

$\theta\phi 2.3543$ *LaTeX Warning: Command \invalid in math mode OSCHN3.2954 OSCHJ_x OSCHJ_x LaT*



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

**O Ajuste Direto de Curvas de Energia Potencial dos
Sistemas Moleculares NaI e RbCs, para o Estado
Fundamental, utilizando Abordagem Algébrica.**

Marivaldo Mendonça de Jesus

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**O Ajuste Direto de Curvas de Energia Potencial dos
Sistemas Moleculares NaI e RbCs, para o Estado
Fundamental, utilizando Abordagem Algébrica.**

Marivaldo Mendonça de Jesus

Orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

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

Salvador - 2020

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

J58 Jesus, Marivaldo Mendonça de
O ajuste direto de curvas de energia potencial dos sistemas
moleculares nali e rbc_s, para o estado fundamental, utilizando
abordagem algébrica / Marivaldo Mendonça de Jesus. –
Salvador, 2020.
133 f.

Orientador: Prof^o. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Física, 2020.

1. Física. 2. Moléculas. 3. Espectroscopia Molecular. I.
Jesus, Marivaldo Mendonça de. II. Universidade Federal da
Bahia. III. Título.

CDU 539.18

À minha vó Alzira (in memoriam) que tanto me amava, às minhas mães: Lúcia que hoje acompanha minha jornada, e Madalena que contribuiu diretamente para que eu me tornasse um homem de bem que sou hoje. Aos meus pais: Mário, que me concebeu e Anésio (in memoriam), que juntamente com Madalena ajudou a me criar e tê-lo como exemplo. E a razão de minha existência meus filhos e esposa.

Mariana, Rafael, Gabriel e Shirley.

Agradecimentos

Toda honra e toda glória a ti Senhor, por me amparar em todos os momentos de minha vida. Por várias vezes o sentimento de estar sozinho, mas tu estiveste comigo, mesmo naqueles momentos em que minha fé fraquejava. A "boniteza" da física, talvez esteja em nos mostrar, que certos modelos teóricos corroboram com a fé que temos em ti: pressão, força, energia, queda, vazio, etc. são alguns dos exemplos que nós físicos disseminamos em nossas breves palestras. Aprender a aprender também faz parte desta história.

Neste momento, quero com profundo sentimento agradecer ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, na figura de todos os seus colaboradores. Quantos foram os momentos difíceis, mas, todos superados pela alegria das conversas com nossos grandes "mestres" e colegas. Superações de tudo que é natureza. Isso é escola, no mais amplo sentido. A aprendizagem significativa, implica em passar por tudo isso, mas temos a certeza que aprendemos alguma coisa, e que levamos cada detalhe para nossas realidades locais.

Meus amigos da "Casa de Amaralina", o que dizer? Só muito obrigado. Amo vocês. Deixo registrado nestes agradecimentos meu carinho e saudade do nosso "Rafete". Quantos passaram por lá, mas em nossa memória estarão sempre presentes. Foram tantas idas e vindas, nestes 450 km de Itabuna para Salvador que me sinto na obrigação, mesmo sem eles saberem, de agradecer a cada motorista que conduziu cada ônibus.

Agradecer com muita gratidão ao professor Saulo, que tantas vezes me substituiu para que meus alunos não ficassem sem aula. A toda equipe do Colégio da Polícia Militar da Bahia, que sempre esteve ao meu lado, e principalmente aos meus alunos que me incentivavam a superar cada dificuldade. De alguma forma, acredito que todo esforço terminava entusiasmando alguns, que optaram por enveredar também pelos caminhos da física, como meu querido ex-aluno e amigo João Sales, o qual tenho certeza que será um dos maiores físicos deste País no futuro.

Um amigo certa vez me apresentou um professor. Estávamos na cidade de Ilhéus e lá foi onde tudo começou. Meu agradecimento especial ao meu "irmão" Thiago Barbosa, que me apresentou a este magnífico professor, que já fez tanto por muitos. Registro meu especial agradecimento ao Professor "Fred", assim conhecido por tantos. Neste momento de agradecimentos, também pedir desculpas pelos cabelos que cada um dos nossos orientadores

perdem ao longo das orientações. Assim, na figura do Professor "Fred", agradecer a todos os professores orientadores ou não.

Sei que vou esquecer de agradecer a alguns, e foram muitos que me ajudaram a chegar neste momento, mas no meu coração cada um de vocês serão sempre lembrados. Obrigado a todos.

Resumo

Nesta tese, no contexto da Física Atômica e Molecular, apresentamos um estudo sobre os sistemas moleculares NaLi e RbCs para o estado fundamental. Fazemos uma abordagem espectroscópica utilizando resultados obtidos experimentalmente para as energias vibracionais, e lançamos mão de uma estrutura matemática construída a partir dos estados coerentes, para construção de um Hamiltoniano algébrico efetivo. Neste momento, usamos operadores pertencentes a uma determinada álgebra de Lie para determinação da expressão matemática utilizada no cálculo da energia vibracional, a ser comparada com as energias obtidas por métodos experimentais. Assim, queremos calcular os parâmetros lineares, os quais, serão utilizados no cálculo para previsão da energia de dissociação, do alcance e conseqüentemente da construção das Curvas de Energia Potencial dos sistemas moleculares em estudo. Utilizamos para minimização das energias experimental e calculada, programação em código Fortran, cuja finalidade é obter tais parâmetros, bem como, obter os resultados das energias calculadas algebricamente. Na computação algébrica faremos um ajuste para a minimização entre as energias, tal que, estes serão utilizados na construção do potencial algébrico. Para construção das Curvas de Energia Potencial, utilizaremos uma expansão tipo Morse, em que teremos como elementos valores associados ao número de estados ligados de cada sistema molecular e a quantidade de termos da expansão. Desta forma, oferecer à comunidade acadêmica um material teórico com referência em dados experimentais, sobre as moléculas NaLi e RbCs, utilizando um formalismo matemático elegante que possa contribuir para disseminação do conhecimento junto aos atores envolvidos na pesquisa pura e aplicada em física ou áreas afins.

Abstract

In this thesis, in the context of Atomic and Molecular Physics, we present a study about the NaLi and RbCs molecular systems for the ground state. We take a spectroscopic approach using experimentally obtained results for vibrational energies, and we use a mathematical structure constructed from coherent states to construct an effective algebraic Hamiltonian. At this time, we use operators belonging to a particular Lie algebra to determine the mathematical expression used in the calculation of vibrational energy, to be compared with the energies obtained by experimental methods. Thus, we want to calculate the linear parameters, which will be used to calculate the dissociation energy, the range and consequently the construction of the Potential Energy Curves of the molecular systems under study. For minimization of experimental and calculated energies, we use fortran coding, whose purpose is to obtain such parameters, as well as to obtain the results of the algebraically calculated energies. In algebraic computation we will make an adjustment for the minimization between energies, such that they will be used in the construction of the agenic potential. To construct the Potential Energy Curves, we will use a Morse type expansion, in which we will have as elements values associated with the number of bound states of each molecular system and the number of expansion terms. Thus, offer to the academic community a theoretical material with reference in experimental data about the NaLi and RbCs molecules, using an elegant mathematical formalism that can contribute to the dissemination of knowledge to the actors involved in pure and applied research in physics or related fields.

Conteúdo

Lista de Tabelas	iii
Lista de Figuras	v
1 Dinâmica Molecular	4
1.1 O Problema Molecular	4
1.1.1 A Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria	4
1.1.2 O Problema de Dois Corpos	8
1.2 A Expansão Adiabática	12
1.2.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer	16
1.3 O Modelo Teórico e o Problema da Anarmonicidade	18
1.3.1 O Oscilador Harmônico	18
1.3.2 O Oscilador Anarmônico	21
1.3.3 A Expansão de Dunham	24
1.3.4 Oscilador Harmônico Quântico e a Abordagem Algébrica	26
2 Teoria de Momento Angular e Grupos de Lie	31
2.1 O Papel do Operador de Rotação em Teoria de Momento Angular	31
2.2 Momento Angular Orbital e Total	35
2.3 Estados Coerentes e Valores Médios	39
3 Metodologia	49
3.1 O Hamiltoniano Algébrico e o Espectro de Energia	49
3.1.1 O Potencial tipo Morse e a Energia de Dissociação	59
3.1.2 Cálculo do alcance α	61
3.2 Os Dados Experimentais: NaLi e RbCs	63
4 Resultados e Discussão	65
4.1 NaLi	65
4.2 RbCs	78
5 Conclusões e Perspectivas	96
Bibliografia	100
6 Apêndice A - Tabelas de Parâmetros Lineares - NaLi $N = 96$ p(3) a p(15): Compilações: Linear e Quadrática	103

- 7 Apêndice D - Tabelas de Parâmetros Lineares - RbCs $N = 270$ p(2) a p(14):
Compilações: Linear e Quadrática 106**
- 8 Apêndice B - Desenvolvimento matemático: Energia de Dissociação - Al-
cance - Potencial Algébrico: NaLi $N = 96$ p(15) - Expansão Linear 109**

Lista de Tabelas

1.1	Métodos espectroscópicos.	5
1.2	Expansão de Dunham - Relações entre coeficientes e constantes espectroscópicas	26
4.1	Energia Experimental - Ref. [1] e Calculada Algébricamente - Expansão Linear (3.51): NaLi $N = 96$ $p(15)$ - Estado Fundamental desvio= $0,04311 \text{ cm}^{-1}$	66
4.2	Energia Experimental - Ref. [1] e Calculada Algébricamente - Expansão Quadrática (3.53): NaLi $N = 96$ $p(15)$ - Estado Fundamental desvio= $1,17445 \text{ cm}^{-1}$	67
4.3	Energias Previstas Calculadas Algébricamente: NaLi $N = 96$ $p(15)$ - Estado Fundamental - Expansão Linear (3.51) desvio: $0,05 \text{ cm}^{-1}$ - Expansão Quadrática (3.53) desvio: $1,17 \text{ cm}^{-1}$	69
4.4	Parâmetros: $N = 96$ e $p(15)$ termos da expansão - NaLi - Estado Fundamental - Expansão Linear (3.51).	73
4.5	Parâmetros: $N = 96$ $p(15)$ termos da expansão - NaLi - Estado Fundamental - Expansão Quadrática (3.53).	74
4.6	Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algébricamente - Expansão Linear (3.51): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental desvio= $0,01764$	78
4.7	Energias Previstas Calculadas Algébricamente: RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental - Expansão Linear (3.51) desvio: $0,02 \text{ cm}^{-1}$ - Expansão Quadrática (3.53) desvio: $0,34 \text{ cm}^{-1}$	83
4.8	Parâmetros: $N = 270$ e $p(15)$ - RbCs - Estado Fundamental - Expansão Linear (3.51).	85
4.9	Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algébricamente - Expansão Quadrática (3.53): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental desvio= $0,34174 \text{ cm}^{-1}$	88
4.10	Parâmetros: $N = 270$ e $p(15)$ - RbCs - Estado Fundamental - Expansão Quadrática (3.53).	94
6.1	Parâmetros: $N = 96$ $j = 2, 3, 4, 5, 6$ NaLi - Estado Fundamental - Linear . . .	103
6.2	Parâmetros: $N = 96$ $j = 3, 4, 5, 6, 7$ NaLi - Estado Fundamental - Quadrática	104
7.1	Parâmetros: $N = 270$ $j = 2, 3, 4, 5, 6$ RbCs - Estado Fundamental - Linear . .	106
7.2	Parâmetros: $N = 270$ $j = 3, 4, 5, 6, 7$ RbCs - Estado Fundamental - Quadrática	107

Lista de Figuras

1.1	Níveis de energia	6
1.2	Representação esquemática da emissão e absorção	6
1.3	Quadro - Espectro de radiação eletromagnética	7
1.4	Apresentação pictórica de um potencial de interação entre os dois átomos de uma molécula diatômica.	9
1.5	Exemplo ilustrativo do oscilador clássico: sistema massa mola	18
1.6	Exemplo ilustrativo da curva de energia potencial do oscilador	19
1.7	Oscilador harmônico	21
1.8	Potencial harmônico e anarmônico	22
1.9	Energias: Dissociação e ligação	23
1.10	Curva de Energia Potencial - Estado Eletrônico Fundamental	24
2.1	Exemplo ilustrativo da não comutatividade de rotações finitas.	32
2.2	Rotação em torno dos eixos x, y e z.	33
2.3	Representação ilustrativa do Momento Angular	37
2.4	Projeção no Plano Complexo Esfera de Bloch.	44
4.1	Desvios para energias - NaLi: Estado Fundamental - Experimental - Ref. [1] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Linear (3.51)- $N = 96$ com $p(2, 3, \dots, 15)$ termos.	71
4.2	Desvios para Energias - NaLi: Estado Fundamental - Experimental - Ref. [1] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos.	71
4.3	Desvios para Energias - NaLi: Experimental - Ref. [1] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Linear (3.51) e Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos.	72
4.4	Curvas das Energias - Nali: Energias Experimental - Ref. [1] e Calculada - Expansão Linear (3.51)- $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos da expansão.	72
4.5	Curvas das Energias - Nali: Energias Experimental - Ref. [1] e Calculada - NaLi - Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos da expansão.	73
4.6	Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Resultado Experimental - Ref. [1] - D_e é a energia de dissociação e r a distância internuclear.	75
4.7	Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - $N = 96$ e $p(15)$ - Expansão Linear (3.61) - Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	75

4.8	Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Expansão Linear (3.61)- $N = 96$ e $p(2 - 7)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o nº de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	76
4.9	Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Expansão Linear (3.61)- $N = 96$ e $p(8 - 14)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o nº de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	76
4.10	Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Expansão Quadrática (3.60)- $N = 96$ e $p(7 - 9)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o nº de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	77
4.11	Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Expansão Quadrática (3.60) - $N = 96$ e $p(2 - 6)$ e $p(10 - 15)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o nº de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	78
4.12	Desvios para energias - RbCs: Estado Fundamental - Experimental - Ref. [2] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Linear (3.51)- $N = 96$ com $p(2, 3, \dots, 15)$ termos.	83
4.13	Curvas das Energias - RbCs: Energias Experimental - Ref. [2] e Calculada - Expansão Linear (3.51)- $N = 270$ com $p(2 - 15)$ termos da expansão.	84
4.14	Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Resultado Experimental - Ref. [2]- D_e é a energia de dissociação e r a distância internuclear.	86
4.15	Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Expansão Linear (3.61), para o Potencial Algébrico tipo Morse, para $N = 270$ e $p(15)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o nº de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	86
4.16	Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Expansão Linear (3.61), para o Potencial Algébrico tipo Morse, para $N = 270$ e $p(2 - 7)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o nº de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	87
4.17	Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Expansão Linear (3.61), para o Potencial Algébrico tipo Morse, para $N = 270$ e $p(8 - 14)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o nº de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	87
4.18	Desvios para Energias - RbCs: Estado Fundamental - Experimental - Ref. [2] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos.	92
4.19	Desvios para Energias - RbCs: Experimental - Ref. [2] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Linear (3.51) e Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos.	92
4.20	Curvas das Energias - RbCs: Energias Experimental - Ref. [2] e Calculada - Expansão Quadrática (3.53) - $N = 270$ com $p(2 - 15)$ termos da expansão. . .	93

4.21	Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Expansão Quadrática (3.60), para o Potencial Algébrico tipo Morse, para $N = 270$ e $p(6 - 8)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	94
4.22	Energias Experimental e Calculada - RbCs - Expansão Quadrática (3.60): $N = 270$ $p(2 - 5)$ e $p(9 - 15)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	95
4.23	Energias Experimental e Calculada - RbCs - Expansão Quadrática (3.60): $N = 270$ e $p(15)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1}	95

Introdução

A obtenção de Curvas de Energia Potencial (CEP), para o estudo de vibrações de sistemas moleculares, constituem etapas importantes da Dinâmica Molecular. A determinação de modelos capazes de apresentarem resultados sobre propriedades associadas a estes sistemas, decorrentes da interação com a radiação eletromagnética, justificam os expedientes desenvolvidos neste trabalho. Os objetivos a serem atingidos, estão relacionados com a determinação dos espectros das energias vibracionais e da determinação das Curvas de Energia Potencial dos sistemas moleculares diatômicos heteronucleares, NaLi e RbCs.

Este estudo, está embasado nos pressupostos teóricos da Física Atômica e Molecular. Do ponto de vista da espectroscopia, busca-se em primeira aproximação, uma abordagem que obtenha a solução da equação de Schrödinger para os núcleos dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. A determinação de graus de liberdade, se baseia na análise unidimensional do problema e a questão relacionada as anarmonicidades são solucionadas com o desenvolvimento de uma estrutura matemática utilizando um potencial tipo Morse.

O cálculo computacional, por sua vez, é realizado utilizando programação em código Fortran, com alguns pacotes para o processo de minimização no cálculo do desvio padrão, utilizando o método dos mínimos quadrados. No processo de minimização das energias de entrada - resultado experimental e calculadas - método algébrico, obter-se-á os resultados para os parâmetros lineares. Um ajuste acurado, proporcionará, a partir destes, um cálculo para a energia de dissociação dos sistemas moleculares em estudo, bem como, do coeficiente que controla a largura do poço de potencial. Estes valores serão imprescindíveis para a determinação das Curvas de Energia Potencial.

Os resultados para as diferenças de energias calculadas e experimental estão em concordância para a previsão dos 48 estados ligados para a molécula NaLi e 135 estados ligados para a molécula RbCs. Estes resultados são obtidos utilizando duas expansões intituladas "Linear" e "Quadrática". Os resultados para as energias calculadas atingem todos os ní-

veis vibracionais previstos na literatura para a expansão Quadrática e as Curvas de Energia Potencial também apresentam boa convergência para os resultados experimentais. Estes resultados são apresentados no Capítulo 4.

A abordagem algébrica, está associada a utilização de certos operadores, que obedecem a propriedades de um grupo de simetria. A conexão com estes grupos, ocorre no momento em que se associa um número quântico a uma representação irredutível [3, 4, 5]. As representações, os grupos e a simetria, são ferramentas indispensáveis para interpretar informações físicas dos diversos sistemas, e, no presente trabalho, simplificar o estudo espectroscópico das vibrações. Assim, o número quântico vibracional ν , estará associado aos elementos de um grupo de Lie [6, 7, 8], representando o número de estados ligados dos sistemas moleculares.

Para além do desenvolvimento de uma metodologia alternativa, em que, vantagens do ponto de vista computacional sejam evidentes, como: a possibilidade de utilização de equipamentos menos sofisticados para processamento dos dados; o método algébrico possibilita, a partir da utilização dos operadores invariantes ou operadores de Casimir [9, 10, 11, 12, 13], escrever com boa aproximação o espectro de energia de uma molécula diatômica, como uma expansão dos valores médios destes operadores, os quais são representados por um operador associado a uma simetria dinâmica dos grupos de Lie.

A justificativa para tal estudo, se dá por conta de que o movimento vibracional e rotacional, o espalhamento, efeitos de dissociação, entre outros, são de interesse comum às várias áreas da física, química e biologia, etc. [14, 15, 16]. Salientamos, que o foco da tese é a determinação dos espectros de energias vibracionais e das CEP's dos sistemas diatômicos heteronucleares NaLi e RbCs. Os resultados experimentais das energias, que servem de referência para o trabalho foram obtidos por Fellows *et al.* [1, 2]. Outros trabalhos foram apresentados para o sistema NaLi por Santos [17] e Steinke [18].

Traçando uma "linha do tempo", passando pela interação da radiação eletromagnética com a matéria, o que conduz a uma série de possibilidades de métodos espectroscópicos, e considerando o que se espera extrair do espectro, determina-se os graus de liberdade do sistema. Desta forma, chega-se a Dinâmica Molecular e todo o conjunto de ferramentas para obtenção das diversas grandezas físicas, a partir das Curvas de Energia Potencial. Com um Hamiltoniano efetivo escrito através dos operadores invariantes, busca-se derivar o potencial algébrico a partir dos valores médios destes operadores. Um procedimento é utilizar os estados coerentes. Em Teoria de Momento Angular, pode-se interpretar um estado coerente como uma rotação em torno de um estado de referência, que pode ser o estado de mais baixa

energia.

Na construção dos estados coerentes, buscar-se-á estabelecer uma relação entre um estado quântico e um clássico [19]. Este procedimento se faz necessário, pois o potencial depende das posições dos núcleos na aproximação de Born-Oppenheimer. Contudo, o vetor de estado quântico é caracterizado por um número quântico. Estes estados próprios, podem ser representados por matrizes, cujas operações indicarão o tipo de grupo e simetria, que caracterizarão a física que o "candidato" da representação irredutível experimental. Assim, de forma bastante divulgada em livros de Mecânica Quântica e Teoria de Grupos são utilizados os grupos $SU(2)$, $SO(3)$, bem como, as álgebras $su(2)$ e $so(3)$ [6, 7, 8]. Nesta tese, será utilizada uma base formada pelos elementos dos grupos $U(2)$ e $O(2)$.

Enfim, o trabalho busca apresentar os expedientes necessários para o desenvolvimento das Curvas de Energia potencial dos sistemas moleculares escolhidos, seguindo os requisitos de um trabalho semi empírico, realizar um ajuste das diferenças de energias a partir de resultados obtidos experimentalmente, utilizar uma estrutura matemática através de operadores invariantes na construção do Hamiltoniano efetivo, obter de forma direta os espectros de energia algébrica no cálculo computacional utilizando elementos dos grupos de Lie e construir as Curvas de Energia Potencial para as vibrações, a partir de uma expansão tipo Morse.

No capítulo 1 será apresentada uma abordagem sucinta da dinâmica molecular, a partir da aproximação de Born-Oppenheimer, evidenciando o procedimento para construção da Curva ou Superfície de Energia Potencial. No capítulo 2, apresentar o ferramental matemático para construção dos estados coerentes e uma aplicação utilizando o oscilador harmônico. No capítulo 3, desenvolver a metodologia necessária para construção das expansões para o potencial algébrico. No capítulo 4, apresentar os resultados para as energias calculadas, parâmetros e a análise desses dados. No capítulo 5 apresentar as conclusões relativas ao presente trabalho e perspectivas de futuras possibilidades.

Capítulo 1

Dinâmica Molecular

O desenvolvimento de modelos capazes de determinarem propriedades de sistemas moleculares, a partir de um conjunto de ferramentas matemáticas e computacionais, constituem a Dinâmica Molecular. Uma das grandezas fundamentais obtidas, nos diversos processos é a energia potencial e outras podem ser obtidas a partir desta. O capítulo abordará os aspectos teóricos introdutórios da espectroscopia referente a interação da radiação eletromagnética com a matéria e a separação do movimento elétron - núcleo.

1.1 O Problema Molecular

Tratar o problema de muitos corpos quanticamente, é tarefa bastante complicada quando se busca resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para este tipo de sistema. Entretanto, algumas aproximações são efetuadas no intuito de tornar o problema solúvel ou aproximado. Várias técnicas são utilizadas em várias áreas da Física, na busca de soluções para este problema.

1.1.1 A Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria

Para uma análise inicial, cabe conhecer algumas características relacionadas às grandezas citadas e os diversos tipos de espectroscopias relacionadas apresentadas na Tabela 1.1. Conhecer estes aspectos de medidas, reforçam o entendimento sobre os efeitos que ocorrem quando o sistema molecular é submetido a uma fonte de radiação eletromagnética, e assim, as faixas de energia associadas a cada comprimento de onda do espectro indicará o tipo de espectroscopia a ser utilizada.

Tabela 1.1: Métodos espectroscópicos.

Tipo de espectroscopia	faixa comprimento de onda	faixa de número de onda(cm^{-1})	Tipo de transição
Emissão de raios gama.	0,005 – 1,4Å		nuclear
Absorção, emissão. Fluorescência e difração de raio-x.	0,100 – 100Å		elétrons internos
Absorção, emissão no UV-vácuo.	10 – 180nm	$10^5 - 5.10^4$	elétrons de valência
Absorção, emissão no UV, Espalhamento Raman.	180 – 1400nm	$5.10^4 - 7.10^3$	elétrons de valência, vibração/rotação molecular
Absorção, emissão no infravermelho.	1,4 - 300x10 ⁻⁶ m	$7x10^3 - 33$	rotação/vibração molecular
Absorção de microondas.	0,75 – 3,75mm	13 – 2,7	rotação molecular
Ressonância de spin eletrônico(EPR).	3 cm	0,33	spin eletrônico
Ressonância magnética nuclear(RMN).	0,6 10 m	$1,7x10^{-2} - 10^{-3}$	spin nuclear

Fonte: Acervo do autor

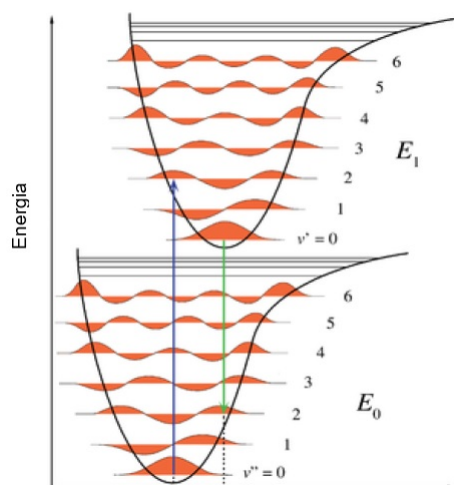
Os valores apresentados na Tabela 1.1 devem apresentar as ordens de grandezas, relacionadas aos eventos quando uma molécula absorve ou emite um fóton de energia $h\nu$. Isto, estará associado a uma transição entre seus possíveis estados com diferentes níveis de energias, os quais são apresentados de forma ilustrativa na Figura 1.1.

Portanto, se a molécula sofre uma transição para um novo nível vibracional, o novo nível deve ser compatível com a posição dos núcleos neste instante. Desta forma, a nova configuração da eletrosfera estará submetida a um potencial efetivo, ao qual, os núcleos estarão submetidos, no caso de uma molécula diatômica. Este, pode ser aproximado ao de um oscilador harmônico clássico, para oscilações em torno da posição de equilíbrio. Essas transições serão representadas pelos autoestados e autovalores, que podem ser construídos, a partir da utilização de operadores de criação e aniquilação aplicados a um estado de referência ou de mínima energia, conhecido como estado coerente. Na Figura 1.2, uma representação ilustrativa para a transição eletrônica envolvendo a absorção e a emissão espontânea.

Sendo a energia da molécula quantizada em certos valores, quando esta sofre uma transição seja por conta de uma emissão ou absorção, a diferença de energia pode ser calculada pela relação (1.1):

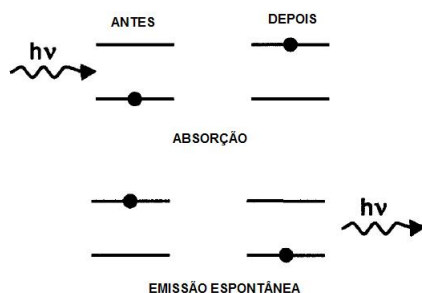
$$h\nu = E_1 - E_0. \quad (1.1)$$

Figura 1.1: Níveis de energia



Fonte: Acervo do autor

Figura 1.2: Representação esquemática da emissão e absorção



Fonte: Spectra of Atoms and Molecules p.10

onde ν é a frequência da luz emitida ou absorvida.

Por outro lado, para se calcular a probabilidade da transição rovibracional de moléculas diatômicas, torna-se necessário o conhecimento acerca do momento dipolar como uma função da distância interatômica [17]. Estas transições, são colocadas para contribuir para um melhor entendimento no processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria, não fazendo parte do objetivo principal deste trabalho. Neste sentido, o interesse será o de apresentar os resultados espectroscópicos da análise vibracional dos sistemas diatômicas de NaLi e RbCs, tendo como meta a construção das Curvas de Energia Potencial dos mesmos.

Neste contexto, a utilização de grandezas obtidas dos resultados experimentais se fazem necessárias. Desta forma, pode-se escrever a variação da energia em função do número de onda σ através da expressão

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc}, \quad (1.2)$$

em que relacionamos o comprimento de onda da luz (λ) com a frequência (ν).

A importância de estudos gerais, sejam eles teóricos ou experimentais, sobre a obtenção dos espectros de energias de sistemas moleculares, para elaboração de expedientes mais eficazes na obtenção de dados inerentes aos sistemas moleculares. Com isso, poder compreender melhor as técnicas espectroscópicas adotadas em função das faixas do espectro eletromagnético que são apresentadas no Quadro da Figura 1.3.

Figura 1.3: Quadro - Espectro de radiação eletromagnética

Espectro de Radiação Eletromagnética				
Região	Comp. Onda (Angstroms)	Comp. Onda (centímetros)	Frequência (Hz)	Energia (eV)
Rádio	$> 10^9$	> 10	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Micro-ondas	$10^9 - 10^6$	$10 - 0.01$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
Infra-vermelho	$10^6 - 7000$	$0.01 - 7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$	$0.01 - 2$
Visível	$7000 - 4000$	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultravioleta	$4000 - 10$	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$3 - 10^3$
Raios-X	$10 - 0.1$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Raios Gama	< 0.1	$< 10^{-9}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

Fonte: Acervo do autor

Desta forma, poder identificar as faixas do espectro em função do comprimento de onda, frequência e energia. No caso de espectros vibracionais, pode ser utilizada a faixa do infravermelho do espectro eletromagnético, sendo que as vibrações moleculares também podem ser estudadas por um experimento de espalhamento de radiação usualmente na faixa da luz visível. Contudo, neste tipo de experimento a energia da radiação incidente é levemente modificada pela interação inelástica com os modos de vibração.

1.1.2 O Problema de Dois Corpos

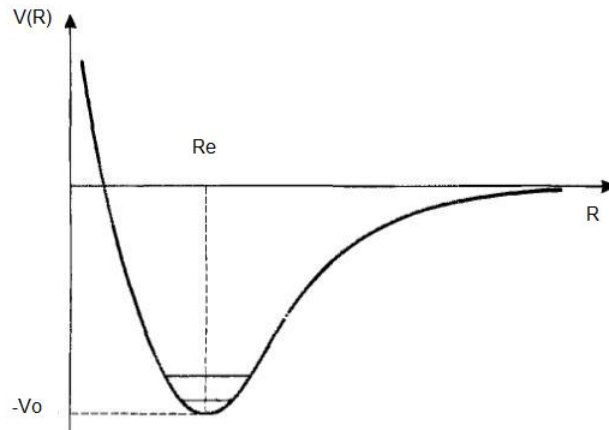
Dando continuidade ao estudo da Dinâmica Molecular, após procurar entender o efeitos da interação da radiação eletromagnética com a matéria, nesta subseção será apresentada uma discussão para a solução em primeira aproximação do problema molecular. Inicialmente, apresentar alguns questionamentos do início do século XX, sobre o movimento de partículas de sistemas microscópicos e as leis que deveriam controlar seus movimentos, em contraposição aos sistemas macroscópicos que obedeciam as leis da mecânica newtoniana. A controvérsia entre se obedecer as leis de Newton ou da ondulatória, colocou a comunidade científica da época diante de um desafio. A questão era desenvolver uma teoria que explicasse adequadamente os fenômenos e comportamentos de sistemas microscópicos, e que ao mesmo tempo, apresentasse uma descrição mais geral vinculando as duas interpretações, de modo, que uma "dialogasse" com a outra.

Para um sistema simples como o Oscilador Harmônico clássico, o potencial quadrático descreve bem os níveis de energia vibracional. Contudo, quando se investiga sistemas mais realistas, certos potenciais só se aplicam para certas condições. Levando-se em consideração as anarmonicidades obtidas em função do controle populacional dos níveis vibracionais de sistemas diatômicos, buscar-se-á através de resultados obtidos experimentalmente e já estudados com métodos de "primeiros princípios" descrever o espectro vibracional utilizando o método algébrico, bem como, investigar o comportamento da nuvem eletrônica em função do movimento dos núcleos na perspectiva da aproximação de Born - Oppenheimer.

Partindo da interpretação de que o potencial de interação entre os núcleos da molécula, difere do oscilador harmônico para distâncias menores e maiores da posição de equilíbrio, observa-se também, que para regiões em torno da geometria de equilíbrio, a curva é próxima da apresentada por um oscilador harmônico. No entanto, para distâncias maiores essa diferença aumenta, pois o potencial é finito para grandes distâncias. Sendo assim, os níveis de energias vibracionais, passam a ficar mais próximos, e a uniformidade entre estes deixa de existir. Uma ilustração representativa deste comportamento de uma molécula diatômica, pode ser vista na Figura 1.4.

Percebe-se facilmente, que próximo da posição de equilíbrio, o comportamento aproxima-se de um potencial quadrático, enquanto fora desta região notadamente o comportamento gráfico torna-se diferente, principalmente no limite assintótico em que esperamos ter efeitos de dissociação. Na aproximação de Born-Oppenheimer, a energia potencial de ligação entre os dois núcleos dependem somente da distância entre eles $|\mathbf{R}|=R$. Este potencial é atrativo

Figura 1.4: Apresentação pictórica de um potencial de interação entre os dois átomos de uma molécula diatômica.



Fonte: Adaptação - Cohen-Tannoudji Quantum mechanics p.856

para longas distâncias e repulsivo para distâncias pequenas, e apresenta um mínimo para $R = R_e$. Na abordagem algébrica, com a aplicação de operadores de criação ou levantamento sobre o estado de referência ou de mais baixa energia, pode se obter os autoestados e os respectivos autovalores, até a energia de dissociação da molécula para o estado fundamental.

Como o potencial depende exclusivamente da distância interatômica \mathbf{R} , é possível estudar o movimento dos dois núcleos como se fossem uma única partícula fictícia de massa reduzida μ , colocada no centro de massa do sistema, tal que,

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (1.3)$$

Entretanto, quando um sistema de partículas não está sujeito a uma força externa, o centro de massa do sistema permanece em repouso ou se movimenta a uma mesma velocidade constante, que é a velocidade do centro de massa. Considerando um sistema formado por duas partículas de massas M_1 e M_2 interagindo através de um potencial $V(\mathbf{R})$, o Hamiltoniano para os núcleos desse sistema pode ser dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2 + V(\mathbf{R}), \quad \mathbf{R} = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|, \quad (1.4)$$

onde os termos $-\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2$ e $-\frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2$ são os operadores de energia cinética das partículas 1 e 2, respectivamente, e $V(R)$ o potencial associado a um estado eletrônico. A equação de Schrödinger independente do tempo para este sistema pode ser escrita na forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2 + V(R)\right]\phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = E\phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2). \quad (1.5)$$

Observando o Hamiltoniano (1.4), é conveniente utilizar a coordenada do movimento relativo R_{rel} , e a coordenada do centro de massa, R_{cm} , do sistema, ao invés das coordenadas das duas partículas individuais R_1 e R_2 . A coordenada do movimento relativo e a do centro de massa são definidas pelas relações

$$\mathbf{R}_{rel} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2. \quad (1.6)$$

$$\mathbf{R}_{cm} = \frac{M_1\mathbf{R}_1 + M_2\mathbf{R}_2}{M_1 + M_2}, \quad (1.7)$$

desta forma, a equação de Schrödinger dada por (1.5) assume a forma,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\nabla_{R_{rel}}^2 - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_1 + M_2}\right)\nabla_{R_{cm}}^2 + V(R)\right]\phi(\mathbf{R}_{cm}, \mathbf{R}_{rel}) = E\phi(\mathbf{R}_{cm}, \mathbf{R}_{rel}), \quad (1.8)$$

a equação (1.8) é separável em duas, onde uma é associada ao movimento do centro de massa e a outra ao movimento relativo. De tal maneira que o Hamiltoniano na equação (1.8) pode ser escrito de maneira simplificada na forma

$$H = H(R_{rel}) + H(R_{cm}), \quad (1.9)$$

com,

$$H(R_{rel}) = -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\nabla_{R_{rel}}^2 + V(R_{rel}), \quad (1.10)$$

e,

$$H(R_{cm}) = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_1 + M_2}\right)\nabla_{R_{cm}}^2. \quad (1.11)$$

Sendo o autovalor da energia escrita como $E = E_{cm} + E_{rel}$. Assim, a energia E_{cm} , associada ao centro de massa do sistema, é inteiramente cinética, enquanto que a energia E_{rel} , envolve a energia cinética e a energia de interação entre as duas partículas. Usando a tradicional separação de variáveis temos,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{R_{rel}}^2\Phi(R_{rel}) + V(R_{rel})\Phi(R_{rel}) = E_{R_{rel}}\Phi(R_{rel}), \quad (1.12)$$

e,

$$\frac{\hbar^2}{2(M_1 + M_2)}\nabla_{R_{cm}}^2 R(R_{cm}) = E_{R_{cm}} R(R_{cm}). \quad (1.13)$$

A equação (1.13) representa a equação de Schrödinger para uma partícula de massa $(M_1 + M_2)$ localizada no centro de massa do sistema, deslocando-se livremente no espaço. Sua solução é a equação de uma onda plana descrevendo o movimento de uma partícula livre. Sua autoenergia pode ter qualquer valor positivo e forma um espectro contínuo de energia. Já a equação (1.12) é uma equação de autovalor que irá permitir encontrar os estados ligados do sistema, quando consideramos o caso de um potencial atrativo. Estes estados ligados, serão representados por uma combinação dos operadores bosônicos, etiquetados por um elemento de uma base, associada a uma álgebra de Lie.

Usando coordenadas esféricas e sabendo que o potencial de interação não depende do movimento do centro de massa, vimos que a equação (1.8) pode ser dividida em duas. Com isso, as soluções para a equação de Schrödinger, são:

$$\psi(\mathbf{R}_{rel}, \theta, \phi) = R(\mathbf{R}_{rel})\Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (1.14)$$

em que teremos soluções obtidas, a partir do produto de três funções, cada uma delas dependendo somente de uma das coordenadas: radial ou angular. Neste caso, como o potencial depende somente da coordenada \mathbf{R}_{rel} , pode-se separar a equação do movimento relativo a ser incluída, em duas, uma para a parte angular,

$$\frac{-\hbar^2}{2M}\nabla_{R_{rel}}^2\Phi(\theta, \phi) = E_{rot}\Phi(\theta, \phi), \quad (1.15)$$

e outra para a parte radial escrita na forma,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + E_{rot} + V(\mathbf{R}_{rel}) - E\right)R_{R_{rel}}(\mathbf{R}_{rel}) = 0. \quad (1.16)$$

Com o intuito de interpretar determinados espectros moleculares, em uma primeira aproximação, é obtida uma solução para equação de Schrödinger, com uma separação do movimento composto pela rotação e vibração das moléculas do movimento eletrônico [20, 21]. Este expediente é possível por conta da diferença de massa entre os elétrons e os núcleos e evidenciado experimentalmente devido à diferença da ordem de grandeza, da separação

entre os níveis de energia rotacional, vibracional e eletrônico da molécula, como apresentado na Tabela 1.1. Com isso, os graus de liberdade vibracionais para moléculas lineares, levando em consideração um sistema de coordenadas cartesianas, nos eixos x , y e z , é calculado por $3M - 5$, em que M representa o número de núcleos.

1.2 A Expansão Adiabática

O objetivo desta subsecção é apresentar a separação entre o movimento dos elétrons e o dos núcleos no estudo de sistemas moleculares. Com este intuito, podemos escrever a equação de Schrödinger independente do tempo de um sistema molecular não perturbado como

$$\mathbf{H}_M \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_M \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.17)$$

onde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda associada ao sistema, \mathbf{r} representa as coordenadas de todos os elétrons, \mathbf{R} representa as coordenadas de todos os núcleos, \mathbf{H}_M é o operador Hamiltoniano do sistema molecular e E_M é o autovalor de energia deste mesmo sistema. Assumindo que o sistema molecular contém N elétrons e M núcleos, o operador \mathbf{H}_M é dado por,

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_M = & - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{L=1}^M \frac{e^2 Z_L}{r_{jL}} \\ & + \sum_{j=1}^N \sum_{j>k}^N \frac{e^2}{r_{jk}} + \sum_{L=1}^M \sum_{L>A}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

sendo r_{jL} a distância entre o j -ésimo elétron e L -ésimo núcleo, r_{jk} a distância entre os j -ésimo e k -ésimo elétrons, R_{LA} a distância entre os L -ésimo e A -ésimo núcleos, m_e a massa do elétron, $-e$ a sua carga, M_L a massa do núcleo L e Z_L o seu número atômico. Os operadores Laplacianos ∇_j^2 e ∇_L^2 atuam nas coordenadas do j -ésimo elétron e do L -ésimo núcleo, respectivamente. Os termos que aparecem na Eq. (1.18), na respectiva ordem, são os operadores energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, potencial de atração coulombiana entre elétrons e núcleos, potenciais de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo.

A determinação dos autovalores de energia E_M consiste em resolver a equação (1.17) usando o operador Hamiltoniano molecular apresentado na expressão (1.18). Este é um

problema, para a grande maioria dos sistemas atômicos e moleculares, insolúvel se tentarmos resolvê-lo diretamente, mesmo utilizando soluções numéricas. Uma forma de solucioná-lo, devido à diferença das massas de seus constituintes, é expandir a função de onda total em funções conhecidas.

Como a energia cinética dos núcleos deve ser pequena, comparada a dos elétrons, este termo pode ser desprezado, em primeira aproximação, no Hamiltoniano do sistema molecular. Fica evidente que a energia potencial de repulsão núcleo - núcleo, quando os núcleos fixos é uma constante, a qual, adicionada a um operador, não altera suas autofunções, mas apenas seus autovalores, que são acrescidos do valor dessa constante.

Com isso, pode ser desprezado também o operador repulsão nuclear no Hamiltoniano molecular. Os termos restantes formam o Hamiltoniano eletrônico que descreve o movimento de N elétrons em um campo de M cargas positivas pontuais. Considerando somente a parte relacionada com os elétrons no operador Hamiltoniano molecular ou Hamiltoniano eletrônico (H_{ele}), temos,

$$H_{ele} = T_e + V_e + V_{ne}, \quad (1.19)$$

onde T_e é a energia cinética dos elétrons, V_e é o potencial de repulsão entre os elétrons e V_{ne} é o potencial de atração núcleo - elétron. Considerando o comutador,

$$[H_{ele}, \mathbf{R}] = 0, \quad (1.20)$$

os operadores H_{ele} e \mathbf{R} podem ser diagonalizados simultaneamente e assim os autovalores do Hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para uma particular posição nuclear (\mathbf{R}). Desta forma, a equação de autovalor-autofunção será dada por,

$$H_{ele}\chi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_{ele}(\mathbf{R})\chi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (1.21)$$

onde $\chi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda eletrônica e $\varepsilon_{ele}(\mathbf{R})$ é a respectiva energia eletrônica. Note que, neste caso, a função de onda eletrônica depende explicitamente das coordenadas \mathbf{r} dos elétrons e parametricamente da posição \mathbf{R} dos núcleos, e que, conseqüentemente, as autoenergias eletrônicas também dependem parametricamente das coordenadas nucleares. A dependência paramétrica das coordenadas nucleares significa, que para diferentes configurações nucleares, existirão diferentes funções de onda eletrônicas.

Para solução do problema eletrônico, torna-se necessário encontrar as autofunções e os

autovalores da equação de Schrödinger eletrônica, dada pela expressão (1.21), que descrevem o movimento dos elétrons em uma dada configuração nuclear. Para cada configuração nuclear, é obtida uma solução da energia no estado eletrônico de interesse. As Superfícies de Energia Potencial são construídas somando ao conjunto formado pelas soluções da energia, o valor da repulsão nuclear dada por

$$V_n(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_n^{ele}(\mathbf{R}) + \sum_{L=1}^M \sum_{A>L}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}}. \quad (1.22)$$

Em geral, como não é possível calcular a energia eletrônica para todas as configurações nucleares, é necessário utilizar métodos que geram uma função analítica para descrever a Superfície de Energia Potencial a partir do ajuste de alguns valores de energia de determinadas configurações nucleares. Em geral, essas funções são encontradas via interpolação, quando a superfície é ajustada localmente, ou extrapolação, quando a superfície é ajustada globalmente [22].

Como as autofunções do Hamiltoniano eletrônico formam um conjunto completo do espaço de Hilbert para os elétrons, é possível expandir as autofunções do sistema molecular, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ da seguinte maneira,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \phi_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (1.23)$$

onde os coeficientes da expansão dependem das coordenadas dos núcleos e podem ser vistos como as funções de onda nucleares associadas a cada estado eletrônico $\chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$.

Substituindo na equação (1.17) a função de onda total dada pela expressão (1.23) e considerando o operador Hamiltoniano molecular dado por (1.18), obtem-se a seguinte equação,

$$\sum_n \left(- \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 + V_n(\mathbf{R}) \right) \phi_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_M \sum_n \phi_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (1.24)$$

assim, o Hamiltoniano eletrônico e o operador energia potencial de interação núcleo - núcleo,

comuta com \mathbf{R} , e que,

$$\left[\mathbf{H}_{ele} + \sum_{L=1}^M \sum_{A>L}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}} \right] \sum_n \phi_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_n \phi_n(\mathbf{R}) \left[\mathbf{H}_{ele} + \sum_{L=1}^M \sum_{A>L}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}} \right] \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_n V_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (1.25)$$

assim, podemos reescrever a Eq. (1.24) da seguinte maneira,

$$\begin{aligned} & - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L \cdot \left[\nabla_L \cdot \left(\sum_n \phi_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) \right] \\ & = \sum_n (E_M - V_n(\mathbf{R})) \phi_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \end{aligned} \quad (1.26)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} & - \sum_n \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \{ [\nabla_L^2 \phi_n] \chi_n + 2[\nabla_L \phi_n][\nabla_L \chi_n] + \phi_n[\nabla_L^2 \chi_n] \} \\ & = \sum_n [E_M - V_n(\mathbf{R})] \phi_n(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \end{aligned} \quad (1.27)$$

multiplicando a esquerda desta equação por $\chi_s^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e, em seguida, integrando nas coordenadas eletrônicas, obtemos,

$$\begin{aligned} & - \sum_n \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 \phi_n \int \chi_s^* \chi_n d\mathbf{r} + 2 \nabla_L(\phi_n) \int \chi_s^* \nabla_L \chi_n d\mathbf{r} + \\ & + \phi_n \int \chi_s^* \nabla_L^2 \chi_n d\mathbf{r} = \sum_n (E - V_n(\mathbf{R})) \phi_n \int \chi_s^* \chi_n d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.28)$$

usando a condição de ortonormalidade das funções de onda eletrônica e isolando os termos que permanecem com as integrais no lado direito da equação, obtemos

$$\begin{aligned} & - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 \phi_s + (V_s(\mathbf{R}) - E_M) \phi_s = \\ & \sum_n \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \left\{ 2 \left(\int \chi_s^* \nabla_L \chi_n d\mathbf{r} \right) \nabla_L + \int \chi_s^* \nabla_L^2 \chi_n d\mathbf{r} \right\} \phi_n, \end{aligned} \quad (1.29)$$

se definirmos,

$$C_{ns} = \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{M_L} (\mathbf{X}_{ns}^L \nabla_L + Y_{ns}^L), \quad (1.30)$$

onde,

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{ns}^L(\mathbf{R}) &= \int \chi_s^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_L \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ Y_{ns}^L(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2} \int \chi_s^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_L^2 \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.31)$$

e substituímos a Eq. (1.30) na Eq. (1.29), obtemos finalmente

$$-\sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 \phi_s(\mathbf{R}) + (V_s(\mathbf{R}) - E_M) \phi_s(\mathbf{R}) = \sum_n C_{ns} \phi_n, \quad (1.32)$$

os coeficientes C_{ns} , definidos na Eq. (1.30), são conhecidos como os termos de acoplamento não-adiabáticos da equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos. A expressão (1.32), que representa um conjunto de equações acopladas para os núcleos, é formalmente exata e é resultado da separação adiabática entre o movimento dos elétrons e dos núcleos. Entretanto, a sua solução continua sendo difícil de resolver, sendo necessário utilizar aproximações, como veremos na próxima subseção.

1.2.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em assumir que todos os termos C_{ns} são nulos. Fazendo essa consideração na expressão (1.32), encontramos a equação de Schrödinger que descreve o movimento dos núcleos em um particular estado eletrônico

$$\mathbf{H}_{nuc} \phi_s(\mathbf{R}) = E_M \phi_s(\mathbf{R}), \quad (1.33)$$

onde,

$$\mathbf{H}_{nuc} = -\sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 + V_s(\mathbf{R}), \quad (1.34)$$

é conhecido como o Hamiltoniano associado ao movimento dos núcleos.

Ao considerar todos os coeficientes $C_{ns} = 0$, desprezamos os acoplamentos entre os diferentes estados eletrônicos. Logo a aproximação de Born-Oppenheimer só será válida se o

acoplamento entre diferentes níveis de energia eletrônica, devido ao movimento dos núcleos, possa ser considerado desprezível. Quando este acoplamento existe, os coeficientes devem ser considerados, e a aproximação de Born-Oppenheimer perde a validade. Uma discussão sobre o erro na aproximação de Born-Oppenheimer pode ser encontrada na Referência [20], enquanto informações sobre o estudo de sistemas moleculares além da aproximação de Born-Oppenheimer podem ser encontradas em [16, 23].

A equação (1.33) está relacionada com os fenômenos da dinâmica molecular, entre eles, os movimentos vibracionais e rotacionais, o processo de fotodissociação e os espalhamentos elástico, inelástico e reativo de moléculas, enquanto a equação para os elétrons (1.21) dará as funções que participarão das transições permitidas.

A partir do Hamiltoniano nuclear definido na expressão (1.34), percebemos que os núcleos movem-se na superfície de energia potencial obtida na solução do problema eletrônico. Como os elétrons movem-se muito mais rápido que os núcleos, podemos interpretar que os elétrons em movimento geram um campo médio ao qual os núcleos estão submetidos.

Os autovalores de energia E_M , da expressão (1.33), correspondem à energia total do sistema, dado pela equação (1.17), dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Essa energia inclui as contribuições eletrônica, vibracional, rotacional e translacional do sistema molecular.

Como o potencial a que os núcleos estão submetidos, definidos na equação (1.22), depende apenas das coordenadas relativas entre eles, a equação de Schrödinger para os núcleos pode ser separada em duas equações. Uma delas representa o movimento translacional do sistema como um todo e é descrita em termos das coordenadas do centro de massa do sistema. A outra equação representa o movimento relativo entre os núcleos. Assim, o movimento de translação da molécula é completamente separado dos seus movimentos internos, vibração e rotação, a partir da introdução das coordenadas do centro de massa, representando o movimento de uma partícula livre, com massa igual a massa total do sistema. Desta forma, o movimento interno dos núcleos de uma molécula será descrito por $3M - 3$ graus de liberdade.

Assim, na aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos de uma molécula diatômica, sentem a presença de um potencial efetivo com as características que podem ser aproximadas por potenciais modelos como, por exemplo, o potencial de Morse, etc. Em particular, O potencial de Morse possui todas as características qualitativas requeridas por um potencial diatômico efetivo descrevendo as vibrações do estado eletrônico fundamental: (I) ele tem somente um ponto de mínimo; (II) tende a zero para grandes valores da distância interatômica

e (III) tem um valor muito grande, simulando uma barreira infinita, quando os núcleos estão muito próximos. O potencial de Morse, ver Figura 1.9, pode ser utilizado para ajustar em primeira aproximação a Curva de Energia Potencial de uma molécula real.

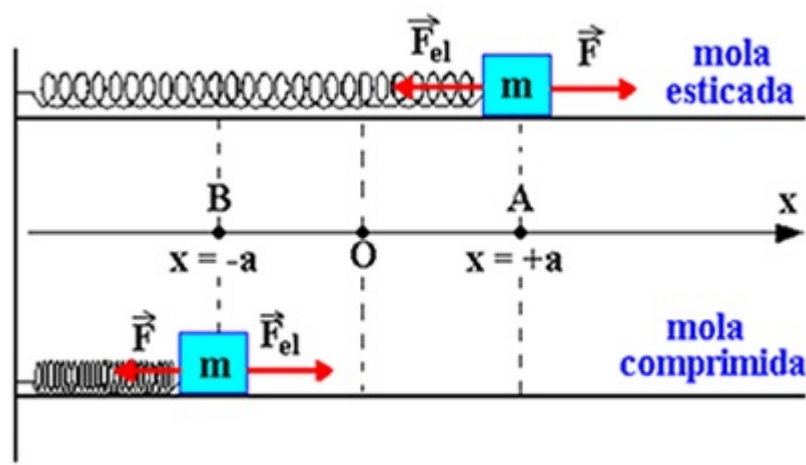
Em alguns sistemas que apresentam deformações angulares, a utilização do potencial de Morse é inadequada e uma solução para problemas unidimensionais pode ser obtida com a utilização de outros potenciais, como pode ser visto na Referência [9]. No próximo capítulo apresentaremos alguns modelos padrões amplamente estudados. Estes, de certa forma, servirão como base para o estudo realizado neste trabalho, sobre os sistemas moleculares diatômicos de interesse.

1.3 O Modelo Teórico e o Problema da Anarmonicidade

1.3.1 O Oscilador Harmônico

Em mecânica clássica, quando temos um "corpo" se movimentando em torno de um ponto de equilíbrio, com um tempo bem definido, o qual chamamos de período; obedecendo a uma frequência de movimento, chamamos este sistema de oscilador harmônico. Neste caso, podemos realizar um estudo utilizando as Leis de Newton da mecânica clássica, através de um potencial quadrático, de forma a obter os níveis de energia vibracional do sistema. Uma representação deste tipo de sistema é apresentada na Figura 1.5.

Figura 1.5: Exemplo ilustrativo do oscilador clássico: sistema massa mola

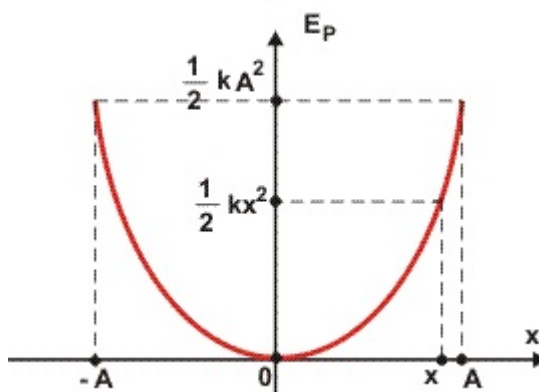


Fonte: Acervo do autor

Podemos extrair deste sistema, grandezas físicas como a deformação, velocidade, acele-

ração, entre outras grandezas. A curva de potencial, representativa do sistema conservativo, ou seja, sem levar em consideração qualquer dissipação de energia é dada através de um potencial do tipo quadrático na forma,

Figura 1.6: Exemplo ilustrativo da curva de energia potencial do oscilador



Fonte: Acervo do autor

Da curva, percebe-se facilmente uma simetria em relação à posição de equilíbrio. Em primeira aproximação este potencial pode representar o comportamento vibracional de uma molécula diatômica. No entanto, esta condição só tem validade para valores de posição muito próximas da posição de equilíbrio. Contudo, para estudar o comportamento de moléculas reais, além de levar em consideração a quantização, deve-se também avaliar as anarmonicidades dos sistemas com a utilização de potenciais mais realistas. O potencial de Morse é um forte candidato, em função de suas características e serve como um bom modelo para determinação dos níveis vibracionais de moléculas diatômicas para o estado fundamental.

Alguns sistemas podem ser investigados, onde são observadas pequenas vibrações em torno de um ponto de equilíbrio estável. Alguns exemplos são: vibrações de átomos e moléculas; propriedades térmicas e acústicas de sólidos; na eletrodinâmica de sistemas quânticos nos quais as ondas eletromagnéticas estão vibrando, etc. Nestes casos, em primeira aproximação, o estudo do oscilador harmônico e suas propriedades serão bastante úteis. Assim, o oscilador harmônico pode ser considerado, dentre outros, um dos problemas mais importantes na física moderna. Como visto, sua importância reside no fato, de que sempre podemos aproximar o ponto de equilíbrio de um potencial qualquer, $V(x)$, pelo potencial parabólico do oscilador harmônico.

Em uma posição de equilíbrio estável, a função potencial $V(x)$ deve ter um mínimo.

Como qualquer função potencial realística é contínua, a função na região próxima a seu mínimo pode ser, quase sempre, aproximada por uma parábola, como ilustrado na Figura ???. Entretanto, para pequenas oscilações o que interessa é saber como $V(x)$ se comporta nas proximidades de seu mínimo. Efetuando a troca de x por q da representação canônica para coordenada, a energia potencial do oscilador harmônico simples, unidimensional, é dada por,

$$V(q) = \frac{1}{2}kq^2 = \frac{1}{2}m\omega^2q^2, \quad (1.35)$$

em que k representa uma constante relacionada com a deformação do sistema e $q = R - R_e$ a deformação em torno da posição de equilíbrio. Com esse potencial, podemos analisar em primeira aproximação a vibração de uma molécula diatômica, onde a equação de Schrödinger independente do tempo seria expressa por,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} \varphi(q) + \frac{1}{2}m\omega^2q^2\varphi(q) = E\varphi(q), \quad (1.36)$$

cujas soluções para as funções de onda podem ser obtidas através dos polinômios de Hermite, através da expressão,

$$\varphi_n(\xi) = \frac{1}{(\sqrt{\pi}2^n n!)^{\frac{1}{2}}} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad (1.37)$$

e $H_n(\xi)$ são os polinômios de Hermite de grau n .

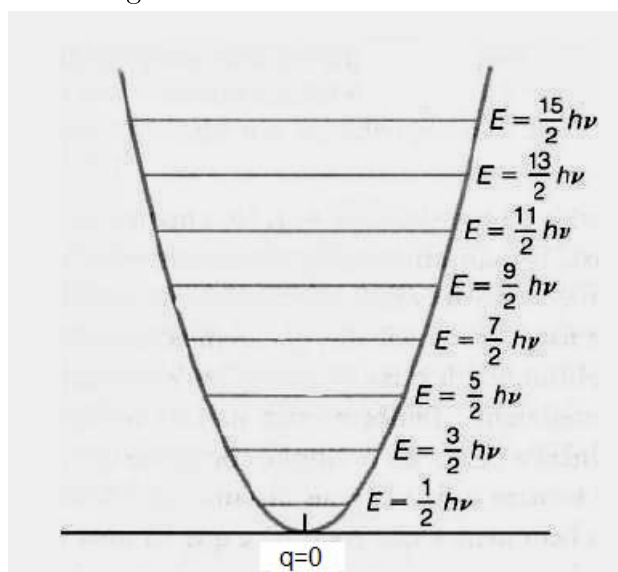
Visto que a função exponencial decrescente $e^{-\xi^2/2}$ tende a zero muito mais rapidamente que o crescimento de qualquer polinômio $H_n(\xi)$, a equação (1.37) é uma solução aceitável para a equação de onda de Schrödinger, pois ela é finita. Assim, para o caso do oscilador harmônico simples, funções de onda aceitáveis para a equação de Schrödinger somente existem para certos valores, e, desta forma, o espectro de energia pode ser obtido a partir da expressão,

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (1.38)$$

onde o menor valor da energia igual a $\frac{1}{2}\hbar\omega$, quando $n = 0$, é conhecida como energia de ponto zero ou energia do estado fundamental do oscilador. Uma representação para os níveis de energia do oscilador harmônico obtido a partir do potencial (1.35), é mostrado na Figura 1.7.

No entanto, moléculas reais não são sistemas ideais e o tratamento para este tipo de sistema é feito, avaliando-se a anarmonicidade do sistema. Uma possibilidade para obter uma

Figura 1.7: Oscilador harmônico



Fonte: Acervo do autor

descrição para o movimento vibracional, utilizando o oscilador harmônico seria o de incluir termos de ordem superior nas coordenadas de posição do potencial quadrático, utilizando teoria da perturbação.

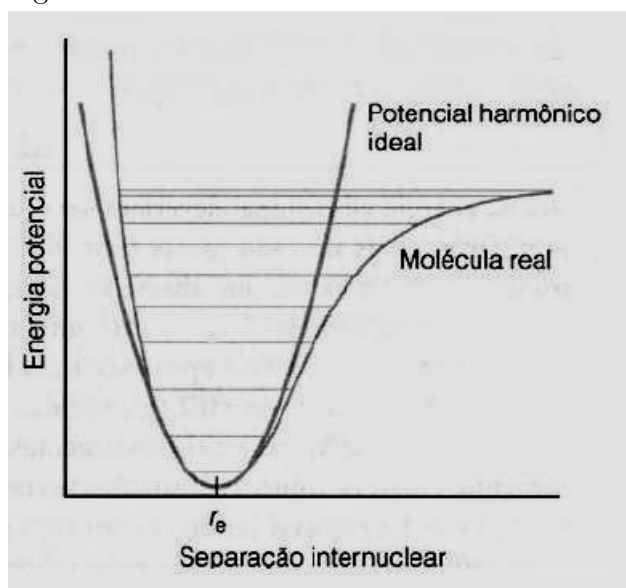
1.3.2 O Oscilador Anarmônico

Como discutido anteriormente, na aproximação de Born - Oppenheimer, o potencial de interação entre os núcleos da molécula difere do oscilador harmônico para distâncias menores e maiores da posição de equilíbrio. Na Figura 1.8 pode ser observada esta diferença, a partir da curva que obedece a um potencial quadrático, como na expressão (1.35), representando o potencial harmônico ideal, com o da curva gerada a partir de uma perturbação, representando a molécula real.

Observamos que para regiões em torno da geometria de equilíbrio, a curva é próxima da apresentada por um oscilador harmônico, entretanto para distâncias maiores essa diferença aumenta pois o potencial é finito para grandes distâncias, o que de fato ocorre ao utilizarmos um potencial tipo Morse. Sendo assim, as diferenças entre os níveis das energias vibracionais, passam a ficar mais próximos, e a uniformidade entre estes deixam de existir.

Outro fato de grande relevância, é que os átomos em uma molécula diatômica podem se afastar de tal forma, que um não retorne mais ao encontro do outro, com isso, a força entre

Figura 1.8: Potencial harmônico e anarmônico



Fonte: Apostilas Introdução à Espectroscopia p.20 UFF

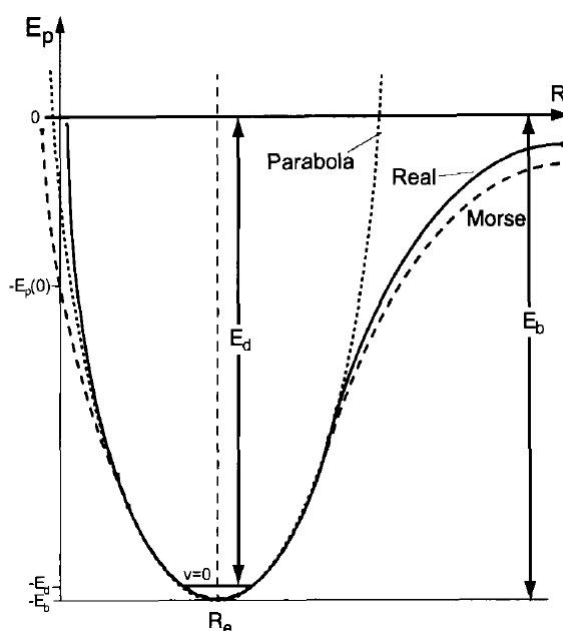
os núcleos tenderá a zero e a energia potencial a um valor constante, a qual, representará a energia de dissociação molecular. A partir desta distância a molécula sofre dissociação ou somente estados de espalhamento. Desta forma, verifica-se a não existência de níveis vibracionais quantizados acima do limite da energia de dissociação. Uma ilustração representando o comportamento da Curva de Potencial e conseqüentemente a energia de dissociação (E_d) e a energia de ligação ou profundidade do potencial (E_b), pode ser vista na Figura 1.9.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos de uma molécula diatômica, sentem a presença de um potencial efetivo com as características que podem ser aproximadas por potenciais modelos como, por exemplo, o potencial de Morse. A expressão (1.39) apresenta a definição matemática para o potencial de Morse,

$$V(r) = D_e(1 - \exp(-\alpha(r - r_e)))^2, \quad (1.39)$$

em que, r é a distância entre os átomos, r_e é a posição de equilíbrio internuclear, D_e é a profundidade em relação aos átomos dissociados e α controla a largura do potencial. O cálculo de D_e , leva em consideração determinados limites que serão apresentados no Capítulo 3. Vale salientar que a obtenção de D_e , quanto do α , dependerá dos parâmetros obtidos das minimizações entre as energias calculadas algebricamente e obtidas experimentalmente. Estes valores estarão também relacionados ao termo de ajuste para as energias calculadas.

Figura 1.9: Energias: Dissociação e ligação



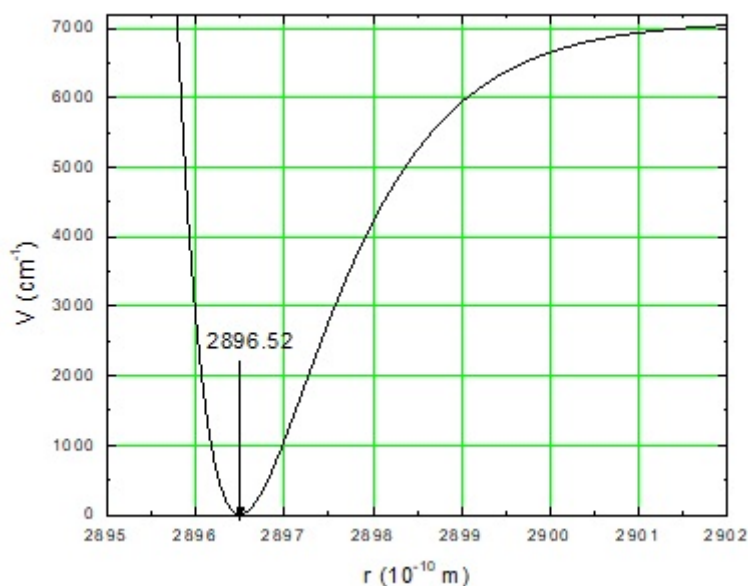
Fonte: Acervo do autor

Para o cálculo do alcance, adota-se os expedientes matemáticos relacionados com a constante de força calculada a partir da segunda derivada do potencial. Neste trabalho, o potencial de Morse será usado como base para o desenvolvimento das expansões que determinarão as Curvas de Energia Potencial, tanto Linear quanto Quadrática. Nos casos em que o potencial de Morse é inadequado, encontra-se na Referência [9] uma utilização do potencial de Pöschl-Teller, o qual admite estados ligados, cujo espectro de energia conduzem aos mesmos resultados obtidos através do potencial de Morse analisado unidimensionalmente.

Um exemplo a ser apresentado, utilizando o potencial de Morse é a Curva de Energia Potencial apresentada na Figura (1.10), cujos valores para a energia de dissociação D_e e do alcance α , são obtidos através de alguns procedimentos que envolvem os parâmetros lineares da expansão para o potencial. Sendo que r_e , a distância de equilíbrio interatômica, pode ser calculada através de uma média aritmética simples, observando os valores experimentais das posições entre os átomos para o primeiro nível vibracional no estado fundamental, já que próximo à posição de equilíbrio o comportamento é aproximado ao de um oscilador harmônico simples.

Desta forma, um ajuste teórico acurado de resultados experimentais, pode levar a uma representação eficaz da Curva de Energia Potencial de uma estrutura molecular, e assim,

Figura 1.10: Curva de Energia Potencial - Estado Eletrônico Fundamental



Fonte: Acervo do autor

conduzir a um conjunto importante de informações sobre a molécula. Na próxima seção, será apresentado o espectro da energia vibracional e as constantes espectroscópicas utilizadas numa comparação para os termos Linear e quadrático. Os resultados obtidos nesta tese, através do método algébrico, devem corroborar com os resultados para as constantes que representarão os parâmetros livres utilizados no ajuste da energia vibracional.

1.3.3 A Expansão de Dunham

Um outro procedimento que pode ser utilizado para resolver o problema da anarmonicidade como visto na subseção anterior, seria o de incluir termos de ordem superior no potencial de um oscilador harmônico, por exemplo

$$V(q) = q^2 + q^3 + \dots \quad (1.40)$$

Apesar de não ser o foco em investigação neste trabalho, vale o registro de que a partir da análise dos resultados experimentais, teremos informações de grandezas que levarão ao espectro rovibracional. Com isso, o estudo do rotor rígido e não rígido, conduzirão ao entendimento dos espectros destas energias. De qualquer maneira, o sistema mais simples para análise dos níveis de energia, continua sendo o oscilador harmônico unidimensional, cujo

potencial utilizado é o potencial quadrático. Contudo, como já evidenciado anteriormente este potencial não dá conta de explicar a anarmonicidade existente no movimento molecular, nem tão pouco aos aspectos relacionados às rotações.

Na busca de obtermos um espectro das energias vibracionais e rovibracionais para sistemas diatômicos, procura-se determinar alguns parâmetros que minimizam as diferenças de energias experimental e calculada através de um ajuste. O desenvolvimento de métodos que possam ajustar os diversos parâmetros que aparecem numa expressão matemática faz parte do desenvolvimento de uma teoria, sendo que o mais importante é conseguir relacionar estes parâmetros com grandezas que possam ser experimentalmente medidas.

Em 1932 J. L. Dunham [24] propõe um procedimento para determinar os níveis de energias rovibracionais de uma molécula em certo estado eletrônico. Sua discussão parte da análise dos níveis de energia de um rotor a partir do método WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) e das correções que aparecem associadas a certas constantes espectroscópicas a partir de um procedimento comparativo com a teoria desenvolvida por Bohr. O espectro de energia obtido através da expansão de Dunham é dado pela expressão,

$$E_{\nu l} = \sum_{n,m} Y_{nm} (\nu + \frac{1}{2})^n l^m (l+1)^m, \quad (1.41)$$

onde ν é o número quântico vibracional e l o momento angular que representa o número quântico rotacional.

Utilizando o potencial de Morse na equação de Schrödinger radial para a molécula diatômica, obtemos os autovalores de energia através da expressão,

$$E(\nu) = 2\hbar\alpha \left(\frac{D_e}{2\mu}\right)^{1/2} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \alpha^2}{\mu} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (1.42)$$

As energias rovibracionais podem ser determinadas a partir do espectro medido, e os coeficientes da expansão, os Y_{nm} , são obtidos através do ajuste da equação (1.41). Estes coeficientes são conectados às constantes espectroscópicas conforme a Tabela 1.2. Entretanto alguns destes coeficientes não apresentam qualquer significado físico. Utilizando estas relações podemos escrever a equação (1.41) na forma,

$$\begin{aligned}
E_{\nu l} = & \omega_e(\nu + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(\nu + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(\nu + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(\nu + \frac{1}{2})^4 + \dots \\
& \dots + l(l+1) \times [B_e - \alpha_e(\nu + \frac{1}{2}) + \gamma_e(\nu + \frac{1}{2})^2 + \dots] - l^2(l+1)^2 \\
& [\tilde{D}_e + \beta_e(\nu + \frac{1}{2}) + \dots]
\end{aligned}
\tag{1.43}$$

desta forma, Dunham percebeu que os coeficientes $Y_{n,m}$ não são exatamente iguais aos coeficientes desenvolvidos pela teoria de Bohr para o espectro de energia molecular.

Tabela 1.2: Expansão de Dunham - Relações entre coeficientes e constantes espectroscópicas

coeficiente	constante espectroscópica
Y_{10}	ω_e
Y_{20}	$-\omega_e x_e$
Y_{30}	$\omega_e y_e$
Y_{40}	$\omega_e z_e$
Y_{01}	B_e
Y_{11}	$-\alpha_e$
Y_{21}	γ_e
Y_{02}	\tilde{D}_e
Y_{12}	β_e

Fonte: Acervo do autor

No Capítulo 3, serão desenvolvidos os procedimentos para determinação do alcance α , a partir da comparação com as constantes espectroscópicas ω_e e $\omega_e x_e$ para as compilações através das expansões Linear e Quadrática, para tal serão utilizados o primeiro e segundo termos das expressões (1.42) e (1.43).

1.3.4 Oscilador Harmônico Quântico e a Abordagem Algébrica

Em mecânica Quântica, alguns resultados úteis de forma elegante e compacta, usando as propriedades de comutação entre certos operadores podem ser obtidos para o Oscilador Harmônico Quântico. Como dito na introdução, o método algébrico consiste na utilização de determinados operadores que obedecem a uma álgebra de Lie. Neste caso, são introduzidos

dois operadores não hermitianos no desenvolvimento matemático para solução da equação de Schrödinger independente do tempo expressa na forma

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.44)$$

em que, para os estados estacionários do oscilador harmônico o Hamiltoniano será dado por

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{k\hat{q}^2}{2}, \quad (1.45)$$

onde μ é a massa reduzida do sistema, k é a constante de elasticidade, \hat{q} e \hat{p} são os operadores de coordenada e momentum, cuja relação de comutação entre eles resulta em,

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar\hat{I} \quad [\hat{H}, \hat{p}] = i\hbar\hat{q} \quad [\hat{H}, \hat{q}] = i\hbar\hat{p}, \quad (1.46)$$

sendo \hat{I} o operador identidade. Definindo agora dois operadores não hermitianos \hat{a} e \hat{a}^\dagger na forma,

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} + i\hat{p}), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} - i\hat{p}), \quad (1.47)$$

o Hamiltoniano (1.45) pode ser escrito através dos operadores (1.47) como,

$$\hat{H} = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (1.48)$$

Os operadores definidos em (1.47) são chamados respectivamente de operador de abaixamento e operador de levantamento, também conhecidos como operadores de destruição e criação de fónons. Os operadores \hat{H} , \hat{a} e \hat{a}^\dagger , são representantes de uma álgebra de Lie, que pode ser realizada através das relações de comutação,

$$[\hat{H}, \hat{a}] = -\hbar\omega\hat{a}, \quad [\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega\hat{a}^\dagger, \quad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{I}. \quad (1.49)$$

Se consideramos que $|\phi_E\rangle$ seja um autovetor normalizado do operador Hamiltoniano (1.48) e fizermos o comutador $[\hat{H}, \hat{a}]$ atuar sobre este autovetor, chegamos a expressão

$$\hat{H}\hat{a}|\phi_E\rangle = (E - \hbar\omega)\hat{a}|\phi_E\rangle, \quad (1.50)$$

a qual, nos informa que se $|\phi_E\rangle$ é um autovetor do Hamiltoniano (1.48) com autovalor E então $\hat{a}|\phi_E\rangle$ é também um autovetor do Hamiltoniano (1.48) com autovalor $E - \hbar\omega$. Assim

percebemos que o operador \hat{a} atuando sobre o autovetor $|\phi_E\rangle$, diminui de uma unidade de $\hbar\omega$ o autovalor do Hamiltoniano(1.48).

Contudo, existe um estado de energia mínima para o oscilador, conhecido também como estado fundamental, sendo este, representado pelo autovetor $|\phi_0\rangle$, correspondendo ao autovalor E_0 . Além deste valor não será mais possível diminuir a energia do oscilador. Aplicando o Hamiltoniano (1.48) sobre o autovetor $|\phi_0\rangle$ teremos,

$$\hat{H}|\phi_0\rangle = E_0|\phi_0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|\phi_0\rangle, \quad (1.51)$$

o que resulta na energia do estado fundamental,

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega, \quad (1.52)$$

este resultado é o mesmo, que pode ser obtido através da utilização dos polinômios de Hermite na solução da equação de Schrödinger.

Agora para determinarmos o espectro de energia do oscilador aplicaremos o comutador $[\hat{H}, \hat{a}^\dagger]$ sobre o autovetor $|\phi_0\rangle$, como segue,

$$[\hat{H}, \hat{a}^\dagger]|\phi_0\rangle = \hbar\omega|\phi_0\rangle, \quad (1.53)$$

e assim, teremos,

$$\hat{H}\hat{a}^\dagger|\phi_0\rangle = (\hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega)\hat{a}^\dagger|\phi_0\rangle, \quad (1.54)$$

essa equação nos diz que, se $|\phi_0\rangle$ é um autovetor de \hat{H} , com autovalor $\frac{1}{2}\hbar\omega$, então $\hat{a}^\dagger|\phi_0\rangle$ também é um autovetor de \hat{H} com autovalor $\hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega$. Sendo assim, com sucessivas aplicações de \hat{a}^\dagger ao autovetor $|\phi_0\rangle$, teremos,

$$\hat{H}(\hat{a}^\dagger)^n|\phi_0\rangle = E_n(\hat{a}^\dagger)^n|\phi_0\rangle = (\hbar\omega n + \frac{1}{2}\hbar\omega)(\hat{a}^\dagger)^n|\phi_0\rangle, \quad (1.55)$$

sendo o espectro de energia do oscilador dado por:

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad (1.56)$$

em que n é um número inteiro positivo incluindo o zero. Na Figura 1.7 foi apresentada uma ilustração gráfica com o espectro de energia do oscilador harmônico. Podemos observar que

os níveis de energia são igualmente espaçados por $= \hbar\omega$, representativo de um potencial quadrático. Desta forma ω representa a frequência angular, a qual está relacionada com a constante de força k e da massa reduzida μ através da expressão,

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (1.57)$$

no entanto, a partir de uma mudança de variáveis como será mostrado no Capítulo 3, distinguimos ω a frequência angular de ω_e que representa o número de onda utilizado em espectroscopia.

Agora queremos estabelecer uma conexão com o operador \hat{N} representante da álgebra $u(2)$ e associado ao número de estados ligados dos sistemas moleculares apresentados nesta tese, através do produto entre os operadores definidos na expressão (1.47). O produto que nos interessa neste momento é escrito na forma,

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}, \quad (1.58)$$

chamado de operador número. No tratamento que faremos a seguir, vamos considerar $|\phi_0\rangle = |n\rangle$ para representar os autovetores do oscilador quântico. Desta forma, podemos escrever a aplicação dos operadores \hat{a}^\dagger e \hat{a} sobre o autovetor $|n\rangle$ como,

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = (n+1)^{\frac{1}{2}} |n+1\rangle, \quad (1.59)$$

e

$$\hat{a} |n\rangle = (n)^{\frac{1}{2}} |n-1\rangle. \quad (1.60)$$

Usando as equações (1.59) e (1.60), podemos determinar os autovalores do operador \hat{N} , assim

$$\hat{N}|n\rangle = \hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = n|n\rangle, \quad (1.61)$$

com $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ os autovalores de \hat{N} .

De acordo com a equação (1.59), qualquer autovetor $|n\rangle$ do oscilador quântico pode ser obtido por sucessivas aplicações do operador \hat{a}^\dagger sobre o autovetor $|0\rangle$, que representa o estado fundamental do oscilador. Este autovetor também é conhecido como estado de vácuo. Sendo

assim, sucessivas aplicações do operador \hat{a}^\dagger sobre o autovetor $|0\rangle$ resulta em,

$$\hat{a}^\dagger|0\rangle = |1\rangle, \quad \frac{(\hat{a}^\dagger)^2}{(2)^{\frac{1}{2}}}|0\rangle = |2\rangle, \quad \text{etc.}, \quad (1.62)$$

ou de modo geral, podemos escrever

$$\frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{(n!)^{\frac{1}{2}}}|0\rangle = |n\rangle. \quad (1.63)$$

Podemos assim perceber que a introdução destes operadores de abaixamento e levantamento, os quais oportunamente, também são conhecidos como operadores de destruição e criação juntamente com o operador número, tornam o formalismo matemático mais simples e elegante.

Capítulo 2

Teoria de Momento Angular e Grupos de Lie

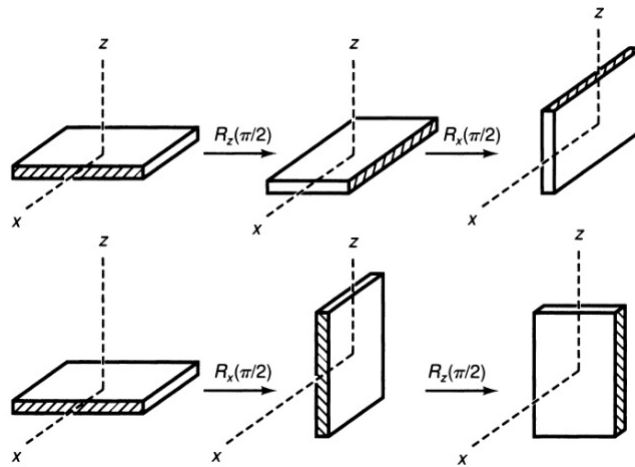
2.1 O Papel do Operador de Rotação em Teoria de Momento Angular

Uma compreensão mais detalhada sobre a Teoria de Momento Angular é fundamental para o estudo da espectroscopia nuclear, atômica e molecular, sendo que esta, apresenta grande importância na resolução de problemas envolvendo espalhamento e estados ligados [25]. Nesta tese, estaremos efetuando uma realização algébrica utilizando operadores que representem os estados ligados de determinadas moléculas diatômicas alcalinas heteronucleares. O operador invariante representativo dos estados ligados dos sistemas de interesse no trabalho, tem sua importância, quando da determinação das diferenças de energias, que são algebricamente calculadas e comparadas com resultados experimentais [2, 17, 26]. Os elementos dos grupos de Lie $U(2)$, representante das matrizes unitárias 2×2 , e $O(3)$ representante das matrizes ortonormais 3×3 , formam uma base para as realizações bosônicas que determinam os autoestados e são contruídos a partir da utilização de certos operadores de levantamento (\hat{J}_+) e abaixamento (\hat{J}_-) e de suas combinações [27, 28].

Tendo como propósito utilizar a Teoria do Momento Angular para construção do modelo algébrico responsável pela determinação das grandezas a serem avaliadas neste trabalho, cabe reforçar a importância das rotações, já que existe uma relação direta entre estas e certos elementos de simetria dos grupos de Lie. Como ponto de partida, lembrar que rotações em torno de um mesmo eixo comutam, o que significa dizer que se forem feitas duas rotações,

uma de 20° e depois uma de 70° em torno de um eixo, por exemplo o eixo z , e depois o contrário uma de 70° e posteriormente uma de 20° , estas serão equivalentes. Ao contrário, seria se fossem feitas estas rotações considerando eixos diferentes. Assim, pode-se dizer que rotações em torno de eixos diferentes não comutam [29]. Um exemplo ilustrativo da não comutatividade de rotações finitas está representada na Figura 2.1.

Figura 2.1: Exemplo ilustrativo da não comutatividade de rotações finitas.

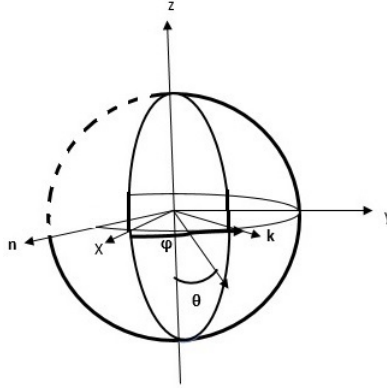


Fonte: Sakurai - Mecânica Quântica Moderna p.156

Uma outra abordagem sobre rotações é apresentada por Arecchi *et al.* [30], a qual se mostra mais apropriada ao estudo da Teoria de Momento Angular. Na Figura 2.2, é apresentada uma representação das possíveis rotações em torno dos eixos x , y e z , através dos ângulos φ e θ .

Com isso, o objetivo é idealizar um modelo de rotação, de tal forma, que a partir da realização sobre os ângulos φ e θ seja obtida uma representação para os estados coerentes do momento angular. Como será visto no Capítulo 3, o interesse está em buscar uma solução para a equação de Schrödinger em que o potencial de Morse será utilizado como referência para a construção da Curva de Energia Potencial. Como é de praxe, estas realizações são sempre executadas utilizando operadores invariantes, como por exemplo, a projeção do momento angular no eixo z . Em função da simetria apresentada, quando se efetua determinadas rotações em torno dos eixos de referência, é possível resgatar autoestados e autovalores que estejam de acordo com os resultados obtidos, caso fosse utilizado o operador J_z . Tais operações são apresentadas conforme as expressões,

Figura 2.2: Rotação em torno dos eixos x, y e z.



Fonte: Atomic Coherent States in Quantum Optics

$$\begin{aligned}
 J_k &= e^{-i\varphi j_z} J_x e^{i\varphi j_z} \\
 &= J_x \cos(\varphi) + J_y \sin(\varphi) \\
 &= \frac{1}{2}(J_+ e^{-i\varphi} + J_- e^{i\varphi}).
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

$$\begin{aligned}
 J_n &= e^{-i(\varphi-\frac{\pi}{2})j_z} J_y e^{i(\varphi-\frac{\pi}{2})j_z} \\
 &= J_x \sin(\varphi) - J_y \cos(\varphi) \\
 &= \frac{i}{2}(J_+ e^{-i\varphi} - J_- e^{i\varphi}).
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

$$J_z = J_z. \tag{2.3}$$

De tal maneira, que os operadores de abaixamento e levantamento podem ser escritos como,

$$J_- = e^{-i\varphi}(J_k + iJ_n). \tag{2.4}$$

$$J_+ = e^{i\varphi}(J_k - iJ_n). \quad (2.5)$$

Aplicando a transformação de similaridade, usando $R_{\theta\phi}$ em J_n , J_k e J_z obtemos,

$$\begin{aligned} R_{\theta\varphi}J_nR_{\theta\varphi}^{-1} &= J_n \\ R_{\theta\varphi}J_kR_{\theta\varphi}^{-1} &= J_k\cos(\theta) + J_z\text{sen}(\theta) \\ R_{\theta\varphi}J_zR_{\theta\varphi}^{-1} &= -J_k\text{sen}(\theta) + J_z\cos(\theta). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Com excessão de J_n , agora obtemos uma dependência apenas em θ . Aplicando estas mesmas transformações de similaridade para os operadores J_- e J_+ , temos,

$$\begin{aligned} R_{\theta\varphi}J_-R_{\theta\varphi}^{-1} &= R_{\theta\varphi}e^{-i\varphi}(J_k + iJ_n)R_{\theta\varphi}^{-1} \\ &= e^{-i\varphi} \left[\frac{1}{2}(J_+e^{-i\varphi} + J_-e^{i\varphi})\cos(\theta) + J_z\text{sen}(\theta) + \frac{1}{2}(J_+e^{-i\varphi} - J_-e^{i\varphi}) \right] \\ &= e^{-i\varphi} \left[J_+e^{-i\varphi} \left(\frac{\cos(\theta) + 1}{2} \right) + J_z\text{sen}(\theta) + J_-e^{i\varphi} \left(\frac{\cos(\theta) - 1}{2} \right) \right] \\ &= e^{-i\varphi} \left[J_+e^{-i\varphi}\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + J_z\text{sen}(\theta) - J_-e^{i\varphi}\text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} R_{\theta\varphi}J_+R_{\theta\varphi}^{-1} &= R_{\theta\varphi}e^{i\varphi}(J_k - iJ_n)R_{\theta\varphi}^{-1} \\ &= e^{i\varphi} \left[\frac{1}{2}(J_+e^{-i\varphi} + J_-e^{i\varphi})\cos(\theta) + J_z\text{sen}(\theta) - \frac{1}{2}(J_+e^{-i\varphi} - J_-e^{i\varphi}) \right] \\ &= e^{i\varphi} \left[J_+e^{-i\varphi} \left(\frac{\cos(\theta) - 1}{2} \right) + J_z\text{sen}(\theta) + J_-e^{i\varphi} \left(\frac{\cos(\theta) + 1}{2} \right) \right] \\ &= e^{i\varphi} \left[-J_+e^{-i\varphi}\text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + J_z\text{sen}(\theta) + J_-e^{i\varphi}\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$R_{\theta\varphi}J_zR_{\theta\varphi}^{-1} = J_z\cos(\theta) - \frac{1}{2}e^{i\varphi}\text{sen}(\theta)J_- - \frac{1}{2}e^{-i\varphi}\text{sen}(\theta)J_+. \quad (2.9)$$

Nesta subsecção, foram apresentadas algumas manipulações matemáticas, com o intuito de poder construir um formalismo alternativo para a realização dos diversos operadores apresentados no trabalho. Torna-se então necessário reestabelecer as conexões entre os operadores de momento angular e os grupos de rotações associados a álgebra clássica $\text{su}(2)$.

2.2 Momento Angular Orbital e Total

Após uma breve discussão sobre o formalismo matemático associado às rotações, apresentamos alguns dos argumentos que descrevem a Teoria de Momento Angular. Da relação de quantização envolvendo as condições de comutação dos operadores de posição e momento Linear, podemos definir a partir destes as relações do momento angular orbital, o qual é definido pelo produto vetorial $\mathbf{l} = \mathbf{q} \times \mathbf{p}$ [15, 31, 32]. Desta forma, teremos,

$$[q_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (2.10)$$

sendo a relação de quantização entre coordenada e momento Linear, e

$$\begin{aligned} l_x &= q_y p_z - q_z p_y \\ l_y &= q_z p_x - q_x p_z \\ l_z &= q_x p_y - q_y p_x, \end{aligned} \quad (2.11)$$

as componentes cartesianas do momento angular orbital. A partir destas relações, podemos escrever as relações de comutação,

$$\begin{aligned} [l_x, l_y] &= il_z \\ [l_y, l_z] &= il_x \\ [l_z, l_x] &= il_y, \end{aligned} \quad (2.12)$$

em que o operador invariante é escrito na forma,

$$l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2, \quad (2.13)$$

consequentemente observamos que o operador l^2 , momento angular orbital total, comuta com todos os elementos da álgebra, ou seja,

$$[l^2, l_i] = 0, \quad (2.14)$$

com $(i = x, y, z)$. Neste caso, a incerteza quântica é nula. Na seção 2.3 retornaremos ao problema do princípio da incerteza, para representar os estados quasi clássicos. Para generalizar este estudo sobre a Teoria de Momento Angular, introduziremos o operador $J = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, que representa a soma vetorial entre o momento angular orbital(\mathbf{l}) e o spin magnético (\mathbf{s}). Vale ressaltar que a modelagem matemática segue o mesmo padrão. Desta forma,

$$[J_i, J_j] = i\epsilon_{ijk}J_k, \quad (2.15)$$

em que ϵ_{ijk} é o símbolo de Levi-Civita. Como estamos abordando grandezas tensoriais, uma representação ilustrativa, que representa os autoestados do operador momento angular e seus autovalores pode ser vista na Figura 2.3.

Os vetores genéricos representados por $|j, m\rangle$, são definidos como os autoestados dos operadores invariantes J^2 e J_z . Nesta representação m é a projeção do momento angular total no eixo z. Para construção do Hamiltoniano algébrico efetivo, faremos uma escolha utilizando o eixo x, conforme a Referência [33]. Para tal finalidade utilizaremos o estudo desenvolvido sobre rotações na Seção 2.1. Dois estados de grande importância para o estudo são representados por $|j, j\rangle$, que representa o valor máximo e $|j, -j\rangle$ representa o valor mínimo, para o momento angular total. Desta forma, notamos que o valor de m varia de $(-j, ..0, ...j)$, e desta forma, a dimensão do espaço de Hilbert terá $2j + 1$ elementos. Assim, podemos escrever a atuação dos operadores sobre os autoestados como,

Neste trabalho, faremos uso de alguns elementos que pertencem a grupos associados a $SU(2)$. Essa escolha apresenta algumas consequências que são solucionadas quando fazemos uso da rotação de eixos. Ao invés de diagonalizar J_z , utilizaremos elementos do grupo de Lie $U(2)$ que estão associados ao operador J_x [3, 34, 35]. A solução é possível quando efetuamos as seguintes realizações:

$$\begin{aligned} J_y e^{i\frac{\pi}{2}J_x} &= e^{i\frac{\pi}{2}J_x} J_z \\ J_x e^{-i\frac{\pi}{2}J_y} &= e^{-i\frac{\pi}{2}J_y} J_z. \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} |j, m_y\rangle &= e^{i\frac{\pi}{2}J_x} |j, m\rangle \\ |j, m_x\rangle &= e^{-i\frac{\pi}{2}J_y} |j, m\rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} J_y |j, m_y\rangle &= J_y e^{i\frac{\pi}{2}J_x} |j, m\rangle \\ &= e^{i\frac{\pi}{2}J_x} J_z |j, m\rangle \\ &= m |j, m_y\rangle. \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} J_x |j, m_x\rangle &= J_x e^{-i\frac{\pi}{2}J_y} |j, m\rangle \\ &= e^{-i\frac{\pi}{2}J_y} J_z |j, m\rangle \\ &= m |j, m_x\rangle. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Desta forma, concluímos esta seção apresentando as relações entre os operadores, auto-estados e autovalores dentro da Teoria de Momento Angular. Vimos então a construção de uma estrutura matemática, a partir da utilização de operadores que obedecem a aspectos importantes da Teoria de Grupos, e em particular, dos grupos contínuos. Estas estruturas obedecem a determinadas propriedades, as quais, em função de suas aplicações, tem grande importância para Física Atômica e Molecular. Estes, englobam um aspecto operacional re-

lativamente simples, pois envolvem operações com matrizes e cálculo com funções de várias variáveis [36, 37]. Na próxima seção apresentaremos o formalismo matemático, necessário para determinação de estados coerentes, os quais podem ser utilizados, a partir dos valores médios dos operadores invariantes, convenientemente adotados, para cálculo dos parâmetros e variáveis responsáveis pela aquisição de Curvas de Energia Potencial, para o caso das vibrações moleculares.

2.3 Estados Coerentes e Valores Médios

Como visto no capítulo anterior, esta tese tem como interesse apresentar os resultados das diferenças de energias de sistemas moleculares diatômicos, sua comparação com resultados experimentais presente na literatura e como consequência construir as Curvas de Energia Potencial dos sistemas moleculares de interesse. Para tal fim, utilizaremos um Hamiltoniano algébrico determinado por operadores invariantes associados aos grupos de Lie, sendo que as realizações obedecerão a propriedades vistas na seção anterior sobre o momento angular. A determinação dos parâmetros lineares e não lineares estarão diretamente ligados a estas propriedades. Com esse entendimento partiremos para construção de estados coerentes, os quais estarão vinculados a uma base apropriada, em que os números quânticos e parâmetros complexos estarão associados.

Como ponto de partida, um estado coerente pode ser interpretado como uma rotação em torno do ponto de mais baixa energia do sistema, como está representado através da expressão (2.36). A aplicação de operadores de abaixamento e levantamento nos autoestados e a utilização de parâmetros complexos, bem como, de expansões envolvendo álgebra de matrizes completarão a construção dos estados coerentes de interesse. Com estes estados bem definidos, podemos fazer uso dos valores médios do Hamiltoniano algébrico para determinação do potencial algébrico efetivo, responsável pela construção de Curvas de Energia Potencial, de acordo com o tipo de espectroscopia a ser desenvolvida. Uma aplicação é a determinação do estado coerente associado ao Oscilador Harmônico Quântico,

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle, \quad (2.24)$$

este apresenta diversas propriedades, das quais, Novais e Perelomov [38, 39], destacam:

- i) São autoestados dos operadores de abaixamento, como pode ser verificado na expressão,

$$\begin{aligned}
a|\alpha\rangle &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{(n-1)!}} |n-1\rangle \\
&= \alpha|\alpha\rangle,
\end{aligned} \tag{2.25}$$

ii) A evolução temporal envolve uma rotação e um fator de fase;

$$\begin{aligned}
e^{-iH\tau}|\alpha\rangle &= e^{-\frac{i\omega\tau}{2}} e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n (e^{-i\omega\tau})^n}{\sqrt{(n)!}} |n\rangle \\
&= e^{-\frac{i\omega\tau}{2}} |\alpha e^{-i\omega\tau}\rangle,
\end{aligned} \tag{2.26}$$

iii) Os estados coerentes não são ortogonais;

$$\begin{aligned}
\langle\alpha|\beta\rangle &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{-\frac{|\beta|^2}{2}} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^*)^n}{\sqrt{(n)!}} \frac{\beta^m}{\sqrt{(m)!}} \langle n|m\rangle \\
&= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2} - \frac{|\beta|^2}{2} + \alpha^*\beta},
\end{aligned} \tag{2.27}$$

iv) O estado coerente possui completeza;

$$\begin{aligned}
\int \frac{d^2\alpha}{\pi} |\alpha\rangle\langle\alpha| &= \int \frac{d^2\alpha}{\pi} e^{-|\alpha|^2} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^*)^n \alpha^m}{\sqrt{n!m!}} |m\rangle\langle n| \\
&= \sum_{m,n=0}^{\infty} \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \frac{r dr d\phi}{\pi \sqrt{n!m!}} r^{m+n} e^{-r^2} e^{i(m-n)\phi} |m\rangle\langle n| \\
&= \sum_{m,n=0}^{\infty} \int_0^{+\infty} \frac{dr^2}{2\pi \sqrt{n!m!}} r^{m+n} e^{-r^2} 2\pi \delta_{m,n} |m\rangle\langle n| \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n!}{n!} |m\rangle\langle n| \\
&= 1,
\end{aligned} \tag{2.28}$$

neste caso é feita uma mudança de variável $\alpha = r e^{-i\phi}$.

v) Os estados coerentes apresentam mínima incerteza;

$$\begin{aligned}
\langle \alpha | (a + a^\dagger) | \alpha \rangle &= \alpha + \alpha^* \\
\langle \alpha | (a - a^\dagger) | \alpha \rangle &= \alpha - \alpha^* \\
\langle \alpha | (a + a^\dagger)(a + a^\dagger) | \alpha \rangle &= (\alpha + \alpha^*)^2 + 1 \\
\langle \alpha | (a - a^\dagger)(a - a^\dagger) | \alpha \rangle &= (\alpha - \alpha^*)^2 - 1.
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Agora utilizando as definições de coordenada, momento, operadores de aniquilação ou destruição, podemos definir as variâncias que poderão ser utilizadas para determinação das variações entre as potências pares e ímpares dos operadores.

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta x)^2 \rangle_\alpha &= \langle x^2 \rangle_\alpha - (\langle x \rangle_\alpha)^2 \\
&= \frac{1}{2\omega} [(\alpha + \alpha^*)^2 + 1 - (\alpha + \alpha^*)^2] \\
&= \frac{1}{2\omega}.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta p)^2 \rangle_\alpha &= \langle p^2 \rangle_\alpha - (\langle p \rangle_\alpha)^2 \\
&= \frac{\omega}{2} [-(\alpha - \alpha^*)^2 + 1 + (\alpha - \alpha^*)^2] \\
&= \frac{\omega}{2},
\end{aligned} \tag{2.31}$$

onde efetuando o produto dos resultados obtidos pelas expressões anteriores encontramos o mínimo de incerteza possível, reforçando a idéia de estados quasi clássicos, apresentado na expressão abaixo:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_\alpha \langle (\Delta p)^2 \rangle_\alpha = \frac{1}{4}. \tag{2.32}$$

Como apresentado no caso do oscilador harmônico quântico, os estados coerentes podem ser utilizados no desenvolvimento de modelos algébricos, pois permitem o cálculo de quantidades clássicas como valores médios de quantidades quânticas (estados quasi clássicos), representadas pelos elementos de uma álgebra de Lie. Desta forma, uma realização pode ser

efetuada para determinação de potenciais vibracionais associados a Hamiltonianos algébricos efetivos. Para Zhang *at al.* [19], alguns passos resumem a construção algébrica dos estados coerentes.

1 - Precisa-se de uma álgebra de Lie, e seu respectivo grupo, que tenha uma representação irredutível finita (espaço de Hilbert finito), para o presente caso, a álgebra $u(2) = N \oplus su(2)$. O espaço de Hilbert, de dimensão $2j + 1$, corresponde as diferentes representações irredutíveis de $su(2)$.

2 - É necessário também escolher um estado de referência no espaço de Hilbert. Em geral, este estado é escolhido como sendo o estado de peso mais baixo (ou de mínima energia). No caso das representações do grupo $SU(2)$, o estado de referência será $|j, -j\rangle$, com, $m = -j$.

3 - Um grupo de isotropia. Como o grupo é, em geral, a exponencial da álgebra, alguns elementos do grupo deixam invariante (a menos de uma fase) o estado de referência. O conjunto destes elementos formam o grupo de isotropia, geralmente um subgrupo do grupo de Lie em questão. No presente caso, o único elemento do grupo $SU(2)$ que deixa o estado de referência $|j, -j\rangle$ invariante é $h := e^{\phi J_z}$. Sendo $|j, -j\rangle$ o estado de mais baixa energia, podemos obter outros estados a partir da aplicação sucessiva do operador J_+ . Recursivamente obtemos,

$$|j, m\rangle = \frac{1}{(j+m)!} \left[\sqrt{\binom{2j}{j+m}} \right]^{-1} J_+^{j+m} |j, -j\rangle, \quad (2.33)$$

sendo, $J_+ |j, j\rangle = 0$ e $J_+ |j, -j\rangle = 0$.

Um desenvolvimento para rotações em $SU(2)$ é apresentada por Jian *et al.* [40]. Se contudo efetuarmos uma rotação de ângulo θ em torno do eixo n , conforme a Figura 2.2, e usando a expressão (2.2) teremos,

$$\begin{aligned} R_{\theta\varphi} &= e^{-i\theta J_n} \\ &= e^{-i\theta(J_x \sin(\varphi) - J_y \cos(\varphi))} \\ &= e^{\frac{\theta}{2} e^{-i\varphi} J_+ - \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} J_-} \\ &= e^{\zeta J_+ - \zeta^* J_-}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

com $\zeta = \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi}$. Com isso, os efeitos das rotações sobre os geradores J_n , J_k e J_z são observados

nas expressões (2.6). Percebe-se que estando a rotação sendo efetuada em torno do eixo n , J_n não se altera. Por outro lado, se esta ocorre no plano kz de um ângulo θ na equação (2.1), resulta nas expressões (2.7) e (2.8). Utilizando a fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff, $e^{\alpha(A+B)} = e^{\tanh\alpha B} e^{\text{lncosh}\alpha C} e^{\tanh\alpha A}$, com $C = [A, B]$ e $\alpha = i\frac{\theta}{2}$, $A = ie^{i\varphi}J_-$, $B = -ie^{-i\varphi}J_+$ e $C = -2J_z$, temos,

$$\begin{aligned}
R_{\theta\varphi} &= e^{\zeta J_+ - \zeta^* J_-} \\
&= e^{\tanh i\frac{\theta}{2}(-ie^{-i\varphi}J_+)} e^{\text{lncosh} i\frac{\theta}{2}(-2J_z)} e^{\tanh i\frac{\theta}{2}(ie^{i\varphi}J_-)} \\
&= e^{\tan\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi}J_+} e^{-2\text{lncos}\frac{\theta}{2}J_z} e^{-\tanh\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}J_-} \\
&= e^{zJ_+} e^{\ln(1+|z|^2)J_z} e^{-z^*J_-}, \tag{2.35}
\end{aligned}$$

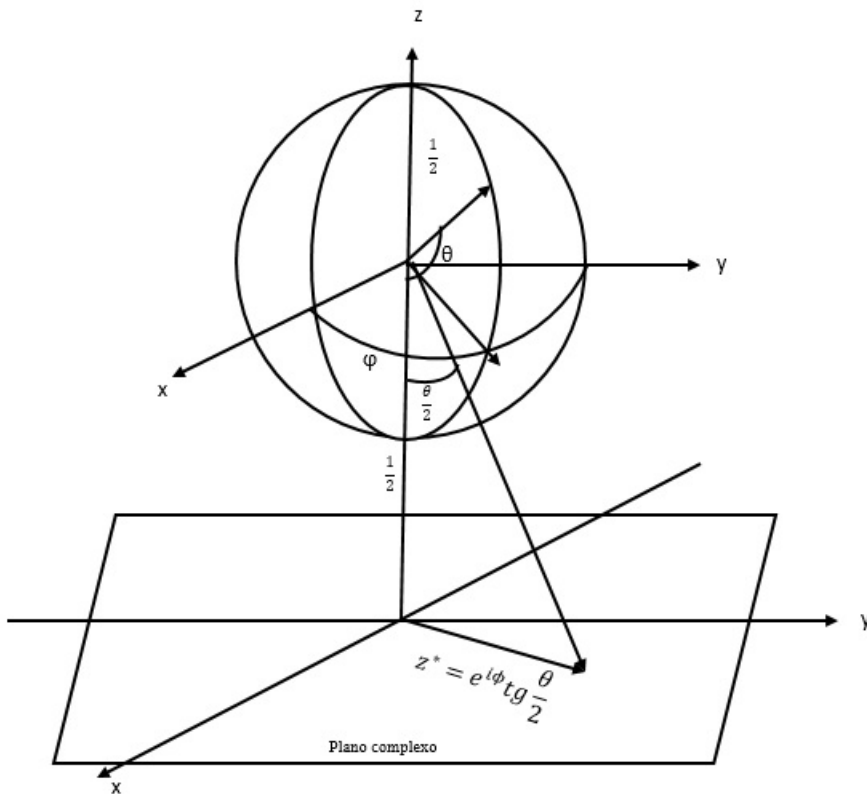
efetuando algumas substituições trigonométricas e definindo $z = tg(\frac{\theta}{2})e^{-i\varphi}$, o estado coerente para o momento angular será dado por,

$$\begin{aligned}
|z\rangle &= |\theta, \varphi\rangle \\
&= R_{\theta\varphi}|j, -j\rangle \\
&= e^{zJ_+} e^{\ln(1+|z|^2)J_z} e^{-z^*J_-}|j, -j\rangle \\
&= e^{zJ_+} e^{\ln(1+|z|^2)J_z}|j, -j\rangle \\
&= e^{zJ_+} \frac{1}{(1+|z|^2)^j}|j, -j\rangle \\
&= \sum_{m=-j}^j \frac{1}{(1+|z|^2)^j} \frac{z^{j+m}}{(j+m)!} J_+^{j+m}|j, -j\rangle \\
&= \sum_{m=-j}^j \frac{z^{j+m}}{(1+|z|^2)^j} \sqrt{\binom{2j}{j+m}}|j, m\rangle, \tag{2.36}
\end{aligned}$$

o que mostra o fato de considerarmos o estado coerente como uma rotação sobre o estado $|j, -j\rangle$ [19, 30]. Outro fato importante é que $R_{\theta\varphi} = e^{\zeta J_+ - \zeta^* J_-}$, funciona como o espaço coset $SU(2)/SO(2)$. Desta forma, $R_{\theta\varphi}$ pode ser interpretada como uma projeção da esfera de Bloch no plano complexo, conforme a Figura 2.4.

Determinado o estado coerente, cujo parâmetro complexo é dado por z , podemos derivar potenciais vibracionais, associados aos Hamiltonianos algébricos, construídos a partir dos

Figura 2.4: Projeção no Plano Complexo Esfera de Bloch.



Fonte: Coherent States: Theory and some applications

operadores invariantes pertencentes a um determinado grupo de Lie [9]. Para tal, devemos determinar o valor médio do Hamiltoniano algébrico efetivo, a partir do estado coerente, sendo que este Hamiltoniano seja diagonal em uma base que conterà os números quânticos utilizados para construção do espectro de energia.

Uma possibilidade para determinação das expansões para o potencial algébrico, seria seguir os expedientes matemáticos utilizados por Vargas [9]. Neste caso, torna-se necessário desenvolver os cálculos para determinação dos valores médios dos operadores \hat{J}_x e \hat{J}_x^2 . Como o operador J_x , pode ser escrito em função dos operadores de levantamento J_+ e abaixamento J_- , iniciamos por calcular o valor médio sem levar em consideração a constante $\frac{1}{2}$, ou seja $\langle \hat{J}_+ + \hat{J}_- \rangle$. Em função da projeção no plano complexo, tornam-se também necessárias algumas mudanças de variáveis para acoplar os cálculos aos eixos x e y deste. Para isso, vamos adotar $|z|^2 = x$.

$$\begin{aligned}
\langle \hat{J}_+ + \hat{J}_- \rangle &= \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} \sum_{m'=j}^{-j} \sum_{m=j}^{-j} z^{*m'} z^m \sqrt{\binom{2j}{j+m'}} \sqrt{\binom{2j}{j+m}} \\
&\cdot \langle m' | \hat{J}_+ + \hat{J}_- | m \rangle \\
&= \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} \sum_{m'=j}^{-j} \sum_{m=j}^{-j} z^{*m'} z^m \sqrt{\binom{2j}{j+m'}} \sqrt{\binom{2j}{j+m}} \\
&\cdot \sqrt{(j-m')(j+m'+1)} \langle m'-1 | m \rangle + \\
&+ \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \langle m' | m-1 \rangle \\
&= \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} \sum_{m'=j}^{-j+1} \sum_{m=j}^{-j} (z^{*m'} z^m + z^{*m} z^{m'}). \\
&\cdot \sqrt{\binom{2j}{j+m}} \sqrt{\binom{2j}{j+m'-1}} (j-m'+1) \\
&\cdot \langle m'-1 | m \rangle \\
&= \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} \sum_{m'=-j}^{j-1} \sum_{m=-j}^{j-1} (z^{*m'+1} z^m + z^{*m} z^{m'+1}) \\
&\cdot \sqrt{\binom{2j}{j+m}} \sqrt{\binom{2j}{j+m'}} (j-m') \\
&\cdot \langle m' | m \rangle \\
&= \frac{(z^* + z)}{(1+x)^{2j}} \sum_{m=-j}^{j-1} \sqrt{\binom{2j}{j+m}} (j-m) x^{j+m} \\
&= 2j \frac{(z^* + z)}{1+x}, \tag{2.37}
\end{aligned}$$

agora para obter os análogos clássicos das quantidades quânticas definidas pela álgebra $\mathfrak{su}(2)$, efetuamos uma nova mudança de variáveis em função dos parâmetros,

$$t = \frac{1}{\sqrt{\omega}}(q + ip), \tag{2.38}$$

e o complexo conjugado,

$$t^* = \frac{1}{\sqrt{\omega}}(q - ip), \tag{2.39}$$

onde q é a coordenada e p o momento linear. Assim o $|t|^2 = y$, no plano complexo. Sendo também válida a relação,

$$z = \frac{t}{\sqrt{1 - |t|^2}}, \quad (2.40)$$

logo,

$$\langle \hat{J}_x \rangle = \frac{2j}{\omega} q \sqrt{\omega - Q_+^2}, \quad (2.41)$$

em que $Q_+^2 = q^2 + p^2$. Agora para J_x^2 , temos

$$\begin{aligned} \hat{J}_x^2 &= \frac{1}{4}(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_-^2) \\ &= \frac{1}{4}[\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 + 2(\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+)], \end{aligned} \quad (2.42)$$

o valor médio $\langle \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \rangle$ será escrito como,

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \rangle &= \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} \sum_{m'=-j}^j \sum_{m'=-j}^j z^{*m'} z^m \sqrt{\binom{2j}{j+m'}} \sqrt{\binom{2j}{j+m}} \\ &\cdot \langle m' | \hat{J}_+ \hat{J}_+ + \hat{J}_- \hat{J}_- | m \rangle, \end{aligned} \quad (2.43)$$

em que,

$$\begin{aligned} \langle m' | \hat{J}_\pm \hat{J}_\pm | m \rangle &= \sqrt{(j \pm m')(j \mp m' + 1)} \\ &\cdot \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle m' \mp 1 | m \pm 1 \rangle, \end{aligned} \quad (2.44)$$

com isso reescrevemos,

$$\begin{aligned}
\langle \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \rangle &= \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} \sum_{m'=j}^{-j} \sum_{m=j}^{-j} z^{*m'} z^m (2j)! \left[\sqrt{\frac{(j+m')(j-m'+1)(j-m)(j+m+1)}{(j+m')!(j-m')!(j-m)!(j+m)!}} \right] \\
&\quad \cdot \langle m' - 1 \mid m + 1 \rangle \\
&+ \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} \sum_{m'=j}^{-j} \sum_{m=j}^{-j} z^{*m'} z^m (2j)! \left[\sqrt{\frac{(j-m')(j+m'+1)(j+m)(j-m+1)}{(j-m')!(j+m')!(j+m)!(j-m)!}} \right] \\
&\quad \cdot \langle m' + 1 \mid m - 1 \rangle \\
&= \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} \sum_{m'=j}^{-j} \sum_{m=j}^{-j} z^{*m'} z^m (j-m'+1)(j+m+1) \sqrt{\binom{2j}{j+m'-1}} \sqrt{\binom{2j}{j+m+1}} \\
&\quad \cdot \langle m' + 1 \mid m - 1 \rangle \\
&+ \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} \sum_{m'=j}^{-j} \sum_{m=j}^{-j} z^{*m'} z^m (j+m'+1)(j-m+1) \sqrt{\binom{2j}{j+m'-1}} \sqrt{\binom{2j}{j+m+1}} \\
&\quad \cdot \langle m' + 1 \mid m - 1 \rangle \\
&= \frac{x^j}{(1+x)^{2j}} (z^2 + z^{*2}) \sum_{m=j-2}^{-j} \binom{2j}{j+m+1} (j+m+1)(j-m-1) x^m \\
&= \frac{x^{-1}}{(1+x)^{2j}} (z^2 + z^{*2}) \sum_{m=j-1}^{-j+1} \sqrt{\binom{2j}{j+m}} (j^2 - m^2) x^{j+m}, \tag{2.45}
\end{aligned}$$

desta forma,

$$\begin{aligned}
\langle \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \rangle &= 2j(2j-1) \frac{z^2 + z^{*2}}{(1+x)^2} \\
&= \frac{4j(2j-1)}{\omega^2} (\omega - Q_+^2) Q_-^2, \tag{2.46}
\end{aligned}$$

logo o valor médio do operador quadrático será,

$$\langle \hat{J}_x^2 \rangle = \frac{1}{4} \left\{ 2j(2j-1) \frac{z^2 + z^{*2}}{(1+x)^2} + 2 \left[j(j+1) - 2j \frac{x}{(1+x)^2} + j^2 \left(\frac{1-x}{1+x} \right)^2 \right] \right\}, \tag{2.47}$$

ou,

$$\langle \hat{J}_x^2 \rangle = \frac{1}{2}j - \frac{2j(2j-1)}{4} \frac{(z-z^*)^2}{(1+x)^2}, \quad (2.48)$$

e efetuando as devidas mudanças de variáveis temos,

$$\langle \hat{J}_x^2 \rangle = \frac{j}{2} - \frac{2j(2j-1)}{\omega^2} (q^4 - \omega q^2 + q^2 p^2), \quad (2.49)$$

este valor médio, assim como o valor médio $\langle \hat{J}_x \rangle$ estabelecem as relações necessárias para determinação de termos que serão utilizados para determinação do potencial algébrico. Um exemplo, é a determinação do termo relacionado ao ajuste, o qual faremos de forma direta para a expansão "Linear", onde utilizamos o valor médio do operador \hat{J}_x . Efetuando uma mudança de variáveis na expressão (2.41), obtemos:

$$\langle \hat{F}_x \rangle = (N+1)[(2 - e^{-\alpha(r-r_e)})e^{-\alpha(r-r_e)}]^{1/2}, \quad (2.50)$$

com $N = 2j$, $\omega = 2N$, $q^2 = 2Ne^{-\alpha(r-r_e)}$. Neste caso o j tem o mesmo papel do número quântico vibracional ν , que representa o número de estados ligados do sistema molecular. A partir deste valor médio determinaremos o potencial (3.61). Para ajustar a profundidade do potencial efetuamos a transformação $N \rightarrow (N+1)$ em (2.41).

Uma outra abordagem alternativa ao que foi apresentado nesta seção, utilizando resultados da equação de Schrödinger com potencial tipo Morse, obtemos uma interpretação mais simplificada os termos das energias algébricamente calculadas com os espectros obtidos a partir da expansão de Dunham na Subsecção 1.3.3. No próximo capítulo apresentamos os passos para construção do Hamiltoniano algébrico, as expressões das energias, bem como, os procedimentos para cálculo da profundidade do poço do potencial e do alcance. Estes elementos serão utilizados na construção das expressões para construção das Curvas de Energia Potencial relativas aos sistemas moleculares estudados nesta tese.

Capítulo 3

Metodologia

Iniciamos este capítulo, fazendo uma breve exposição sobre o caráter básico e aplicado desta tese. No primeiro, a importância de se gerar um ambiente de pesquisa cujo apelo matemático é notório. O segundo, chama atenção para um "universo" desconhecido que envolve propriedades de sistemas moleculares. Os aspectos descritivos, ficam claros quando da análise dos resultados experimentais, os quais, por sua vez são quantificados à luz de uma modelagem matemática elegante, associada a requisitos quantitativos e qualitativos. O controle associado ao levantamento dos dados, bem como, o tratamento destes, permearão os resultados obtidos e discutidos no trabalho.

Nos capítulos anteriores, procuramos apresentar de forma sucinta, o referencial teórico básico, notador dos elementos necessários para o entendimento e desenvolvimento da estrutura matemática que se fará, presente implícita ou explicitamente nas seções seguintes. Por conveniência adotamos como referencial para escolha da nomenclatura adotada para os operadores invariantes o desenvolvimento feito por Iachello e Levine [33]. Neste sentido, faremos a seguinte mudança de variável para o operador momento angular $\hat{J} \rightarrow \hat{F}$ e \hat{C} representará o operador de Casimir associado a determinado grupo de Lie.

3.1 O Hamiltoniano Algébrico e o Espectro de Energia

Para construção do Hamiltoniano efetivo, optamos por escolher um operador invariante, cujos elementos estão associados ao grupo de Lie $U(2)$ e $O(2)$. Desta forma, faremos uso da base,

$$\left| \begin{array}{cc} U(2) \supset O(2) \\ \downarrow \quad \downarrow \\ N \quad M \end{array} \right\rangle, \quad (3.1)$$

com $M = \pm N, \pm(N-2), \dots, \pm 1$ ou 0 para N par ou ímpar, de tal forma que o número quântico N estará associado ao número de estados ligados do sistema molecular. Agora fazendo uso da simetria dinâmica do grupo $O(2)$, descrita pela base (3.1), podemos escrever o Hamiltoniano algébrico utilizando o operador invariante quadrático $\hat{C}_2(O(2))$, o qual é definido como,

$$\hat{C}_2(O(2)) = (\tau^\dagger \sigma + \sigma^\dagger \tau)^2, \quad (3.2)$$

onde, $\sigma^\dagger, \tau^\dagger$ e σ, τ , são os operadores de criação e aniquilação respectivamente. Desta forma, o Hamiltoniano algébrico efetivo, será,

$$\hat{H} = E_0 + A\hat{C}_2(O(2)), \quad (3.3)$$

por outro lado, o operador invariante Linear, é escrito na forma,

$$\hat{C}_1(O(2)) = \tau^\dagger \sigma + \sigma^\dagger \tau = 2\hat{F}_x = \hat{F}_+ + \hat{F}_- = M, \quad (3.4)$$

estes operadores serão escolhidos de acordo com o melhor ajuste para as energias vibracionais. Vale ressaltar, que inicialmente não estamos escrevendo as expansões para tais Hamiltonianos. Definindo,

$$\hat{F}_+ = \tau^\dagger \sigma \quad \hat{F}_- = \sigma^\dagger \tau \quad \hat{F}_z = \frac{1}{2}(\tau^\dagger \tau - \sigma^\dagger \sigma) \quad \hat{N} = (\tau^\dagger \tau + \sigma^\dagger \sigma), \quad (3.5)$$

a descrição algébrica pode ser obtida, efetuando-se um mapeamento entre estes operadores e um espaço de coordenadas. Estes em sua forma canônica são escritos da seguinte forma,

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + ip_x), \quad \sigma^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - ip_x) \quad \tau = \frac{1}{\sqrt{2}}(y + ip_y), \quad \tau^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(y - ip_y), \quad (3.6)$$

os quais, obedecem as relações

$$[\sigma_\alpha, \sigma_{\alpha'}^\dagger] = \delta_{\alpha\alpha'}, \quad [\sigma_\alpha, \sigma_{\alpha'}] = 0, \quad [\sigma_\alpha^\dagger, \sigma_{\alpha'}^\dagger] = 0, \quad (3.7)$$

com $\alpha, \alpha' = 1, \dots, n$ e n representando o número de graus de liberdade espacial. Podemos obter, a partir destes operadores bosônicos ou de suas combinações Lineares, um Hamiltoniano expandido na forma,

$$H = E_0 + \varepsilon \hat{F}_z + A_x \hat{F}_x^2 + A_y \hat{F}_y^2 + A_z \hat{F}_z^2 + \dots, \quad (3.8)$$

em que,

$$\hat{F}_x = \frac{\hat{F}_+ + \hat{F}_-}{2} \quad \hat{F}_y = \frac{\hat{F}_+ - \hat{F}_-}{2i}, \quad (3.9)$$

assim, o Hamiltoniano (3.3) será diagonal na base (3.1). Deste modo, o espectro de energia, para uma primeira aproximação, será dado por,

$$E(N, M) = E_0 + AM^2, \quad (3.10)$$

o qual representaria um oscilador anarmônico. Introduzindo o número quântico $\nu = \frac{(N-M)}{2}$ podemos escrever o espectro de energia (3.10) na forma,

$$E(\nu) = E'_0 - 4A(N\nu - \nu^2), \quad (3.11)$$

com

$$E'_0 = E_0 + AN^2, \quad (3.12)$$

e, $\nu = 0, 1, \dots, \frac{N}{2}$ ou $\frac{N-1}{2}$ para N par ou ímpar, sendo que ν representa o número quântico vibracional.

Para conectar o espectro de energia dado por (3.10), com a álgebra e seus elementos, levamos em consideração as relações (3.7), as quais, obedecem aos requisitos de anti - simetria, que podem caracterizar uma álgebra de Lie [6]. A escolha da base tem papel importante, pois o número quântico n , que representa o número de graus de liberdade do sistema, está em distinguir os diferentes problemas físicos descritos por alguma estrutura algébrica.

A dimensão n está relacionada com a dimensão u do espaço que atua a rotação e a vibração por $n = u + 1$ [3]. Desta forma, para o problema unidimensional teremos apenas um grau de liberdade ou seja $u = 1$, e assim teremos $n = 2$. Com isto, podemos utilizar dois operadores bosônicos associados ao grupo de Lie unitário $U(2)$, e para o problema tridimensional, teremos 3 graus de liberdade, $u = 3$ e $n = 4$ e o grupo de Lie unitário será $U(4)$.

Por sua vez, certas escolhas indicarão a forma do Hamiltoniano efetivo. Por isso, fazendo uma expansão através do produto biLinear $\tau_\alpha^\dagger \tau_\alpha$ dos operadores bosônicos, teremos um Hamiltoniano desacoplado [3, 4, 33] na forma,

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \hat{\tau}_\alpha^\dagger \hat{\tau}_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{\tau}_\alpha^\dagger \hat{\tau}_\beta^\dagger \hat{\tau}_\gamma \hat{\tau}_\delta + \dots, \quad (3.13)$$

consequentemente, os autovalores desse Hamiltoniano nos darão os níveis de energia.

A escolha da base e do operador invariante para determinação das energias rovibracionais, nos leva a álgebra do momento angular. O grupo de simetria associado às rotações tridimensionais é o grupo de Lie SO(3), cuja álgebra obedece as relações,

$$[\hat{F}_x, \hat{F}_y] = i\hat{F}_z, \quad [\hat{F}_z, \hat{F}_x] = i\hat{F}_y, \quad [\hat{F}_y, \hat{F}_z] = i\hat{F}_x, \quad (3.14)$$

onde a conexão com a álgebra su(2) pode ser estabelecida por

$$\hat{F}_\pm = \hat{F}_x \pm i\hat{F}_y, \quad (3.15)$$

e as relações de anticomutação,

$$[\hat{F}_+, \hat{F}_-] = 2\hat{F}_z, \quad [\hat{F}_z, \hat{F}_\pm] = \pm 2\hat{F}_\pm, \quad (3.16)$$

O operador \hat{F}^2 , também chamado de operador de Casimir para o momento angular, é definido como,

$$\hat{F}^2 = \hat{F}_x^2 + \hat{F}_y^2 + \hat{F}_z^2, \quad (3.17)$$

este operador, comuta com todos os elementos da álgebra. De tal forma que,

$$[\hat{F}^2, \hat{F}_k] = 0, \quad (3.18)$$

podemos ainda escrever os operadores \hat{F}_+ e \hat{F}_- na forma de matrizes irredutíveis de ordem mais baixa como,

$$\hat{F}_+ = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{F}_- = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.19)$$

e o operador invariante \hat{F}_z , que representa a projeção do momento angular no eixo z como,

$$\hat{F}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (3.20)$$

podemos assim observar que estes são proporcionais às matrizes de Pauli. Os operadores \hat{F}_+ e \hat{F}_- também são chamdos de operadores escada, ou também como operador de levantamento e abaixamento, respectivamente. Uma realização através dos operadores σ e τ , bem como, de seus adjuntos é apresentada a seguir,

$$\hat{F}_+ = \begin{bmatrix} \sigma^\dagger & \tau^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma \\ \tau \end{bmatrix} = \sigma^\dagger \tau. \quad (3.21)$$

$$\hat{F}_- = \begin{bmatrix} \sigma^\dagger & \tau^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma \\ \tau \end{bmatrix} = \sigma \tau^\dagger. \quad (3.22)$$

$$\hat{F}_z = \begin{bmatrix} \sigma^\dagger & \tau^\dagger \end{bmatrix} \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma \\ \tau \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left[\sigma^\dagger \sigma - \tau^\dagger \tau \right]. \quad (3.23)$$

$$N = \begin{bmatrix} \sigma^\dagger & \tau^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma \\ \tau \end{bmatrix} = \sigma^\dagger \sigma + \tau^\dagger \tau. \quad (3.24)$$

O conjunto formado por \hat{N} , \hat{F}_z , \hat{F}_\pm representam os elementos da álgebra $u(2)$. Pode-se verificar que $u(2) = \hat{N} \oplus su(2)$, onde \hat{N} é o operador número escrito na base (3.1). Além disso, as representações irredutíveis de $SU(2)$ encontram-se em um espaço com $(n+1)$ dimensões, representadas por um conjunto de $(n+1)$ funções de base linearmente independentes [8].

Agora estabeleceremos uma relação entre o potencial de Morse e a equação de Schrödinger através dos operadores invariantes \hat{N} e \hat{F}_x . Desta forma, temos

$$\hat{N} = \frac{1}{2} \left(x^2 + y^2 - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2 \right), \quad (3.25)$$

e,

$$\hat{F}_x = -\frac{1}{2} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (3.26)$$

ou efetuando uma mudança de variáveis, podemos escrever,

$$\hat{N} = \frac{1}{2}(\rho^2 - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - 2), \quad (3.27)$$

e,

$$\hat{F}_x = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (3.28)$$

resolvendo agora a equação de autovalores para estes operadores,

$$\hat{N}\psi = N\psi, \quad (3.29)$$

e,

$$\hat{F}_x\psi = \frac{M}{2}\psi, \quad (3.30)$$

assim, uma solução possível é dada por,

$$\psi_{N,M}(\rho, \phi) = R_{N,M}(\rho)\Phi_{N,M}(\phi), \quad (3.31)$$

com,

$$\Phi(\phi) = e^{-i\frac{M}{2}\phi}, \quad (3.32)$$

para resgatar a equação de Morse utilizamos a expressão (3.27), na equação de autovalores,

$$\begin{aligned} \hat{N}|N, M\rangle &= N|N, M\rangle \\ \frac{1}{2}(\rho^2 - 2) &= N \\ \rho^2 - 2 &= 2N \\ \rho^2 &= 2N + 2 \\ \rho^2 &= 2(N + 1), \end{aligned} \quad (3.33)$$

ou,

$$\rho^2 = (N + 1)e^{-\alpha(r-r_e)}, \quad (3.34)$$

em que a condição $-\alpha(r - r_e) \geq \ln 2$, é utilizada para resgatarmos o termo exponencial para o potencial de Morse. Agora, aplicando o operador quadrático $\hat{C}_2O(2)$, temos,

$$C_2O(2)|N, M\rangle = M^2|N, M\rangle, \quad (3.35)$$

desta forma teremos como autovalor M^2 , que cumpre o mesmo papel do m^2 , caso utilizássemos o operador \hat{J}_z . Com isso, a equação diferencial para o operador \hat{N} , fica

$$\left[\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} \right) + \left(\frac{1}{2}(N+1) \right)^2 [e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}] \right] R_{N,M}(\rho) = -M^2 R_{N,M}(\rho), \quad (3.36)$$

que também pode ser escrita como,

$$\left[-\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} D_e [e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}] \right] R(r) = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} M^2 R(r). \quad (3.37)$$

Sendo a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E R(r), \quad (3.38)$$

com o potencial de Morse escrito na forma,

$$V(r) = D_e (e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}), \quad (3.39)$$

considerando só efeitos de vibração para moléculas diatômicas, chegamos a expressão,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - D_e (e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)})] \right] R(r) = 0, \quad (3.40)$$

efetuando uma mudança de variáveis: $y = e^{-\alpha(r-r_0)}$, $\ln y = -\alpha(r-r_0)$ e efetuando os cálculos para a função y ,

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R}{dr^2} &= \frac{d^2 R}{dy^2} \left(\frac{dy}{dr} \right)^2 + \frac{dr}{dy} \left(\frac{d^2 y}{dr^2} \right) \\ &= \alpha^2 y^2 \frac{d^2 R}{dy^2} + \alpha^2 y \frac{dR}{dy}, \end{aligned} \quad (3.41)$$

a expressão (3.40) pode ser reescrita como,

$$\frac{d^2 R}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{dR}{dy} + \frac{2\mu}{\alpha^2 \hbar^2} \left[\frac{E}{y^2} + \frac{2D_e}{y} - D_e \right] R(r) = 0, \quad (3.42)$$

desta forma, a função de onda radial $R(r)$, deve ser finita e analítica no intervalo $[0, \infty]$, domínio da variável r , a qual fisicamente representa a distância entre os núcleos das moléculas. Encontramos na Referência [41], um conjunto de transformações que satisfazem a equação de Kummer [36]. Uma abordagem análoga é apresentada em [9] através da mudança de variáveis,

$$\lambda^2 = \frac{2\mu}{(\alpha\hbar)^2} D_e \quad e \quad \xi^2 = -4 \frac{2\mu}{(\alpha\hbar)^2} E, \quad (3.43)$$

relacionadas com a profundidade do poço de potencial e os autovalores das energias,

$$D_e = \frac{(\hbar\alpha)^2}{2\mu} \left(\frac{N+1}{2} \right)^2 \quad e \quad E_M = -\frac{(\hbar\alpha)^2}{2\mu} M^2, \quad (3.44)$$

com $\lambda = \frac{N+1}{2}$ e $\xi = 2M \geq 0$. Considerando as condições,

$$z = 2\lambda e^{-2\alpha(r-r_0)}, \quad a = \lambda - \frac{1}{2}b \quad e \quad b = \xi + 1, \quad (3.45)$$

a solução para a equação de Kummer,

$$z \left[\frac{d^2}{dz^2} + (b-z) \frac{d}{dz} + a \right] (u(z)) = 0, \quad (3.46)$$

é dada por,

$$u(z) = z^{-\frac{\xi}{2}} e^{\frac{z}{2}} R(r), \quad (3.47)$$

assim, u representará um polinômio de Laguerre generalizado [42],

$$u = L_\nu^\xi(z), \quad (3.48)$$

com, $\nu = 0, 1, 2, \dots, [\lambda - \frac{1}{2}]$.

Desta forma, efetuando uma nova mudança de variável em (3.45) para obter uma solução finita para equação de Kummer (3.46), faremos $a = \nu$. Assim teremos,

$$\begin{aligned}
 \nu &= \lambda - \frac{1}{2} \left[\sqrt{4 \frac{2\mu}{(\alpha\hbar)^2} E + 1} \right] \\
 E(\nu) &= \frac{(\alpha\hbar)^2}{2\mu} \left(\lambda - \frac{1}{2} - \nu \right)^2 \\
 &= \frac{(\alpha\hbar)^2}{2\mu} \left[\lambda^2 - 2 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \lambda + \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\
 &= -D_e + \alpha\hbar \frac{D_e}{\sqrt{2\mu D_e}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{(\alpha\hbar)^2}{2\mu} \right) \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (3.49)
 \end{aligned}$$

desta forma, podemos perceber uma correspondência entre os dois primeiros coeficientes da expansão de Dunham apresentados na expressão (1.43) com os apresentados quando temos $E(\nu) + D_e$. Na subsecção seguinte, apresentaremos os espectros de energia algébrico para as compilações Linear e Quadrática.

O Espectro de Energia Vibracional Algébrico

Retomando o operador Linear (3.4), diagonal na base (3.1), podemos escrever o Hamiltoniano expandido, através de uma expansão geral na forma,

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{i=2}^k B_i (\hat{C}_1(O(2)))^i, \quad (3.50)$$

onde os B_i são parâmetros a serem determinados através do ajuste. Desta forma, a energia vibracional será obtida através da expressão

$$E(\nu) = E_0 + \sum_{i=2}^k B_i (N - 2\nu)^i, \quad (3.51)$$

com $\nu = 0, 1, \dots, \frac{N}{2}$ ou $\frac{N-1}{2}$ para N par ou ímpar. Para facilitar a comunicação em relação as expansões que estaremos utilizando, chamaremos a expressão (3.51) de "Linear", e "Quadrática" a obtida a partir do operador invariante quadrático (3.2), cujo Hamiltoniano é dado por,

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{i=2}^k A_i (\hat{C}_2(O(2)))^i, \quad (3.52)$$

e o espectro de energia é calculado pela expressão,

$$E(\nu) = E_0 + \sum_{i=2}^k A_i [N^2 - 4(N\nu - \nu^2)]^i, \quad (3.53)$$

os coeficientes A_i e B_i , serão determinados através do ajuste, os quais estarão associados aos elementos da álgebra $u(2)$ e aos parâmetros obtidos da minimização entre as energias experimental e calculada.

Na modelagem computacional, buscamos minimizar a diferença de energia entre os resultados calculados pelo método algébrico através das expressões (3.51) e (3.53) e os resultados obtidos experimentalmente, utilizando o método dos mínimos quadrados. Com o objetivo de obtermos os parâmetros destas expressões procuramos otimizar o desvio médio quadrático da expressão (3.54), utilizando o pacote computacional com funções Powell [43].

$$d = \sqrt{\frac{\sum_{\nu=0}^{\gamma} (E_{\nu}^{exp} - E_{\nu}^{teo})^2}{\nu - 1}}. \quad (3.54)$$

Desta forma, d é o desvio calculado, E^{exp} representa a energia obtida experimentalmente e E^{teo} é a energia calculada em função do método algébrico, ν representa o número de estados vibracionais e γ o valor máximo de níveis vibracionais detectados experimentalmente. Através deste procedimento determinamos o espectro de energia vibracional para o estado fundamental das moléculas diatômicas NaLi e RbCs tomando como referência os resultados experimentais obtidos na Referência [2].

O procedimento é de certa forma simples, pois, para determinação do espectro vibracional só precisamos definir um número quântico vinculado a uma representação irredutível da álgebra de Lie associada ao grupo de simetria $U(2)$. Neste caso, o número vibrônico N , utilizado nesta tese, é determinado em função do número de estados ligados do sistema em estudo. Assim, $\nu = 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$ ou $\frac{N-1}{2}$ representa os níveis vibracionais do sistema molecular. A conexão entre a base (3.1), associada aos grupos de Lie $U(2)$ e $O(2)$, e o número de estados vibracionais é dada por:

$$\nu = \frac{N - M}{2}, \quad (3.55)$$

onde M é análogo a projeção do momento angular no eixo z , quando se faz uso do grupo $O(3)$. Neste trabalho foram utilizados $N = 96$ para a molécula NaLi e $N = 270$ para o RbCs.

Vale salientar que outras compilações foram efetuadas, contudo os melhores resultados foram obtidos para estes valores de N . Assim, estamos interessados na faixa do espectro que representam estados ligados. Neste sentido, um resultado importante se refere a energia de dissociação do sistema molecular. A expectativa é obter, a partir dos parâmetros Lineares calculados pela minimização entre as energias calculadas algebricamente e experimentais, a expectativa para o valor da energia de ligação (D_e) das moléculas em estudo.

3.1.1 O Potencial tipo Morse e a Energia de Dissociação

Para o cálculo da expectativa para a energia de dissociação, faremos um cálculo na realidade para a profundidade do poço de potencial que nos dará a energia de ligação, sendo esta, representada por D_e . Notar-se-á que a diferença entre esta energia e a energia de dissociação é pequena, já que a energia de dissociação é calculada a partir do primeiro nível vibracional. O potencial de Morse escrito através da expressão (1.39), levando-se em consideração determinado intervalo para os valores de r representa a parte atrativa do potencial com uma aproximação muito melhor para os valores calculados que o potencial parabólico. O potencial de Morse converge quando $R \rightarrow \infty$ para a energia de dissociação, enquanto o potencial parabólico vai para o infinito para $R \rightarrow \infty$.

Neste trabalho, efetuamos uma realização tipo Morse para o potencial. Para tal fim, efetuamos uma expansão para o potencial de Morse, em que a quantidade de termos da expansão, estarão vinculados às menores diferenças entre as energias calculadas e experimentais. As compilações realizadas terão resultados relativos às expansões com número de termos etiquetados por $j = 2, 3, \dots, 15$. De forma direta podemos obter analiticamente uma expectativa para a energia de dissociação levando em consideração os limites,

$$\begin{aligned} D_e &= V(r \rightarrow \infty) - V(r = r_0) \\ &= \sum_{i=0}^{p-1} A_i \rho(N)^i [(1 - e^{-\alpha(\infty-r_0)})^2]^i - \sum_{i=0}^{p-1} A_i \rho(N)^i [(1 - e^{-\alpha(r_0-r_0)})^2]^i, \end{aligned} \quad (3.56)$$

para os resultados do operador Quadrático, e para o operador Linear. Note que o p que aparece indexando o somatório, é colocado simplesmente por conta da escolha feita quando da programação em código Fortran para a minimização das energias. Não confundir com o momento linear.

$$\begin{aligned}
D_e &= V(r \rightarrow \infty) - V(r = r_0) \\
&= \sum_{i=0}^{p-1} A'_i \rho'(N)^i [(1 - e^{-\alpha(\infty-r_0)})^2]^{\frac{i}{2}} - \sum_{i=0}^{p-1} A'_i \rho'(N)^i [(1 - e^{-\alpha(r_0-r_0)})^2]^{\frac{i}{2}}, \quad (3.57)
\end{aligned}$$

efetuando a subtração para $(i = 0)$ o parâmetro A_0 é cancelado na expressão para D_e , sobrando apenas termos para a expansão quando $(r \rightarrow \infty)$, já que são zerados todos os termos quando $(r = r_0)$ a partir de $(i = 1)$. Após algumas mudança de índices, para corroborar com o ajuste efetuado no cálculo computacional, teremos

$$\begin{aligned}
D_e &= \sum_{i=1}^{p-1} A_i \rho(N)^i \\
&= A_1 \rho(N) + A_2 \rho(N)^2 + \dots + A_{p-1} \rho(N)^{p-1}, \quad (3.58)
\end{aligned}$$

em que os A_i e A'_i dependem do ajuste feito na simulação computacional e $\rho(N)$ e $\rho'(N)$ são determinados através da expressão (3.44) para a energia de ligação. Sendo assim, as expressões para o valor esperado da energia de dissociação, será calculada tanto para as expansões Quadrática ou Linear na forma:

$$\begin{aligned}
D_e &= \sum_{j=2}^p p(j) \left(\frac{1}{N^2} \right)^{j-1} [(N+1)^2]^{j-1} \\
&= \sum_{j=2}^p p(j) \left[\left(\frac{(N+1)}{N} \right)^2 \right]^{j-1}, \quad (3.59)
\end{aligned}$$

desta forma, na expressão (3.44) os termos A_i e B_i estão relacionados com $\frac{\hbar \alpha^2}{2\mu} \left(\frac{1}{2} \right)^2$ e o termo de ajuste $\left(\frac{(N+1)}{N} \right)^2$ para compilação Quadrática e $\left(\frac{(N+1)}{N} \right)$ para Linear, sendo que o termo $(N+1)$ é proveniente da expressão (2.41) no caso Linear.

Como visto, os $p(j)$ representam os parâmetros obtidos na minimização entre as energias experimentais e calculadas. Como já explicitado, são efetuadas compilações com valores para $j = 2, 3, \dots, 15$. Vale salientar que $p(1)$ representa o primeiro parâmetro Linear, o qual, é cancelado no cálculo para a energia de ligação.

Para determinação do alcance (α) , levamos em consideração que no limite de pequenas

oscilações o potencial de Morse reproduz o modelo do oscilador harmônico, onde a constante de força pode ser determinada calculando a derivada segunda da expansão para o potencial algébrico. Dependendo da interação que se pretende modelar, a expressão para o potencial de Morse pode ser escrita adicionando ou subtraindo uma constante. Levando-se em consideração a modelagem utilizada nesta tese, faremos uso de um potencial escrito através das expansões,

$$V(r) = \sum_{j=1}^{\infty} p(j) \left[\left(\frac{(N+1)}{N} \right)^2 \right]^{j-1} [(1 - e^{-\alpha(r-r_0)})^2]^{j-1}, \quad (3.60)$$

para compilação Quadrática, e

$$V(r) = \sum_{j=1}^{\infty} p(j) \left[\left(\frac{(N+1)}{N} \right) \right]^{j-1} [2e^{\alpha(r-r_0)} - e^{-2\alpha(r-r_0)}]^{\frac{j-1}{2}}, \quad (3.61)$$

para compilação Linear. Este potencial é escrito a partir da expansão do valor médio 2.50.

3.1.2 Cálculo do alcance α

O alcance α , tem papel importante no ajuste da Curva de Energia Potencial, pois o mesmo controla a abertura do poço. Se este parâmetro não for bem definido, o ajuste entre os resultados experimentais e calculados algebricamente, sofrerão divergências quanto às posições para cada energia calculada teoricamente.

Para obter o α , efetuaremos um cálculo de segunda derivada do potencial algébrico, o qual estará relacionado com a constante de força. Entretanto, deve-se perceber que a frequência angular que aparece no caso do oscilador harmônico não representa o mesmo valor para a primeira constante espectroscópica ω_e obtida na expansão de Dunham (1.43). De tal forma, que $\omega_e = \frac{\omega}{2}$. Sendo assim, o cálculo deve ser efetuado na forma,

$$\begin{aligned} \mu\omega^2 &= k \\ \mu\omega^2 &= \frac{d^2V(r)}{dr^2}, \end{aligned} \quad (3.62)$$

onde k é a constante de força, μ a massa reduzida e $V(r)$ o potencial algébrico. Agora realizaremos os cálculos para determinação do alcance, efetuando uma comparação entre os

termos encontrados na expressão (3.49), com a primeira constante espectroscópica obtida na expansão de Dunham (1.43). Comparando estes termos teremos,

$$\begin{aligned} \mu\omega^2 &= k \\ \mu \left[2\alpha\hbar\sqrt{\frac{D_e}{2\mu}} \right]^2 &= \frac{d^2V(r)}{dr^2} \\ \alpha &= \sqrt{\frac{4\mu V^*(r)''}{\hbar^4(N+1)^2}}, \end{aligned} \quad (3.63)$$

em que $V^*(r)''\alpha^2$ representa o valor da segunda derivada do potencial, N está associado ao número de estados vibracionais esperados e D_e a profundidade do poço de potencial definido em (3.44) para o potencial de Morse. Uma outra realização pode ser obtida, impondo inicialmente a condição:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu} &= \frac{\hbar\omega^2}{4D_e} \\ \omega^2 &= \frac{2\hbar\alpha^2 D_e}{\mu}, \end{aligned} \quad (3.64)$$

consequentemente,

$$\begin{aligned} \mu\omega^2 &= k \\ \frac{\mu 2\alpha^2 \hbar \alpha^2 \hbar^2 (N+1)^2}{\mu 8\mu} &= \frac{d^2V(r)}{dr^2} \\ \alpha &= \sqrt{\frac{4\mu V^*(r)''}{\hbar^3(N+1)^2}}, \end{aligned} \quad (3.65)$$

podemos então, verificar a importância do papel dos parâmetros e do termo de ajuste na determinação do alcance e da energia de ligação ou profundidade do poço de potencial. Com esses valores completamos os cálculos para escrever as expressões para determinação das Curvas de Energia Potencial a partir do potencial tipo Morse. Na próxima subsecção apresentaremos um breve relato sobre a origem dos dados experimentais e na apresentação dos resultados veremos que os resultados dados por (3.63) ou (3.65) resultarão nos melhores resultados para o ajuste das Curvas de Energia Potencial seja com a expansão linear ou Quadrática.

3.2 Os Dados Experimentais: NaLi e RbCs

Como abordado no trabalho, a interação da radiação eletromagnética com a matéria, através dos espectros de emissão ou absorção, podem oferecer diversas informações acerca da estrutura molecular e das interações que ocorrem nesta escala. A determinação de medidas de comprimento de ondas, número de ondas, podem determinar os níveis de energia de um sistema, bem como, verificar a distribuição eletrônica, dentro de uma dinâmica molecular. Segundo Santos [17], as informações obtidas de um espectro de energia dependem do tipo da fonte espectral, da resolução e da sensibilidade dos instrumentos de observação.

Para Fellows e colaboradores [1], em um estudo sobre a molécula NaLi, transições eletrônicas são verificadas na região do infravermelho, cuja observação é feita utilizando Indução por Laser e espectroscopia via Transformada de Fourier. Desta forma são fornecidas informações sobre os níveis vibracionais da molécula. Pertencente ao grupo de moléculas diatômicas heteronucleares alcalinas, a molécula Nali é considerada a mais leve. Segundo o referido grupo de pesquisadores, algumas dificuldades são encontradas para a aquisição desta molécula.

Em um trabalho individual Fellows [26], também utilizando Fluorescência Induzida por Laser e Transformada de Fourier, obtêm utilizando um método de inversão (IPA), a Curva de Potencial, determinando a energia de dissociação da molécula NaLi, em aproximadamente $7105,5 \pm 1,0 \text{cm}^{-1}$ para uma estimativa de 43 níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental.

Nesta tese, como apresentada através da expressão (3.58) na secção anterior executamos um procedimento para estimar a energia de dissociação utilizando os parâmetros Lineares e o ajuste. Para se chegar ao valor aproximado obtido por Fellows e colaboradores, procedemos no cálculo, considerando o desvio para o melhor resultado do trabalho.

Em outro trabalho, utilizando as mesmas técnicas espectroscópicas Fellows *et al.* [2] obtêm para a molécula RbCs, uma estimativa de 136 níveis vibracionais e uma energia de dissociação para o estado eletrônico fundamental de $3836,1 \pm 0,5 \text{cm}^{-1}$. Mais uma vez a curva de energia Potencial é obtida utilizando o método IPA. Ao contrário do NaLi, o RbCs é a molécula mais pesadas entre as moléculas diatômicas alcalinas heteronucleares. Os dados obtidos experimentalmente das transições eletrônicas para o RbCs, foram de 61 sequências ou ramas, cada uma contendo 121 níveis vibracionais, os resultados acima levam em consideração extrapolações. Muitos destes níveis nas diversas ramas não apresentaram

valores medidos para o número de onda. O momento angular assumiu vários valores até um valor máximo de 259.

Um trabalho mais recente realizado por Steinke *et al.* [18], teve como proposta verificar os resultados obtidos anteriormente sobre a molécula NaLi, bem como, propor melhorias para determinação da energia de dissociação para o estado fundamental. Os dados de referências e metodologia são praticamente os mesmos obtidos na Referência [1]. O procedimento metodológico, bem como os resultados obtidos, apresentam poucas diferenças em relação aos trabalhos anteriores.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados dos cálculos obtidos para os sistemas moleculares NaLi e RbCs. O objetivo é apresentar inicialmente os procedimentos que levaram ao cálculo computacional para determinação das diferenças entre as energias algébricas calculadas e os resultados experimentais obtidos por Fellows *et al.* [1, 2]. Neste momento, pretende-se evidenciar os algoritmos utilizados na programação via código Fortran. Para obtenções dos resultados é feito um ajuste que minimize as diferenças entre as energias. Como consequência obter os parâmetros lineares e as energias relativas aos níveis vibracionais previstos e não obtidos experimentalmente. Estes níveis vibracionais correspondem a estados ligados dos sistemas moleculares.

Com a determinação dos parâmetros lineares, todos os outros cálculos serão efetuados para determinação da expectativa da energia de dissociação. Será utilizado, como referência, o potencial de Morse de forma expandida. Estes parâmetros terão também papel importante para determinação do coeficiente que controla a abertura da Curva de Energia Potencial. Por fim, determinar as Curvas de Energia Potencial de cada molécula, apresentando suas representações gráficas.

4.1 NaLi

A partir dos resultados experimentais apresentados por Fellows [1, 2], obtidos via procedimento IPA, para as energias vibracionais para o estado eletrônico fundamental, e fazendo uso da computação algébrica a partir das expansões (3.51) - Linear e (3.53) - Quadrática, são obtidos os parâmetros lineares, e o desvio padrão calculado pela expressão (3.54), utilizando

o método dos mínimos quadrados. Desta forma, ao executar o programa, se estabelece um processo de rotinas via funções de Powell, na busca de se minimizar as diferenças entre as energias calculadas via método algébrico e experimental.

Como apresentado no capítulo 3, as expansões oferecem ao programa o número de estados ligados através dos elementos associados a álgebra de Lie do grupo $U(2)$ utilizado na base escolhida. Neste caso será utilizado $N = 96$, o que corresponde a uma previsão experimental de 48 estados ligados. Foram efetuadas vários cálculos, obedecendo ao número de termos das expansões, os quais são representados por $p(j)$. Por exemplo, $p(2)$ significa que a expansão apresenta 2 termos. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados para as energias vibracionais, para as duas expansões.

Tabela 4.1: Energia Experimental - Ref. [1] e Calculada Algébricamente - Expansão Linear (3.51): NaLi $N = 96$ $p(15)$ - Estado Fundamental desvio=0,04311 cm^{-1} .

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
0	127,832	127,81860	-0,01340
1	381,122	381,14496	0,02296
2	631,115	631,12563	0,01063
3	877,788	877,78093	-0,00707
4	1121,117	1121,09961	-0,01739
5	1361,068	1361,05116	-0,01684
6	1597,603	1597,59433	-0,00867
7	1830,678	1830,68249	0,00449
8	2060,25	2060,26658	0,01658
9	2286,274	2286,29622	0,02222
10	2508,699	2508,71964	0,02064
11	2727,472	2727,48285	0,01085
12	2942,532	2942,52839	-0,00361
13	3153,812	3153,79411	-0,01789
14	3361,239	3361,21193	-0,02707
15	3564,735	3564,70692	-0,02808
16	3764,218	3764,19663	-0,02137
17	3959,599	3959,59070	-0,0083
18	4150,783	4150,79073	0,00773
19	4337,668	4337,69021	0,02221
20	4520,143	4520,17462	0,03162
21	4698,088	4698,12136	0,03336
22	4871,372	4871,39957	0,02757

Continuação: Energia Experimental - Ref. [1] e Calculada Algébricamente - Expansão Linear (3.51): NaLi $N = 96$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν''	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
23	5039,856	5039,86975	0,01375
24	5203,386	5203,38303	-0,00297
25	5361,800	5361,78017	-0,01983
26	5514,924	5514,89028	-0,03372
27	5662,570	5662,52922	-0,04078
28	5804,537	5804,49795	-0,03905
29	5940,608	5940,58087	-0,02713
30	6070,551	6070,54430	-0,00670
31	6194,117	6194,13542	0,01842
32	6311,039	6311,08186	0,04286
33	6421,035	6421,09229	0,05729
34	6523,801	6523,85823	0,05723
35	6619,022	6619,05742	0,03542
36	6706,364	6706,35922	-0,00478
37	6785,485	6785,43208	-0,05292
38	6856,042	6855,95365	-0,08835
39	6917,706	6917,62366	-0,08234
40	6970,192	6970,17982	-0,01218
41	7013,318	7013,41701	0,099010
42	7047,079	7047,20986	0,130860
43	7071,644	7071,53872	-0,105280
44	0	7086,51924	0
45	0	7092,43524	0
46	0	7089,77499	0
47	0	7079,27038	0
48	0	7061,93902	0

Tabela 4.2: Energia Experimental - Ref. [1] e Calculada Algébricamente - Expansão Quadrática (3.53): NaLi $N = 96$ $p(15)$ - Estado Fundamental desvio=1,17445 cm^{-1} .

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
0	127,832	127,78439	-0,04761
1	381,122	381,35984	0,23784
2	631,115	630,80743	-0,30757
3	877,788	877,66124	-0,12676
4	1121,117	1121,35702	0,24002
5	1361,068	1361,36302	0,29502

Continuação: Energia Experimental Ref. [1] e Calculada Algebricamente - Expansão Quadrática (3.53): NaLi $N = 96$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
6	1597,603	1597,63840	0,03540
7	1830,678	1830,41317	-0,26483
8	2060,250	2059,88526	-0,36474
9	2286,274	2286,06737	-0,20663
10	2508,699	2508,79762	0,09862
11	2727,472	2727,83896	0,36696
12	2942,532	2942,98573	0,45373
13	3153,812	3154,12697	0,31497
14	3361,239	3361,25238	0,01338
15	3564,735	3564,41363	-0,32137
16	3764,218	3763,66618	-0,55182
17	3959,599	3959,01604	-0,58296
18	4150,783	4150,38848	-0,39452
19	4337,668	4337,62456	-0,04344
20	4520,143	4520,50217	0,35917
21	4698,088	4698,77181	0,68381
22	4871,372	4872,19520	0,82320
23	5039,856	5040,57582	0,71982
24	5203,386	5203,77398	0,38798
25	5361,800	5361,70381	-0,09619
26	5514,924	5514,31366	-0,61034
27	5662,570	5661,55509	-1,01491
28	5804,537	5803,34760	-1,18940
29	5940,608	5939,54671	-1,06129
30	6070,551	6069,92183	-0,62917
31	6194,117	6194,14868	0,03168
32	6311,039	6311,81811	0,77911
33	6421,035	6422,46085	1,42585
34	6523,801	6525,58500	1,78400
35	6619,022	6620,72159	1,69959
36	6706,364	6707,47234	1,10834
37	6785,485	6785,55355	0,06855
38	6856,042	6854,83084	-1,21116
39	6917,706	6915,34017	-2,36583
40	6970,192	6967,29275	-2,89925
41	7013,318	7011,06272	-2,25528
42	7047,079	7047,15879	0,07979
43	7071,644	7076,18232	4,53832
44	0	7098,77595	0

Continuação: Energia Experimental - Ref. [1] e Calculada Algébricamente - Expansão Quadrática (3.53): NaLi $N = 96$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
45	0	7115,56758	0
46	0	7127,11501	0
47	0	7133,85648	0
48	0	7136,07161	0

Apesar das várias compilações efetuadas, são apresentados os resultados para as energias com $N = 96$ com expansões para $p(15)$ termos. Ao avaliar os valores das energias calculadas, verifica-se algumas discrepâncias para resultados superiores a $\nu = 45$ no caso dos cálculos com a expansão Linear. Isso, mostra uma limitação para este modelo matemático, no que diz respeito aos níveis vibracionais previstos. Contudo, para a expansão Quadrática são obtidos resultados consistentes até $\nu = 48$, o que corrobora com os resultados previstos experimentalmente.

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados previstos para as duas expansões. Notar-se-á que no caso da expansão Linear nem todos os níveis vibracionais são alcançados. Isto pode sugerir uma dificuldade a nível de cálculo na minimização, pois a expansão para as energias envolve potências pares e ímpares.

Tabela 4.3: Energias Previstas Calculadas Algébricamente: NaLi $N = 96$ $p(15)$ - Estado Fundamental - Expansão Linear (3.51) desvio:0,05 cm^{-1} - Expansão Quadrática (3.53) desvio:1,17 cm^{-1} .

ν	Ref. [1] (cm^{-1})	Calculada (3.51) (cm^{-1})	ν	Ref. [1] (cm^{-1})	Calculada (3.53) (cm^{-1})
43	7071,644	7071,53872	43	7071,644	7076,18232
44	0	7086,51924	44	0	7098,77595
45	0	7092,43524	45	0	7115,56758
46	0	7089,77499	46	0	7127,11501
47	0	7079,27038	47	0	7133,85648
48	0	7061,93902	48	0	7136,07161

Desta forma, para compilação Linear temos dois valores calculados ($\nu = 44$ e $\nu = 45$), não obtidos experimentalmente para os níveis vibracionais previstos, enquanto que para Quadrática os resultados são consistentes para todos níveis vibracionais previstos. Apesar desta previsão não alcançada pela expansão linear, nota-se um melhor ajuste para as diferenças entre as energias calculadas algebricamente e experimentais. Estes resultados podem ser analisados através das curvas de desvios apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2. Os resultados para as duas expansões se encontra no gráfico da Figura 4.3.

Quando se avalia o comportamento gráfico para as compilações de $p(2)$ a $p(15)$, nas Figuras 4.4 e 4.5 os resultados apresentam boa aproximação para as diferenças de energias experimentais e calculadas, obtido com as duas expressões: Linear e Quadrática. No resultado para $p(2)$ na compilação Linear temos uma reta, pois com a variação em $j - 1$ no somatório, fica caracterizada uma função do primeiro grau. Este comportamento na compilação Linear para $p(2)$ implicará também em resultado não satisfatório quando é gerada a Curva de Energia Potencial.

Para valores da energia, a partir $6000,0 \text{ cm}^{-1}$ ocorre uma mudança no comportamento gráfico, apresentando uma convergência para a expectativa da energia de dissociação. Este comportamento é confirmado, quando são analisadas as Curvas de Energia potencial para o sistema molecular. O comportamento para as energias, concordam com boa aproximação, quando comparados aos resultados obtidos experimentalmente dentro do limite de estados ligados previstos. Neste contexto, podemos notar diferenças sutis para o tipo de expansão adotada, seja Linear ou Quadrática.

Nas Tabelas 4.4 e 4.5, são apresentados os parâmetros lineares obtidos dos cálculos para $p(15)$. Outros resultados são apresentados no Apêndice 6. Os dois resultados apresentados na Tabela 4.4 para os parâmetros lineares estão relacionados com a determinação da expectativa para energia de dissociação. O fato reside no cálculo utilizado através da expressão 3.58, onde é efetuado um somatório dos parâmetro e do termo de ajuste, a partir do segundo termo de cada expansão: Linear ou Quadrática. Neste caso, por comodidade, utilizaremos apenas o caso Linear para $p(15)$. Queremos mostrar que os dois resultado são muito próximos, divergindo em módulo em $1,30 \text{ cm}^{-1}$.

No caso dos parâmetros da primeira coluna, obtemos $D_e = 7060,8 \text{ cm}^{-1}$ e para segunda coluna $D_e = -7062,1 \text{ cm}^{-1}$. Fellows [26] obteve $D_e = 7105,5 \text{ cm}^{-1}$ e Steinke [18] obteve $D_e = 7103,5 \text{ cm}^{-1}$. Vale ressaltar que para algumas escolhas de $p(j)$, as energias calculadas pelo método algébrico, extrapolam os resultados das referências citadas anteriormente.

Figura 4.1: Desvios para energias - NaLi: Estado Fundamental - Experimental - Ref. [1] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Linear (3.51)- $N = 96$ com $p(2, 3, \dots, 15)$ termos.

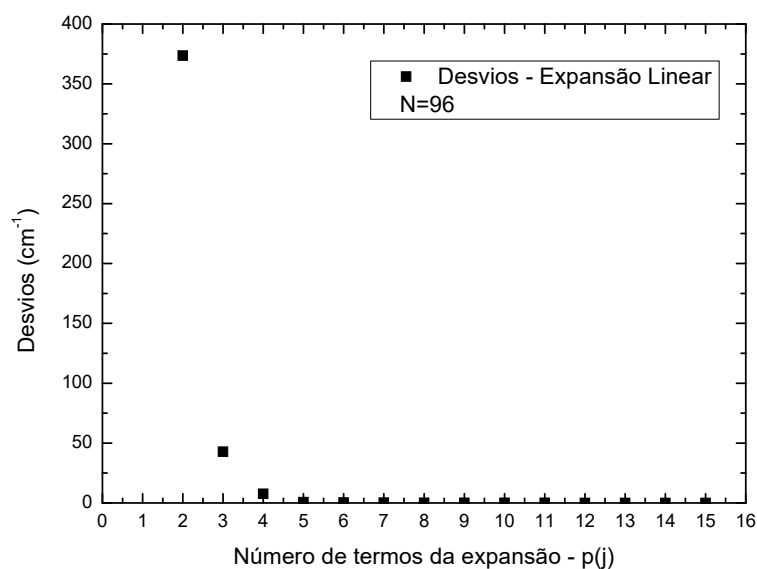


Figura 4.2: Desvios para Energias - NaLi: Estado Fundamental - Experimental - Ref. [1] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos.

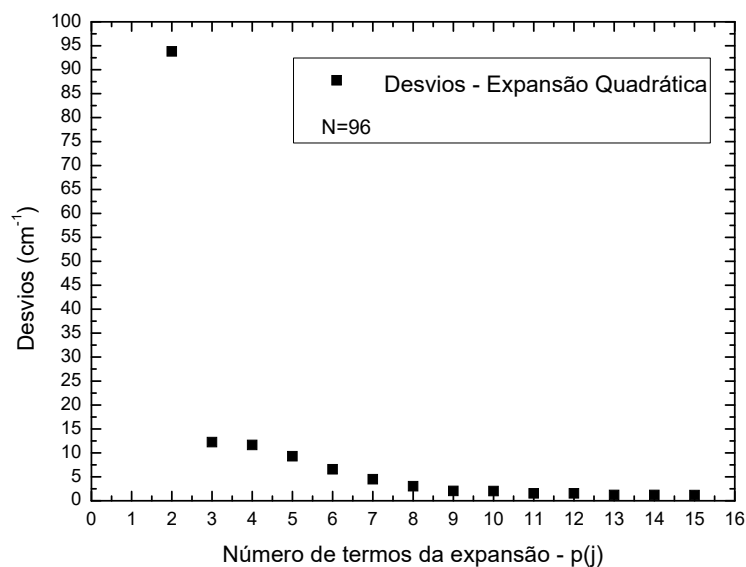


Figura 4.3: Desvios para Energias - NaLi: Experimental - Ref. [1] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Linear (3.51) e Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos.

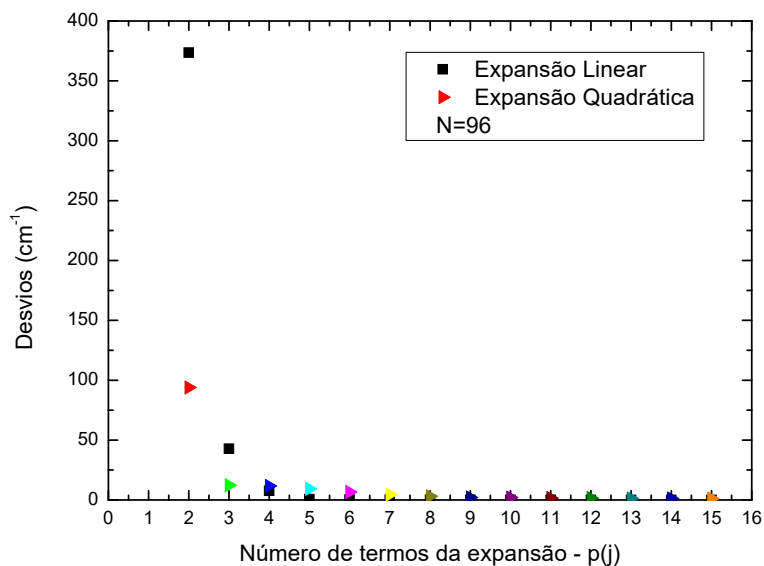


Figura 4.4: Curvas das Energias - NaLi: Energias Experimental - Ref. [1] e Calculada - Expansão Linear (3.51)- $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos da expansão.

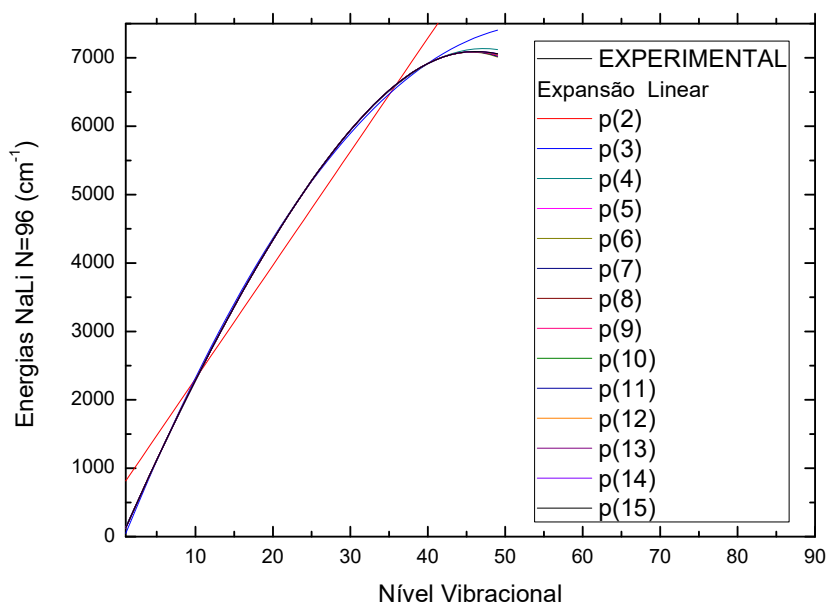


Figura 4.5: Curvas das Energias - Nali: Energias Experimental - Ref. [1] e Calculada - NaLi - Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos da expansão.

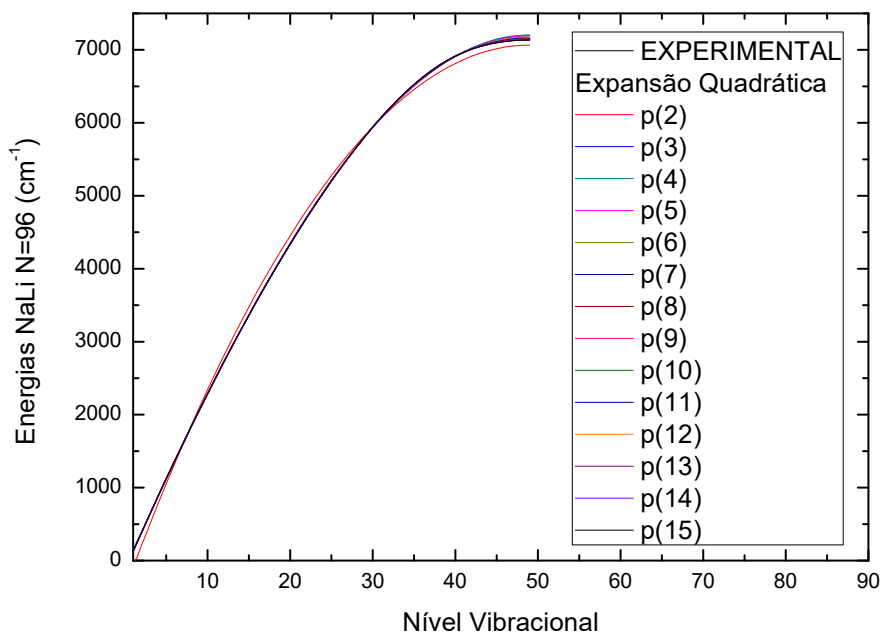


Tabela 4.4: Parâmetros: $N = 96$ e $p(15)$ termos da expansão - NaLi - Estado Fundamental - Expansão Linear (3.51).

1	-7060,573979	7061,9390215
2	-1017,697339	975,6153581
3	6848,967343	-6348,0673273
4	25129,28576	-28090,2521947
5	-74077,77787	83173,3201788
6	87872,31524	-99987,4788371
7	-28281,79585	22837,6744822
8	-30425,79974	68309,6524704
9	10641,57849	-47909,9012716
10	23189,68501	-33294,0352215
11	-5774,604728	47257,5618218
12	-13788,0565	-11600,0819182
13	6441,420732	-2326,9022387
14	378,2988654	-711,7503138
15	-203,0546811	780,5245900

Tabela 4.5: Parâmetros: $N = 96$ $p(15)$ termos da expansão - NaLi - Estado Fundamental - Expansão Quadrática (3.53).

1	-7136,071613
2	5084,999783
3	43140,88378
4	-298347,9705
5	1134831,333
6	-2486424,547
7	2731196,597
8	-113057,7246
9	-3231109,314
10	2921123,447
11	276739,2109
12	-1664614,705
13	657746,6299
14	113738,6399
15	-83039,19282

Uma outra questão importante, que envolve estes dois resultados, está na determinação das Curvas de Energia Potencial. Quando utilizamos uma expansão a partir do potencial de Morse (1.39) para o caso Linear para expansões com termos $> p(7)$, divergências passam a ocorrer, gerando gráficos anômalos para um potencial tipo Morse. Para tal correção, utilizamos a expansão (3.61), com os parâmetros da segunda coluna da Tabela 4.4. Neste caso, podemos entender o sinal negativo na energia, como resultado representativo de estados ligados, o que concorda com a expressão (3.49).

Quando utilizamos o potencial escrito na forma (1.39) para a expansão Quadrática, todos os resultados efetuados no trabalho convergiram, não havendo necessidade de mudança para os parâmetros. Apresentaremos a seguir a Curva de Energia Potencial para $p(15)$ e posteriormente para os outros cálculos efetuados, bem como, os valores das espectativas para as energias de dissociação para cada $p(j)$.

O alfa (α) que representa o coeficiente que controla a abertura do poço, é medido em inverso de ângström. Chamamos a atenção para os pontos mais divergentes, entre o resultado experimental e o calculado nesta tese. Essa diferença para a mesma energia é da ordem de 0,4 ângström, o que torna o resultado bastante satisfatório. Através do gráfico da Figura 4.6 podemos confirmar que o valor obtido neste trabalho para a energia de dissociação é totalmente convergente com o experimental, apesar de um valor maior previsto. Estes

valores que são obtidos para a previsão da energia de dissociação, apresenta maior diferença quando da determinação do termo de ajuste. Nesta tese, a melhor escolha foi de $\frac{(N+1)}{N}$ e $\frac{(N+1)^2}{N^2}$ para os melhores resultados das expansões Linear e Quadrática respectivamente.

Figura 4.6: Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Resultado Experimental - Ref. [1] - D_e é a energia de dissociação e r a distância internuclear.

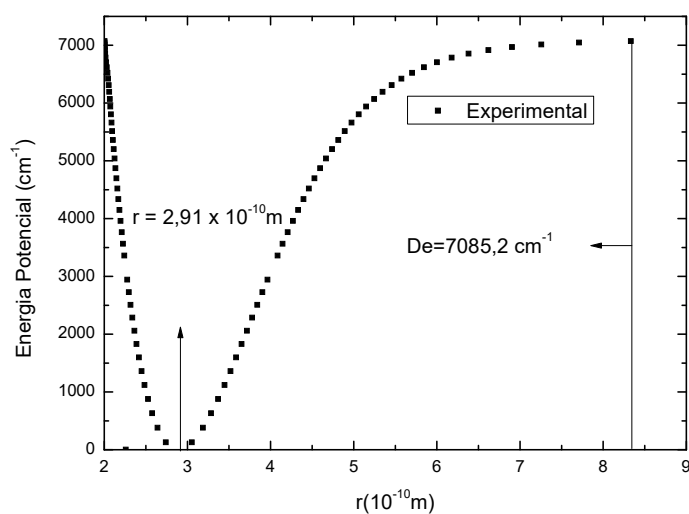
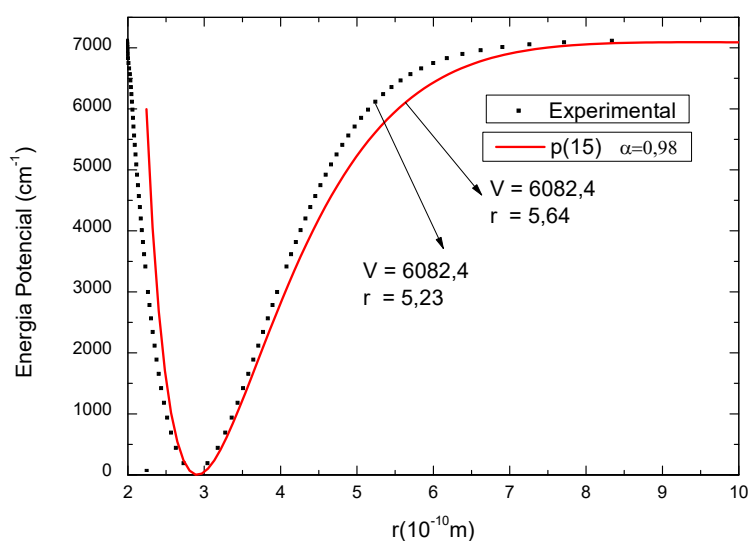


Figura 4.7: Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - $N = 96$ e $p(15)$ - Expansão Linear (3.61) - Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1} .



Apresentaremos nas Figuras 4.8 e 4.9, os resultados para as outras Curvas de Energia Potencial.

Figura 4.8: Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Expansão Linear (3.61)- $N = 96$ e $p(2 - 7)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n^o de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1} .

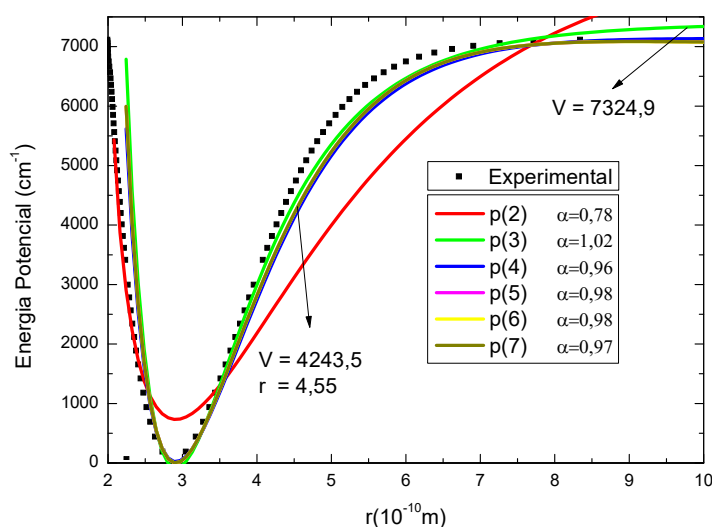
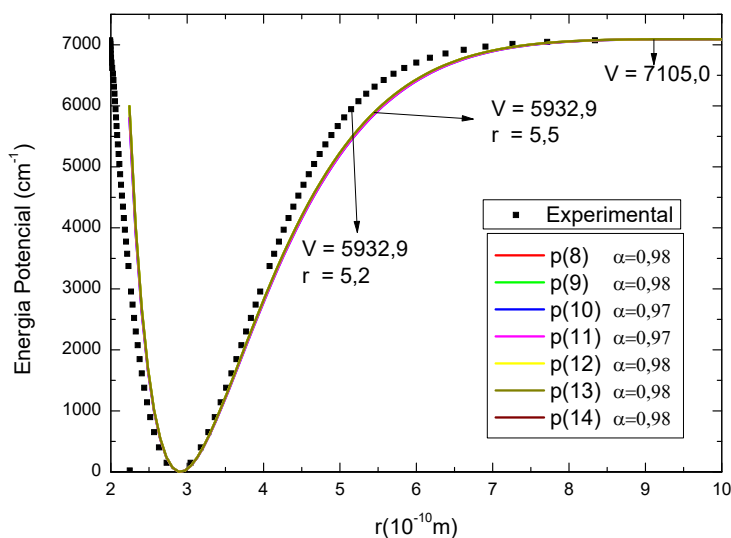


Figura 4.9: Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Expansão Linear (3.61)- $N = 96$ e $p(8 - 14)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n^o de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1} .



A opção em separar por grupos, tem o intuito de proporcionar maior visibilidade e comparação entre estas. Teremos para $p(2)$ um deslocamento do poço para cima. Este fato pode ser resolvido adicionando uma constante à expansão do potencial. Esta constante não altera a largura do poço, só colocaria r_e no referencial zero para os valores da energia potencial. O alcance α sofre pouca variação, principalmente de $p(5)$ a $p(15)$, o que faz com que haja grande convergência entre as curvas, já que estes só controlam a largura do poço. Com exceção de $p(2)$ todas as outras curvas estão em boa convergência com os resultados experimentais, com as maiores diferenças na ordem de 1\AA para as mesmas energias potenciais.

A seguir são apresentados os resultados para a expansão Quadrática. Na Figura 4.10 apresentamos os melhores resultados para expansão 3.61. Notar-se-á na Figura 4.11, através das outras Curvas de Energia Potencial, bons resultados para o potencial. Desta forma, notamos o bom funcionamento dos potenciais desenvolvidos. Na secção 4.2, apresentamos os resultados para o sistema molecular RbCs.

Figura 4.10: Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Expansão Quadrática (3.60)- $N = 96$ e $p(7 - 9)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em \AA^{-1} .

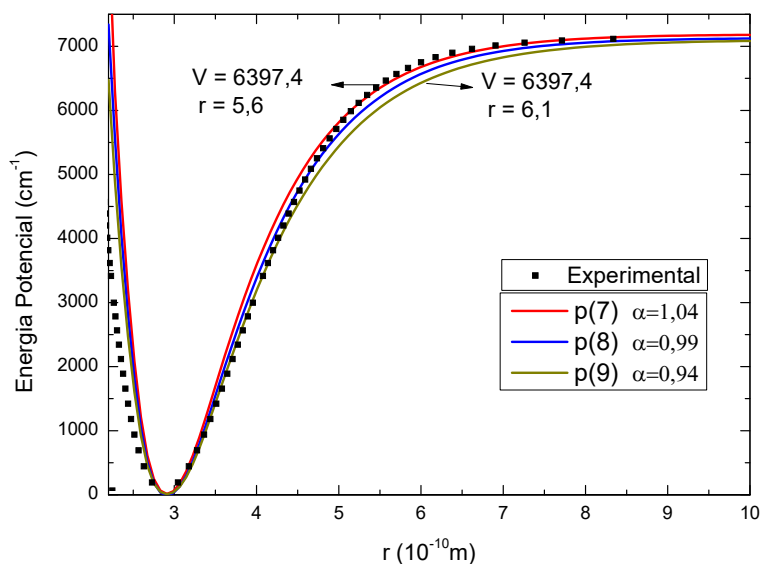
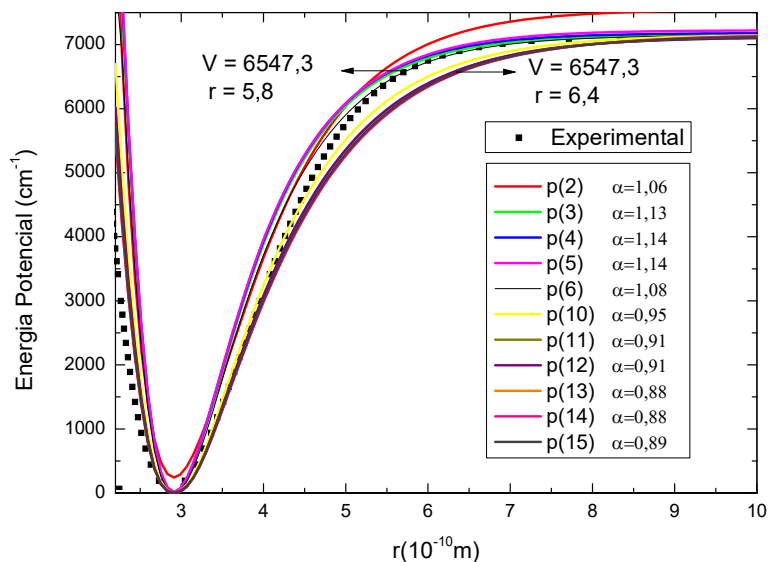


Figura 4.11: Curvas de Energia Potencial da molécula NaLi - Expansão Quadrática (3.60) - $N = 96$ e $p(2 - 6)$ e $p(10 - 15)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n^o de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1} .



4.2 RbCs

Obedecendo os mesmos passos para determinação dos valores para a molécula NaLi, efetuamos os cálculos para o sistema molecular RbCs. O número de estados vibracionais previstos são considerados. As energias vibracionais para o melhor resultado Linear são apresentadas na Tabela 4.6

Tabela 4.6: Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algebricamente - Expansão Linear (3.51): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental desvio=0,01764.

ν	Energia Experimental - Ref. [2] (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
0	24,9697	24,94218	-0,02752
1	74,7609	74,76397	0,00307
2	124,3372	124,3533	0,01610
3	173,6945	173,71304	0,01854
4	222,8302	222,84522	0,01502

Continuação - Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algebricamente - Expansão Linear (3.51): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
5	271,7421	271,75121	0,00911
6	320,4291	320,43179	0,00269
7	368,8902	368,88726	-0,00294
8	417,1247	417,11750	-0,00720
9	465,1320	465,12209	-0,00991
10	512,9115	512,90033	-0,01117
11	560,4625	560,45131	-0,01119
12	607,7843	607,77395	-0,01035
13	654,8759	654,86702	-0,00888
14	701,7363	701,72921	-0,00709
15	748,3641	748,35914	-0,00496
16	794,7583	794,75534	-0,00296
17	840,9172	840,91632	-0,00088
18	886,8395	886,84058	0,00108
19	932,5237	932,52656	0,00286
20	977,9682	977,97272	0,00452
21	1023,1715	1023,17748	0,00598
22	1068,1320	1068,13927	0,00727
23	1112,8481	1112,85651	0,00841
24	1157,3183	1157,32760	0,00930
25	1201,5411	1201,55092	0,00982
26	1245,5147	1245,52485	0,01015
27	1289,2377	1289,24774	0,01004
28	1332,7084	1332,71791	0,00951
29	1375,9250	1375,93365	0,00865
30	1418,8859	1418,89322	0,00732
31	1461,5893	1461,59483	0,00553
32	1504,0332	1504,03666	0,00346
33	1546,2158	1546,21682	0,00102
34	1588,1351	1588,13340	-0,00170
35	1629,7888	1629,78439	-0,00441
36	1671,1749	1671,16775	-0,00715
37	1712,2911	1712,28137	-0,00973
38	1753,1351	1753,12307	-0,01203
39	1793,7045	1793,69059	-0,01391
40	1833,9969	1833,98163	-0,01527
41	1874,0098	1873,99379	-0,01601
42	1913,7407	1913,72460	-0,01610
43	1953,1870	1953,17153	-0,01547

Continuação: Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algébricamente - Expansão Linear (3.51): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
44	1992,3461	1992,33197	-0,01413
45	2031,2154	2031,20322	-0,01218
46	2069,7921	2069,78252	-0,00958
47	2108,0736	2108,06703	-0,00657
48	2146,0570	2146,05384	-0,00316
49	2183,7396	2183,73994	0,00342
50	2221,1184	2221,12228	0,00388
51	2258,1905	2258,19772	0,00722
52	2294,9528	2294,96303	0,01023
53	2331,4021	2331,41493	0,01283
54	2367,5351	2367,55006	0,01496
55	2403,3486	2403,36496	0,01636
56	2438,8389	2438,85614	0,01724
57	2474,0026	2474,01999	0,01739
58	2508,8360	2508,85286	0,01686
59	2543,3352	2543,35100	0,01580
60	2577,4963	2577,51059	0,01429
61	2611,3153	2611,32773	0,01243
62	2644,7882	2644,79845	0,01025
63	2677,9108	2677,91868	0,00788
64	2710,6789	2710,68428	0,00538
65	2743,0881	2743,09101	0,00291
66	2775,1340	2775,13456	0,00056
67	2806,8122	2806,81050	-0,00170
68	2838,1182	2838,11433	-0,00387
69	2869,0474	2869,04145	-0,00595
70	2899,5949	2899,58715	-0,00775
71	2929,7562	2929,74662	-0,00958
72	2959,5261	2959,51494	-0,01116
73	2988,8998	2988,88709	-0,01271
74	3017,8720	3017,85794	-0,01406
75	3046,4375	3046,42223	-0,01527
76	3074,5909	3074,57459	-0,01631
77	3102,3266	3102,30954	-0,01706
78	3129,6389	3129,62147	-0,01743
79	3156,5220	3156,50465	-0,01735
80	3182,9701	3182,95324	-0,01686
81	3208,9769	3208,96125	-0,01565
82	3234,5363	3234,52259	-0,01371

Continuação: Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algebricamente - Expansão Linear (3.51): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
83	3259,6422	3259,63107	-0,01113
84	3284,2881	3284,28034	-0,00776
85	3308,4677	3308,46398	-0,00372
86	3332,1745	3332,17543	0,00093
87	3355,4021	3355,40806	0,00596
88	3378,1438	3378,15513	0,01133
89	3400,3932	3400,40983	0,01663
90	3422,1437	3422,16526	0,02156
91	3443,3887	3443,41450	0,02580
92	3464,1215	3464,15054	0,02904
93	3484,3354	3484,36639	0,03099
94	3504,0237	3504,05503	0,03133
95	3523,1796	3523,20946	0,02986
96	3541,7962	3541,82273	0,02653
97	3559,8665	3559,88795	0,02145
98	3577,3837	3577,39833	0,01463
99	3594,3407	3594,34722	0,00652
100	3610,7305	3610,72814	-0,00236
101	3626,5463	3626,53478	-0,01152
102	3641,7814	3641,76114	-0,02026
103	3656,4292	3656,40146	-0,02774
104	3670,4838	3670,45035	-0,03345
105	3683,9396	3683,90283	-0,03677
106	3696,7916	3696,75435	-0,03725
107	3709,0356	3709,00089	-0,03471
108	3720,6681	3720,63902	-0,02908
109	3731,6867	3731,66595	-0,02075
110	3742,0899	3742,07964	-0,01026
111	3751,8770	3751,87884	0,00184
112	3761,0486	3761,06320	0,01460
113	3769,6065	3769,63336	0,02686
114	3777,5538	3777,59103	0,03723
115	3784,8957	3784,93910	0,04340
116	3791,6397	3791,68174	0,04204
117	3797,7964	3797,82452	0,02812
118	3803,3806	3803,37453	-0,00607
119	3808,4117	3808,34049	-0,07121
120	0	3812,73287	0
121	0	3816,56407	0

Continuação: Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algébricamente - Expansão Linear (3.51): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
122	0	3819,84850	0
123	0	3822,60278	0
124	0	3824,84587	0
125	0	3826,59924	0
126	0	3827,88703	0
127	0	3828,73622	0
128	0	3829,17686	0
129	0	3829,24219	0
130	0	3828,96890	0
131	0	3828,39728	0
132	0	3827,57150	0
133	0	3826,53977	0
134	0	3825,35461	0
135	0	3824,07305	0

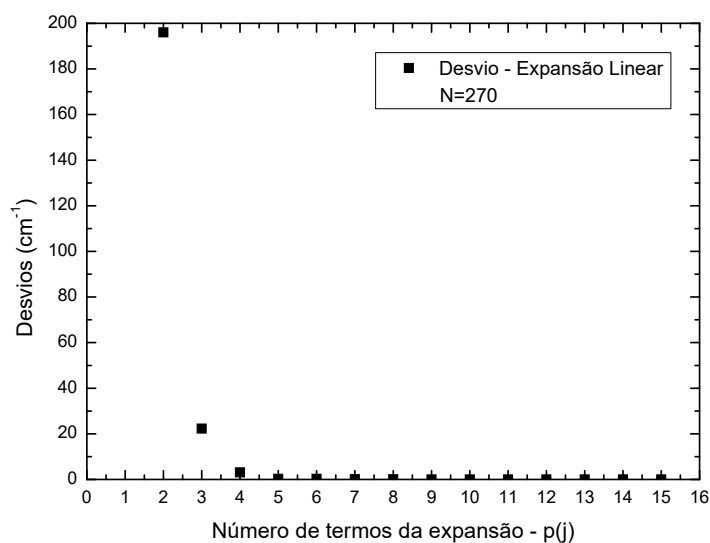
Para determinação destes resultados utilizamos a expressão 3.51 - Linear, em que podemos verificar ótima aproximação entre os resultados experimentais e calculados algebricamente. O desvio para este melhor resultado é de $0,02 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. Outros resultados para as diferenças de energias e os respectivos desvios serão apresentados no decorrer da secção. Vale salientar, que os resultados previstos experimentalmente, constituem parte importante para um trabalho desta natureza. Os resultados experimentais apresentados por Fellows e colaboradores na Referência [2], apresentam o cálculo para 120 níveis vibracionais e feita uma extrapolação até 126 níveis vibracionais, sendo feita uma previsão de 135 estados ligados.

Apresentamos na Tabela 4.7 os resultados previstos e calculados pelo método algébrico. Desta forma, observamos que o modelo algébrico consegue calcular até $\nu = 129$, o que representa uma previsão de mais 4 estados ligados calculados, quando comparados com o resultado experimental, apresentando um comportamento anômalo acima deste nível vibracional. Para o caso da expansão Quadrática, todos os 135 níveis previstos são calculados de forma consistente. Os desvios para $p(2 - 15)$ são apresentados no gráfico da Figura 4.12.

Tabela 4.7: Energias Previstas Calculadas Algebricamente: RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental - Expansão Linear (3.51) desvio: $0,02 \text{ cm}^{-1}$ - Expansão Quadrática (3.53) desvio: $0,34 \text{ cm}^{-1}$.

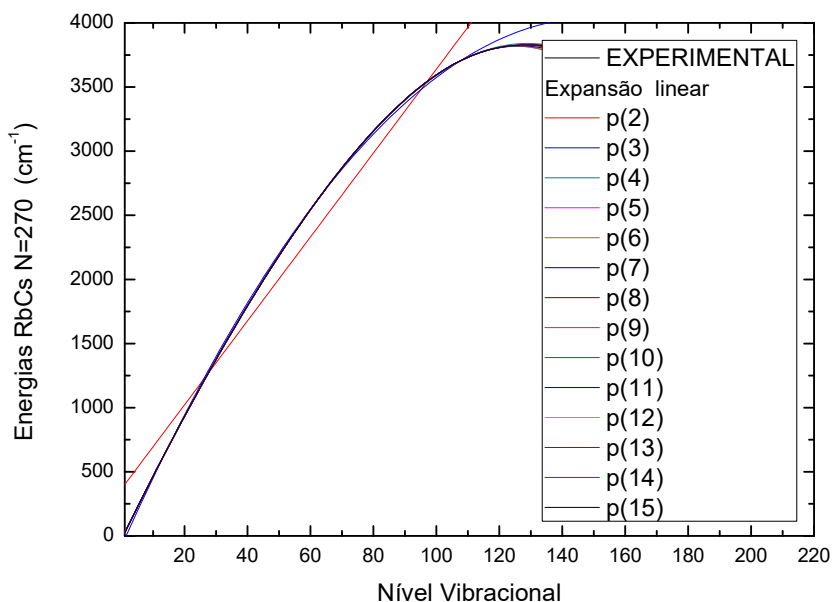
ν	Ref. [2] (cm^{-1})	Calculada (3.51) (cm^{-1})	ν	Ref. [2] (cm^{-1})	Calculada (3.53) (cm^{-1})
119	3808,4117	3808,34049	119	3808,4117	3810,17106
120	3812,9140	3812,73287	120	3812,9140	3815,38458
121	3816,9066	3816,56407	121	3816,9066	3820,16633
122	3820,4128	3819,76192	122	3820,4128	3824,53258
123	3823,4677	3822,60278	123	3823,4677	3828,49938
124	3826,1323	3824,84587	124	3826,1323	3832,08242
125	3828,6672	3826,59924	125	3828,6672	3835,29684
126	0	3827,88703	126	0	3838,15709
127	0	3828,73622	127	0	3840,67674
128	0	3829,17686	128	0	3842,86837
129	0	3829,24219	129	0	3844,74344
130	0	3828,96890	130	0	3846,31212
131	0	3828,39728	131	0	3847,58321
132	0	3827,57150	132	0	3848,56408
133	0	3826,53977	133	0	3849,2605
134	0	3825,35461	134	0	3849,67666
135	0	3824,07305	135	0	3849,81510

Figura 4.12: Desvios para energias - RbCs: Estado Fundamental - Experimental - Ref. [2] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Linear (3.51)- $N = 96$ com $p(2, 3, \dots, 15)$ termos.



São apresentados na Figura 4.13 os gráficos das energias experimental e calculadas algebricamente. Com estes, podemos observar o comportamento Linear das curvas até aproximadamente $3000,0 \text{ cm}^{-1}$. Tal comportamento é modificado ao se aproximar da energia de dissociação prevista. Mais uma vez, observamos que para $p(2)$ o gráfico gerado é uma reta, já que teremos uma função do primeiro grau. Todos esses resultados, são gerados com a minimização entre os valores das energias obtidas experimentalmente e as energias que são calculadas utilizando os operadores invariantes, as quais, denominamos expressões algébricas.

Figura 4.13: Curvas das Energias - RbCs: Energias Experimental - Ref. [2] e Calculada - Expansão Linear (3.51)- $N = 270$ com $p(2 - 15)$ termos da expansão.



Estes cálculos, tem também por objetivo gerar os parâmetros lineares que são utilizados no ajuste para as diferenças das energias. Esses parâmetros, juntamente com o termo de ajuste, como já visto anteriormente, tem papel fundamental no cálculo da previsão para a energia de dissociação para cada $p(j)$, assim como, para determinação das expansões do potencial algébrico. Na Tabela 4.8, apresentamos os parâmetros lineares para $p(15)$ caso Linear. Conforme foi exposto para a molécula NaLi, também usaremos dois resultados obtidos no cálculo computacional.

Tabela 4.8: Parâmetros: $N = 270$ e $p(15)$ - RbCs - Estado Fundamental - Expansão Linear (3.51).

1	-3822,02911	3824,07305
2	-224,50042	176,78908
3	762,7476	-318,73059
4	24232,20198	-26360,26711
5	-64142,82158	69694,48546
6	90069,25848	-97185,97137
7	-72911,58067	74195,57146
8	32505,45513	-25516,46962
9	-8214,72602	3044,68603
10	1423,82141	-3652,95080
11	1288,34055	-806,70267
12	-207,74283	5196,35903
13	-819,95733	-2245,02167
14	-533,37924	-52,57492
15	569,97168	31,66682

Com os parâmetros da primeira coluna teremos uma energia de dissociação calculada de $3867,560194 \text{ cm}^{-1}$ e com os da segunda $-3869,593535 \text{ cm}^{-1}$, representando uma diferença em módulo de $2,033341 \text{ cm}^{-1}$. Com isso, podemos avaliar que tanto uma quanto a outra oferecem resultados muito próximos. Contudo, utilizamos para determinação do potencial algébrico os valores da segunda coluna, por inconsistências apresentadas quando usamos a expansão 3.61 em cálculos para expansões com quantidade de termos $> p(6)$. Para corrigir este problema utilizamos o potencial 3.61. Os resultados gerados por este potencial, comparados com os resultados obtidos na Referência [2], apresentados através das Curvas de Potencial das Figuras 4.16 e 4.17, estão em boa concordância, com diferenças da ordem de $0,1\text{Å}$ a $0,5\text{Å}$.

No gráfico da Figura 4.15, comparamos a Curva de Energia Potencial para $p(15)$ com o resultado experimental apresentado na Figura 4.14. O resultado é bastante satisfatório, quando avaliamos os pontos de maior divergência entre as duas curvas. Neste caso, para a mesma energia potencial temos uma diferença de $0,5\text{Å}$, na posição entre os pontos de cada curva. Notamos que nos diversos pontos, salvo os concordantes a diferença na posição entre os pontos das curvas é da ordem de 1Å , como já dito anteriormente. Com isso, podemos afirmar que o potencial continua funcionando bem para o RbCs. Podemos também concluir, a partir da análise gráfica, que os resultados para energia de dissociação, são bastantes satisfatórios. Neste caso, as diferenças entre a energia de dissociação prevista experimentalmente por

Fellows [2], de $3836,1 \text{ cm}^{-1}$ e as calculadas através do ajuste utilizando o método algébrico são $< 100 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 4.14: Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Resultado Experimental - Ref. [2]- D_e é a energia de dissociação e r a distância internuclear.

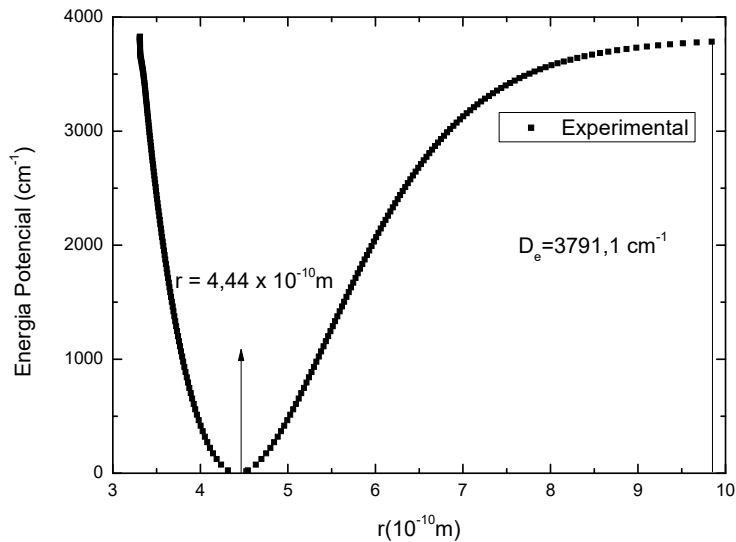


Figura 4.15: Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Expansão Linear (3.61), para o Potencial Algébrico tipo Morse, para $N = 270$ e $p(15)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em \AA^{-1} .

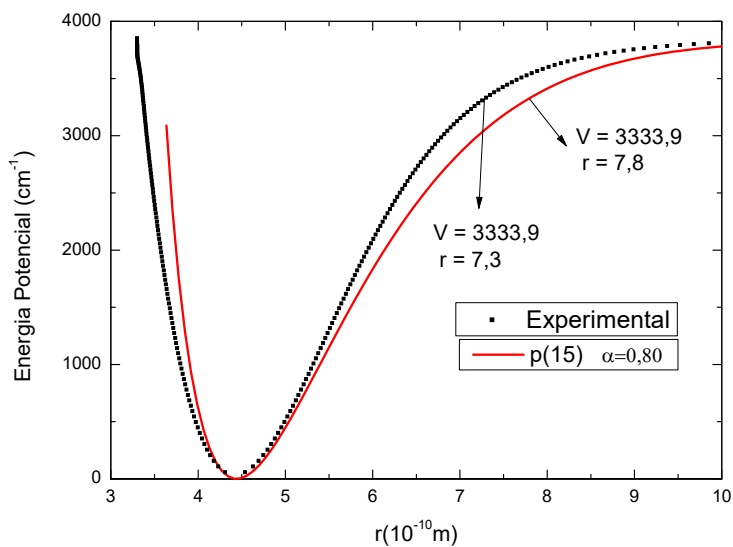


Figura 4.16: Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Expansão Linear (3.61), para o Potencial Algébrico tipo Morse, para $N = 270$ e $p(2 - 7)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1} .

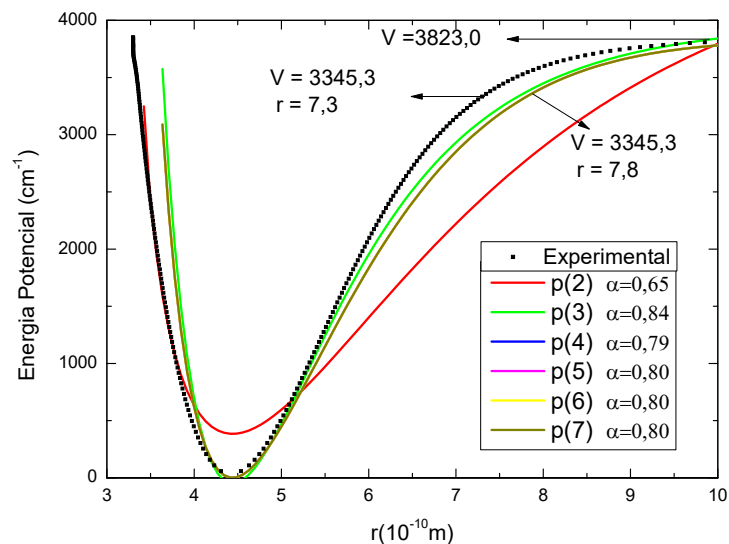
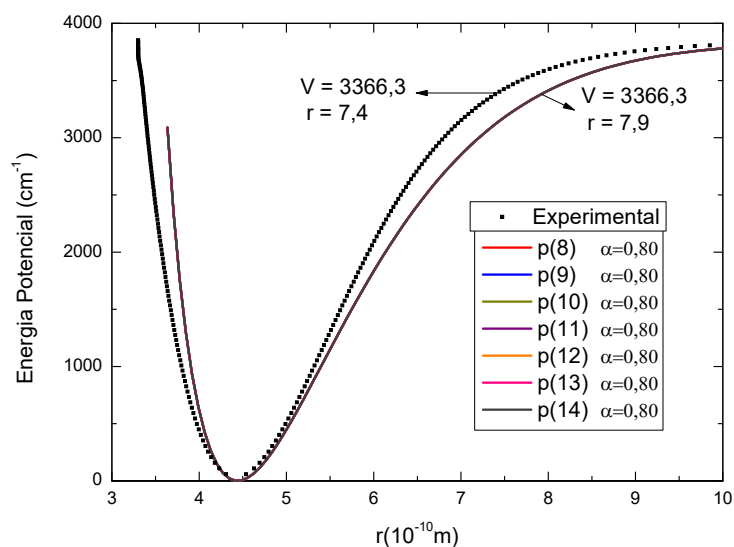


Figura 4.17: Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Expansão Linear (3.61), para o Potencial Algébrico tipo Morse, para $N = 270$ e $p(8 - 14)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1} .



Mais uma vez, apresentamos de forma separada os gráficos relativos as Curvas de Energia Potencial, para uma melhor observação e análise gráfica dos resultados. A seguir na Tabela 4.9, apresentaremos os resultados para a expansão Quadrática para as energias calculadas algebricamente e experimental para $p(15)$, sendo o melhor resultado para as diferenças de energia.

Tabela 4.9: Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algébricamente - Expansão Quadrática (3.53): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental desvio=0,34174 cm^{-1} .

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
0	24,9697	25,23567	0,26597
1	74,7609	74,43722	-0,32368
2	124,3372	124,08771	-0,24949
3	173,6945	173,67850	-0,01600
4	222,8302	222,99227	0,16207
5	271,7421	271,96879	0,22669
6	320,4291	320,62220	0,19310
7	368,8902	368,99290	0,10270
8	417,1247	417,12210	-0,00260
9	465,1320	465,04032	-0,09168
10	512,9115	512,76433	-0,14717
11	560,4625	560,29843	-0,16407
12	607,7843	607,63766	-0,14664
13	654,8759	654,77147	-0,10443
14	701,7363	701,68709	-0,04921
15	748,3641	748,37198	0,00788
16	794,7583	794,81560	0,05730
17	840,9172	841,01023	0,09303
18	886,8395	886,95127	0,11177
19	932,5237	932,63695	0,11325
20	977,9682	978,06778	0,09958
21	1023,1715	1023,24589	0,07439
22	1068,1320	1068,17426	0,04226
23	1112,8481	1112,85604	0,00794
24	1157,3183	1157,29402	-0,02428
25	1201,5411	1201,49018	-0,05092
26	1245,5147	1245,44542	-0,06928
27	1289,2377	1289,15949	-0,07821
28	1332,7084	1332,63095	-0,07745
29	1375,9250	1375,85732	-0,06768
30	1418,8859	1418,83524	-0,05066
31	1461,5893	1461,56072	-0,02858

Continuação: Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algebricamente - Expansão Quadrática (3.53): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
32	1504,0332	1504,02939	-0,00381
33	1546,2158	1546,23673	0,02093
34	1588,1351	1588,17830	0,04320
35	1629,7888	1629,84995	0,06115
36	1671,1749	1671,24793	0,07303
37	1712,2911	1712,36897	0,07787
38	1753,1351	1753,21038	0,07528
39	1793,7045	1793,76999	0,06549
40	1833,9969	1834,04612	0,04922
41	1874,0098	1874,03752	0,02772
42	1913,7407	1913,74325	0,00255
43	1953,1870	1953,16256	-0,02444
44	1992,3461	1992,29476	-0,05134
45	2031,2154	2031,13912	-0,07628
46	2069,7921	2069,69471	-0,09739
47	2108,0736	2107,96030	-0,11330
48	2146,0570	2145,93433	-0,12267
49	2183,7396	2183,61474	-0,12486
50	2221,1184	2220,99901	-0,11939
51	2258,1905	2258,08413	-0,10637
52	2294,9528	2294,86654	-0,08626
53	2331,4021	2331,34224	-0,05986
54	2367,5351	2367,50676	-0,02834
55	2403,3486	2403,35528	0,00668
56	2438,8389	2438,88266	0,04376
57	2474,0026	2474,08353	0,08093
58	2508,8360	2508,95238	0,11638
59	2543,3352	2543,48365	0,14845
60	2577,4963	2577,67179	0,17549
61	2611,3153	2611,51138	0,19608
62	2644,7882	2644,99712	0,20892
63	2677,9108	2678,12399	0,21319
64	2710,6789	2710,88718	0,20828
65	2743,0881	2743,28222	0,19412
66	2775,1340	2775,30490	0,17090
67	2806,8122	2806,95133	0,13913
68	2838,1182	2838,21789	0,09969
69	2869,0474	2869,10122	0,05382

Continuação: Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algébricamente - Expansão Quadrática (3.53): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
70	2899,5949	2899,59814	0,00324
71	2929,7562	2929,70561	-0,05059
72	2959,5261	2959,42069	-0,10541
73	2988,8998	2988,74041	-0,15939
74	3017,8720	3017,66175	-0,21025
75	3046,4375	3046,18152	-0,25598
76	3074,5909	3074,29631	-0,29459
77	3102,3266	3102,00240	-0,32420
78	3129,6389	3129,29568	-0,34322
79	3156,5220	3156,17161	-0,35039
80	3182,9701	3182,62517	-0,34493
81	3208,9769	3208,65080	-0,32610
82	3234,5363	3234,24237	-0,29393
83	3259,6422	3259,39320	-0,24900
84	3284,2881	3284,09603	-0,19207
85	3308,4677	3308,34303	-0,12467
86	3332,1745	3332,12586	-0,04864
87	3355,4021	3355,43572	0,03362
88	3378,1438	3378,26336	0,11956
89	3400,3932	3400,59921	0,20601
90	3422,1437	3422,43345	0,28975
91	3443,3887	3443,75609	0,36739
92	3464,1215	3464,55711	0,43561
93	3484,3354	3484,82656	0,49116
94	3504,0237	3504,55468	0,53098
95	3523,1796	3523,73201	0,55241
96	3541,7962	3542,34958	0,55338
97	3559,8665	3560,39896	0,53246
98	3577,3837	3577,87244	0,48874
99	3594,3407	3594,76314	0,42244
100	3610,7305	3611,06510	0,33460
101	3626,5463	3626,77342	0,22712
102	3641,7814	3641,88436	0,10296
103	3656,4292	3656,39537	-0,03383
104	3670,4838	3670,30523	-0,17857
105	3683,9396	3683,61406	-0,32554
106	3696,7916	3696,32338	-0,46822
107	3709,0356	3708,43616	-0,59944

Continuação: Energia Experimental - Ref. [2] e Calculada Algébricamente - Expansão Quadrática (3.53): RbCs $N = 270$ $p(15)$ - Estado Fundamental.

ν	Energia Experimental (cm^{-1})	Energia Calculada (cm^{-1})	Diferença
108	3720,6681	3719,95676	-0,71134
109	3731,6867	3730,89099	-0,79571
110	3742,0899	3741,24604	-0,84386
111	3751,8770	3751,03046	-0,84654
112	3761,0486	3760,25409	-0,79451
113	3769,6065	3768,92797	-0,67853
114	3777,5538	3777,06425	-0,48955
115	3784,8957	3784,67613	-0,21957
116	3791,6397	3791,77764	0,13794
117	3797,7964	3798,38361	0,58721
118	3803,3806	3804,50946	1,12886
119	3808,4117	3810,17106	1,75936
120	0	3815,38458	0
121	0	3820,16633	0
122	0	3824,53258	0
123	0	3828,49938	0
124	0	3832,08242	0
125	0	3835,29684	0
126	0	3838,15709	0
127	0	3840,67674	0
128	0	3842,86837	0
129	0	3844,74344	0
130	0	3846,31212	0
131	0	3847,58321	0
132	0	3848,56408	0
133	0	3849,26050	0
134	0	3849,67666	0
135	0	3849,81510	0

Nas Figuras 4.18 e 4.19, apresentamos os resultados para os desvios para $N = 270$ e $p(15)$, bem como, uma comparação entre os resultados das expansões Linear e Quadrática para as diferenças das energias vibracionais. Podemos avaliar graficamente, que de $p(7)$ a $p(15)$, as duas curvas apresentam boa convergência, o que corrobora com os resultados apresentados para as energias nos gráficos da Figura 4.20. Estes desvios foram calculados através da expressão 3.54. Neste caso, busca-se computacionalmente a menor diferença possível entre as energias para obtenção dos parâmetros lineares. Para expansões maiores que $p(6)$ são necessárias várias compilações para se obter o melhor resultado para estes desvios.

Figura 4.18: Desvios para Energias - RbCs: Estado Fundamental - Experimental - Ref. [2] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos.

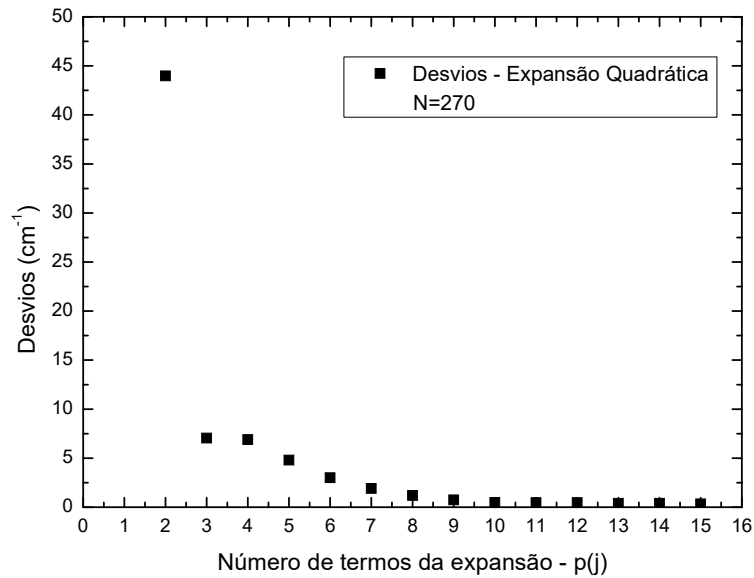


Figura 4.19: Desvios para Energias - RbCs: Experimental - Ref. [2] e calculadas pelo método algébrico - Expansão Linear (3.51) e Expansão Quadrática (3.53) - $N = 96$ com $p(2 - 15)$ termos.

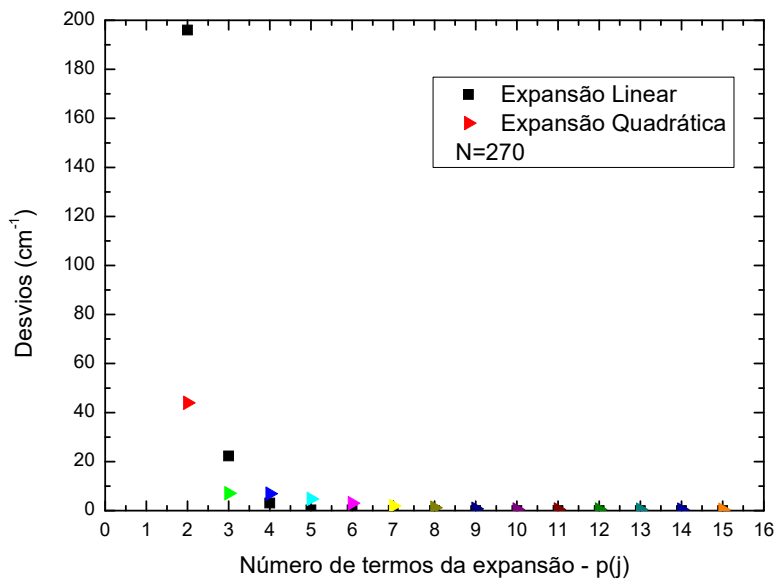
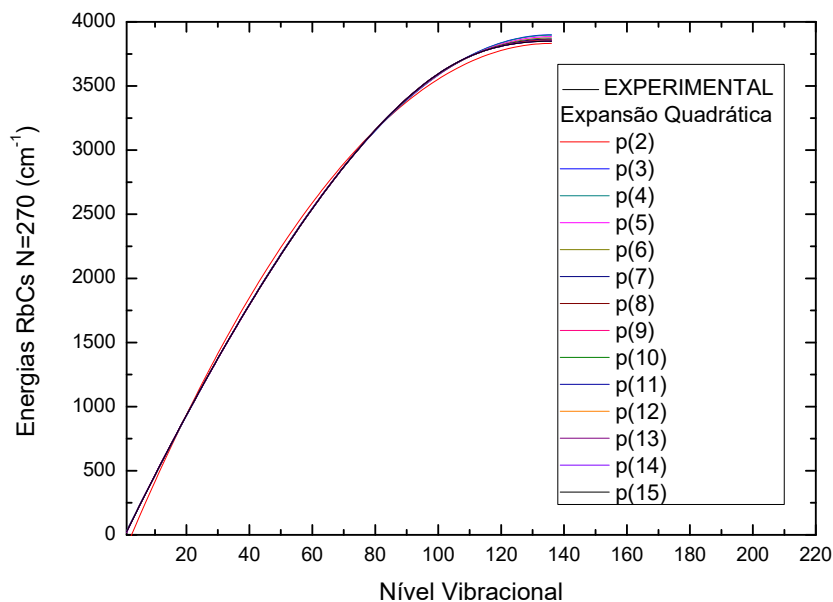


Figura 4.20: Curvas das Energias - RbCs: Energias Experimental - Ref. [2] e Calculada - Expansão Quadrática (3.53) - $N = 270$ com $p(2 - 15)$ termos da expansão.



Na Tabela 4.10, temos os resultados dos parâmetros calculados, quando da minimização entre as energias experimentais e calculadas pelo método desenvolvido no trabalho, na programação computacional. Com estes parâmetros obtemos uma energia de dissociação de $3836,7 \text{ cm}^{-1}$, cujo valor converge para o previsto na Referência [2], que foi de $3836,1 \text{ cm}^{-1}$. Sendo assim, utilizando estes para a expansão do potencial algébrico 3.61, chegando ao cálculo do alcance (α) e conseqüentemente a obtenção das Curvas de Energia Potencial demonstradas nas Figuras 4.21 e 4.22.

Na primeira apresentamos os melhores resultados, com as menores diferenças entre as posições, para as energias experimental e calculada. Podemos observar nos gráficos, que esta diferença é de apenas $0,3 \text{ \AA}$. Para as outras curvas temos uma variação nas posições que podem chegar a $0,8 \text{ \AA}$. Para melhor observação também apresentamos na Figura 4.23, a Curva de Energia Potencial para $p(15)$, resultado que foi tomado como referência em todo o trabalho.

Tabela 4.10: Parâmetros: $N = 270$ e $p(15)$ - RbCs - Estado Fundamental - Expansão Quadrática (3.53).

1	-3849,815102
2	2521,77769
3	23466,86505
4	-155598,5209
5	599564,8704
6	-1405747,847
7	1910381,363
8	-1274630,912
9	299254,981
10	-511057,8863
11	809596,9075
12	596296,003
13	-2007919,899
14	1491226,468
15	-373529,5913

Figura 4.21: Curvas de Energia Potencial da molécula RbCs - Expansão Quadrática (3.60), para o Potencial Algébrico tipo Morse, para $N = 270$ e $p(6 - 8)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n° de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1} .

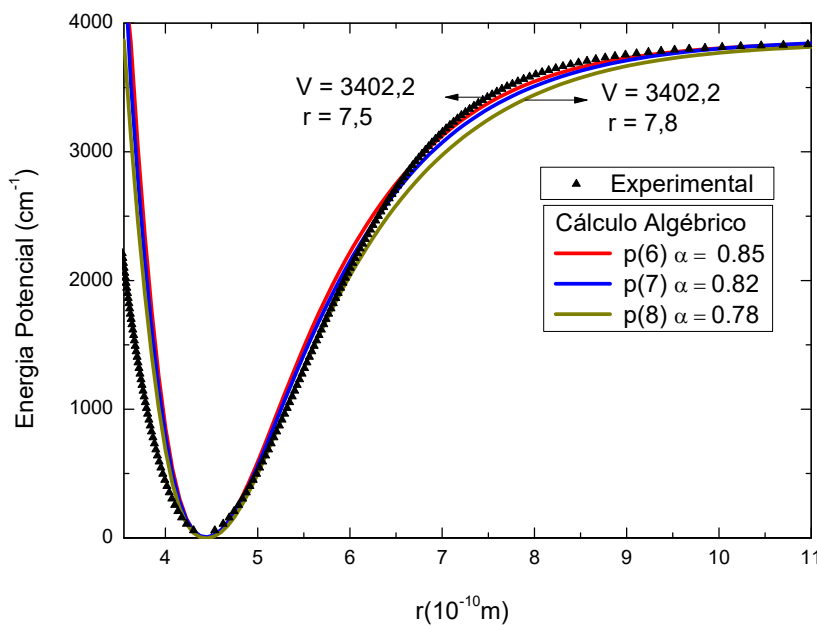


Figura 4.22: Energias Experimental e Calculada - RbCs - Expansão Quadrática (3.60): $N = 270$ $p(2 - 5)$ e $p(9 - 15)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n^o de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1} .

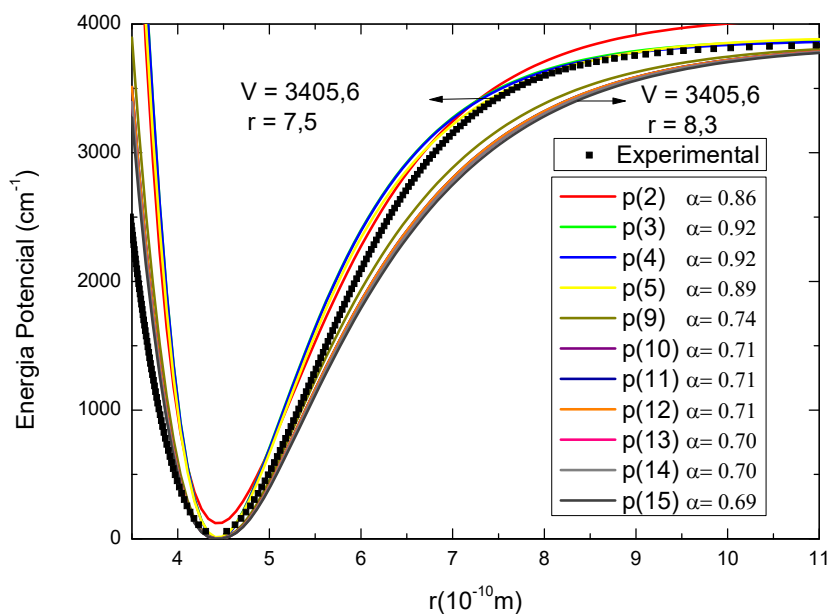
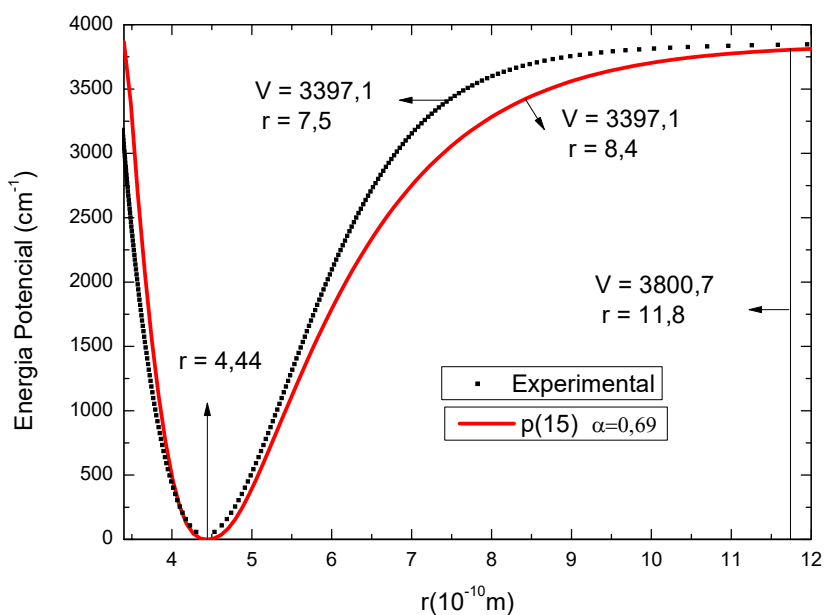


Figura 4.23: Energias Experimental e Calculada - RbCs - Expansão Quadrática (3.60): $N = 270$ e $p(15)$. Em que r é a distância internuclear, $p(j)$ representa o n^o de termos da expansão e α o parâmetro que regula a largura do potencial medido em Å^{-1} .



Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Na Física Atômica e Molecular, o estudos dos diversos sistemas moleculares exigem cada vez mais, novas metodologias para interpretar e quantificar, quando possível, os fenômenos que ocorrem na escala de núcleos e elétrons. Neste trabalho, nos deparamos com certas dificuldades, as quais nos motivam a caminhar no sentido de buscar novas soluções para o problema das vibrações moleculares. A finalidade principal foi a de determinar a partir de resultados experimentais os espectros das energias obtidas teoricamente de forma algébrica, e as Curvas de Energia Potencial dos sistemas moleculares NaLi e RbCs. Para tal fim, foram utilizados os expedientes da dinâmica molecular de sistemas diatômicos, desenvolvidos a partir de uma estrutura matemática, utilizando operadores invariantes associados a uma determinada álgebra ou subálgebra de Lie.

A partir dos resultados obtidos experimentalmente dos dois sistemas, utilizamos modelagem computacional para obter os parâmetros livres. O programa desenvolvido em código Fortran, acompanhado do pacote de funções Powell, serviram de base para minimizar as diferenças entre as energias calculadas pelas expressões desenvolvidas através dos operadores invariantes, Linear e Quadrático e os resultados obtidos experimentalmente. Estas expansões para as energias apresentavam uma dependência direta de certas constantes, como por exemplo, o número quântico vibracional, que por sua vez, mantém uma relação direta com certos elementos do grupo de Lie $U(2)$. Através das Referências [1, 2, 26] obtivemos informações experimentais sobre a previsão de estados ligados dos dois sistemas moleculares, bem como, dos valores das energias e posições, obtidos via metodologia IPA.

De posse destes valores, obtivemos bons resultados para as energias calculadas, como apresentadas no Capítulo 4. Um dos pontos positivos do trabalho foi a obtenção de resultados

previstos, porém não obtidos experimentalmente, com maior êxito para os espectros de energias da expansão Quadrática. Verificamos nos diversos cálculos, que os resultados das diferenças de energias para a expansão Linear, apresentavam melhores aproximações em comparação com a expansão Quadrática. Contudo encontramos limitações para as energias previstas, que no trabalho chamamos de energias extrapoladas. Este fato já indicava certas discrepâncias para níveis vibracionais superiores.

Para verificar os resultados esperados e os indesejáveis, partimos para obtenção das Curvas de Energia Potencial. Neste caso, conseguimos verificar alguns aspectos que podem influenciar nos resultados calculados. Obviamente, temos que levar em consideração as limitações do tipo de máquina utilizada nas compilações, a programação computacional utilizada, bem como, os pacotes para minimização das funções. De certa forma, este é um fator motivante para trabalhos futuros. Também temos que levar em conta as limitações do potencial algébrico utilizado. Uma proposta futura é desenvolver o método utilizando outros potenciais. Como no trabalho o objetivo principal foi o de determinar as Curvas de Energia Potencial para os sistemas diatômicos, levando-se em consideração só vibrações, os potenciais utilizados funcionam de forma satisfatória.

Nesta tese, utilizamos uma expansão para o potencial do tipo Morse. Tal escolha, como já mencionado no corpo do trabalho, tem relação com as características apresentadas pelo potencial de Morse na análise de sistemas diatômicos. Com a obtenção dos parâmetros Lineares, partimos para obtenção do termo de ajuste para as duas expansões. Com esses dois valores pudemos determinar a expectativa para a energia de dissociação, que no trabalho se confunde com a profundidade do poço de potencial, já que a diferença entre estes valores são pequenas. Este cálculo foi efetuado exaustivamente utilizando expansões com 2 termos até 15 termos, para cada molécula. Todos os resultados foram bons quando comparados com a energia de dissociação prevista nas referências citadas dos dados experimentais.

Efetuando um cálculo de segunda derivada, obtivemos o alcance (α), valor responsável pelo controle da largura do poço de potencial. Os termos de ajuste foram obtidos utilizando estados coerentes e comparação entre termos do espectro de energia com determinadas constantes espectroscópicas da expansão de Dunham. De posse de todos estes valores, foram escritas as expansões para os potenciais algébricos. Neste momento nos deparamos com as limitações de um potencial tipo Morse para expansão Linear. Através de testes de convergência/divergência, identificamos algumas limitações o que culminou com um comportamento anômalo das Curvas de Energia Potencial. Percebendo este comportamento, optamos por

utilizar o potencial obtido via estados coerentes 3.61, em substituição a forma tradicional do potencial de Morse. Isto sugere novas investigações para se entender o comportamento do potencial 3.61, quando temos expansões com potências pares e ímpares, com mais de 7 termos.

No referencial teórico foram apresentados alguns modelos clássicos da Mecânica Quântica como base para o desenvolvimento da estrutura matemática. Neste sentido, fizemos uso da Teoria de Momento Angular, através da introdução de operadores e operações associadas às propriedades das Álgebras de Lie. Para estabelecer uma estrutura didática, os estados coerentes foram apresentados inicialmente como método para solução do Oscilador Harmônico Quântico e posteriormente de forma mais generalizada, para determinar os valores médios do Hamiltoniano efetivo, como alternativa para construção do potencial algébrico.

A escolha do potencial de Morse como referência, foi baseada em todo um referencial teórico sobre espectroscopia no que se refere a investigação vibracional de moléculas diatômicas. Utilizando este potencial apresentados em algumas referências, como por exemplo: [44, 45, 33, 46], e em diversos trabalhos publicados, nos quais, este potencial serve como possibilidade para resolver o problema da anarmonicidade encontrada em sistemas realísticos, em contraposição ao modelo do oscilador harmônico. Contudo, como verificamos nos resultados, o potencial de Morse, dependendo da forma como seja escrito, apresenta certas limitações principalmente quando são desenvolvidas expansões envolvendo potências ímpares e pares.

Na discussão dos resultados, podemos observar que na investigação entre os desvios obtidos, quando do cálculo dos parâmetros Lineares, sejam nas compilações Lineares ou Quadráticas aqui chamadas nesta tese, revelam comportamentos importantes. Apesar das compilações Lineares apresentarem desvios melhores em termo de valores absolutos, os resultados das energias principalmente para os níveis vibracionais extrapolados, passam a apresentar resultados que não são satisfatórios com o esperado para as energias calculadas a partir do método algébrico. Em contrapartida os resultados das energias calculadas para as compilações Quadráticas, apresentam resultados mais consistentes com o modelo, apesar dos valores absolutos dos desvios serem maiores.

Podemos perceber no cálculo computacional, que o ajuste para as energias experimental e calculada, obedece a uma lógica de programação, de tal forma, que alterações em certas variáveis apresentam resultados incompatíveis com o esperado teoricamente. Na realidade não há muitas escolhas para serem feitas já que as energias são calculadas obedecendo a

um Hamiltoniano que é construído em função de operadores invariantes, os quais, também seguem uma base formada com elementos definidos através de certos Grupos de Lie. Vale salientar que o cálculo teórico obedece a dados obtidos experimentalmente, como por exemplo, o número de estados ligados, o qual, está associado a um elemento da álgebra.

A vasta utilização de recursos matemáticos, torna o trabalho mais elegante do ponto de vista teórico, além de oferecer uma boa revisão sobre vários conteúdos da Álgebra e da Mecânica Quântica, principalmente sobre Teoria de Momento Angular, tornando esta tese um referencial importante para estudantes de graduação e pós graduação em física ou áreas afins. A conexão entre o referencial matemático e as grandezas obtidas espectroscopicamente no trabalho experimental, mostra a importância de se avançar neste tipo de metodologia como alternativa aos métodos *ab initio*.

Algumas possibilidades são visíveis, como perspectivas futuras, como por exemplo: a análise de transições, o estudo de estados excitados, o estudo do espectro de rotação dos sistemas estudados, bem como, uma abordagem mais generalizada utilizando outros potenciais. Neste sentido, o trabalho já revela a importância de sua continuidade com vistas a futuros trabalhos colaborativos. Do ponto de vista experimental, a sugestão consiste no fato de se obter os níveis vibracionais previstos e de suas extrapolações, a possibilidade de se investigar sobre a calibração dos instrumentos utilizados na obtenção dos dados obtidos experimentalmente, na perspectiva de se estabelecer maior conexão entre os métodos utilizados e os resultados. Enfim, percebemos que o trabalho nos mostra várias possibilidades para se ampliar os horizontes da Física Matemática aplicada a sistemas moleculares nos diversos ramos da pesquisa científica.

Bibliografia

- [1] C. E. Fellows, J. Vergès and C. Amiot, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 10.
- [2] C. E. Fellows, R. F. Gutterres, A. P. C. Campos, J. Vergès and C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.* 197 (1999) 19.
- [3] F. Iachello and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3046.
- [4] O. S. van Roosmalen, F. Iachello, R. D. Levine and A. E. L. Dieperink, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2515.
- [5] F. Iachello, A. Leviatan and A. Mengoni, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1449.
- [6] L. A. B. S. Martin, *Álgebras de Lie* (Editora da Unicamp, 2010).
- [7] M. Hamermesh, *Group Theory and its Application to Physical Problems* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1964).
- [8] J. Bassalo and M. Cattani, *Teoria de Grupos* (Editora Livraria da Física, 2008).
- [9] G. E. M. Vargas, *Introdução aos Métodos Algébricos Unidimensionais em Espectroscopia Molecular: Sistemas Diatômicos*, Dissertação de Mestrado, USP-SC, (2003).
- [10] A. Frank and R. Lemos, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 2698.
- [11] M. Berrondot and A. Palma, *J. Phys. A: Math. Gen.* 13 (1980) 773.
- [12] W. Sun, S. Hou, H. Feng, and W. Ren, *J. Mol. Spectrosc.* 215 (2002) 93.
- [13] M. de Jesus, *O Emprego do Método Algébrico para a Determinação de espectros Rotacionais de Moléculas Diatômicas Alcalinas Mistas*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, (2011).

- [14] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, 1996).
- [15] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (Dover, 1999).
- [16] A. C. P. Bitencourt, *Estudo de Processos Envolvendo a Interação da Radiação com Sistemas Moleculares: Transições Radiativas e Fotodissociação com Acoplamento Não Adiabático*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, (2004).
- [17] R. F. dos Santos, *Estudo Espectroscópico da Molécula Diatômica NaLi e dos Radicais MgCl e MgF*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, (2005).
- [18] M. Steinke, H. Knöckel and E. Tiemann, *PHYSICAL REVIEW A* 85 (2012) 9.
- [19] W.-M. Zhang, D. H. Feng and R. Gilmore, *Reviews of Modern Physics* 62 (1990) 867.
- [20] F. V. Prudente, *Estudo do Processo de Fotodissociação de Moléculas*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, (1996).
- [21] J. D. M. Vianna, A. Fazzio and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física, 2004).
- [22] F. V. Prudente, *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, (1999).
- [23] J. R. Mohallem and F. V. Prudente, in: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, eds. N. H. Morgon and K. Coutinho (Livraria da Física, 2007) .
- [24] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* 41 (1932) 721.
- [25] Y. Alhassid, F. Gürsey and F. Iachello, *Physical Review Letters* 50 (1983) 873.
- [26] C. E. Fellows, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 5855.
- [27] S. Kuyucak and M. K. Roberts, *Chemical Physics Letters* 238 (1995) 371.
- [28] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung and E. Ziemniak, *Chem. Phys.* 260 (2000) 105.
- [29] J. Sakurai and J. Napolitano, *Mecânica Quântica Moderna* (Bookman, 2013).

- [30] F. T. Arecchi, E. Courtens, R. Gilmore and H. Thomas, *Physical Review A* 6 (1972) 2211.
- [31] C. C.-Tannoudji, *Quantum Mechanics*, vol. I-II (John Wiley & Sons, 1977).
- [32] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* (John Wiley, 1957).
- [33] F. Iachello and R. D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules* (Oxford University Press, 1995).
- [34] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung and E. Ziemniak, *Chem. Phys. Lett.* 308 (1999) 91.
- [35] F. Iachello, *Chem. Phys. Lett.* 78 (1981) 581.
- [36] J. M. F. Bassalo and M. S. D. Cattani, *Elementos de Física Matemática. Vol.1* (Livraria da Física, 2010).
- [37] S. Lipschutz, M. L. Lipson and L. M. Alves, *Teorias e Problemas de Álgebra Linear* (Bookman, 2004).
- [38] M. Novais, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 24 (2002) 437.
- [39] A. M. Perelomov, *Generalized Coherent States and Their Applications* (Springer - Verlag, 1986).
- [40] J. Ma, X. Wang, C. P. Sun and F. Nori, *Phys. Reports* 509 (2011).
- [41] F. J. S. Ferreira, *Soluções Analíticas para a Equação de Schrödinger Radial com o Termo Centrífugo Sujeita a um Potencial Arbitrário*, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, (2014).
- [42] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press,, 1985).
- [43] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77* (Cambridge,, 1992).
- [44] J. Hollas, *Modern Spectroscopy* (Wiley, 2004).
- [45] W. W. Filho, *Mecânica Quântica* (Editora UFG, 2002).
- [46] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 2005).

Capítulo 6

Apêndice A - Tabelas de Parâmetros Lineares - NaLi $N = 96$ p(3) a p(15): Compilações: Linear e Quadrática

Neste apêndice apresentamos algumas tabelas contendo resultados dos parâmetros obtidos das minimizações entre as energias experimental e calculada, para as compilações Linear e Quadrática do sistema molecular Nali. Estes dados foram utilizados principalmente durante o cálculo da expectativa da energia de dissociação e do alcance obtidos na presente tese.

Tabela 6.1: Parâmetros: $N = 96$ $j = 2, 3, 4, 5, 6$ NaLi - Estado Fundamental - Linear

1	8782,34312	7404,77819	7121,24386	7026,47439	7011,8837
2	-7967,86887	-1490,00345	773,47434	1847,06975	2060,74428
3		-5866,74604	-10621,20808	-14350,7444	-15407,8624
4			2870,61858	7864,83478	10158,56293
5				-2261,53191	-4510,46992
6					814,70965

Continuação: Parâmetros: $N = 96$ $j = 7, 8, 9, 10$ NaLi - Estado Fundamental - Linear

1	7022,90542	7040,86706	7040,86706	7053,61571
2	1863,2529	1483,28552	1483,28552	1185,60849
3	-14129,51954	-11080,90501	-11080,90501	-8403,27733
4	6238,38568	-5979,56578	-5979,56579	-18065,2338
5	1631,48526	28483,07427	28483,07427	57882,10256
6	-3931,07473	-36760,30592	-36760,30592	-73256,08832
7	1432,68972	22355,13097	22355,13096	35833,22604
8		-5413,89279	-5413,8928	12501,74428
9			2,65347E6	-21267,28993
10				6663,49429

Continuação: Parâmetros: $N = 96$ $j = 11, 12, 13, 14$ NaLi - Estado Fundamental - Linear

1	7053,61571	7063,24796	7063,24796	7063,41595
2	1185,60849	946,69573	946,69573	943,6817
3	-8403,27733	-6110,80026	-6110,80026	-6091,99136
4	-18065,2338	-29000,37342	-29000,37342	-29051,9576
5	57882,10257	84773,18194	84773,18194	84843,769
6	-73256,08832	-100749,54662	-100749,54662	-100848,96495
7	35833,22604	22179,06489	22179,06489	22383,8755
8	12501,74428	67443,72008	67443,72007	67314,46765
9	-21267,28992	-45734,98511	-45734,98512	-45982,60379
10	6663,49429	-31945,55385	-31945,55389	-31675,38666
11	-7,95275E-6	45000,02958	45000,02957	45010,5509
12		-13736,87989	-13736,8799	-13534,85173
13			6,34318E-5	-434,58698
14				188,38937

Tabela 6.2: Parâmetros: $N = 96$ $j = 3, 4, 5, 6, 7$ NaLi - Estado Fundamental - Quadrática

1	-7199,135071	-7205,449334	-7191,742572	-7176,602399	-7163,461033
2	8243,050728	8341,8761	8005,061282	7483,751254	6893,899427
3	-1191,264786	-1463,856661	198,6209074	4149,386736	10422,28431
4		190,4573189	-2525,660728	-13566,88459	-39724,66667
5			1395,506372	14173,38487	64579,60202
6				-5197,230954	-50340,62395
7					15208,78432

Continuação: Parâmetros: $N = 96$ $j = 8, 9, 10, 11, 12$ NaLi - Estado Fundamental - Quadrática

1	-7152,665953	-7143,907189	-7144,965387	-7138,682226	-7138,682225
2	6292,693305	5708,52501	5773,345468	5312,472746	5312,472743
3	18871,68573	29263,51422	28244,59721	37533,08833	37533,08834
4	-88286,63942	-166374,6972	-159936,1917	-239786,5502	-239786,5502
5	201481,991	500525,9182	481849,6957	831183,2943	831183,2943
6	-250928,397	-883118,1754	-861439,4807	-1688089,094	-1688089,094
7	161764,5495	908151,1118	916169,8557	1921496,405	1921496,405
8	-42172,99035	-502943,2636	-548373,7752	-933288,9518	-933288,9519
9		115804,1157	157341,068	-268059,8404	-268059,8404
10			-12611,36477	497998,7336	497998,7336
11				-157289,1606	-157289,1606
12					0,000106556

Continuação: Parâmetros: $N = 96$ $j = 13, 14, 15$ NaLi - Estado Fundamental - Quadrática

1	-7135,014942	-7135,0349	-7136,071613
2	5010,867578	5011,864689	5084,999783
3	44495,29611	44483,6098	43140,88378
4	-307812,4717	-307763,9291	-298347,9705
5	1159707,473	1159644,238	1134831,333
6	-2478351,719	-2478400,986	-2486424,547
7	2577296,878	2577429,072	2731196,597
8	84189,81273	84202,31451	-113057,7246
9	-3084364,273	-3084388,188	-3231109,314
10	2572101,649	2571973,922	2921123,447
11	67591,10601	67588,3594	276739,2109
12	-980010,0806	-979952,5739	-1664614,705
13	347152,8434	347273,3069	657746,6299
14		-93,61494588	113738,6399
15			-83039,19282

Capítulo 7

Apêndice D - Tabelas de Parâmetros

Lineares - RbCs $N = 270$ p(2) a p(14):

Compilações: Linear e Quadrática

Neste apêndice apresentamos algumas tabelas contendo resultados dos parâmetros obtidos das minimizações entre as energias experimental e calculada, para as compilações Linear e Quadrática do sistema molecular RbCs. Estes dados foram utilizados principalmente durante o cálculo da expectativa da energia de dissociação e do alcance obtidos na presente tese.

Tabela 7.1: Parâmetros: $N = 270$ $j = 2, 3, 4, 5, 6$ RbCs - Estado Fundamental - Linear

1	4817,09981	4003,72717	3823,66212	3773,78109	3775,78976
2	-4416,26327	-731,95813	626,73684	1154,59025	1127,29134
3		-3293,91519	-6074,53346	-7840,42618	-7711,55505
4			1657,32215	3971,04476	3699,67482
5				-1034,27997	-773,36431
6					-93,30758

Continuação: Parâmetros: $N = 270$ $j = 7, 8, 9, 10$ RbCs - Estado Fundamental - Linear

1	3791,00881	3791,00881	3820,08079	3820,08079
2	875,05461	875,05459	268,32117	268,32117
3	-6164,10249	-6164,10249	-1146,70679	-1146,70679
4	-873,77324	-873,77323	-22556,03387	-22556,03387
5	6209,97719	6209,9772	60349,46683	60349,46683
6	-5392,01574	-5392,01573	-86193,26981	-86193,26981
7	1579,08521	1579,08522	72590,02944	72590,02944
8		-5,03727E-5	-33844,04693	-33844,04692
9			6737,17095	6737,17095
10				-3,36613E-6

Continuação: Parâmetros: $N = 270$ $j = 11, 12, 13, 14$ RbCs - Estado Fundamental - Linear

1	3819,19877	3819,69934	3824,00782	3824,00782
2	285,24554	274,33872	177,75812	177,75812
3	-1265,69029	-1172,40053	-323,06978	-323,06978
4	-22193,76425	-22596,23711	-26357,73452	-26357,73452
5	60069,72706	60976,50901	69722,30703	69722,30703
6	-87297,25138	-88147,02345	-97249,22048	-97249,22048
7	75722,00422	75243,54449	74216,59046	74216,59046
8	-36898,58507	-35100,08147	-25475,02594	-25475,02594
9	7464,77411	6288,45876	3041,57342	3041,57342
10	653,45582	248,51327	-3666,83568	-3666,83568
11	-334,12447	438,11202	-839,29289	-839,29289
12		-248,4444	5202,92919	5202,92919
13			-2249,04836	-2249,04836
14				1,83528E-6

Tabela 7.2: Parâmetros: $N = 270$ $j = 3, 4, 5, 6, 7$ RbCs - Estado Fundamental - Quadrática

1	-3899,141031	-3896,362137	-3885,080177	-3874,685245	-3866,369178
2	4450,154414	4408,935755	4151,382734	3824,769629	3489,458886
3	-580,3031287	-467,3269146	784,8479736	3199,891853	6644,645895
4		-79,22599829	-2122,393692	-8825,062166	-23001,06106
5			1054,082364	8812,416502	36012,6153
6				-3167,510888	-27534,17263
7					8233,121718

Continuação: Parâmetros: $N = 270$ $j = 8, 9, 10, 11, 12$ RbCs - Estado Fundamental -
Quadrática

1	-3859,922712	-3854,922403	-3851,012257	-3851,391431	-3851,759088
2	3171,274007	2879,080409	2615,139196	2639,239185	2660,712896
3	10920,89269	15841,39862	21233,46177	20782,61733	20427,28193
4	-47092,05602	-83076,3955	-132341,5078	-128685,4582	-126255,4118
5	103302,0706	239100,2771	478221,3755	463283,2214	455728,3262
6	-125762,6425	-410539,6702	-1081121,836	-1049663,312	-1041355,296
7	79971,9743	414798,9582	1536325,738	1508846,147	1517769,825
8	-20678,46113	-227044,0678	-1329863,703	-1342906,261	-1371145,211
9		51871,48923	639780,785	688707,4367	698866,9071
10			-131024,0465	-169718,022	-141637,8479
11				10540,36772	-21204,83797
12					9972,08432

Capítulo 8

Apêndice B - Desenvolvimento matemático: Energia de Dissociação - Alcance - Potencial Algébrico: NaLi $N = 96$ p(15) - Expansão Linear

Para o cálculo da profundidade do poço, também conhecida como energia de ligação e que estamos chamando de energia de dissociação, faremos o seguinte cálculo.

$$\begin{aligned}
 D_e &= 975.6153581259499106 * (97/96) - 6348.0673272943104166 * (97/96)^2 - \\
 &- 28090.2521947370587441 * (97/96)^3 + 83173.3201788382430095 * (97/96)^4 - \\
 &- 99987.4788371250324417 * (97/96)^5 + 22837.6744822178698087 * (97/96)^6 + \\
 &+ 68309.6524703739123652 * (97/96)^7 - 47909.9012716253273538 * (97/96)^8 - \\
 &- 33294.0352215360544506 * (97/96)^9 + 47257.5618217460942105 * (97/96)^{10} - \\
 &- 11600.0819182234627078 * (97/96)^{11} - 2326.9022386858300706 * (97/96)^{12} - \\
 &- 711.7503137690606536 * (97/96)^{13} + 780.5245900404255508 * (97/96)^{14} \\
 &= -7062.057283\text{cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

HOL:2004,FIL:2002,IACLIVRO:1995,BERNLIVRO:2005(8.1)

O sinal negativo para a energia, significa dizer que estamos trabalhando com estados ligados. Agora para verificar a existência de um mínimo ou máximo, efetuamos o cálculo de primeira derivada para o potencial algébrico.

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d}{dx}\right) [7061.9390215181301755*(97/96)^0*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^0*(1/2)) + (975.6153581259499106*(97/96))*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(1/2)} - 6348.0673272943104166*(97/96)^2*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(2*(1/2))} - 28090.2521947370587441*(97/96)^3*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(3/2)} + 83173.3201788382430095*(97/96)^4*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(4*(1/2))} - 99987.4788371250324417*(97/96)^5*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(5/2)} + 22837.6744822178698087*(97/96)^6*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(6*(1/2))} + 68309.6524703739123652*(97/96)^7*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(7/2)} - 47909.9012716253273538*(97/96)^8*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(8*(1/2))} - 33294.0352215360544506*(97/96)^9*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(9/2)} + 47257.5618217460942105*(97/96)^{10}*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(10*(1/2))} - 11600.0819182234627078*(97/96)^{11}*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(11/2)} - 2326.9022386858300706*(97/96)^{12}*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(12*(1/2))} - 711.7503137690606536*(97/96)^{13}*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(13/2)} + 780.5245900404255508*(97/96)^{14}*(2*\exp(-\alpha*(x-2.91))-\exp(-2*\alpha*(x-2.91)))^{(14*(1/2))}] \end{aligned}$$

Nosso interesse é mostrar que quando $r - r_e = 0$, a derivada se anula.

$$\begin{aligned} & (492.8890090*(-2*\alpha*\exp(-\alpha*(0))+2*\alpha*\exp(-2*\alpha*(0)))/\sqrt{2*\exp(-\alpha*(0))-\exp(-2*\alpha*(0))} + 12962.01508*\alpha*\exp(-\alpha*(0)) - 12962.01508*\alpha*\exp(-2*\alpha*(0)) - 43465.87242*\sqrt{2*\exp(-\alpha*(0))-\exp(-2*\alpha*(0))}*(-2*\alpha*\exp(-\alpha*(0))+2*\alpha*\exp(-2*\alpha*(0))) + 1.733868030*10^5*(2*\exp(-\alpha*(0))-\exp(-2*\alpha*(0)))*(-2*\alpha*\exp(-\alpha*(0))+2*\alpha*\exp(-2*\alpha*(0))) - 2.632619735*10^5*(2*\exp(-\alpha*(0))-\exp(-2*\alpha*(0)))^{(3/2)}*(-2*\alpha*\exp(-\alpha*(0))+2*\alpha*\exp(-2*\alpha*(0))) + 72908.16042*(2*\exp(-\alpha*(0))-\exp(-2*\alpha*(0)))^2*(-2*\alpha*\exp(-\alpha*(0))+2*\alpha*\exp(-2*\alpha*(0))) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2.570713207 \cdot 10^5 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0)))^{5/2} \cdot (-2 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) + 2 \cdot \alpha \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0))) - 2.082040998 \cdot 10^5 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0)))^3 \cdot (-2 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) + 2 \cdot \alpha \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0))) - 1.644687756 \cdot 10^5 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0)))^{7/2} \cdot (-2 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) + 2 \cdot \alpha \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0))) + 2.620875118 \cdot 10^5 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0)))^4 \cdot (-2 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) + 2 \cdot \alpha \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0))) - 71503.82250 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0)))^{9/2} \cdot (-2 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) + 2 \cdot \alpha \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0))) - 15810.12860 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0)))^5 \cdot (-2 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) + 2 \cdot \alpha \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0))) - 5293.556342 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0)))^{11/2} \cdot (-2 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) + 2 \cdot \alpha \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0))) + 6316.720299 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0)))^6 \cdot (-2 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot (0)) + 2 \cdot \alpha \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (0)))
\end{aligned}$$

De fato o resultado desta operação é igual a zero. Para verificar se temos um ponto de máximo ou mínimo, devemos efetuar o teste de segunda derivada. Teremos um máximo, caso a segunda derivada seja negativa e um mínimo se positiva.

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) 7061.9390215181301755 \cdot (97/96)^0 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^0 \cdot (1/2) + (975.6153581259499106 \cdot (97/96)) \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{1/2} - 6348.0673272943104166 \cdot (97/96)^2 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{2 \cdot (1/2)} - 28090.2521947370587441 \cdot (97/96)^3 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{3/2} + 83173.3201788382430095 \cdot (97/96)^4 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{4 \cdot (1/2)} - 99987.4788371250324417 \cdot (97/96)^5 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{5/2} + 22837.6744822178698087 \cdot (97/96)^6 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{6 \cdot (1/2)} + 68309.6524703739123652 \cdot (97/96)^7 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{7/2} - 47909.9012716253273538 \cdot (97/96)^8 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{8 \cdot (1/2)} - 33294.0352215360544506 \cdot (97/96)^9 \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{9/2} + 47257.5618217460942105 \cdot (97/96)^{10} \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{10 \cdot (1/2)} - 11600.0819182234627078 \cdot (97/96)^{11} \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{11/2} - 2326.9022386858300706 \cdot (97/96)^{12} \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{12 \cdot (1/2)} - 711.7503137690606536 \cdot (97/96)^{13} \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{13/2} + 780.5245900404255508 \cdot (97/96)^{14} \cdot (2 \cdot \exp(-\alpha \cdot (x - 2.91)) - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot (x - 2.91)))^{14 \cdot (1/2)}
\end{aligned}$$

Efetuando esses cálculos chegamos a $12451.6622 \cdot \alpha^2$. Como o resultado é positivo, indica que temos um mínimo. Isso nos mostra que o poço terá uma curva, cujo comportamento

apresenta características tipo Morse. O Próximo passo é a determinação do alcance. Para ajustar as unidades do resultado da segunda derivada, efetuamos uma transformação para unidades atômicas. Desta forma, teremos para o cálculo do alcance (α) :

$$\begin{aligned}\alpha &= \sqrt{\frac{4 * 9854.013 * 0.05673394688}{97^2}} \\ &= 0.4875131398\end{aligned}\tag{8.2}$$

efetuando novamente uma mudança de unidades, o alcance será 0.98\AA^{-1} .

Desta forma, o potencial algébrico para a expansão linear, será escrito na forma:

$$\begin{aligned}V(r) = & +7061.9 * (97/96)^0 * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(0 * (1/2))} + (975.6 * (97/96)) * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(1/2)} - \\ & 6348.1 * (97/96)^2 * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(2 * (1/2))} - 28090.3 * \\ & (97/96)^3 * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(3/2)} + 83173.3 * (97/96)^4 * \\ & (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(4 * (1/2))} - 99987.5 * (97/96)^5 * (2 * \\ & \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(5/2)} + 22837.7 * (97/96)^6 * (2 * \exp(-.98 * \\ & (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(6 * (1/2))} + 68309.7 * (97/96)^7 * (2 * \exp(-.98 * (x - \\ & 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(7/2)} - 47909.9 * (97/96)^8 * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \\ & \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(8 * (1/2))} - 33294.0 * (97/96)^9 * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * \\ & .98) * (x - 2.91)))^{(9/2)} + 47257.6 * (97/96)^{10} * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - \\ & 2.91)))^{(10 * (1/2))} - 11600.1 * (97/96)^{11} * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - \\ & 2.91)))^{(11/2)} - 2326.9 * (97/96)^{12} * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(12 * \\ & (1/2))} - 711.8 * (97/96)^{13} * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(13/2)} + \\ & 780.5 * (97/96)^{14} * (2 * \exp(-.98 * (x - 2.91)) - \exp(-(2 * .98) * (x - 2.91)))^{(14 * (1/2))}\end{aligned}$$