a, b]$  como sendo  $[30^\circ, 150^\circ]$  e o número de pontos  $Z_\theta - 1 = 100$ . E definimos também o intervalo de  $\rho$   $[c, d]$  como sendo de  $[0,35, 0,50]$  para o mesmo número de pontos  $Z_\rho - 1 = 100$ .

Para calcular a energia potencial em função das novas coordenadas usamos as equações (5.7) e (5.8) e, diante da mudança de coordenadas, programamos uma rotina em Fortran para calcular a SEP de Halonen em função do hiperraio  $\rho$  e do hiperângulo  $\theta$ . A Figura



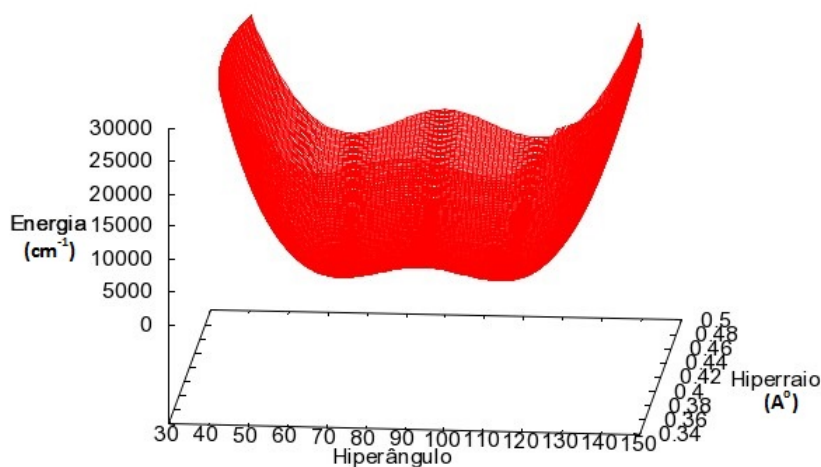


Figura 5.1: Superfície de energia potencial bidimensional da amônia em função do hiperraios e do hiperângulo (perspectiva do hiperângulo).

5.1 mostra o gráfico da SEP, evidenciando a sua dependência em  $\theta$ . Pode-se verificar que a SEP descreve o comportamento esperado para uma molécula de amônia cuja barreira de inversão de configuração espacial (conhecida como inversão de *umbrella*) é para  $\theta=90^\circ$ , que é a configuração planar. O potencial com duplo poço indica o movimento de inversão da molécula entre duas configurações de mínimo. A Figura 5.2 permite fazer uma análise da superfície pela perspectiva do hiperraios e pode-se verificar que a configuração de equilíbrio da molécula corresponde a aproximadamente 0,42 Å.

Após o estudo da SEP, a etapa seguinte consta em resolver a equação de Schrödinger bidimensional. Seguindo a abordagem do capítulo 4, calculamos os níveis de energia em cada uma das duas representações. Nos dois casos resolvemos primeiro o problema hiperradial e depois o problema hiperangular. Um estudo empregando a representação adiabática resolvendo primeiro o problema hiperangular e depois o problema hiperradial foi realizado por Guimarães et. al. (2013).

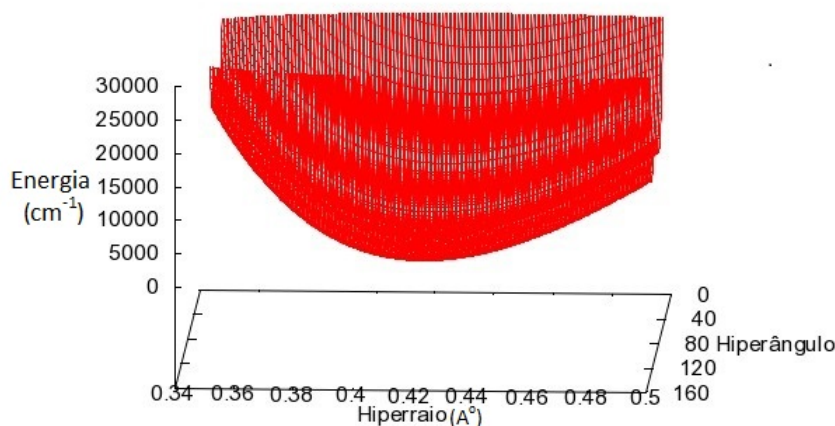


Figura 5.2: Perspectiva do hiperraio para a SEP bidimensional da amônia.

## 5.2 Representação Adiabática (RA)

Seguindo o procedimento apresentado na subseção 4.1.2, usamos a RA para o cálculo dos níveis da amônia e consideramos o conceito de curvas de energia potencial adiabáticas. Resolvendo o problema hiperradial para vários valores do hiperângulo construímos as curvas adiabáticas em função de  $\theta$ . Aqui podemos fazer uma analogia com a aproximação Born-Oppenheimer na separação do problema eletrônico e nuclear. Pela equação (4.21) notamos que os termos de acoplamento estão presentes no termo de energia cinética e as curvas adiabáticas apresentam a característica de um total desacoplamento entre os estados de stretching. Como já afirmado, estas curvas não podem apresentar cruzamento. A função de base do problema bidimensional depende do hiperraio e parametricamente do hiperângulo, equação (4.19). Desta forma, teremos os nossos cálculos sendo realizados em dois problemas: hiperradial e hiperangular, conforme apresentado nas próximas seções.

### 5.2.1 Problema Hiperradial

Para a construção das curvas adiabáticas resolvemos o problema hiperradial, no qual  $\rho$  é a variável da equação de Schrödinger, e a coordenada  $\theta$  é considerada como um parâmetro e assumirá valores fixos. A equação hiperradial pode ser escrita como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{d^2}{d\rho^2} \right) + V_{ef}(\rho; \theta) \right] s_n(\rho; \theta) = e_n(\theta) s_n(\rho; \theta), \quad (5.11)$$

onde

$$V_{ef}(\rho; \theta) = \frac{12}{\rho^2} + V(\rho; \theta) , \quad (5.12)$$

sendo  $V(\rho; \theta)$  a Superfície de Energia Potencial de Halonen *et. al.*,  $e_n(\theta)$  são os autovalores (níveis de energia) do modo de *stretching* para cada  $\theta$  considerado; e  $e_n$  representam as curvas adiabáticas em função de  $\theta$ .

Fixando o valor de  $\theta$ , resolvemos a equação (5.11) usando o método da DVR. Os elementos de matriz do potencial é o valor da função  $V_{ef}$  nos pontos da DVR e fornece uma matriz diagonal. A energia cinética na forma matricial é descrita por

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{(-1)^{i-j}}{(d-c)^2} \frac{\pi^2}{2} \left\{ \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i-j)}{2Z} \right]} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i+j)}{2Z} \right]} \right\} \quad (5.13)$$

para os elementos fora da diagonal, e

$$\mathbf{T}_{ii} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{(d-c)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{2Z^2 + 1}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left( \frac{\pi i}{Z} \right)} \right], \quad (5.14)$$

para os elementos da diagonal.

Assim, temos o Hamiltoniano pelo método da DVR como a soma da energia cinética e da energia potencial. Com auxílio de uma rotina de diagonalização obtemos as energias adiabáticas para cada hiperângulo, e as respectivas autofunções  $s_n(\rho; \theta)$ . Estas energias  $e_n(\theta)$  representam o espectro de *stretching* para cada hiperângulo, conforme Tabela A.1 no apêndice A.

A partir dos dados obtidos construímos as curvas adiabáticas que são apresentadas na Figura 5.3. Para cada valor de  $\theta$  podemos observar as energias de *stretching* e consequentemente temos curvas adiabáticas que apresentam o comportamento do potencial de inversão da amônia conhecido na literatura (COHEN-TANNOUJJI et al. 2005).

A curva em azul está associada ao estado de *stretch* de menor energia para cada hiperângulo, a qual denominaremos como a curva de energia adiabática fundamental. Ela permite calcular os níveis de energia do movimento de inversão de configurações com correções hiperradiais adiabáticas.

## 5.2.2 Problema Hiperangular

Para calcular os níveis de energia do problema bidimensional precisamos resolver a equação (4.21). Em particular, vamos considerar que os termos de acoplamento, equação

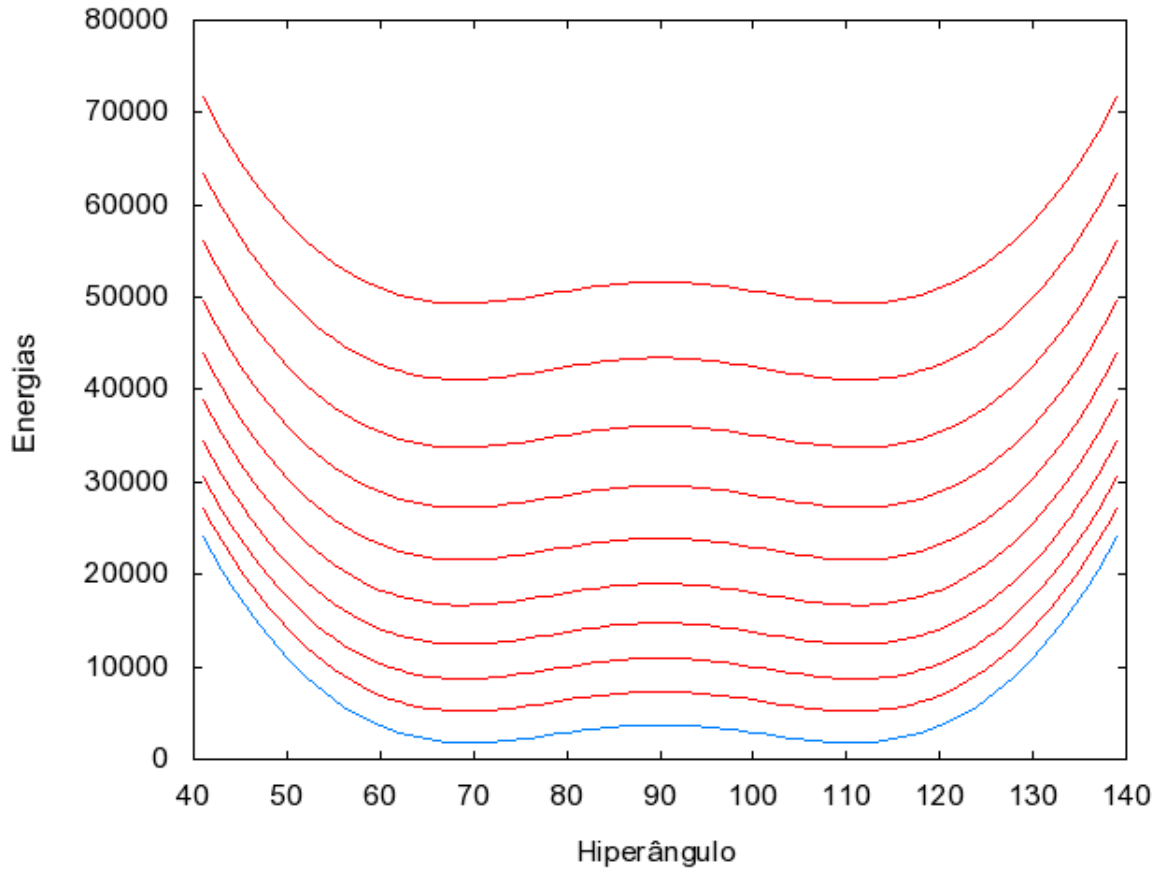


Figura 5.3: Curvas adiabáticas em função do hiperângulo. Energia em  $cm^{-1}$ .

(4.23) e (4.24), são nulos. Portanto a equação a ser resolvida é

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} f_t(\theta) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + e'_t(\theta) \right] b_t^i(\theta) = E_{tk} b_t^i(\theta), \quad (5.15)$$

onde

$$e'_t(\theta) = \frac{1 + \text{sen}^2(\theta)}{4\text{sen}^2(\theta)} + e_t(\theta) \quad (5.16)$$

e

$$f_t(\theta) = \int_0^\infty s_t^*(\rho; \theta) \frac{1}{\rho^2} s_t(\rho; \theta) d\rho. \quad (5.17)$$

Inicialmente utilizaremos a curva de energia adiabática fundamental obtida no problema hiperradial. A função  $f_t(\theta)$  é calculada numericamente pela método da DVR. Resolvendo a equação (5.15), obtemos os níveis de energia associados ao modo de inversão de *umbrella* identificados pelo número quântico  $n_\theta$ : a energia de ponto-zero (menor energia) é identificado por  $n_\theta = 0$  e os níveis excitados por  $n_\theta = 1, 2, 3, \dots$ . Na Tabela 5.2 e 5.3 elencamos os 10 primeiros níveis para os 5 primeiros estados de *stretching*, fazendo diferentes considerações.

Um caso particular consiste em considerar a função  $f_n$  como sendo constante, ou seja:

$$f_n = \frac{1}{\rho_{eq}^2}. \quad (5.18)$$

Os níveis obtidos considerando a equação (5.18) são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Níveis de energia em  $cm^{-1}$  para a curva adiabática fundamental ( $n_\theta=0$ ) e para as quatro primeiras curvas adiabáticas excitadas, para  $f_n = \frac{1}{\rho_{eq}^2}$

$n_\theta$	$n_\rho = 0$	$n_\rho = 1$	$n_\rho = 2$	$n_\rho = 3$	$n_\rho = 4$
0	2316,056	5762,736	9252,402	12998,779	17241,014
1	2317,067	5763,378	9252,848	12999,151	17241,370
2	3237,322	6719,175	10235,124	13994,125	18239,507
3	3281,362	6749,876	10257,793	14013,597	18258,252
4	3890,009	7406,489	10956,970	14734,945	18985,125
5	4202,614	7677,609	11194,022	14955,455	19201,676
6	4711,690	8187,206	11707,894	15473,266	19720,698
7	5240,589	8701,117	12208,264	15966,653	20212,494
8	5822,688	9274,952	12776,259	16532,508	20778,106
9	6441,633	9885,586	13380,743	17134,623	21379,986

Resolvendo a integral da equação (5.15) usando o método DVR, ou seja:

$$f_n(\theta) = \int_0^\infty \left| \frac{s_n(\rho; \theta)}{\rho} \right|^2 d\rho \quad (5.19)$$

calculamos os níveis de energia apresentados na Tabela 5.3.

Comparando os valores das Tabelas 5.2 e 5.3, observa-se que os níveis de energia diminuem no segundo caso. Para comparar os nossos resultados com outros valores da literatura, reescrevemos os níveis de energias como a diferença de cada nível em relação ao primeiro estado da curva adiabática fundamental, energia de ponto-zero (ZPE, do inglês *Zero Point Energy*). Esses dados são apresentados na Tabela 5.4 e comparados com os valores obtidos por Halonen e colaboradores (2001) por meio de um cálculo bidimensional e com a mesma SEP. Na mesma Tabela encontram-se também dados de Guimarães *et al.* (2013) e experimentais (SPIRKO 1983).

É possível obter os níveis de energia da inversão de *umbrella* para o primeiro modo de *stretching* excitado. Para isto subtraímos os níveis da primeira curva excitada pela energia

Tabela 5.3: Níveis de energia em  $\text{cm}^{-1}$  para a curva adiabática fundamental ( $n_\theta=0$ ) e para as quatro primeiras curvas adiabáticas excitadas para  $f_n(\theta)$  dada pela equação (5.19).

$n_\theta$	$n_\rho = 0$	$n_\rho = 1$	$n_\rho = 2$	$n_\rho = 3$	$n_\rho = 4$
0	2314,719	5761,319	9250,923	12997,269	17239,496
1	2315,724	5761,958	9251,367	12997,640	17239,850
2	3234,584	6716,086	10231,761	13990,631	18235,979
3	3278,161	6746,435	10254,154	14009,861	18254,490
4	3887,228	7403,545	10953,828	14731,680	18981,827
5	4197,684	7672,451	11188,663	14949,990	19196,183
6	4705,647	8181,109	11701,782	15467,156	19714,587
7	5232,522	8692,871	12199,869	15958,181	20204,001
8	5812,555	9264,642	12765,811	16521,993	20767,571
9	6429,107	9872,854	13367,844	17121,641	21366,980

de ponto-zero, obtendo assim os níveis para o caso de  $f_n$  constante [equação (5.18)] e para a função  $f_n(\theta)$  [equação (5.19)], (GUIMARÃES et al. 2013).

De forma geral podemos concluir que o cálculo dos níveis de energia obtidos por uma representação adiabática da função  $f_n(\theta)$  [equação (5.19)] usando o método DVR, foi melhor do que utilizando os algoritmos de hiperquantização (GUIMARÃES et al. 2013), até mesmo para  $f_n$  constante, por seus valores de energia estarem mais próximo do Halonen *et. al.*. Na Tabela 5.5 é observado também um melhor cálculo do primeiro estado de *stretching* excitado, quando comparamos o nosso método com o do algoritmo de hiperquantização em relação aos dados experimentais.

O cálculo completo na representação adiabática se depara com a dificuldade de resolver os termos de acoplamento, uma vez que há derivadas de primeira e segunda ordem da autofunção do problema hiperradial. Por outro lado, temos na representação diabática uma alternativa para realizar o procedimento de cálculo de espectros vibracionais considerando os acoplamentos entre os estados de *stretching*, pelo fato do acoplamento nesta representação envolver apenas a SEP e não apresentar termos derivativos, podendo ser então calculados mais facilmente.

Tabela 5.4: Níveis de energia da Curva Adiabática Fundamental. Diferença das energia em relação à energia do ponto zero. Valores em  $\text{cm}^{-1}$ .

Níveis	Eq.(5.18)	Eq.(5.19)	(Guimarães, 2013)	Halonen	Exp.
0	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00
1	1,010	1,005	1,01	0,96	0,793
2	921,265	919,865	920,16	922,92	932,43
3	965,306	963,442	963,75	964,74	968,12
4	1573,953	1572,509	1573,01	1577,97	1598,47
5	1886,558	1882,966	1883,57	1882,32	1882,18
6	2395,634	2390,929	2391,70	2387,96	2384,17
7	2924,533	2917,803	2918,74	2909,76	2895,61
8	3506,631	3497,837	3498,95	3485,55	
9	4125,577	4114,389	4115,69	4093,93	

Tabela 5.5: Níveis de energia do modo de inversão para o primeiro estado de *stretch* excitado: a)  $f_n = \frac{1}{\rho_{eq}}$  (ZPE = 2316,056  $\text{cm}^{-1}$ ); b)  $f_n$  dado pela eq. (5.19) (ZPE = 2314,719  $\text{cm}^{-1}$ ); c) cálculo unidimensional feito com algoritmo de hiperquantização (GUIMARÃES et. al 2013); e os resultados experimentais (SPIRKO, 1983).

Níveis	a)	b)	(Guimarães, 2013)	Exp.
0	3446,680	3446,600	3429,54	3443,63
1	3447,322	3447,239	3430,14	3444,00
2	4403,119	4401,367	4381,72	4416,91
3	4433,820	4431,716	4410,34	4435,40
4	5090,433	5088,826	5069,41	
5	5361,553	5357,732	5330,59	
6	5871,150	5866,390	5835,87	
7	6385,061	6378,152	6341,59	
8	6958,896	6949,923	6908,01	
9	7569,530	7558,135	7510,55	

### 5.3 Representação Diabática (RD)

Utilizamos aqui a RD para calcular os níveis de energia bidimensional da molécula de amônia, no intuito de comparar os resultados e tirar conclusões sobre a eficiência dos diferentes procedimentos.

Na representação diabática a função de base trata uma coordenada como variável enquanto a outra é mantida fixa. Para a realização dos cálculos consideramos mais uma vez o problema hiperradial para um  $\theta$ , que agora é mantido constante.

O primeiro passo consiste em resolver a equação (5.11) para apenas um valor constante de  $\bar{\theta}$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \right) + V_{ef}(\rho, \bar{\theta}) \right] s_a(\rho, \bar{\theta}) = e_a^d(\bar{\theta}) s_a(\rho, \bar{\theta}). \quad (5.20)$$

Novamente  $V_{ef}(\rho, \bar{\theta}) = \frac{12}{\rho^2} + V(\rho, \bar{\theta})$ , porém, o potencial agora é uma curva para um  $\theta$  fixo calculado a partir da SEP de Halonen, e as energias  $e_a^d(\bar{\theta})$  representam o espectro para um dado valor  $\bar{\theta}$ .

Calculamos o potencial para um hiperângulo fixo e utilizamos o método da DVR para obter os níveis de energia  $e_a^d$ . Para efeito de comparação resolvemos a equação (5.20) para o  $\theta$  de equilíbrio e para outros valores de  $\theta$ .

Na Tabela 5.6 apresentamos os níveis de energia da equação (5.20) para três valores de  $\theta$ : valor de equilíbrio ( $\bar{\theta} = 69,629^\circ$ ), valor da barreira ( $\bar{\theta} = 90^\circ$ ) e para um valor intermediário ( $\bar{\theta} = 80^\circ$ ).

Tabela 5.6: Níveis de energia associados ao modo de *stretching* para diferentes valores de  $\bar{\theta}$ . Energia em  $cm^{-1}$ .

Níveis (n)	$e_n^d(\bar{\theta} = 69,629^\circ)$	$e_n^d(\bar{\theta} = 80^\circ)$	$e_n^d(\bar{\theta} = 90^\circ)$
1	1799,323	2886,405	3746,357
2	5238,923	6433,655	7343,445
3	8725,341	10006,990	10959,861
4	12470,643	13795,210	14771,133

Como a primeira etapa é a obtenção dos níveis das energias para o problema hiper-radial, as energias obtidas são as mesmas da representação adiabática, pois as equações são resolvidas para  $\theta$  fixo. A diferença é que na representação adiabática a equação é



resolvida para vários valores de  $\theta$ , fornecendo assim as diferentes curvas adiabáticas. Na representação diabática a equação deve ser resolvida apenas para um  $\bar{\theta}$  constante.

A etapa seguinte consiste em calcular os termos de acoplamento apresentados na seção 4.2:

$$Y_{a,z}^{(1)} = \int_0^\infty s_z^*(\rho, \bar{\theta}) \rho^{-2} s_a(\rho, \bar{\theta}) d\rho, \quad (5.21)$$

$$Y_{a,z}^{(2)}(\theta) = \int_0^\infty s_z^*(\rho, \bar{\theta}) \Delta V(\rho, \theta) s_a(\rho, \bar{\theta}) d\rho. \quad (5.22)$$

A Tabela 5.7 apresenta os termos de  $\mathbf{Y}^1$  para os dois primeiros estados de *stretching* diabáticos usando a equação (5.21). Esses termos fazem parte do operador cinético hiperangular.

Tabela 5.7: Valores de  $\mathbf{Y}^{(1)}$  para  $a, z = 1, 2$ . Resultados em  $cm^{-1}$ .

$Y_{11}^{(1)}$	$Y_{12}^{(1)}$	$Y_{21}^{(1)}$	$Y_{22}^{(1)}$
5,601000	-0,444876	-0,444876	5,545038

Note que o valor de  $Y_{11}^{(1)}$  é equivalente ao de  $f_n$ , para  $n = 1$ , da representação adiabática. Esta comparação deve ser válida também para  $Y_{22}^{(1)}$  e  $f_2$ , e para os demais valores em que  $a=z$ , o que mostra uma coerência entre as duas representações.

Pela equação (5.22) obtemos os termos da função  $\mathbf{Y}^{(2)}(\theta)$ , cujos valores são apresentados no apêndice A, Tabela (A.2). Podemos verificar pelos valores da tabela que  $Y_{12}^{(2)} = Y_{21}^{(2)}$ , o que equivale a dizer que a função descrita em forma de matriz  $\mathbf{Y}^{(2)}$  é simétrica.

A curva de energia potencial diabática é dada por  $Y_{a,z}^{(2)}(\theta) + e_a^d(\bar{\theta})\delta_{az}$  e pode ser representada graficamente como mostra a Figura 5.4, onde  $Y_{11}^{(2)}(\theta) + e_1^d(\bar{\theta})$  e  $Y_{22}^{(2)}(\theta) + e_2^d(\bar{\theta})$  são os potenciais diabáticos, enquanto  $Y_{12}^{(2)}(\theta)$  e  $Y_{21}^{(2)}(\theta)$  são os termos de acoplamento. Como esperado, as curvas  $Y_{12}^{(2)}$  e  $Y_{21}^{(2)}$  se sobrepõem devido ao fato de serem iguais.

Como visto na capítulo 4,

$$\left[ \mathbf{Y}^{(1)} \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta(\theta) \right) + \left( \mathbf{Y}^{(2)}(\theta) + e(\bar{\theta}) \right) \right] \mathbf{b} = E\mathbf{b} \quad (5.23)$$

onde  $\mathbf{Y}^{(1)}$  e  $\mathbf{Y}^{(2)}(\theta)$  são as matrizes cujos elementos são dados pelas equações (5.21) e (5.22), e

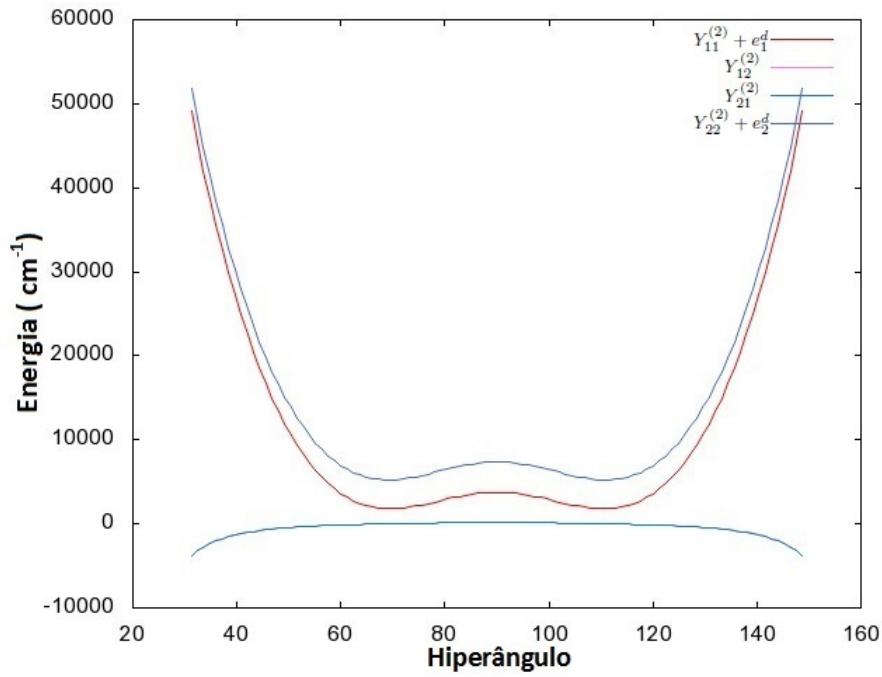


Figura 5.4: Potenciais diabáticos, representado pela função  $Y^{(2)}$ .

$$\mathbf{e}(\bar{\theta}) = \begin{pmatrix} e_1(\bar{\theta}) & & & 0 \\ & e_2(\bar{\theta}) & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e_n(\bar{\theta}) \end{pmatrix}. \quad (5.24)$$

Então, considerando dois estados diabáticos, o Hamiltoniano nesta representação é descrito como

$$H = \begin{pmatrix} Y_{1,1}^{(1)} \cdot \mathbf{T} & Y_{1,2}^{(1)} \cdot \mathbf{T} \\ Y_{2,1}^{(1)} \cdot \mathbf{T} & Y_{2,2}^{(1)} \cdot \mathbf{T} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} Y_{1,1}^{(2)} + e_1^d & Y_{1,2}^{(2)} \\ Y_{2,1}^{(2)} & Y_{2,2}^{(2)} + e_2^d \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

onde a primeira matriz é o operador energia cinética multiplicado pela matriz  $\mathbf{Y}^{(1)}$  e na segunda matriz temos a matriz de energia potencial diabático. Os termos  $e_a^d$  são as energias obtidas na primeira parte, resolvendo o modo de *stretching* para  $\bar{\theta}$ . A partir deste Hamiltoniano podemos, enfim, utilizar a representação diabática calcular os níveis de energia para o movimento de inversão de *umbrella*.

A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos dos níveis de energia para o Hamiltoniano da equação (5.25), para os diferentes valores de  $\theta$  considerados anteriormente: equilíbrio (69, 629°), barreira (90°) e um intermediário (80°) entre o hiperângulo de equilíbrio e o da barreira. Os índices *s* e *c* referem-se a representação diabática sem e com acoplamento, respectivamente. Os cálculos foram realizados para as duas primeiras curvas diabáticas e

com os termos fora da diagonal que estão associados ao acoplamento entre os estados de *stretching*.

Tabela 5.8: Níveis de energia da amônia obtidos na RD para diferentes  $\bar{\theta}$  com e sem acoplamento

Níveis	RA	$RD_s(69)$	$RD_s(80)$	$RD_s(90)$	$RD_c(69)$	$RD_c(80)$	$RD_c(90)$	Halonen
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
1	1,005	0,965	1,031	1,064	1,006	1,008	1,010	0,96
2	919,865	922,432	920,731	919,941	919,090	918,925	918,829	922,92
3	963,442	964,847	965,416	965,742	962,372	962,288	962,266	964,74
4	1572,509	1576,797	1573,356	1571,841	1570,870	1570,564	1570,380	1577,97
5	1882,966	1884,499	1887,808	1889,513	1879,159	1879,103	1879,156	1882,32
6	2390,929	2392,407	2397,774	2400,512	2384,716	2384,722	2384,850	2387,96
7	2917,803	2918,724	2927,993	2932,609	2907,764	2907,955	2908,258	2909,76
8	3497,837	3498,799	3511,399	3517,638	3483,831	3484,275	3484,629	3485,55
9	4114,389	4115,721	4131,787	4139,714	4092,569	4093,354	4093,924	4093,93

Analisando a Tabela 5.8 verificamos uma boa concordância dos resultados em comparação com os valores de referência do Halonen. Os primeiros níveis de energia para o  $\theta_e$  (theta de equilíbrio) apresentam uma melhor concordância em relação aos dados da literatura, o que justifica considerar o valor de  $\bar{\theta}$  como sendo o de equilíbrio.

Para verificar a influência de uma matriz com um maior número de elementos, o que implica ter matrizes maiores a serem diagonalizadas, fizemos os cálculos também para quatro estados de *stretching* ( $a, z = 1, \dots, 4$ ). Agora com um número maior de termos, podemos também obter uma maior representação das curvas diabáticas para  $\bar{\theta} = \theta_e$ , conforme Figura 5.5. A curva mais baixa (vermelha) representa o estado fundamental e as demais curvas, as energias excitadas. Observa-se o comportamento previsto das curvas diabáticas.

No apêndice A apresentamos os acoplamentos do potencial diabático, ou seja, as curvas do termos fora da diagonal, para  $\theta$  diferente (Figura A.1, A.2, e A.3). A Figura 5.6 apresenta a comparação entre as curvas dos termos fora da diagonal do potencial diabático, ou seja, os termos de acoplamento, para  $\bar{\theta} = \theta_e$  e  $\bar{\theta} = \theta_b$ .

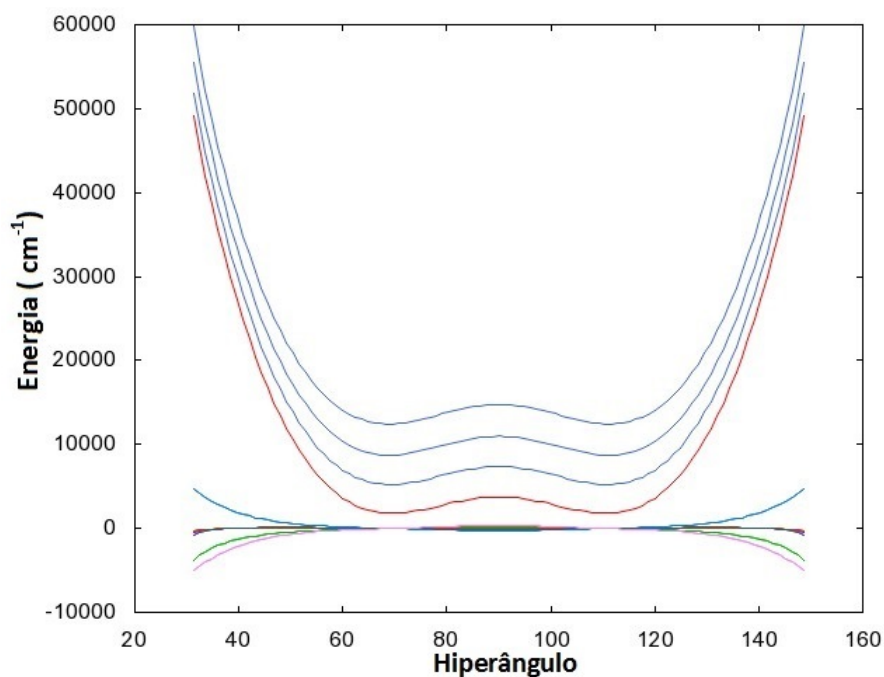


Figura 5.5: Potencial diabático representado pela função  $\mathbf{Y}^{(2)} + \mathbf{e}_a^d$  para  $a, z = 1, \dots, 4$ .

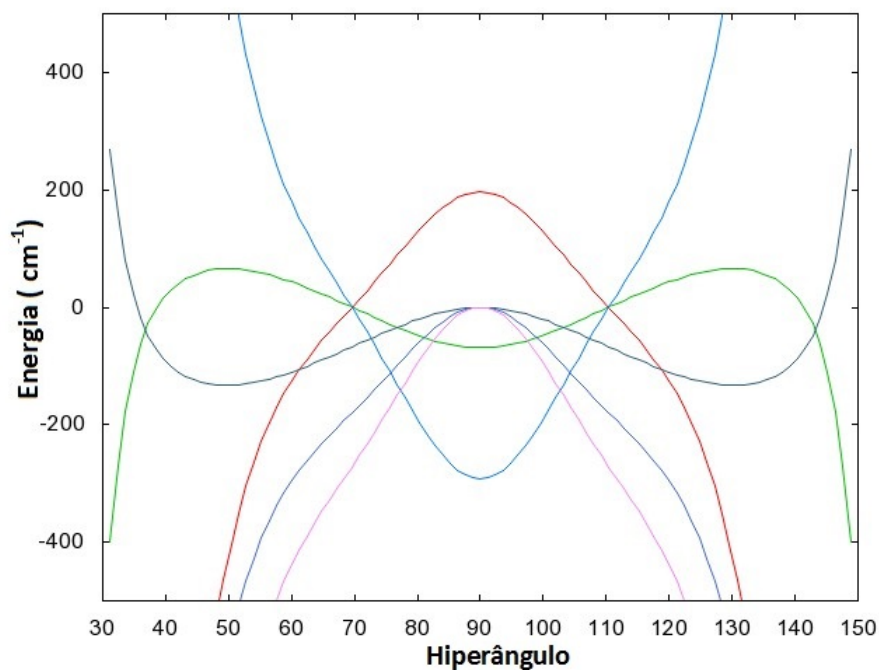


Figura 5.6: Curva dos termos fora da diagonal do potencial diabático para  $\theta = 69.629^\circ$  e  $\theta = 90^\circ$ , referente aos acoplamentos  $Y_{1,2}^{(2)}$ ,  $Y_{1,3}^{(2)}$  e  $Y_{2,3}^{(2)}$ .

As curvas dos termos de acoplamento  $Y_{12}^{(2)}$ ,  $Y_{13}^{(2)}$  e  $Y_{23}^{(2)}$  para theta de equilíbrio tem um máximo ou um mínimo de energia (curvas em vermelho, azul e verde) nos pontos em que o hiperângulo é igual a  $90^\circ$  e tem energia zero no hiperângulo de equilíbrio ( $69, 629^\circ$ ),

como previsto. Para as três curvas  $Y_{12}^{(2)}$ ,  $Y_{13}^{(2)}$  e  $Y_{23}^{(2)}$  referente ao theta da barreira, como também era esperado, a energia é zero no hiperângulo de  $90^\circ$ .

É possível ainda comparar graficamente o potencial adiabático, que só possuem termos na diagonal, com os termos da diagonal do potencial diabático, como mostra a Figura 5.7. Em particular, consideramos a curva adiabática fundamental e as três primeiras curvas adiabáticas excitadas, e fizemos uma comparação com a curva diabática fundamental e as três primeiras curvas diabáticas excitadas para  $\bar{\theta} = \theta_e$ . Além disso, incluímos a curva diabática fundamental para  $\theta$  da barreira de potencial ( $\theta_b$ ). Podemos observar que a diferença de energia entre as duas representações só começa a ser significativa a partir de  $35 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . A partir desta ordem de energia as curvas não mais se sobrepõe.

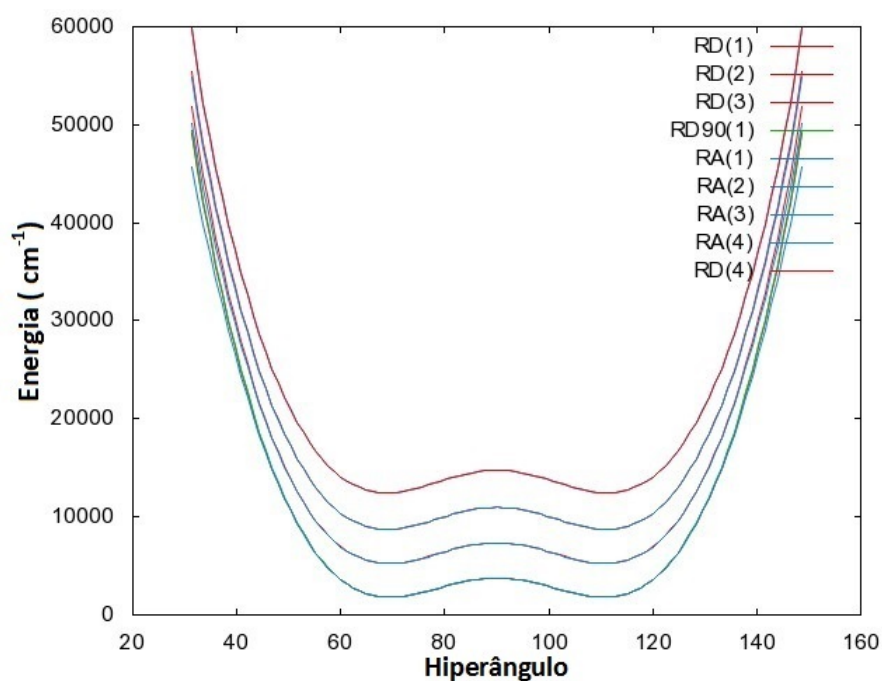


Figura 5.7: Curva adiabáticas e diabáticas (sem acoplamento) com  $\theta$  de equilíbrio e da barreira.

No que segue, apresentamos alguns níveis de energia bidimensional e classificamos segundo o número quântico do modo de *stretching* ( $n_\rho$ ) e de inversão da amônia ( $n_\theta$ ). Em particular, consideramos o estado fundamental e o primeiro estado excitado de *stretching* simétrico para comparar diretamente com a referência experimental do Spirko (1983) e com os resultados do Halonen *et. al.*. Os resultados são apresentados em duas Tabelas: 5.9 e 5.10.

A Tabela 5.9 representa os níveis de energia do modo de inversão de *umbrella* da

amônia para o estado fundamental de *stretching* simétrico. Os cálculos foram realizados usando a representação adiabática sem acoplamento e representação diabática sem e com acoplamentos entre quatro estados de *stretching*. Esta comparação valida o procedimento utilizado. Os níveis de energia para o cálculo na RD com acoplamento apresenta em média uma melhor concordância, inclusive para energias maiores.

Tabela 5.9: Níveis de energia bidimensional da amônia para o estado fundamental de *stretching*. Ref. [(HALONEN et al. 2001)]

$n_\rho$	$n_\theta$	$E_{n_\rho n_\theta}$ [RA]	$E_{n_\rho n_\theta}$ [RD(s/a)]	$E_{n_\rho n_\theta}$ [RD(c/a) <sub>2</sub> ]	$E_{n_\rho n_\theta}$ [RD(c/a) <sub>4</sub> ]	Ref.
0	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
0	1	1,005	0,965	1,006	1,006	0,96
0	2	919,865	922,432	919,090	918,926	922,92
0	3	963,442	964,847	962,372	962,219	964,74
0	4	1572,509	1576,797	1570,870	1570,563	1577,97
0	5	1882,965	1884,499	1879,519	1878,850	1882,32
0	6	2390,928	2392,407	2384,716	2384,315	2387,96
0	7	2917,803	2918,724	2907,764	2907,285	2909,76
0	8	3497,836	3498,799	3484,517	3483,831	3485,55
0	9	4114,388	4115,721	4093,262	4092,569	4093,93

A Tabela 5.10 apresenta os níveis de inversão para o o primeiro estado excitado de *stretching* simétrico da amônia obtidos com as duas representações (adiabática e diabática) e a comparação com dados experimentais de Spirko.

Os resultados das Tabelas 5.9 e 5.10 mostram uma concordância entre os níveis obtidos com as duas representações, assim como com os dados teóricos e experimentais de referência. De modo geral, pode-se observar que os níveis de energia para a representação adiabática apresentam resultados concisos. Por outro lado, os níveis de energia obtidos considerando o acoplamento de quatro estados de *stretching* são mais próximos das referências, a partir do sétimo nível do estado fundamental e para os dois primeiros níveis do estado excitado. Na representação diabática verificamos uma melhora global nos resultados quando incluímos termos de acoplamentos, quando comparados com os dados da literatura.

Tabela 5.10: Níveis de energia bidimensional da amônia para o primeiro estado excitado de *stretching*.

$n_\rho$	$n_\theta$	$E_{n\nu}$ [RA]	$E_{n\nu}$ [RD(s/a)]	$E_{n\nu}$ [RD(c/a) <sub>2</sub> ]	$E_{n\nu}$ [RD(c/a) <sub>4</sub> ]	Exp. [(SPIRKO 1983)]
1	0	3446,600	3446,795	3445,669	3444,317	3443,63
1	1	3447,239	3447,405	3447,686	3446,257	3444,00
1	2	4401,367	4404,585	4404,759	4397,450	4416,91
1	3	4431,716	4433,914	4433,138	4426,944	4435,40

Na Tabela 5.11, apresentamos os níveis de energia bidimensional da amônia, até aproximadamente  $10^3 \text{cm}^{-1}$ , obtidos com as representações adiabáticas e diabáticas. A tabela apresenta os níveis de energia bidimensional ( $E_{n_\rho n_\theta}$ ) para os 4 primeiros estados de *stretching*, onde  $n_\rho$  é o número quântico associado ao modo de *stretching* e  $n_\theta$  ao modo de inversão. "RA" indica os níveis obtidos com a representação adiabática (RA), onde os termos de acoplamento não foram considerados. "RD" indica os níveis obtidos com a representação diabática sem os acoplamentos (s/a) e considerando os acoplamentos (c/a).

$n_\rho$	$n_\theta$	$E_{n_\rho n_\theta}$ [RA]	$E_{n\nu}$ [RD(s/a)]	$E_{n\nu}$ [RD(c/a) <sub>4</sub> ]
0	0	0,000	0,000	0,000
0	1	1,005	0,965	1,006
0	2	919,865	922,432	918,926
0	3	963,442	964,847	962,219
0	4	1572,509	1576,797	1570,563
0	5	1882,965	1884,499	1878,850
0	6	2390,928	2392,407	2384,315
0	7	2917,803	2918,724	2907,285
1	0	3446,6	3446,795	3444,317
1	1	3447,239	3447,405	3446,257
0	8	3497,836	3498,799	3483,831
0	9	4114,388	4115,721	4092,569
1	2	4401,367	4404,585	4397,450
1	3	4431,716	4433,914	4426,944

0	10	4764,468	4766,558	4735,395
1	4	5088,826	5095,369	5082,957
1	5	5357,732	5360,758	5342,258
0	11	5444,196	5447,451	5411,097
1	6	5866,39	5869,847	5851,589
0	12	6150,794	6155,653	6103,733
1	7	6378,152	6380,735	6362,327
0	13	6881,941	6888,882	6821,943
2	0	6936,204	6936,000	6931,921
2	1	6936,648	6936,426	6935,081
1	8	6949,923	6952,549	6936,845
1	9	7558,135	7561,092	7543,880
0	14	7635,704	7645,243	7561,280
2	2	7917,042	7918,640	7911,458
2	3	7939,435	7940,401	7932,596
1	10	8200,715	8204,409	8189,840
0	15	8410,434	8423,131	8319,743
2	4	8639,109	8643,174	8632,144
1	11	8873,35	8875,198	8856,431
2	5	8873,944	8878,181	8871,277
0	16	9204,707	9221,169	9095,808
2	6	9387,063	9388,576	9368,872
1	12	9573,193	9579,591	9575,105
2	7	9885,150	9885,630	9860,931
0	17	10017,283	10038,166	9888,307
1	13	10297,844	10306,271	10309,061
2	8	10451,092	10451,365	10421,697
3	0	10682,55	10681,687	10685,559
3	1	10682,921	10682,049	10685,851
0	18	10847,074	10873,085	10695,869

---



---

Tabela 5.11: Níveis de energia bidimensional ( $E_{n_\rho n_\theta}$ ) para os 4 primeiros estados de modo de *stretching*.

É possível concluir pela tabela 5.11 que os valores em geral, de  $E_{n\nu}$  para  $RD(c/a)_4$  são sempre menores se comparados com  $[RD(s/a)]$  e RA.

Os cálculos apresentados evidenciam a eficiência da representação diabática, pois é possível incluir facilmente os termos de acoplamento sem aumentar significativamente o custo computacional. Além disso, o procedimento apresentado aqui pode ser aplicado para outros sistemas de coordenadas e outras parametrizações hiperesféricas.

# Capítulo 6

## Conclusão

Nessa dissertação propomos desenvolver uma metodologia que possibilitasse o cálculo bidimensional dos níveis de energia de inversão e de *stretching* simétrico da molécula de amônia, mantendo a simetria  $C_{3v}$ . Esta molécula foi escolhida porque apresenta muitos estudos teóricos e experimentais para comparação. Além disso, a amônia possui grande aplicabilidade no ramo industrial, para a obtenção de produtos diversos, como em fertilizantes e produtos de beleza.

Como o objetivo foi analisar o espectro vibracional, estudamos apenas o movimento dos núcleos desta molécula. Para isso aplicamos a aproximação de Born-Oppenheimer, que possibilita separar o movimento eletrônico do movimento nuclear. Aqui analisamos também as características dos modos normais de vibração para identificar o movimento da molécula em seis coordenadas internas. Para estabelecer as coordenadas que melhor descrevessem o comportamento de uma molécula com simetria  $C_{3v}$ , utilizamos os vetores de Radau-Smith, que foram parametrizados para coordenadas hiperesféricas, obtendo assim, a partir de algumas restrições, uma descrição bidimensional (coordenadas do hiperângulo e do hiperraio).

Para o problema bidimensional foram analisados dois tipos de representação: adiabática e diabática. Com o uso destas representações tratamos as coordenadas de maneira aproximadamente separadas e usamos então o método da Representação da Variável Discreta para resolver as equações unidimensionais e obter os níveis de energia. Nos dois casos, resolvemos primeiro a equação para o hiperraio para fornecer o potencial (adiabático ou diabático) em função do hiperângulo, e posteriormente resolvemos a equação para o hiperângulo.

Pela representação adiabática obtivemos resultados coerentes com a literatura, porém observamos uma dificuldade na obtenção dos termos de acoplamento, uma vez que esses acoplamentos são dados em termo de derivadas de primeira e de segunda ordem da auto-função de modo de *stretching*. Por outro lado, verificamos que os resultados obtidos para o sistema desacoplado estavam em concordância com a literatura.

Pela representação diabática obtivemos resultados também coerentes com a literatura, porém, com uma maior concordância. Uma das vantagens de se calcular os níveis de energia por esta representação é que foi possível calcular os acoplamentos, pois são equações mais simples de serem implementadas. Além disso, a inclusão dos termos de acoplamento não trouxe nenhum aumento significativo dos custos computacionais. Vale a pena ressaltar que um número maior de termos de acoplamento, em princípio, possibilita uma descrição mais completa, desde que os acoplamentos ainda sirvam para descrever fisicamente os níveis de energia. Inclusive, não estamos considerando todos os modos internos, portanto o espectro é restrito.

Portanto pudemos analisar que as duas representações foram eficazes nos cálculos dos espectros de energia, sendo o cálculo com acoplamento na representação diabática ainda mais eficiente quando comparados outros resultados da literatura. Outro aspecto importante diz respeito ao método DVR, que possibilita realizar os cálculos de maneira simples e rápida (gastando poucos segundos num computador pessoal, ou seja, intervalos de tempo muito curtos, a depender do número de pontos).

Como perspectivas podemos citar a aplicação dessa metodologia para o estudo de outras moléculas com simetria  $C_{3v}$ , como por exemplo a molécula  $\text{PH}_3$ . Além disso, outras parametrizações hiperesfericas podem ser consideradas e a metodologia pode ser adaptada para o cálculo do espectro vibracional de diversas moléculas.

# Apêndice A

## Tabelas e Gráficos

Nesse apêndice apresentamos tabelas e gráficos dos resultados obtidos da solução do problema radial que fornecem os potenciais adiabáticos e diabáticos em função de theta.

A Tabela A.1 a seguir apresenta os níveis de energia do modo de *stretching* para theta fixo, que fornecem as curvas adiabáticas em função de  $\theta$ .

$\theta$	Energia 1	Energia 2	Energia 3	Energia 4	Energia 5	Energia 6	Energia 7	Energia 8	Energia 9	Energia 10
31,2	45698,731	50188,005	54881,504	59809,255	64979,862	70426,355	76271,208	82725,034	89968,929	98085,950
32,4	42693,141	46763,910	51144,144	55842,680	60846,055	66180,607	71972,842	78422,240	85682,951	93819,649
33,6	39774,312	43518,271	47651,654	52167,393	57036,034	62282,605	68037,973	74488,723	81765,520	89919,202
34,8	36949,136	40448,546	44386,528	48753,675	53511,975	58688,974	64418,738	70873,881	78165,200	86333,239
36,0	34221,138	37548,283	41331,835	45576,558	50243,566	55365,381	61077,493	67538,345	74842,311	83022,306
37,2	31594,823	34809,880	38472,477	42615,468	47206,450	52284,362	57984,336	64451,174	71765,881	79955,721
38,4	29076,472	32225,816	35795,217	39853,365	44380,795	49423,654	55115,249	61587,770	68911,442	77109,316
39,6	26672,814	29789,383	33288,533	37275,990	41750,219	46764,974	52450,727	58928,342	66259,400	74463,789
40,8	24389,456	27494,958	30942,471	34871,287	39300,991	44293,114	49974,723	56456,742	63793,831	72003,478
42,0	22230,023	25337,868	28748,464	32628,946	37021,440	41995,255	47673,859	54159,592	61501,571	69715,446
43,2	20196,037	23314,041	26699,097	30540,036	34901,501	39860,443	45536,809	52025,619	59371,545	67588,811
44,4	18287,240	21419,696	24787,861	28596,713	32932,373	37879,190	43553,842	50045,167	57394,263	65614,242
45,6	16502,063	19651,139	23008,936	26791,990	31106,262	36043,165	41716,469	48209,828	55561,460	63783,604
46,8	14838,059	18004,689	21357,025	25119,562	29416,182	34344,970	40017,188	46512,175	53865,828	62089,694
48,0	13292,259	16476,671	19827,238	23573,687	27855,816	32777,962	38449,292	44945,572	52300,827	60526,054
49,2	11861,419	15063,443	18415,022	22149,084	26419,403	31336,130	37006,727	43504,024	50860,541	59086,839
50,4	10542,181	13761,422	17116,107	20840,873	25101,657	30013,986	35683,979	42182,072	49539,574	57766,706
51,6	9331,164	12567,109	15926,470	19644,513	23897,695	28806,489	34475,991	40974,698	48332,962	56560,736
52,8	8225,009	11477,090	14842,293	18555,753	22802,977	27708,966	33378,076	39877,256	47236,101	55464,359
54,0	7220,394	10488,025	13859,933	17570,578	21813,238	26717,047	32385,857	38885,396	46244,675	54473,290
55,2	6314,017	9596,626	12975,869	16685,160	20924,436	25826,598	31495,192	37995,001	45354,596	53583,464
56,4	5502,574	8799,630	12186,665	15895,801	20132,688	25033,656	30702,111	37202,121	44561,937	52790,973
57,6	4782,731	8093,752	11488,913	15198,878	19434,212	24334,369	30002,755	36502,912	43862,871	52092,007
58,8	4151,083	7475,657	10879,191	14590,789	18825,263	23724,933	29393,311	35893,573	43253,613	51482,793
60,0	3604,127	6941,910	10354,010	14067,897	18302,083	23201,534	28869,956	35370,291	42730,362	50959,540
61,2	3138,221	6488,945	9909,772	13626,483	17860,845	22760,294	28428,803	34929,186	42289,249	50518,389
62,4	2749,553	6113,026	9542,727	13262,697	17497,606	22397,224	28065,855	34566,266	41926,288	50155,361
63,6	2434,118	5810,217	9248,934	12972,522	17208,266	22108,183	27776,961	34277,382	41637,339	49866,322
64,8	2187,691	5576,358	9024,239	12751,736	16988,535	21888,841	27557,781	34058,199	41418,070	49646,945
66,0	2005,811	5407,044	8864,245	12595,892	16833,903	21734,657	27403,763	33904,165	41263,936	49492,690
67,2	1883,772	5297,613	8764,300	12500,299	16739,626	21640,852	27310,124	33810,498	41170,157	49398,780
68,4	1816,623	5243,144	8719,491	12460,011	16700,716	21602,422	27271,840	33772,175	41131,712	49360,196
69,6	1799,174	5238,464	8724,643	12469,830	16711,941	21614,100	27283,649	33783,931	41143,340	49371,682
70,8	1826,015	5278,160	8774,338	12524,316	16767,832	21670,406	27340,057	33840,275	41199,549	49427,746



147,6	42693,141	46763,910	51144,144	55842,680	60846,055	66180,607	71972,842	78422,240	85682,951	93819,649
148,8	45698,731	50188,005	54881,504	59809,255	64979,862	70426,355	76271,208	82725,034	89968,929	98085,950

Tabela A.1: Níveis de energia do modo de *stretching* para theta fixo. Curvas adiabáticas em função de theta. Energia em  $\text{cm}^{-1}$ .

A Tabela A.2 a seguir apresenta os valores da função  $Y^{(2)}$  para  $a, z = 1, 2$ , que fornecem o potencial diabático.

$\theta$	$Y_{11}^{(2)}(\theta)$	$Y_{12}^{(2)}(\theta)$	$Y_{21}^{(2)}(\theta)$	$Y_{22}^{(2)}(\theta)$
31,2	47275,1103	-3735,8122	-3735,8122	46636,2548
32,4	43644,1123	-3204,5127	-3204,5127	42991,8415
33,6	40180,7737	-2757,3508	-2757,3508	39540,5034
34,8	36891,6875	-2380,3169	-2380,3169	36278,5165
36,0	33779,4890	-2061,4330	-2061,4330	33201,4464
37,2	30843,7560	-1790,5950	-1790,5950	30304,2093
38,4	28081,7832	-1559,3905	-1559,3905	27581,1778
39,6	25489,2368	-1360,9038	-1360,9038	25026,3139
40,8	23060,6970	-1189,5156	-1189,5156	22633,3142
42,0	20790,0955	-1040,7051	-1040,7051	20395,7544
43,2	18671,0591	-910,8632	-910,8632	18307,2224
44,4	16697,1685	-797,1199	-797,1199	16361,4334
45,6	14862,1440	-697,1913	-697,1913	14552,3211
46,8	13159,9692	-609,2472	-609,2472	12874,1045
48,0	11584,9629	-531,8006	-531,8006	11321,3286
49,2	10131,8101	-463,6188	-463,6188	9888,8818
50,4	8795,5606	-403,6535	-403,6535	8571,9915
51,6	7571,6047	-350,9891	-350,9891	7366,2021
52,8	6455,6318	-304,8052	-304,8052	6267,3396
54,0	5443,5786	-264,3518	-264,3518	5271,4646
55,2	4531,5719	-228,9337	-228,9337	4374,8196
56,4	3715,8684	-197,9007	-197,9007	3573,7724
57,6	2992,7956	-170,6437	-170,6437	2864,7576
58,8	2358,6948	-146,5931	-146,5931	2244,2209
60,0	1809,8679	-125,2180	-125,2180	1708,5649
61,2	1342,5296	-106,0274	-106,0274	1254,0996
62,4	952,7639	-88,5706	-88,5706	876,9985
63,6	636,4882	-72,4383	-72,4383	573,2606
64,8	389,4237	-57,2631	-57,2631	338,6795
66,0	207,0735	-42,7212	-42,7212	168,8202
67,2	84,7092	-28,5338	-28,5338	59,0040
68,4	17,3667	-14,4687	-14,4687	4,3027
69,6	-0,1486	-0,3433	-0,3433	-0,4583
70,8	26,7538	13,9734	13,9734	39,3134
72,0	92,4746	28,5586	28,5586	118,0006
73,2	191,2600	43,4341	43,4341	229,8096
74,4	317,2469	58,5665	58,5665	368,8139

75,6	464,5155	73,8682	73,8682	529,0068
76,8	627,1502	89,2019	89,2019	704,3624
78,0	799,3063	104,3860	104,3860	888,9047
79,2	975,2817	119,2027	119,2027	1076,7829
80,4	1149,5920	133,4084	133,4084	1262,3512
81,6	1317,0479	146,7446	146,7446	1440,2522
82,8	1472,8329	158,9498	158,9498	1605,5009
84,0	1612,5797	169,7713	169,7713	1753,5690
85,2	1732,4444	178,9763	178,9763	1880,4643
86,4	1829,1749	186,3613	186,3613	1982,8056
87,6	1900,1717	191,7600	191,7600	2057,8883
88,8	1943,5393	195,0496	195,0496	2103,7392
90,0	1958,1242	196,1545	196,1545	2119,1572
91,2	1943,5393	195,0496	195,0496	2103,7392
92,4	1900,1717	191,7600	191,7600	2057,8883
93,6	1829,1749	186,3613	186,3613	1982,8056
94,8	1732,4444	178,9763	178,9763	1880,4643
96,0	1612,5797	169,7713	169,7713	1753,5690
97,2	1472,8329	158,9498	158,9498	1605,5009
98,4	1317,0479	146,7446	146,7446	1440,2522
99,6	1149,5920	133,4084	133,4084	1262,3512
100,8	975,2817	119,2027	119,2027	1076,7829
102,0	799,3063	104,3860	104,3860	888,9047
103,2	627,1502	89,2019	89,2019	704,3624
104,4	464,5155	73,8682	73,8682	529,0068
105,6	317,2469	58,5665	58,5665	368,8139
106,8	191,2600	43,4341	43,4341	229,8096
108,0	92,4746	28,5586	28,5586	118,0006
109,2	26,7538	13,9734	13,9734	39,3134
110,4	-0,1486	-0,3433	-0,3433	-0,4583
111,6	17,3667	-14,4687	-14,4687	4,3027
112,8	84,7092	-28,5338	-28,5338	59,0040
114,0	207,0735	-42,7212	-42,7212	168,8202
115,2	389,4237	-57,2631	-57,2631	338,6795
116,4	636,4882	-72,4383	-72,4383	573,2606
117,6	952,7639	-88,5706	-88,5706	876,9985
118,8	1342,5296	-106,0274	-106,0274	1254,0996
120,0	1809,8679	-125,2180	-125,2180	1708,5649
121,2	2358,6948	-146,5931	-146,5931	2244,2209
122,4	2992,7956	-170,6437	-170,6437	2864,7576
123,6	3715,8684	-197,9007	-197,9007	3573,7724
124,8	4531,5719	-228,9337	-228,9337	4374,8196
126,0	5443,5786	-264,3518	-264,3518	5271,4646
127,2	6455,6318	-304,8052	-304,8052	6267,3396
128,4	7571,6047	-350,9891	-350,9891	7366,2021
129,6	8795,5606	-403,6535	-403,6535	8571,9915
130,8	10131,8101	-463,6188	-463,6188	9888,8818

132,0	11584,9629	-531,8006	-531,8006	11321,3286
133,2	13159,9692	-609,2472	-609,2472	12874,1045
134,4	14862,1440	-697,1913	-697,1913	14552,3211
135,6	16697,1685	-797,1199	-797,1199	16361,4334
136,8	18671,0591	-910,8632	-910,8632	18307,2224
138,0	20790,0955	-1040,7051	-1040,7051	20395,7544
139,2	23060,6970	-1189,5156	-1189,5156	22633,3142
140,4	25489,2368	-1360,9038	-1360,9038	25026,3139
141,6	28081,7832	-1559,3905	-1559,3905	27581,1778
142,8	30843,7560	-1790,5950	-1790,5950	30304,2093
144,0	33779,4890	-2061,4330	-2061,4330	33201,4464
145,2	36891,6875	-2380,3169	-2380,3169	36278,5165
146,4	40180,7737	-2757,3508	-2757,3508	39540,5034
147,6	43644,1123	-3204,5127	-3204,5127	42991,8415
148,8	47275,1103	-3735,8122	-3735,8122	46636,2548

Tabela A.2: Valores da função  $Y^{(2)}$  para  $a, z = 1, 2$ . Potencial Diabático. Energia em  $\text{cm}^{-1}$ .

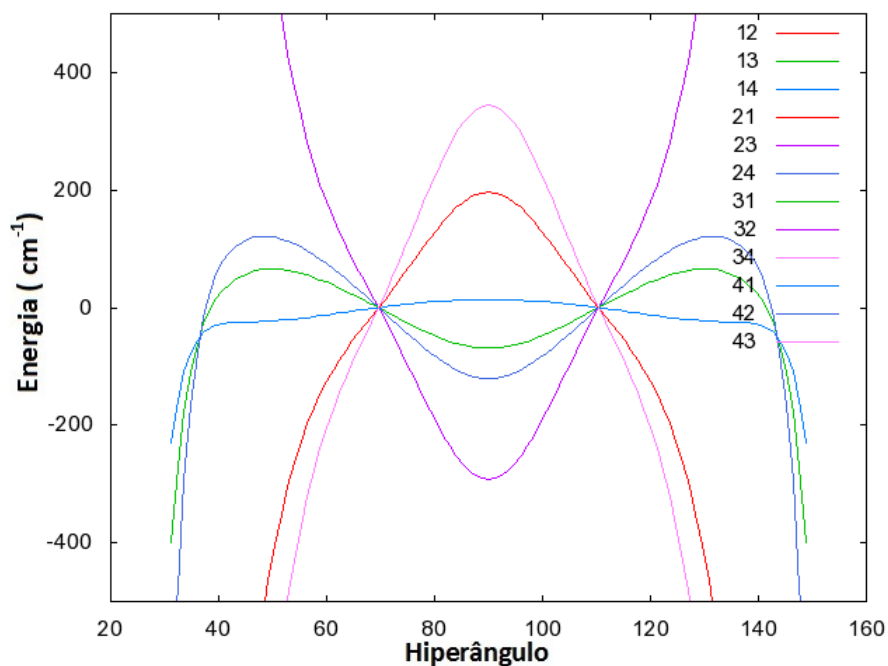


Figura A.1: Curva de elementos fora da diagonal, os índices 12, 13, 14,..., correspondem aos acoplamentos do potencial  $Y_{a,z}^{(2)}$ , com  $a, z=1, 2, 3$  e 4, para  $\bar{\theta} = 69, 629^\circ$



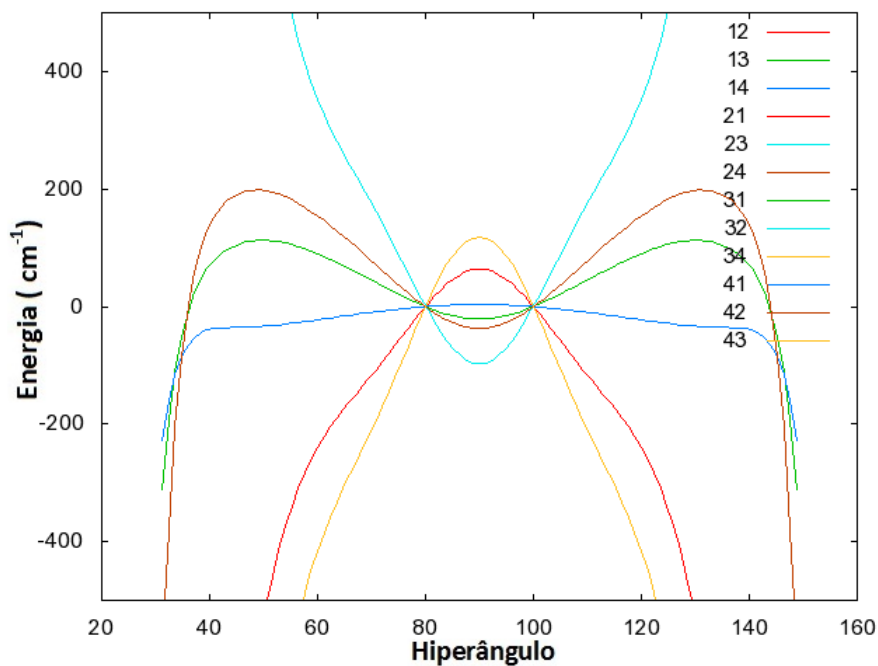


Figura A.2: Curva de elementos fora da diagonal, os índices 12, 13, 14,..., correspondem aos acoplamentos do potencial  $Y_{a,z}^{(2)}$ , com  $a,z=1,2,3$  e 4, para  $\bar{\theta} = 80^\circ$

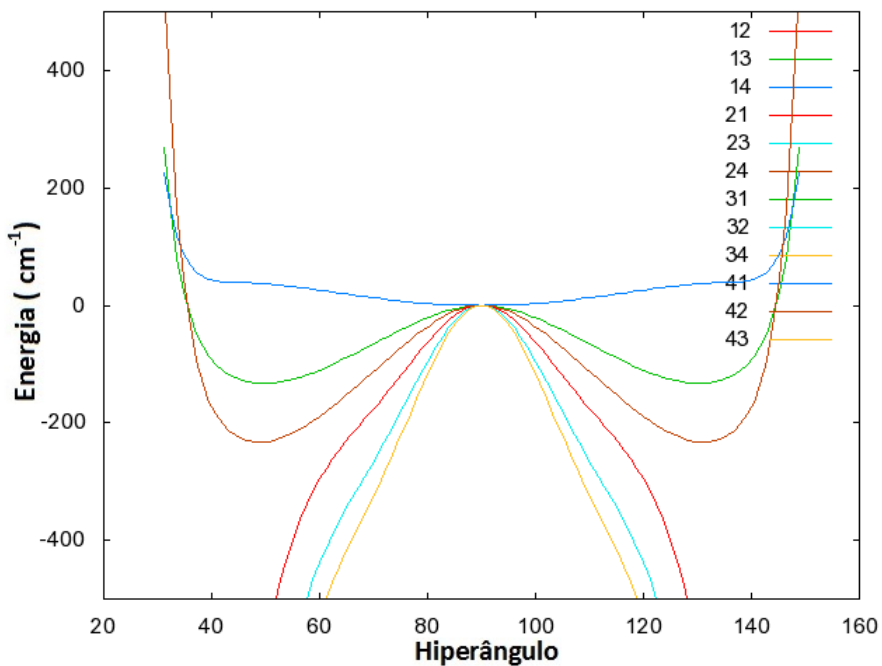


Figura A.3: Curva de elementos fora da diagonal, os índices 12, 13, 14,..., correspondem aos acoplamentos do potencial  $Y_{a,z}^{(2)}$ , com  $a,z=1,2,3$  e 4, para  $\bar{\theta} = 90^\circ$

# Referências Bibliográficas

- AQUILANTI, V. e CAVALLI, S. (1997). The quantum-mechanical hamiltonian for tetraatomic systems in symmetric hyperspherical coordinates, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **93**: 801–809.
- AQUILANTI, V., CAVALLI, S. e GOSSI, G. (1986). Hyperspherical coordinates for molecular dynamics by the method of trees and the mapping of potential energy surfaces for triatomic systems, *J. Chem. Phys.* **85**: 1362.
- ARFKEN, G. B. e WEBER, H. J. (1995). *Mathematical methods for physicists*, 4 edn, Academic Press.
- ATKINS, P. W. e FRIEDMAN, R. S. (1996). *Molecular Quantum Mechanics*, 3 edn, PWA Oxford.
- BACIC, Z. e LIGHT, J. C. (1989). *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**: 469.
- BARROSO, L. C., BARROSO, M. M. A., CAMPOS, F. F., CARVALHO, M. L. B. e MAIA, M. L. (1987). *Cálculo Numérico*, 2 edn, Harbra.
- BERNATH, P. F. (2005). *Spectra on Atoms and Molecules*, 2 edn, Oxford.
- BITENCOURT, A. C. P. (2004). *Estudo de processos envolvendo a interação da radiação com sistemas moleculares: Transições radiativas e fotodissociação com acoplamento não adiabático*, Master's thesis, Universidade Federal da Bahia - UFBA.
- BUTKOV, E. (1988). *Física Matemática*, LTC.
- CAMPOS, R. J. A. (1978). *Cálculo Numérico Básico*, 1 edn, Atlas.
- COHEN-TANNOUDJI, C., DIU, B. e LALOË, F. (2005). *Quantum Mechanics*, Vol. 1, Wiley-VCH.

- COLBERT, D. T. e MILLER, W. H. (1992). A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the smatrix kohn method, *J. Chem. Phys.* **96**: 1982.
- COTTON, F. A. (1989). *Chemical Applications of Group Theory*, 3 edn.
- DEMTRODER, W. (2005). *Molecular Physics*, Wiley VCH.
- DEMTRODER, W. (2006). *Atoms, Molecules and Photons.*, Springer.
- ECHAVE, J. e CLARY, C. D. (1992). *Chem. Phys. Lett.* **190**: 225.
- EINWOEGERER, W. (2006). Quadratura gaussiana. disponível em: <<http://www2.dem.inpe.br/mcr/inpe/cmc-203-0/pdf/walter.pdf>>. acessado em: 30 set 2013.
- GATTI, F., LUNG, C., LEFORESTIER, C. e CHAPUISAT, X. (1999). Fully coupled 6d calculations of the ammonia vibration-inversion-tunneling states with a split hamiltonian pseudospectral approach, *J. Chem. Phys.* **111**: 16.
- GUIMARÃES, M. N., RAGNI, M., BITENCOURT, A. C. P. e PRUDENTE, F. V. (2013). Alternative hyperspherical adiabatic decoupling scheme for tetratomic molecules: quantum two-dimensional study of the ammonia umbrella motion. Submetido a publicação à Eur. Phys. J. B.
- HALONEN, L., PESONEN, J. e MIANI, A. (2001). New inversion coordinate for ammonia: Application to a ccsd(t) bidimensional potencial energy surface, *J. Chem. Phys.* .
- HAMILTON, I. P. e LIGHT, J. C. (1986). On distributed gaussian bases for simple model multidimensional vibrational problems, *J. Chem. Phys.* **84**: 306.
- HANDY, N. C., CARTER, S. e COLWELL, S. M. (2013). The vibrational energy levels of ammonia, *Molecular Physics* **96**: 477–491.
- HARRIS., D. O., ENGERHOLM, G. O. e GWINN, W. (1965). Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems and the application to anharmonic oscillators, *J. Chem. Phys.* **43**: 1515.

- HOLLAS, J. M. (2004). *Modern Spectroscopy*, 4 edn, John Wiley e Sons, Ltd.
- HUANG, X., SCHWENKE, D. W. e LEE, T. J. (2011). Rovibrational spectra of ammonia. i. unprecedented accuracy of a potential energy surface used with nonadiabatic corrections, *J. Chem. Phys.* **134**: 044320.
- LAUVERGNAT, D. e NAUTS, A. (2013). A harmonic adiabatic approximation to calculate vibrational states of ammonia, *Chemical Physics* **305**: 105–113.
- LEAL, K. Z. (2009). Introdução à espectroscopia vibracional. disponível em: <<http://www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/didatico.htm>>. acesso em: 26 set. 2013, 11:52:30.
- LI, Z. H., VALERO, R. e TRUHLAR, D. G. (2007). Improved direct diabatization and coupled potential energy surfaces for the photodissociation of ammonia, *Theor Chem Acc* **118**: 9–24.
- LIGHT, J. C., HAMILTON, I. P. e LILL, J. V. (1985). Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics, *J. Chem. Phys.* **82**: 1400.
- LITTLEJOHN, R. G., CARGO, M., CARRINGTON, T., MITCHELL, K. A. e POIRIER, B. (2002). A general framework for discrete variable representation basis sets, *J. Chem. Phys.* **116**: 8691.
- MA, J., ZHU, X., GUO, H. e YARKONY, D. R. (2012). First principles determination of the  $\text{nh}_2/\text{nd}_2(\text{,})$  branching ratios for photodissociation of  $\text{nh}_3/\text{nd}_3$  via full-dimensional quantum dynamics based on a new quasi-diabatic representation of coupled ab initio potential energy surfaces, *J. Chem. Phys.* **137**: 22A541.
- MANIERO, A. (n.d.). *Notas de aula do curso introdução a mecânica quântica [IF-UFBA]*.
- MOHALLEM, J. R. e PRUDENTE, F. V. (2007). *Métodos além da Aproximação Born-Oppenheimer*, 1 edn, Livraria da Física, São Paulo, chapter 8, pp. 285 – 320.
- MUCKERMAN, J. T. (1990). *Chem. Phys Lett.* **173**: 200.
- NETO, J. J. S. e COSTA, L. S. (1998). *Braz. J. Phys* **28**: 1.
- PIZA, A. F. R. T. (2009). *Mecânica Quântica*, 2 edn, USP.

- PRUDENTE, F. V., RIGANELLI, A. e VARANDAS, A. J. C. (2001). The discrete variable representation method for bound state eigenvalues and eigenfunctions, *Rev. Mex. Fis.* **47**: 568–575.
- RAGNI, M., BITENCOURT, A. C. P. e AQUILANTI, V. (2007). Orthogonal coordinates for the dynamics of four bodies and for the representation of potentials of tetra-atomic molecules, *International Journal of Quantum Chemistry* **107**: 2870–2888.
- RAGNI, M., LOMBARDI, A., BARRETO, P. R. e BITENCOURT, A. C. P. (2009). Orthogonal coordinates and hyperquantization algorithm. the  $nh_3$  and  $h_3o^+$  umbrella inversion levels., *J. Phys. Chem. A* **113**: 15355–15365.
- RASHEV, S. e MOULE, D. C. (2006). Hamiltonian description and 6d calculations on the ammonia vibrational levels, *J. Mol. Spectros.* **235**: 93–103.
- RODRIGUES, R. M. (2007). *Estudo teórico e experimental de agregados iônicos  $(nh_3)_n nh_m^\pm$  desorvidos de amônia sólida bombardeada por Íons de 65 mev*, Master's thesis, Pontifica Universidade Católica do Rio de Janeiro PUC-RIO.
- SALA, O. (1996). *Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, UNESP.
- SCIENTIA, E. (2013). Amônia da origem da vida até a proteção da camada de ozônio. acessado em: <<http://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/amonia>>. disponível em: 30 set. 201.
- SMITH, F. T. (1980). Modified heliocentric coordinates for particle dynamics, *The American Physical Society* **45**: 1157–1160.
- SPIRKO, V. (1983). Vibrational anharmonicity and the inversion potencial function of  $nh_3$ , *J. Mol. Spectros.* **101**: 30–47.
- SPIRKO, V. e KRAEMER, W. P. (1989). Anharmonic potential function and effective geometries for the  $nh_3$  molecule, *J. Mol. Spectros.* **133**: 331–344.
- SZALAY, V. (1993). Discrete variable representations of differential operators, *J. Chem. Phys.* **99**: 1978.
- SZALAY, V. (1996). The generalized discrete variable representation. an optimal design., *J. Chem. Phys* **105**: 6940.

- YURCHENKO, S. N., BARBER, R. J., TENNYSON, J., THIEL, W. e JENSEN, P. (2011). Towards efficient refinement of molecular potential energy surfaces: Ammonia as a case study, *J. Mol. Spectros.* **268**: 123–129.
- ZHANG, J. Z. H., CHU, S. e MILLER, W. H. (1988). Quantum scattering via the smatrix version of the kohn variational principle, *J. Chem. Phys.* **88**: 6233.
- ZHU, X. e YARKONY, D. R. (2012). Quasi-diabatic representations of adiabatic potential energy surfaces coupled by conical intersections including bond breaking: A more general construction procedure and an analysis of the diabatic representation, *J. Chem. Phys.* **137**: 22A511.
- ZICKENDRAHT, W. (1969). Configuration space approach to the fourparticle problem, *J. Math. Phys* **10**: 30.
- ZICKENDRAHT, W. (1971). Collective and single particle coordinates in nuclear physics, *J. Math. Phys.* **12**: 1663.