USP / IFQSC / SBI
8-2-000990

Universidade de São Paulo
Instituto de Física e Química de São Carlos

O espectro do monofluoracetileno no modelo dos vibrons

Esmerindo de Sousa Bernardes

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química de São Carlos
para obtenção do título de
Mestre em Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1993

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA DISSERTAÇAO DE MESTRADO DE ESMERINDO DE SOUSA BERNARDES APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 19/03/93

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.José Eduardo Martinho Hornos

Prof.Dr.Fernando Jorge da Paixão Filho

Prof.Dr.Roland Koberle

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - FÍSICA

Agradecimentos

Agradecimentos muito especiais ao Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos, pela orientação e condução sempre equilibrada e humana neste trabalho e na minha formação.

Agradecimentos aos Professores Carlos dos Santos (Carlão) e Carlos de Simone, à Professora Yvonne Mascarenhas, à Prof. "Dna. Lourdes", à Yvonne Maria Hornos, ao Prof. Marcos Henrique Degani pelo uso de suas máquinas e todos os outros professores do DFCM que me ajudaram.

Agradecimentos ao pessoal do LIE, alunos, professores e técnicos. Em particular, agradecimentos ao Cláudio de Vincenzi pelas intermináveis dicas sobre nossas máquinas de computação, à Patrícia e ao Marcos.

Agradecimentos muito especiais às famílias Baptiston (Lavras – MG) e Toledo (São Carlos – SP).

Agradecimentos para as Secretárias Irene e Cecília, no grupo de teoria e para o Valdir (op. no Vax), para os técnicos do Laboratório de ensino (em especial para o Amauri) e ao pessoal da gráfica do DFCM (Ítalo e Eduardo).

Agradecimentos aos colegas Rosenilton, Fernando Cachucho, Renato Ramos (Zero), Marta, Dani, Eliane, Walter e Elma, Mauro Masili (por tudo), Reginaldo, Alexandre

(Estrepe), Tereza, Cristina, Paulo Facin, Ricardo, Jean, Adriano e a tantos outros.

Agradecimentos muito especiais para o Cezar, Carlos e Adão S. S. de Sousa, Sandra e Lemão.

Agradecimentos saudosos ao pessaol do aloja: Minduim, Moita, Mangueba, Chico Pinga, Tampinha, Salsa, Dimas, Marquinhos, Cabra, Dio, Fakir, Paulo dos Santos, Toninho (Zelador), Febem, Lili, Adiel, Barata, Nelsinho e Bete, Bacana, Aurélio, Jaburu, Tadashi, Miled, Beijoca, Hulk, Tru... e também ao pessoal do FUBE.

Agradecimentos para os meus pais Pedro e Cinira, para minhas avós, tias e tios e aos amigos lá das Minas Gerais, Cássio, Valdir, José de Lima, Zaida, Edson, Donizete e Zeneide e Aline e muitos outros.

Agradecimentos a Gilberto Gil, Luiz Melodia, Bob Marley, Jimi Hendrix, Janis Joplin, Caetano Veloso, Geraldo Vandré, John Lennon, Jim Morrison, J. J. Cale, Victor Jara, Silvio Rodrigues, Bob Dylan e Tracy Chapman pelas músicas maravilhosas.

Agradecimentos muito especiais e cheios de saudades ao Gilberto/Bartira e ao Peter William pelas longas caminhadas, conversas, hospitalidade, pelo conforto amigo e por tantas noites juntos.

Agradecimentos muito carinhosos à minha esposa Maria de Fátima, à minha filha Mári e ao maninho Jairo.

Agradecimentos à FAPESP pelo financiamento deste trabalho.

Conteúdo

1 Introdução 1

2 Grupos de Lie e suas álgebras associadas 8

2.1 Grupos de Lie 8

Grupo unitário ($U(n)$) 9

Grupo ortogonal real ($O(n)$) 10

Grupos simpléticos (Sp) 11

2.2 Álgebras de Lie 11

Representações das álgebras de Lie 13

A álgebra geral linear real $gl(n, R)$ 15

As álgebras unitárias $u(n)$ e ortogonais reais $o(n)$ 16

Classificação das álgebras de Lie 17

Simetria dinâmica 17

3 O modelo dos vibrons 21

3.1 Álgebra apropriada para moléculas lineares 21

Operadores números 25

Operadores momentum angular e de dipolo 26

Operadores de quadrupolo 27

3.2 Moléculas lineares di-atômicas 27

3.3 Moléculas lineares tri-atômicas 30

3.4 Moléculas lineares tetra-atômicas 33

4 O espectro do monofluoracetileno 35

4.1 Simetria dinâmica 35

4.2 O espectro do monoflouracetileno 41

5 Conclusões e perspectivas 46

Bibliografia 62

Lista de Figuras

2.1 As álgebras de Lie clássicas. 18

3.2 Esquema de acoplamento dos grupos $U(4)$ para uma molécula tri-atômica. . 31

3.3 Esquema de acoplamento dos grupos $U(4)$ para uma molécula tetra-atômica. 33

4.4 Esquema de acoplamento dos grupos $U(4)$ para o monofluoracetileno. . . . 35

4.5 Modos normais para uma molécula linear tetra-atômica. 42

4.6 Níveis de energia mostrando as bandas Σ na região $2\,850 - 3\,060\ cm^{-1}$. A ressonância de Fermi entre $\nu_2 + 2\nu_5$ e $\nu_3 + 2\nu_4 + 2\nu_5$ pode ser vista. 48

4.7 Níveis de energia mostrando as bandas Δ na região $2\,850 - 3\,050\ cm^{-1}$. A ressonância de Fermi entre $\nu_2 + 2\nu_5$ e $\nu_3 + 2\nu_4 + 2\nu_5$ é mostrada. 49

4.8 Níveis de energia mostrando as bandas Π na região $6\,100 - 6\,200\ cm^{-1}$. . . 50

Lista de Tabelas

4.1 Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al. 51

4.2 Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.). 52

4.3 Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.). 53

4.4 Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.). 54

4.5 Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.). 55

4.6 Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.). 56

4.7 Parâmetros obtidos com 59 estados. Os estados excluidos dos dados de Holland *et al* estão listados com suas energias observadas e calculadas (cm^{-1}). 57

4.8 Parâmetros obtidos com 59 estados (cm^{-1}) excluindo aqueles listados na Tab. 4.4, mas com três modificações listadas aqui. 58

1 Introdução

O estudo experimental dos espectros roto-vibracionais de moléculas poli-atômicas está baseado na absorção e espalhamento de luz na faixa do infra-vermelho e visível. O desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas [1] têm aberto caminho para as investigações experimentais dos estados excitados desses sistemas até regiões próximas do espectro visível. Como exemplo de estudos teóricos temos, surgida recentemente, uma análise baseada em modos locais, [2, 3] em contraste com as análises tradicionais baseadas em modos normais. Técnicas tradicionais também utilizadas são: geração de espectros via potencial de Morse, [4] cálculos variacionais, [5] uso da Hamiltoniana proposta por Darling-Dennison, [6] etc. No entanto, todos esses modelos falham quando os estados de energias mais altas são analisados, principalmente quando há um acoplamento entre os modos de estiramento (*stretching*) e de torsão (*bending*). A necessidade desses modelos se deve ao fato de que cálculos *ab initio* para esses sistemas não serem possíveis devido à grande quantidade de corpos, mesmo num sistema simples como o acetileno, por exemplo (4 núcleos + 14 eletrons).

Uma alternativa a todos esses métodos foi proposto pelo modelo dos vibrons no início da década de 80. [7] Neste modelo a análise dos espectros moleculares (rotação, vibração e eletrônicos), é como um caso intermediário entre os limites dos modos locais e dos modos normais. [8, 9] O modelo dos vibrons lida simultaneamente com todos os modos e é capaz

de fornecer uma descrição muito boa para os estados altamente excitados.

Este método baseia-se em técnicas algébricas ao invés das técnicas diferenciais tradicionais. Um exemplo do uso de técnicas algébricas em Física é a obtenção dos níveis de energia do átomo de hidrogênio através da teoria dos grupo de Lie [10, 11, 12]. Num modelo simplificado levando em conta apenas a atração eletrostática entre o eletron e o proton, desprezando as forças magnéticas e a emissão de radiação, tem-se uma interação eletrostática dependente apenas da distância entre as partículas: o problema se reduz ao de um corpo apenas (problema de Kepler). Classicamente:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{\gamma}{r}, \quad \gamma = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}, \tag{1.1}$$

onde μ é a massa reduzida. Nesse sistema o eletron é atraído para um ponto fixo, a origem, pela força

$$\mathbf{F} = -\nabla V = -\frac{\gamma}{r^2}\hat{r}, \tag{1.2}$$

sendo o movimento formado por órbitas elípticas fechadas para energias negativas (estados ligados) e por órbitas abertas quando a energia é positiva (contínuo) as quais afastam-se indefinidamente da origem. Além do próprio H existem mais duas constantes de movimento: o momentum angular ($\mathbf{L}$) e o vetor de Lenz ($\mathbf{M}$)

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \tag{1.3}$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{p} \times \mathbf{L} - \frac{\mu\gamma}{r}\mathbf{r}, \tag{1.4}$$

SERVIÇO DE

respectivamente. Vamos usar essas constantes de movimento para quantizar esse sistema, observando que $\mathbf{p}$ e $\mathbf{L}$ não comutam, e que nesse caso $\mathbf{M}$ precisa ser anti-simetrizado. Então

$$H = \frac{\nabla^2}{2\mu} - \frac{\gamma}{r}, \tag{1.5}$$

$$M_i = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}[p_j, L_k]_+ - \frac{\mu\gamma}{r}x_i, \tag{1.6}$$

onde $p_i = -i\hbar\partial_i$. Como $\mathbf{L}$ e $\mathbf{M}$ são constantes de movimento, devemos ter

$$[H, L_i] = [H, M_i] = 0. \tag{1.7}$$

As relações de comutação entre as componentes das constantes de movimento acima são:

$$\begin{aligned} [L_i, L_j] &= i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k, \\ [L_i, M_j] &= i\hbar\varepsilon_{ijk}M_k, \\ [M_i, M_j] &= -2i\mu\hbar\varepsilon_{ijk}L_k H. \end{aligned} \tag{1.8}$$

Além disso

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{M} = \mathbf{M}\cdot\mathbf{L} = 0 \tag{1.9}$$

e

$$\mathbf{M}^2 - 2\mu H(\mathbf{L}^2 + \hbar^2) = (\gamma\mu)^2. \tag{1.10}$$

Como estamos interessados nos estados ligados, energia negativa, vamos definir uma cons-

tante: $\kappa^2 = -2\mu E$. Vamos definir também dois novos operadores:

$$\mathbf{J}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \kappa^{-1}\mathbf{M}), \tag{1.11}$$

$$\mathbf{J}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \kappa^{-1}\mathbf{M}). \tag{1.12}$$

Dessa forma, as relações de comutação, Eq. (1.8), podem ser reescritas como

$$\begin{aligned} [J_{1i}, J_{1j}] &= i\hbar\varepsilon_{ijk}J_{1k}, \\ [J_{2i}, J_{2j}] &= i\hbar\varepsilon_{ijk}J_{2k}, \\ [J_{1i}, J_{2j}] &= 0. \end{aligned} \tag{1.13}$$

Estas são justamente as relações de comutação da álgebra associada ao grupo de Lie $SO(4)$, o qual é localmente isomórfico a $SU(2) \otimes SU(2)$ ($SU(2) \approx SO(3)$). As Eqs. (1.9,1.10) podem ser também escritas como

$$\mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2 = 0, \tag{1.14}$$

$$\mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 = \frac{(\gamma\mu)^2}{2\kappa^2} - \frac{1}{2}\hbar^2. \tag{1.15}$$

Cada grupo $SU(2)$ possui um operador invariante (op. de Casimir): $\mathbf{J}_1^2$ e $\mathbf{J}_2^2$. Os seus auto-valores são: [11]

$$j_1(j_1+1)\hbar^2,\ j_2(j_2+1)\hbar^2,\ \ j_i = 0, \frac{1}{2}, 1, \ldots \tag{1.16}$$

O grupo $SO(4)$ possui dois operadores de Casimir dados por $\mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2$ e $\mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2$. [11] Evidentemente, apenas o primeiro deles contribui com auto-valores não nulos, desde que

$\mathbf{J}_1^2 = \mathbf{J}_2^2$, usando a Eq. (1.9). Assim o auto-valor relevante de $SO(4)$ é

$$2j(j+1)\hbar^2, \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \ldots \tag{1.17}$$

Portanto

$$2j(j+1)\hbar^2 = \frac{(\gamma\mu)^2}{2\kappa^2} - \frac{1}{2}\hbar^2, \tag{1.18}$$

a qual fornece

$$E = -\frac{\mu\gamma^2}{2(2j+1)^2\hbar^2}, \quad 2j+1 = n = 1, 2, \ldots \tag{1.19}$$

correspondendo à expressão obtida por Bohr. Assim, o átomo de hidrogênio manifesta uma simetria do tipo $SO(4)$. Outros exemplos exatamente solúveis são: oscilador harmônico tri-dimensional ($SU(3)$) [11] e o potencial de Morse ($U(2)$). [13]

O modelo dos vibrons originou-se com a introdução do "modelo dos bosons interagentes", [14] na década de 70, em Física Nuclear (descrição de espectros nucleares de rotação e de vibração). A cada ligação química é associado um grupo de simetria unitária $U(4)$ e um esquema de acoplamento entre as ligações é proposto. O coração desses métodos algébricos utilizados em Física consiste em se escrever o operador Hamiltoniano (e demais observáveis) em termos de operadores invariantes dos grupos de Lie pertencentes a alguma cadeia desses grupos. [15] Com o auxílio da teoria dos grupos de Lie, [11, 16, 12] podemos diagonalizar o operador Hamiltoniano sem a necessidade de se resolver a equação de Schrödinger. Além disso, a cadeia de subgrupos escolhida fornecerá também funções

de onda, possibilitando a diagonalização de outros observáveis. Em alguns casos pode ser encontrado expressões analíticas para os valores esperados do operador Hamiltoniano. Dizemos então que o sistema constitui uma simetria dinâmica e o seu espectro é gerado pela álgebra associada ao grupo dinâmico e pelas demais subálgebras contidas numa cadeia liderada pela álgebra do grupo dinâmico. A este método, da-se o nome de método das álgebras geradoras de espectros (SCG).

O monofluoracetileno (HCCF) constitui-se no melhor e raro exemplo conhecido até o momento de simetria dinâmica em sistemas moleculares complexos, [17] ao contrário do que ocorre no acetileno (HCCH) onde a simetria dinâmica é significativamente quebrada devido à presença de operadores de quebra de simetria (operadores de Majorana). [18, 19]

No modelo dos vibrons, como no caso do modelo dos bosons interagentes, vamos escrever o operador Hamiltoniano em termos dos geradores do grupo de Lie $GL(n, C)$, usando uma realização bosônica (operadores de criação-destruição). [20] Em seguida, procuraremos as cadeias de subgrupos do grupo $GL(n, C)$ que possam fornecer operadores invariantes de tal forma que possamos reescrever o operador Hamiltoniano em termos desses invariantes com o auxílio de constantes arbitrárias. De considerações físicas sobre o sistema em estudo, podem ser eliminadas muitas das constantes presentes no operador Hamiltoniano. As constantes restantes (independentes) são calculadas com o auxílio de dados esperimentais. Trata-se então de um modelo, fenomenológico, até o presente momento.

"Vibrons" é o nome que se dá aos graus de liberdade do sistema, caracterizados pelos operadores bosônicos.

Na Sec. 2 será apresentada uma introdução curta sobre a teoria dos grupos de Lie e suas álgebras associadas. Na Sec. 3 apresentaremos uma álgebra adequada ao modelo dos vibrons numa linguagem de muitos corpos, adequada para uma conexão com a teoria dos grupos. Por fim, na Sec. 4, será descrito o espectro do monofluoracetileno no formalismo do modelo dos vibrons dentro do limite dinâmico.

2 Grupos de Lie e suas álgebras associadas

2.1 Grupos de Lie

Um grupo de Lie é um grupo contínuo. Ele pode ser definido como sendo um grupo de transformações lineares agindo num espaço vetorial complexo C^n simbolizado por $GL(n, C)$. Os elementos de um grupo de Lie G, que denotaremos abstratamente por $R(a_i)$, são rotulados por parâmetros contínuos a_i. Esses elementos satisfazem às condições seguintes:

1. O elemento identidade $R(0)$ existe sempre:

$$R(0)R(a) = R(a)R(0) = R(a), \ \forall R(a) \in G. \tag{2.1}$$

2. O elemento inverso $R^{-1}(a)$ existe sempre:

$$R^{-1}(a)R(a) = R(a)R^{-1}(a) = R(0). \tag{2.2}$$

3. Lei do fechamento:

$$R(a)R(b) = R(c), \ c = \varphi(a, b), \tag{2.3}$$

onde c é uma função analítica, i. é., o produto de dois elementos quaisquer do grupo pertence ainda ao grupo.

4. Lei da associatividade:

$$R(a)[R(b)R(c)] = [R(a)R(b)]R(c). \tag{2.4}$$

Foi demonstrado [21, 22] que qualquer grupo de Lie pode ser representado por um grupo de matrizes quadradas regulares $n \otimes n$, com n suficientemente alto. Assim, por conveniência, vamos nos referir aos grupos de Lie como grupos matriciais.

Grupo unitário ($U(n)$)

Esse grupo é formado pelas transfomações lineares (complexas) que deixam a forma Hermiteana

$$\sum_{i=1}^{n} z_i {z_i}^* \tag{2.5}$$

invariante, [16] como pode ser facilmente verificado. De fato, seja

$$z_i' = \sum_{j=1}^{n} R_{ji} z_j,$$

onde R_{ji} são os elementos matriciais da matriz que representa o elemento R pertencente ao grupo unitário $U(n)$. Então:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{n} {z'}_i {z'}_i^* &= \sum_{k,l=1}^{n} \left(\sum_{i=1}^{n} R_{ki} {R_{li}}^* \right) z_k {z_l}^* = \\
&= \sum_{k,l=1}^{n} \left(\sum_{i=1}^{n} R_{ki} {(\tilde{R})_{il}}^* \right) z_k {z_l}^* = \\
&= \sum_{k,l=1}^{n} \delta_{kl} z_k {z_l}^* = \\
&= \sum_{i=1}^{n} z_i {z_i}^*.
\end{aligned}$$

Cada um dos elementos desse grupo contém n^2 parâmetros reais independentes. Caso nos restrinjamos apenas às matrizes unitárias com determinante +1, obteremos o grupo unitário unimodular (ou especial) $SU(n)$, caracterizado por $n^2 - 1$ parâmetros reais.

Considerando que a natureza probabilística da Mecânica Quântica requer a invariância dos quadrados dos valores absolutos de vários produtos internos das funções de onda, fica evidente o papel dos grupos unitários em Mecânica Quântica.

Grupo ortogonal real ($O(n)$)

Restringindo-se às matrizes reais ortogonais (transformações lineares reais), obteremos o grupo ortogonal $O(n)$, caracterizado por $\frac{1}{2}n(n-1)$ parâmetros reais independentes. Os elementos desse grupo deixam invariante [16] a forma

$$\sum_{i=1}^{n} z_i z_i. \tag{2.6}$$

Isto pode ser verificado como no caso anterior, usando o fato das matrizes que representam os elementos do grupo serem ortogonais. Caso nos restrinjamos às matrizes ortogonais com determinante +1, teremos o grupo ortogonal especial (rotações), denotado por $SO(n)$, também caracterizado por $\frac{1}{2}n(n-1)$ parâmetros reais.

Esses dois grupos ortogonais possuem suas versões complexas, i. é., transformações lineares complexas, caracterizados por $n(n-1)$ parâmetros reais.

Grupos simpléticos (Sp)

Os grupos simpléticos são formados pelas matrizes $2n \otimes 2n$ (transformações lineares) que deixam a forma bi-linear anti-simétrica

$$\sum_{i=1}^{n}(x^i y^{-i} - x^{-i} y^i) \tag{2.7}$$

invariante. [16] Se as matrizes forem complexas, ele será denominado de grupo simplético complexo, $Sp(2n, C)$, com $2n(2n+1)$ parâmetros reais. Caso elas sejam reais, ele será denominado grupo simplético real, $Sp(2n, R)$, com $n(2n+1)$ parâmetros reais. Por fim, se as matrizes forem unitárias, ele será denominado de grupo simplético unitário, $Sp(2n)$, com $2n(2n+1)$ parâmetros reais.

2.2 Álgebras de Lie

A grande contribuição de Sophus Lie [23] para os grupos contínuos foi mostrar que para os grupos de Lie, basta considerar os elementos próximos à identidade. Tais elementos são suficiente para fornecerem muitas informações relevantes sobre o grupo como um todo, principalmente sobre suas representações irredutíveis. Em outras palavras, a partir de considerações locais pode-se prever quase todo o comportamento global dos grupos de Lie.

Para sermos mais precisos, vamos conceber o grupo $GL(n, C)$, abstratamente, como um grupo contínuo cujos elementos dependem de r parâmetros contínuos $a = a_1, a_2, \ldots, a_r$.

Seja $R(a)$ um elemento de $GL(n, C)$. Então, podemos expandir o elemento $R(a_i)$ em torno da identidade:

$$R(a) = R(0) + \sum_{i=1}^{r} a_i X_i, \tag{2.8}$$

onde truncamos a expansão em primeira ordem nos parâmetros a_i, $R(0)$ é a identidade e

$$X_i = \frac{\partial R(a)}{\partial a_i}|_{a=0}. \tag{2.9}$$

As quantidades acima, X_i, são denominadas geradores do grupo de Lie. Esses geradores formam um espaço vetorial de dimensão r (finita) bem como uma álgebra, com o produto entre seus elementos definido como

$$X_i \diamond X_j \equiv [X_i, X_j] = X_i X_j - X_j X_i. \tag{2.10}$$

Ela é uma álgebra derivativa, i. é., ela satisfaz a identidade de Jacobi:

$$[X_k, [X_i, X_j]] = [[X_k, X_i], X_j] + [X_i, [X_k, X_j]]. \tag{2.11}$$

Essa é a álgebra de Lie $gl(n, C)$ associada ao grupo de Lie $GL(n, C)$. É devido a esse processo que a busca pelas representações irredutíveis de um grupo de Lie, com um número infinito de elementos, é reduzida à busca pelas representações irredutíveis da álgebra de Lie associada, com um número finito de elementos. Em geral, nos problemas em Física, a álgebra de Lie aparece numa forma mais evidente que os grupos associados.

Quando estamos interessados em transformações finitas, é possivel estabelecer uma correspondência entre um elemento do grupo e seus geradores na forma

$$R(a) = \exp\{\sum_{i=1}^{r} a_i X_i\}, \tag{2.12}$$

denominada "forma canônica". No entanto, isto nem sempre é tecnicamente possível. São poucos os exemplos em que a soma infinita dada pela Eq. (2.12) admite uma expressão fechada.

Representações das álgebras de Lie

Seja g uma álgebra de Lie e V um espaço vetorial. Uma representação (rep) de um elemento $X \in g$ é feita construindo um homomorfismo entre X e um operador linear $R(X)$ agindo em V, tal que estes operadores preservem também a identidade de Jacobi, Eq. (2.11). [12, 24] Caso tomemos uma base em V, então $R(X)$ pode ser realizado em termos de uma matriz.

Existem muitos espaços vetoriais que fornecem praticamente as mesmas reps. Dizemos que tais reps são equivalentes. Uma rep é denominada fiel (*faithful*) se $R(X) = 0$ para $X = 0$ apenas. Pode acontecer também que determinados subespaços fiquem inalterados quanto à ação de uma dada rep. Dizemos neste caso que estes subespaços são invariantes à rep dada. Uma rep é irredutível (irrep) ou simples se em V não existir subespaços invariantes não-triviais (diferentes de 0 e de V) e completamente redutível ou semi-simples

se V for uma soma direta de subespaços inavariantes.[1]

O teorema de Ado [21] assegura que as álgebras de Lie possam ser representadas por matrizes. Nesse caso, a Eq. (2.12) é uma exponencial de matrizes. Seguindo a definição usual:

$$e^X \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{X^k}{k!}, \quad X^0 = I, \tag{2.13}$$

onde I é a matriz identidade. Para que esta série seja convergente basta que os elementos matriciais $|X_{ij}|$ possuam um limite superior. Segue desta definição que

$$\det e^X = e^{trX}. \tag{2.14}$$

Assim a condição de determinante igual a unidade para um elemento de um grupo corresponde à condição de traço nulo para um elemento da álgebra correspondente. As álgebras de Lie cujos elementos possuem traço nulo (correspondendo aos grupos especiais) também são denominadas de especiais e denotadas pelas mesmas letras, minúsculas, que seus grupos correspondentes. Assim temos as álgebras $gl(n, C)$, $u(n)$, $su(n)$, $o(n)$, $so(n)$, etc.

Da Eq. (2.14), podemos ver que a condição de unitariedade ($R^\dagger = R^{-1}$) para os elementos do grupo unitário $U(n)$ implica na condição de anti-hermiticidade[2] ($X^\dagger = -X$)

[1] Numa linguagem matricial isto significa que as matrizes da representação são diagonais por blocos. [25]

[2] Esta condição de anti-hermiticidade pode ser trocada pela condição de hermiticidade se redefinirmos os geradores X como $-iX$. Assim, nos referiremos a eles como operadores Hermitianos.

para os elementos da álgebra $u(n)$ correspondente. De modo análogo, a condição de ortogonalidade ($\tilde{R} = R^{-1}$) para os elementos do grupo ortogonal $O(n)$ implica na condição de anti-simetria ($\tilde{X} = -X$) para os elementos da álgebra $o(n)$ correspondente.

Nós estaremos interessados aqui apenas nas álgebras unitárias e ortogonais.

A álgebra geral linear real $gl(n, R)$

Os elementos da álgebra real $gl(n, R)$ satisfazem

$$[X_{ij}, X_{kl}] = \delta_{jk} X_{il} - \delta_{li} X_{kj}, \; i, j = 1, 2, \ldots, n. \tag{2.15}$$

Essa relação segue do fato de que podemos usar a base de Weyl para representar matricialmente os elementos da álgebra $gl(n, R)$ (de dimensão n^2):

$$(X_{ij})_{mn} = \delta_{im}\delta_{nj} \equiv (e_{ij})_{mn}. \tag{2.16}$$

Podemos também dar outras representações além da matricial. Por exemplo, em termos de operadores diferenciais ou em termos de operadores de criação e destruição, na qual estamos interessados.

Os operadores bosônicos satisfazem, por definição, as relações de comutação seguintes:

$$[b_i, b_j{}^\dagger] = \delta_{ij}, \tag{2.17}$$

$$[b_i, b_j] = 0, \tag{2.18}$$

$$[b_i^\dagger, b_j^\dagger] = 0, \tag{2.19}$$

onde b_i é o operador de destruição e $b_i{}^\dagger$ é o operador de criação, correspondente. Em termos desses operadores, podemos re-escrever os geradores para o grupo $GL(n, R)$ como

$$X_{ij} \equiv b_i^\dagger b_j. \tag{2.20}$$

Usando as relações (2.17-2.19), pode ser mostrado que os geradores definidos acima exibem as mesmas relações de comutação da álgebra $gl(n, R)$, Eq. (2.15).

As álgebras unitárias $u(n)$ e ortogonais reais $o(n)$

Podemos re-escrever os geradores da álgebra $u(n)$, a partir daqueles na Eq. (2.16), na forma seguinte

$$M_{kk} = X_{kk},\ k = 1, 2, \ldots, n, \tag{2.21}$$

$$M_{kl} = X_{kl} + X_{lk},\ k < l \leq n, \tag{2.22}$$

$$N_{kl} = i(X_{kl} - X_{lk}),\ k < l \leq n. \tag{2.23}$$

Pode ser verificado que esses operadores são Hermitianos (as matrizes da base de Weyl são Hermitianas).

Desta forma, uma representação arbitrária da álgebra $gl(n, R)$, satisfazendo a condição de hermiticidade, induz uma representação Hermitiana para a álgebra $u(n)$. No entanto, estas duas álgebras não são isomórficas, pois a álgebra $gl(n, R)$ é real e as transformações (2.21-2.23) são complexas. Assim, não faz muita diferença se usamos os geradores da

SERVIÇO DE BIBLIOTECA

álgebra $u(n)$ ou aqueles da álgebra $gl(n, R)$. Utilizaremos os geradores da álgebra $gl(n, R)$, na realização bosônica dada pela Eq. (2.20).

De modo análogo, podemos escrever os geradores do grupo ortogonal em termos dos geradores do grupo $GL(n, R)$:

$$W_{kl} = X_{kl} - X_{lk}, \; k, l = 1, 2, \ldots, n. \tag{2.24}$$

Esses geradores são anti-simétricos, como pode ser visto usando a base de Weyl, Eq. (2.16).

Classificação das álgebras de Lie

Além das álgebras complexas unitárias, ortogonais e simpléticas, existem também as chamadas álgebras excepcionais, listadas na Tab. 2.1 com os diagramas de Dynkin correspondentes e suas dimensões. Estas são todas as álgebras de Lie (clássicas) possíveis, graças a um trabalho exaustivo feito por Cartan. [12, Cap. 1, Sec. 4][11, Cap. 7][16, Cap. 5] Os diagramas de Dynkin na Tab. 2.1 constituem um sistema gráfico de identificação das álgebras de Lie clássicas.

Simetria dinâmica

Quando a Hamiltoniana de um determinado sistema pode ser escrita na forma

$$H = F(C, C(G_1), C(G_2), \ldots), \tag{2.25}$$

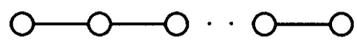
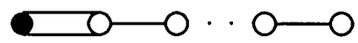
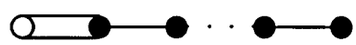
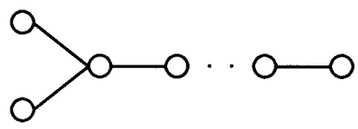
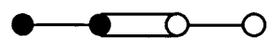
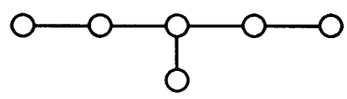
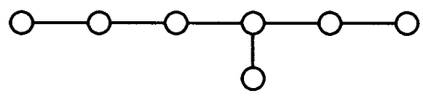
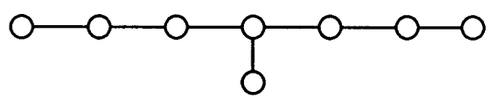
Cartan	Lie	Dynkin	dimensão
A_l	$su(l+1)$		$l(l+2)$
B_l	$so(2l+1)$		$l(2l+1)$
C_l	$sp(2l)$		$l(2l+1)$
D_l	$so(2l)$		$l(2l-1)$
G_2			14
F_4			52
E_6			78
E_7			133
E_8			248

Figura 2.1: As álgebras de Lie clássicas.

onde $C, C(G_i)$ são operadores invariantes[3] pertencentes às álgebras associadas aos grupos $G, G^{(i)}$ que definem a cadeia

$$G \supset G_1 \supset G_2 \supset \ldots, \tag{2.26}$$

nesse caso a Hamiltoniana (2.25) comuta com todos os invariantes dos grupos presentes na cadeia (2.26) e os auto-valores desses invariantes são então bons números quânticos. Além disso a cadeia (2.26) fornece uma base onde a Hamiltoniana (2.25) é diagonal. Podemos, portanto, obter uma expressão analítica para a energia do sitema em estudo, sem a necessidade de se resolver a equação de Schrödinger. Quando isto acontece, dizemos que o sistema possui uma simetria dinâmica. Exemplos de simetria dinâmica já estabelecidas são:

- O modelo de quarks em física de partículas. [26] As cadeias são:

$$SU(3) \supset SU(2) \otimes U(1),\ SU(4) \supset SU(3) \otimes U(1) \supset SU(2) \otimes U(1),\ \ldots \tag{2.27}$$

- O modelo dos bosons interagentes em física nuclear. [14] As cadeias são:

$$\begin{aligned} U(6) &\supset U(5) \supset SO(5) \supset SO(3), \\ U(6) &\supset SU(3) \supset SO(3), \\ U(6) &\supset SO(6) \supset SO(3). \end{aligned} \tag{2.28}$$

[3] Esses operadores invariantes são construidos através dos geradores dos grupos G.

Podemos escrever uma Hamiltoniana geral em termos dos geradores (2.20) na forma

$$H = H_0 + \sum_{ij} \xi_{ij} X_{ij} + \sum_{ij,kl} \zeta_{ij,kl} X_{ij} X_{kl} + \ldots, \tag{2.29}$$

onde H_0, ξ e ζ são constantes arbitrárias. Fixando uma simetria, a Hamiltoniana (2.29) define o modelo algébrico a ela associado. Esta Hamiltoniana será utilizada para a descrição de espectros vibracionais de moléculas lineares.

3 O modelo dos vibrons

3.1 Álgebra apropriada para moléculas lineares

Desejamos, neste trabalho, estudar sistemas formados por moléculas lineares, mais especificamente de quatro e cinco átomos. Do ponto de vista algébrico, o interesse maior é nos sistemas que apresentam simetrias dinâmicas, como o monofluoracetileno (HCCF), por exemplo. Nesse caso, temos a disposição expressões analíticas para o espectro de energia bem como para outros observáveis.

As moléculas lineares são invariantes por rotações em torno do eixo de simetria. Isto implica que a Hamiltoniana desses sistemas seja invariante por rotações ou, numa linguagem de teoria de grupos, ela deve conter os geradores do grupo ortogonal ou, equivalentemente, o grupo das rotações deve estar presente na cadeia de subgrupos escolhida para diagonalizar a Hamiltoniana. Ainda mais, a Hamiltoniana deve ser Hermitiana. Essas considerações implicam na eliminação de muitas constantes presentes na Eq. (2.29).

Outra observação importante, é a de que as álgebras $gl(n, R)$, ou suas sub-álgebras $u(n)$ e $o(n)$ admitem uma realização bosônica atuando num espaço vetorial formado pelos harmônicos esféricos Y_m^l. Esses harmônicos comportam espaços vetoriais de dimensão 1 ($l = 0$) e de dimensão 3 ($l = 1$), portador das representações irredutíveis do grupo ortogonal $O(3)$ (rotações), por exemplo. Como temos uma Hamiltoniana rotacionalmente invari-

ante, vamos re-escrever os operadores bosônicos, Eqs. (2.17-2.19), numa forma tal que eles própios se transformem como os harmônicos esféricos mediante o grupo das rotações. Se estabelece assim um isomorfismo entre os harmônicos esféricos e os operadores bosônicos. Para tal, definiremos

$$b^{\dagger}_{0,0} \equiv \sigma^{\dagger}, \tag{3.1}$$

onde $\sigma^{\dagger}$ comporta-se como um escalar ($l = 0,\ m = 0$) e

$$b^{\dagger}_{1,+1} \equiv \pi^{\dagger}_{+}, \tag{3.2}$$

$$b^{\dagger}_{1,0} \equiv \pi^{\dagger}_{0}, \tag{3.3}$$

$$b^{\dagger}_{1,-1} \equiv \pi^{\dagger}_{-}, \tag{3.4}$$

os quais comportam-se como componentes de um vetor ($l = 1,\ m = +1, 0, -1$). Então, esses novos operadores, $\sigma^{\dagger}$ e $\pi^{\dagger} = (\pi^{\dagger}_{+}, \pi^{\dagger}_{0}, \pi^{\dagger}_{-})$, devem transformar-se como as representações irredutíveis do grupo das rotações. Seja g um elemento do grupo das rotações. Para a representação irredutível $l = 1$, por exemplo, teremos

$$g\pi^{\dagger} = \tilde{D}^{(1)}(g) \cdot \pi^{\dagger} \equiv \pi'^{\dagger}, \tag{3.5}$$

onde $D^{(1)}(g)$ é uma representação matricial (irredutível, 3×3) do grupo das rotações. Entretanto, os operadores de aniquilação correspondentes não comportam-se como os seus correspondentes na Eq. (3.5). De fato, partindo da identidade $(\pi'^{\dagger})^{\dagger} = \pi'$, temos

$$(\pi'^{\dagger})^{\dagger} = \pi \cdot [\tilde{D}^{(1)}(g)]^{\dagger} = \pi \cdot D^{(1)}(g)^{*},$$

onde usamos a Eq. (3.5). Esta relação escrita em componentes, fornece

$$\pi'_m = \sum_{m'} \pi_{m'} (D^{(1)}_{m',m})^* = \sum_{m'} D^{(1)}_{-m',-m} (-1)^{m'-m} \pi_{m'}, \tag{3.6}$$

onde fizemos uso das propriedades de simetria das matrizes de rotação. [27] Evidentemente, isto não é semelhante à Eq. (3.5). Para que estes operadores de aniquilação se comportem como aqueles de criação, vamos trocar m por $-m$ e m' por $-m'$ na Eq. (3.6) pois, $m' = +1, 0, -1$. Assim

$$\pi'_{-m} = \sum_{m'} D^{(1)}_{m',m} (-1)^{-m'+m} \pi_{-m'}$$

ou

$$(-1)^{-m} \pi'_{-m} = \sum_{m'} D^{(1)}_{m',m} (-1)^{-m'} \pi_{-m'}. \tag{3.7}$$

Desta equação, podemos concluir que o operador de aniquilação que se transforma de acordo com a representação irredutível $l = 1$ do grupo das rotações é:

$$\tilde{\pi}_m \equiv (-1)^{-m} \pi_{-m}. \tag{3.8}$$

A fim de mantermos a notação consisa, definiremos também

$$\tilde{\sigma} \equiv \sigma. \tag{3.9}$$

As relações de comutação (2.17-2.19) tornam-se:

$$[\tilde{\pi}_{-m}, \pi^\dagger_n] \;=\; (-1)^m \delta_{mn}, \tag{3.10}$$

$$[\tilde{\pi}_{-m}, \pi_n] = 0, \tag{3.11}$$

$$[\tilde{\pi}^{\dagger}_{-m}, \pi^{\dagger}_n] = 0, \tag{3.12}$$

$$[\tilde{\sigma}, \sigma^{\dagger}] = 1, \tag{3.13}$$

$$[\tilde{\sigma}, \sigma] = 0, \tag{3.14}$$

$$[\tilde{\sigma}^{\dagger}, \sigma^{\dagger}] = 0 \tag{3.15}$$

Sendo que, qualquer operador do tipo σ comuta com aqueles do tipo π. Os operadores $\pi^{\dagger}$ e $\tilde{\pi}$ são tensores de *rank* 1 (vetores) e os operadores $\sigma^{\dagger}$ e $\tilde{\sigma}$ são tensores de *rank* 0 (escalares).

Como as constantes que aparecem na Hamiltoniana, Eq. (2.29), são arbitrárias nós podemos reagrupá-las para que apareçam apenas termos contendo os elementos da base tensorial $(\sigma^{\dagger}, \pi^{\dagger})$ cujas combinações lineares continuam sendo uma boa base, i. é., uma base tensorial tal que a representação dos elementos do grupo de rotação seja ainda irredutível. Os coeficientes responsáveis por isto são os coeficientes de Clebsh-Gordon (CG). Além disso, a Hamiltoniana sendo invariante por rotações deve comportar-se como um escalar e, portanto, todos os termos contendo os elementos da base tensorial deverão ter momentum angular total nulo. Essas considerações eliminam muitas das constantes na Eq. (2.29). Para que possamos efetuar tal tarefa, vamos introduzir a notação de Racah, [28] a qual é mais conveniente para descrevermos os acoplamentos entre os tensores esféricos. Seja t_l

um tensor esférico com componentes $-l \leq m \leq l$, então define-se

$$[t_l \otimes t_{l'}]^{(L)}_M \equiv \sum_{m,m'} \langle lm, l'm' | LM \rangle t_{l,m} t_{l',m'}, \tag{3.16}$$

onde L é o momentum angular total ($l + l' \leq L \leq |l - l'|$), M as suas componentes ($-L \leq M \leq L$) e $\langle \ldots \rangle$ denota os coeficientes de Clebsh-Gordon. Nesta notação, o produto escalar é escrito como

$$[t_l \cdot u_l] = (-1)^l \sqrt{2l+1}\, [t_l \otimes u_l]^{(0)}_0 = \sum_m (-1)^m t_{l,m} u_{l,-m}, \tag{3.17}$$

onde fizemos uso de algumas propriedades dos coeficientes de Clebsh-Gordon. [27] É de praxe identificar os tensores fisicamente relevantes com nomes especiais. Vejamos alguns deles:

Operadores números

Os tensores de *rank* 0 são denominados de "operadores números". São eles:

$$n_\sigma \equiv [\sigma^\dagger \otimes \tilde{\sigma}]^{(0)} = \sigma^\dagger \tilde{\sigma}, \tag{3.18}$$

e

$$n_\pi \equiv -\sqrt{3}\, [\pi^\dagger \otimes \tilde{\pi}]^{(0)} = -\pi^\dagger_+ \tilde{\pi}_- + \pi^\dagger_0 \tilde{\pi}_0 - \pi^\dagger_- \tilde{\pi}_+. \tag{3.19}$$

Operadores momentum angular e de dipolo

Os "operadores momentum angular" e de "dipolos" ão os tensores de *rank* 1. O de momentum angular é:

$$J^{(1)} \equiv \sqrt{2}\,[\pi^\dagger \otimes \tilde{\pi}]^{(1)}, \tag{3.20}$$

cujas componentes são:

$$J_+^{(1)} = \pi_+^\dagger \tilde{\pi}_0 - \pi_0^\dagger \tilde{\pi}_+, \tag{3.21}$$

$$J_0^{(1)} = \pi_+^\dagger \tilde{\pi}_- - \pi_-^\dagger \tilde{\pi}_+, \tag{3.22}$$

$$J_-^{(1)} = \pi_-^\dagger \tilde{\pi}_0 - \pi_0^\dagger \tilde{\pi}_-. \tag{3.23}$$

Os de dipolo são:

$$D^{(1)} \equiv [\pi^\dagger \otimes \tilde{\sigma} + \sigma^\dagger \otimes \tilde{\pi}]^{(1)}, \tag{3.24}$$

$$R^{(1)} \equiv i[\pi^\dagger \otimes \tilde{\sigma} - \sigma^\dagger \otimes \tilde{\pi}]^{(1)}, \tag{3.25}$$

cujas componentes são:

$$D_+^{(1)} = \pi_+^\dagger \tilde{\sigma} + \sigma^\dagger \tilde{\pi}_+, \tag{3.26}$$

$$D_0^{(1)} = \pi_0^\dagger \tilde{\sigma} + \sigma^\dagger \tilde{\pi}_0, \tag{3.27}$$

$$D_-^{(1)} = \pi_-^\dagger \tilde{\sigma} + \sigma^\dagger \tilde{\pi}_-, \tag{3.28}$$

$$R_+^{(1)} = i(\pi_+^\dagger \tilde{\sigma} - \sigma^\dagger \tilde{\pi}_+), \tag{3.29}$$

$$R_0^{(1)} = i(\pi_0^\dagger \tilde{\sigma} - \sigma^\dagger \tilde{\pi}_0), \tag{3.30}$$

$$R_-^{(1)} = i(\pi_-^\dagger \tilde{\sigma} - \sigma^\dagger \tilde{\pi}_-). \tag{3.31}$$

Operadores de quadrupolo

Os "operadores de quadrupolo" são tensores de *rank* 2:

$$Q^{(2)} \equiv [\pi^\dagger \otimes \tilde{\pi}]^{(2)}, \tag{3.32}$$

cujas componentes são:

$$Q_{+2}^{(2)} = \pi_+^\dagger \tilde{\pi}_+, \tag{3.33}$$

$$Q_{+1}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_+^\dagger \tilde{\pi}_0 + \pi_0^\dagger \tilde{\pi}_+), \tag{3.34}$$

$$Q_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\pi_+^\dagger \tilde{\pi}_- + 2\pi_0^\dagger \tilde{\pi}_0 + \pi_-^\dagger \tilde{\pi}_+), \tag{3.35}$$

$$Q_{-1}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_0^\dagger \tilde{\pi}_- + \pi_-^\dagger \tilde{\pi}_0), \tag{3.36}$$

$$Q_{-2}^{(2)} = \pi_-^\dagger \tilde{\pi}_-. \tag{3.37}$$

3.2 Moléculas lineares di-atômicas

Iachello [7, 20] sugeriu que os grupos unitários $U(n)$ fornecessem uma descrição dos movimentos de rotação e vibração de um sistema que exibisse deformações de multipolos de ordem $l = \frac{1}{2}n - 1$. Um caso bem conhecido é o modelo dos bosons interagentes para descrições de espectros de vibração-rotação de núcleos. [14] Nesse caso, os espectros podem

ser interpretados como conseqüência de deformações quadrupolares ($l = 2$) da superfície nuclear e, assim o grupo de simetria desse sistema é o grupo $U(6)$. Para moléculas, onde os espectros de vibração-rotação são de origem dipolar, $l = 1$, o grupo de simetria desse sistema é o grupo $U(4)$. Levine e Wulfman [29] consideraram um oscilador de Morse uni-dimensional [4] como uma interação de monopolo ($l = 0$) e mostraram que o grupo dinâmico correspondente é o grupo $U(2)$. Assim, a simetria $U(4)$ está relacionada aos espectros provenientes de osciladores de Morse tri-dimensionais.

No caso de moléculas diatômicas, precisaremos de apenas um grupo $U(4)$. Como já foi dito anteriormente, os geradores do grupo unitário $U(4)$ podem ser escritos em termos dos geradores do grupo $GL(n, R)$ (relações (2.21-2.23) e estes, por sua vez, podem ser realizados em termos dos operadores bosônicos, Eq. (2.20). Fazendo uso da notação desenvolvida na seção anterior, a Hamiltoniana dada pela Eq. (2.29) pode ser escrita como: [20]

$$H = c_1^{(0)} + c_1^{(1)} n_\pi + c_1^{(2)} n_\pi^2 + c_2^{(2)} J^2 + c_3^{(2)} D^2, \tag{3.38}$$

onde fizemos uso apenas dos termos de ordem menor ou igual à dos termos quadráticos nos geradores (2.20). Isto é uma aproximação introduzida apenas por conveniência e, como veremos, ela é suficiente para nos dar uma boa descrição dos sistemas em estudo. Existem cálculos que consideram termos de ordem maior mas, trata-se de um refinamento dentro do modelo dos vibrons. [30] Os c_i são constantes. Esta Hamiltoniana deve ser agora

diagonalizada numa base apropriada.

Como os geradores do grupo $U(4)$ estão escritos em termos de operadores que satisfazem as relações de comutação de Bose, relações (2.17-2.19), é razoável admitir que uma boa base para a Hamiltoniana (3.38) deve conter estados totalmente simétricos. Assim, essa base corresponde às representações totalmente simétricas do grupo $U(4)$ (ou de sua álgebra correspondente). Essas representações são caracterizadas por um inteiro N, [12] correspondendo ao número total de bosons:

$$N = n_\sigma + n_\pi. \tag{3.39}$$

Sendo a nossa Hamiltoniana rotacionalmente invariante, a cadeia dos subgrupos do grupo unitário $U(4)$ escolhida para diagonalizar (3.38) deve conter o grupo das rotações $O(3)$. Nesse caso, há duas possibilidades:

$$U(4) \supset O(4) \supset O(3) \supset O(2), \tag{3.40}$$

e

$$U(4) \supset U(3) \supset O(3) \supset O(2). \tag{3.41}$$

Existem nessas cadeias um conjunto completo (no sentido de Mecânica Quântica) de operadores comutantes que são invariantes (ou operadores de Casimir) aos grupos presente nelas. [12, 16] Esses invariantes são construidos usando-se os geradores do grupo $U(4)$.

Assim, podemos reescrever a Hamiltoniana (3.38) inteiramente em termos desses inavariantes. O fato notável é que a teoria dos grupos fornece o espectro desses invariantes, numa forma analítica, fechada. [20, 30] Portanto, podemos diagonalizar a Hamiltoniana (3.38) sem a necessidade de se resolver a equação de Schrödinger. A cadeia (3.40) tem sido a cadeia utilizada no estudo das moléculas diatômicas. [20, 30]

3.3 Moléculas lineares tri-atômicas

No caso de moléculas lineares tri-atômicas, temos duas ligações e, como no caso di-atômico, vamos associar um grupo $U(4)$ a cada uma dessas ligações, visto esquematicamente na Fig. 3.2. O número de graus de liberdade de uma molécula tri-atômica é maior que aqueles de uma molécula di-atômica. Necessitamos assim do produto direto dos dois grupos $U(4)$, associados às ligações, como o grupo de simetria desse sistema. A operação de produto direto nos grupos corresponde à operação de soma direta nas álgebras. O efeito, em qualquer caso, é o de enriquecer estas estruturas algébricas, em resposta ao aumento dos graus de liberdade. Conseqüentemente, vamos precisar de dois tipos de operadores bosônicos: $b^{\dagger}_{i\alpha}$, com $i = 1, 2$ correspondendo aos dois grupos unitários e $\alpha = 1, 2, 3, 4$ como antes. O mesmo vale para os operadores de aniquilação.

As relações de comutação (2.17-2.19) tornam-se

$$[b_{i\alpha}, b_{j\beta}{}^{\dagger}] = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}, \tag{3.42}$$

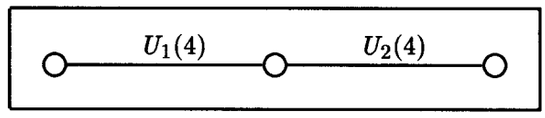


Figura 3.2: Esquema de acoplamento dos grupos $U(4)$ para uma molécula tri-atômica.

$$[b_{i\alpha}, b_{j\beta}] = 0, \tag{3.43}$$

$$[b^\dagger_{i\alpha}, b^\dagger_{j\beta}] = 0. \tag{3.44}$$

Os geradores (2.20) devem ser escritos como:

$$X_{i\alpha\beta} \equiv b^\dagger_{i\alpha} b_{i\beta}. \tag{3.45}$$

Estas são generalizações diretas do caso di-atômico. No entanto, aparece uma novidade na Hamiltoniana (2.29) que é a presença de termos cruzados (levando em conta as interações entre as duas ligações):

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}, \tag{3.46}$$

onde

$$H_i = H_{i0} + \sum_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\beta} X_{i\alpha\beta} + \sum_{\alpha\beta,\mu\nu} \zeta_{\alpha\beta,\mu\nu} X_{i\alpha\beta} X_{i\mu\nu}, \tag{3.47}$$

e

$$V_{12} = \sum_{\alpha\beta,\mu\nu} \varsigma_{\alpha\beta,\mu\nu} X_{1\alpha\beta} X_{2\mu\nu}. \tag{3.48}$$

Vamos novamente nos deter apenas aos termos quadráticos (de "dois corpos") nos geradores. O termo V_{12} é o termo de interação. A generalização para os tensores esféricos também é imediata. Basta acrescentarmos o índice i para os dois tipos de ligação. Em termos desses tensores, a Hamiltoniana (3.46) pode ser escrita como: [31]

$$H_i = c_{i,1}^{(0)} + c_{i,1}^{(1)} n_{i\pi} + c_{i,1}^{(2)} n_{i\pi}^2 + c_{i,2}^{(2)} (J_i^{(1)} \cdot J_i^{(1)}) + c_{i,3}^{(2)} (D_i^{(1)} \cdot D_i^{(1)}), \tag{3.49}$$

e

$$\begin{aligned} V_{12} &= c_{12,4}^{(2)} n_{1\pi} n_{2\pi} + c_{12,5}^{(2)} (J_1^{(1)} \cdot J_2^{(1)}) + c_{12,6}^{(2)} (D_1^{(1)} \cdot D_2^{(1)}) \\ &+ c_{12,7}^{(2)} (R_1^{(1)} \cdot R_2^{(1)}) + c_{12,8}^{(2)} (Q_1^{(2)} \cdot Q_2^{(2)}). \end{aligned} \tag{3.50}$$

Como no caso di-atômico, devemos procurar por bases completamente simétricas do grupo $U_1(4) \otimes U_2(4)$, caracterizadas por dois inteiros N_1, N_2 dando o número total de bosons de cada tipo:

$$N_i = n_{i\sigma} + n_{i\pi}. \tag{3.51}$$

Existem, naturalmente, outras possibilidades de formarmos cadeias contendo o grupo das rotações neste caso. Utilizaremos uma extensão da cadeia (3.40), dada por: [31]

$$U_1(4) \otimes U_2(4) \supset O_1(4) \otimes O_2(4) \supset O_{12}(4) \supset O_{12}(3). \tag{3.52}$$

3.4 Moléculas lineares tetra-atômicas

Como mostrado na Fig. 3.3, vamos associar um grupo unitário a cada uma das três ligações presentes. O acoplamneto entre essas ligações será feito pelo produto direto dos três grupos, i. é., o grupo de simetria é:

$$U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4). \tag{3.53}$$

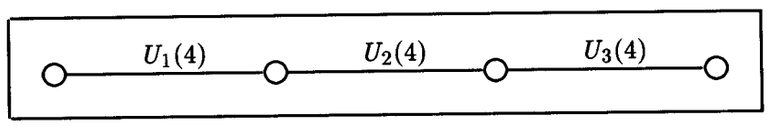


Figura 3.3: Esquema de acoplamento dos grupos $U(4)$ para uma molécula tetra-atômica.

Para as moléculas lineares com quatro os mais átomos, valem todos os resultados da sub-seção anterior, da Eq. (3.42) em diante, permitindo o índice i variar até o número de átomos (nesse caso, $i = 1, 2, 3$). Em particular, a Eq. (3.46) torna-se:

$$H = H_1 + H_2 + V_{12} + V_{13} + V_{23}, \tag{3.54}$$

onde

$$H_i = c_{i,1}^{(0)} + c_{i,1}^{(1)} n_{i\pi} + c_{i,1}^{(2)} n_{i\pi}^2 + c_{i,2}^{(2)} (J_i^{(1)} \cdot J_i^{(1)}) + c_{i,3}^{(2)} (D_i^{(1)} \cdot D_i^{(1)}),\ i = 1, 2, 3, \tag{3.55}$$

e

$$
\begin{aligned}
V_{ij} &= c^{(2)}_{ij,4} n_{1\pi} n_{2\pi} + c^{(2)}_{ij,5}(J^{(1)}_1 \cdot J^{(1)}_2) + c^{(2)}_{ij,6}(D^{(1)}_1 \cdot D^{(1)}_2) + \\
&+ c^{(2)}_{ij,7}(R^{(1)}_1 \cdot R^{(1)}_2) + c^{(2)}_{ij,8}(Q^{(2)}_1 \cdot Q^{(2)}_2), \; i < j. \qquad (3.56)
\end{aligned}
$$

Utilizaremos apenas os termos de ordem 2 nos geradores, por simplicidade.[4]

Em seguida, devemos procurar por bases completamente simétricas do grupo de simetria (3.53), caracterizadas por três inteiros N_1, N_2 e N_3 relacionados com o número total de bosons em cada ligação, como na Eq. (3.51). Tomaremos uma base fornecida por uma cadeia que é uma extensão da cadeia (3.52). [18, 19, 17]

[4]Se for necessário, mais termos podem ser colocados.

4 O espectro do monofluoracetileno

4.1 Simetria dinâmica

Precisamos agora escolher um esquema de acoplamento para as três ligações da Fig. 4.4. Acoplaremos primeiro os grupos $U_1(4)$ e $U_3(4)$, dando o grupo $U_{13}(4)$, e depois acoplaremos com o grupo $U_2(4)$, dando o grupo $U_{132}(4)$. Desta forma, uma extensão à cadeia (3.52) é: [18, 19, 17]

$$\begin{aligned} U_1(4) \otimes U_2(4) \otimes U_3(4) \quad &\supset \quad O_1(4) \otimes O_2(4) \otimes O_3(4) \supset \\ &\supset \quad O_{13}(4) \otimes O_2(4) \supset \\ &\supset \quad O_{132}(4) \supset O_{132}(3) \supset O_{132}(2). \end{aligned} \tag{4.1}$$

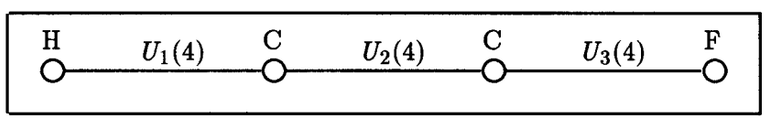


Figura 4.4: Esquema de acoplamento dos grupos $U(4)$ para o monofluoracetileno.

Tendo já escolhido uma cadeia contendo o grupo das rotações, precisamos agora de um sistema de etiquetamento (*labelling*) para as auto-funções dessa base. Essas auto-funções

são formadas pelas representações irredutíveis totalmente simétricas dos grupos unitários:

$$\begin{array}{ccccc} U_1(4) & \otimes & U_2(4) & \otimes & U_3(4) \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ N_1 & & N_2 & & N_3 \end{array} \tag{4.2}$$

e dos grupos ortogonais:

$$\begin{array}{ccccc} O_1(4) & \otimes & O_2(4) & \otimes & O_3(4) \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ (\omega_1, 0) & & (\omega_2, 0) & & (\omega_3, 0) \end{array} \cdot \tag{4.3}$$

Em geral, as representações irredutíveis dos grupos unitários $U(4)$ e ortogonais $O(4)$ são caracterizadas por três inteiros e dois inteiros (ou semi-inteiros), respectivamente. No entanto, para as representações simétricas desses grupos, é necessário apenas um inteiro (os outros devem ser nulos). [11, Cap. 12] [32, Cap. 10][12, Cap. 8 e Cap. 9] Quando decompomos uma representação irredutível totalmente simétrica de um grupo unitário nas representações irredutíveis, necessariamente simétricas, dos grupos ortogonais, os inteiros ω_i ficam limitados a: [32, Cap. 10, Sec. 7]

$$\omega_i = N_i, N_i - 2, N_i - 4, \ldots \tag{4.4}$$

Essas representações irredutíveis (irreps) podem ser decompostas nas irreps dos grupos

sub-seqüentes:

$$\begin{array}{ccc} O_{13}(4) & \otimes & O_2(4) \\ \downarrow & & \downarrow \\ (\eta_1, \eta_2) & & (\omega_2, 0) \end{array}, \tag{4.5}$$

onde os inteiros η_i estão sujeitos a: [11, Cap. 19, Sec. 13]

$$\eta_1 = \omega_1 + \omega_3 - \alpha - \beta, \tag{4.6}$$

$$\eta_2 = -\alpha + \beta \tag{4.7}$$

com

$$\alpha = 0, 1, 2, \ldots, \min(\omega_1, \omega_3), \tag{4.8}$$

$$\beta = 0, 1, 2, \ldots, \min(\omega_1, \omega_3). \tag{4.9}$$

Novamente, por um processo idêntico ao anterior

$$\begin{array}{ccccc} O_{132}(4) & \supset & O_{132}(3) & \supset & O_{132}(2) \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ (\tau_1, \tau_2) & & J & & M \end{array}. \tag{4.10}$$

Conseqüentemente, as restrições nos inteiros τ_i são idênticas àquelas dos inteiros η_i:

$$\tau_1 = \eta_1 + \omega_2 - \alpha - \beta, \tag{4.11}$$

$$\tau_2 = \eta_2 - \alpha + \beta \tag{4.12}$$

com

$$\alpha = 0, 1, 2, \ldots, \min(\eta_1 + \eta_2, \omega_2), \tag{4.13}$$

$$\beta = 0, 1, 2, \ldots, \min(\eta_1 - \eta_2, \omega_2). \tag{4.14}$$

Ainda podemos decompor essas irreps nas irreps do grupo $O_{132}(3)$. Como o grupo O_4 é o produto direto de dois grupos de rotações, [11, Cap. 19] cujas irreps são caracterizadas pelos momenta angulares, então o inteiro J estará sujeito às condições bem conhecidas de composição entre dois momenta angulares:

$$\begin{aligned} J &= \tau_1, \tau_1 - 1, \tau_1 - 2, \ldots, \tau_2 \\ &= \tau_2, \tau_2 + 1, \tau_2 + 2, \ldots, \tau_1, \end{aligned} \tag{4.15}$$

onde $\tau_1 = j_1 + j_2$ e $\tau_2 = j_1 - j_2$. Os inteiros j_i caracterizam as irreps dos dois grupos de rotação que entram no produto direto do grupo $O(4)$. Tanto τ_2 quanto η_2 podem ser positivos ou negativos.[5] Por fim, temos as componentes do momentum angular acima dadas por

$$M = J, J - 1, J - 2, \ldots, -J. \tag{4.16}$$

Assim, cada auto função pode ser escrita como:

$$|\omega_1 \omega_3(\eta_1, \eta_2) \omega_2(\tau_1, \tau_2) J M\rangle . \tag{4.17}$$

[5] Os inteiros (η_1, η_2) e (τ_1, τ_2) são os pesos mais altos caracterizando as irreps dos grupo $O(4)$ e, assim, $\eta_1 \geq |\eta_2|$ e $\tau_1 \geq |\tau_2|$. [12, Cap. 8 e Cap. 9]

Vamos agora escrever a Hamiltoniana (3.54) em termos dos operadores invariantes presentes na cadeia (4.1). O espectro de energia será dada pelos auto-valores desses operadores que são diagonais nesta cadeia e também por outros que não são diagonais nesta cadeia, mas que desempenham papeis muito importantes. [18, 19] Esses autovalores são expressos em termos dos inteiros que caracterizam as irreps dos grupos presentes na cadeia (4.1). Os grupos unitários $U(4)$ possuem 4 operadores invariantes [12, Cap. 9, Sec. 3 e 4] (ou "operadores de Casimir") cujos auto-valores são expressos em termos das constantes N_i que fixam as irreps totalmente simétricas. Portanto, seus auto-valores podem ser incorporados numa constante na expressão da energia. Os grupos ortogogonais $O(4)$ possuem dois invariantes independentes. [12, Cap. 9, Sec. 4] Mas apenas um deles está presente nas irreps totalmente simétricas. Nós não usaremos os invariantes do grupo das rotações $O(3)$ e nem do grupo $O(2)$ desde que não estamos interessados em descrever o espectro de rotação. O espectro de rotação constitue um refinamento no modelo dos vibrons devido às baixas energias onde se encontra tais freqüências (uma ordem de magnitude menor que as freqüências de vibração). Assim de acordo com o esquema de acoplamento que escolhemos

$$\begin{aligned} H &= H_0 + a_1 C_2(O_1(4)) + a_2 C_2(O_2(4)) + a_3 C_2(O_3(4)) + \\ &\quad + a_{13} C_2(O_{13}(4)) + a'_{13} C'_2(O_{13}(4)) + \\ &\quad + a_{132} C_2(O_{132}(4)) + a'_{132} C'_2(O_{132}(4)), \end{aligned} \tag{4.18}$$

onde os as são constantes e C_2, C_2' são os invariantes dos grupos ortogonais $O(4)$.

Outros operadores são possíveis nesta Hamiltoniana mas, no entanto, não são diagonais na cadeia (4.1). [18, 19] Por exemplo, podemos acrescentar outros quatros invariantes relacionados com os outros dois esquemas de acoplamento, (12)3 e (23)1:

$$\begin{aligned} H' &= b_{12}C_2(O_{12}(4)) + b_{12}'C_2'(O_{12}(4)) + \\ &\quad + b_{123}C_2(O_{123}(4)) + b_{123}'C_2'(O_{123}(4)). \end{aligned} \tag{4.19}$$

Além destes termos não-diagonais, podemos acrescentar outros operadores pertencentes a outras cadeias, diferentes da cadeia (4.1): são os denominados operadores "quebra de simetria" (ou operadores de Majorana). [18, 19] Nós consideraremos aqui, apenas os invariantes que são diagonais na cadeia (4.1), desde que estamos interessados no momento na simetria dinâmica (Hamiltoniana contendo operadores invariantes todos diagonais na mesma cadeia) desse sistema.

Denotaremos por c_2 e c_2' os respectivos auto-valores dos respectivos invariantes. Para as irreps totalmente simétricas $(\omega_i, 0)$, temos:

$$c_2(O_i(4)) = \omega_i(\omega_i + 2), \; i = 1, 2, 3. \tag{4.20}$$

Para as outras irreps, temos: [11, Cap. 21, Sec. 21][12, Cap. 9, Sec. 4]

$$c_{13}(O_{13}(4)) = \eta_1(\eta_1 + 2) + \eta_2^2, \tag{4.21}$$

$$c_2'(O_{13}(4)) = \eta_2(\eta_1 + 1), \tag{4.22}$$

$$c_{132}(O_{132}(4)) = \tau_1(\tau_1 + 2) + \tau_2^2, \tag{4.23}$$

$$c_2'(O_{132}(4)) = \tau_2(\tau_1 + 1). \tag{4.24}$$

Portanto, esperamos que o espectro de vibração para qualquer molécula linear, no limite da simetria dinâmica seja descrito pela expressão seguinte:[6]

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \sum_{i=1}^{3} a_i\omega_i(\omega_i + 2) + \\ &+ a_{13}[\eta_1(\eta_1 + 2) + \eta_2^2] + a_{13}'[(\eta_1 + 1)\eta_2]^2 + \\ &+ a_{132}[\tau_1(\tau_1 + 2) + \tau_2^2] + a_{132}'[(\tau_1 + 1)\tau_2]^2. \end{aligned} \tag{4.25}$$

4.2 O espectro do monoflouracetileno

A fim de calcularmos o espectro (4.25), devemos estabelecer uma correspondência entre os números quânticos presentes na Eq. (4.25) com os três modos normais de estiramento (ν_1, ν_2 e ν_3) e dois modos normais de torsão ($\nu_4^{l_4}$ e $\nu_5^{l_5}$), mostrados na Fig. 4.5. [33] A correspondência desejada é: [31, 18]

$$\begin{aligned} \omega_i &= N_i - 2\nu_i,\ i = 1, 2, 3, \\ \eta_1 &= N_1 + N_3 - (2\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_5),\ \eta_2 = l_5, \end{aligned} \tag{4.26}$$

[6] Usaremos os auto-valores c_2' quadráticos devido à separação dos níveis de torsão serem melhor descritos desta forma. [18]

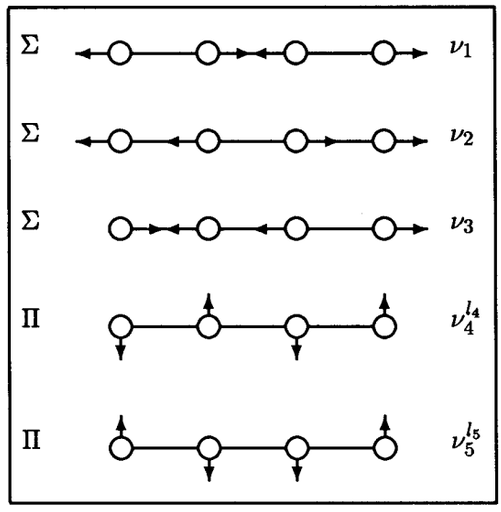


Figura 4.5: Modos normais para uma molécula linear tetra-atômica.

$$\tau_1 = N_1 + N_2 + N_3 - (2\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4 + \nu_5), \; \tau_2 = l_4 + l_5.$$

Assim, a Eq. (4.25) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} E(\vec{\nu}) = & -4a_1[(N_1+1)\nu_1 - \nu_1^2] - 4a_2[(N_2+1)\nu_2 - \nu_2^2] - 4a_3[(N_3+1)\nu_3 - \nu_3^2] \\ & -a_{13}[2(N_1+N_3+1)(2\nu_1+2\nu_3+\nu_5) - (2\nu_1+2\nu_3+\nu_5)^2 - l_5^2] \\ & -a_{132}[2(N_1+N_2+N_3+1)(2\nu_1+2\nu_2+2\nu_3+\nu_4+\nu_5) \\ & -(2\nu_1+2\nu_2+2\nu_3+\nu_4+\nu_5)^2 - (l_4+l_5)^2] \\ & +a'_{13}[(N_1+N_3+1) - (2\nu_1+2\nu_3+\nu_5)]^2 l_5^2 \\ & +a'_{132}[(N_1+N_2+N_3+1) - (2\nu_1+2\nu_2+2\nu_3+\nu_4+\nu_5)]^2 (l_4+l_5)^2, \end{aligned} \tag{4.27}$$

onde

$$\vec{\nu} = (\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^{l_4}, \nu_5^{l_5}). \tag{4.28}$$

As dez constantes presentes na expressão acima devem ser determinadas via dados experimentais, através de um ajuste pelo método dos mínimos quadrados, por exemplo. Elas estão em bem menor número que as 23 constantes presentes na expansão de Dunham: [33]

$$E(\vec{\nu}) = E_0 + \sum_{i=1}^{5} \omega_i \nu_i + \sum_{i<j}^{5} \nu_i \nu_j + \sum_{t<t'=4}^{5} g_{tt'} l_t l_{t'}. \tag{4.29}$$

Utilizaremos os dados experimentais obtidos por Holland *et al*, [34] contendo 63 níveis vibracionais.

Minimizamos o desvio quadrático médio (rms), dado por

$$rms = \left[\frac{\sum_{i=1}^{63} (E_{teo.}^{(i)}(\vec{\nu}) - E_{exp.}^{(i)})^2}{63} \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{4.30}$$

onde $E_{teo.}^{(i)}(\vec{\nu})$ é dada pela Eq. (4.27). Usando técnicas algébricas, [35] obtivemos uma expressão analítica para o rms (quadrático nos parâmetros $\{a_1, a_2, a_3, a_{13}, a_{132}, a'_{13}, a'_{132}\}$ mas, não-quadrático nos demais parâmetros $\{N_1, N_2, N_3\}$). Desta forma obtivemos expressões analíticas dos parâmetros $\{a_1, a_2, a_3, a_{13}, a_{132}, a'_{13}, a'_{132}\}$ em função dos inteiros $\{N_1, N_2, N_3\}$. Finalmente, procuramos pelos valores inteiros de $\{N_1, N_2, N_3\}$, até 300 como limite superior. Este procedimento nos garante que tenhamos encontrado um mínimo global e não um mínimo local. Vale notar que esse procedimento depende do etiquetamento feito para os níveis utilizados.

As Tabs. 4.1 – 4.6 mostram o resultado da minimização feita utilizando os dados de Holland *et al*, dentro da simetria dinâmica. Para os 63 níveis analizados nós obtivemos um *rms* de 11.09 cm^{-1}. Os parâmetros obtidos estão também listados na Tab. 4.1. Considerando apenas os modos de estiramento, o *rms* é de 15.63 cm^{-1}, enquanto que para os modos de torsão, o *rms* é de 8.47 cm^{-1}.

Um dos aspectos importantes do modelo dos vibrons é que ele permite uma fácil interpretação dos dados experimentais. Esses dados são etiquetados a partir de modelos que muitas vezes assumem interações harmônicas simples como base para o etiquetamento dos níveis quânticos. Na medida em que o espectro vai apresentando anarmonicidades[7] crescentes, esses procedimentos perdem o seu fundamento. Em outros casos usa-se também teoria de perturbação. Pode ocorrer também que alguns estados sejam mal medidos ou mesmo etiquetados indiretamente. Assim, freqüentemente, o etiquetamento dos sobretons (níveis excitados) é uma questão polêmica.

A fim de exemplificar a utilidade desse método algébrico, fizemos uma outra otimização dos dados experimentais excluindo os estados listados na primeira coluna da Tab. 4.7. Esses dados foram mal medidos ou calculados via teoria de pertubação. Neste caso, o valor do *rms* caiu para 8.41 cm^{-1}. Os parâmetros obtidos também estão listados na tabela.

---

[7]desvios do comportamento harmônico são mostrados na última coluna das Tabs. 4.1 – 4.6

Outra aplicação imediata é a possibilidade de análises das ressonâncias de Fermi. Dentre os níveis obtidos por Holland *et al*, destacamos três ressonâncias de Fermi importantes: uma entre ν_1 e $\nu_2 + \nu_3$, outra entre ν_2 e $\nu_3 + 2\nu_4$ e uma entre ν_2 e $2\nu_3$. Nós calculamos todos os estados vibracionais em torno das ressonâncias mencionadas, com $\nu = 6$ como limite. Depois, comparamos esses estados calculados com aqueles medidos por Holland *et al.* A Fig. 4.6 mostra as ressonâncias Σ entre $\nu_2 + 2\nu_5$ (2 937.769 cm^{-1}) e $\nu_3 + 2\nu_4 + 2\nu_5$ (2 851.31 cm^{-1}). A Fig. 4.7 mostra as ressonâncias Δ respectivas. Como está evidente nestas duas figuras, foi possível propor um novo etiquetamento para os níveis experimentais $|0100^02^0\rangle$ e $|0100^02^2\rangle$. Com base nos dados mostrados na Fig. 4.8, analisamos os estados Π na região de 6 100 cm^{-1} e propomos que o estado etiquetado por Holland *et al* como $|0203^10^0\rangle$ seja reanalizado e etiquetado como $|1101^10^0\rangle$. Para este novo etiquetamento obtivemos um *rms* de 6.18 cm^{-1}. Os novos parâmetros obtidos neste minimização são mostrados na Tab. 4.8.

5 Conclusões e perspectivas

O monofluoracetileno mostrou-se como o melhor exemplo de simetria dinâmica em física molecular. O *rms* para o nosso etiquetamento é de 6.18 cm^{-1}, enquanto que para o acetileno é de 8.6 cm^{-1} e com mais parâmetros devido a quebra de simetria. [18, 19] Apenas considerando a condição de simetria dinâmica o desvio para o acetileno é muito alto. As moléculas tri-atômicas apresentam também desvios altos dentro da simetria dinâmica. [31, 9]

A introdução de alguns refinamentos para o monofluoracetileno, tais como a inclusão dos demais acoplamentos dados pelos termos não diagonais (4.19) e a inclusão de operadores de quebra de simetria (operadores de Majorana, relacionados a outras cadeias) estão em andamento.

As perspectivas para este modelo são:

1. Uma interpretação microscópica que fundamente a hipótese da existência de simetrias dinâmicas;

2. Um estudo comparativo de todas as moléculas tetra-atômicas;

3. Cálculo das probabilidades de transições;

4. Estudo das propriedades termodinâmicas;

5. Extensão do modelo à moléculas maiores e mais complexas.

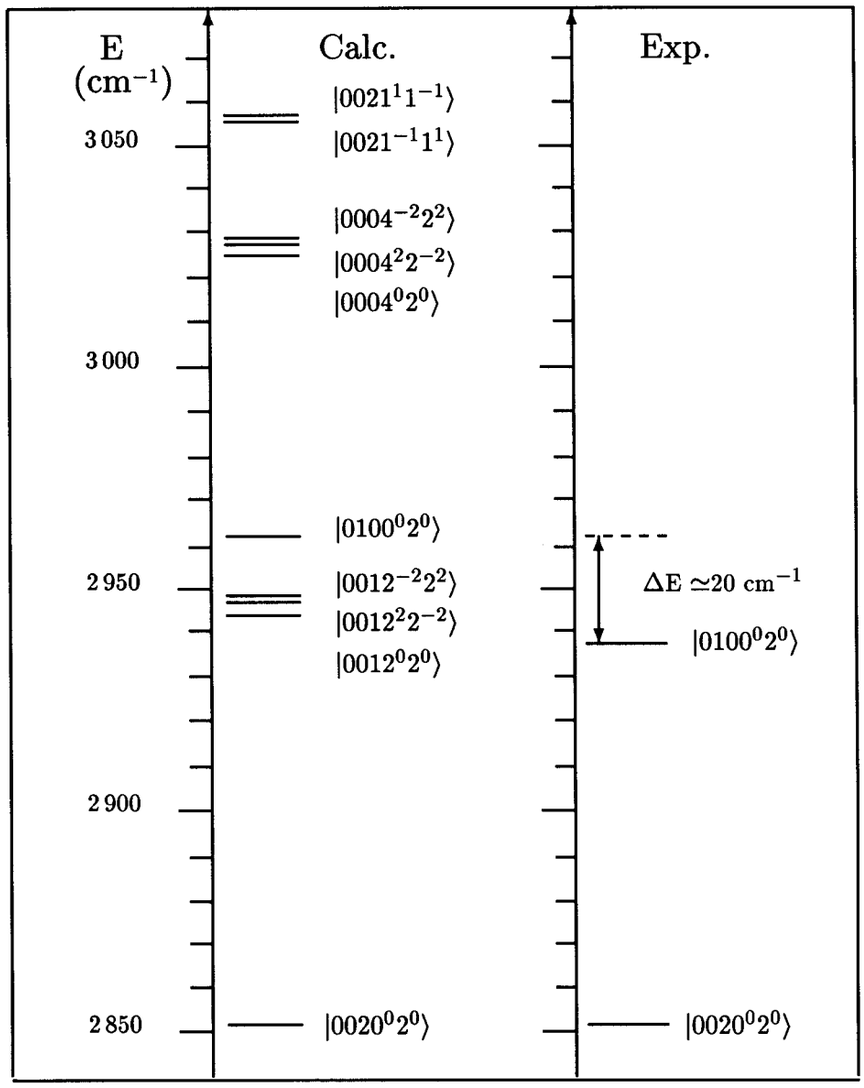


Figura 4.6: Níveis de energia mostrando as bandas Σ na região $2\,850 - 3\,060$ cm^{-1}. A ressonância de Fermi entre $\nu_2 + 2\nu_5$ e $\nu_3 + 2\nu_4 + 2\nu_5$ pode ser vista.

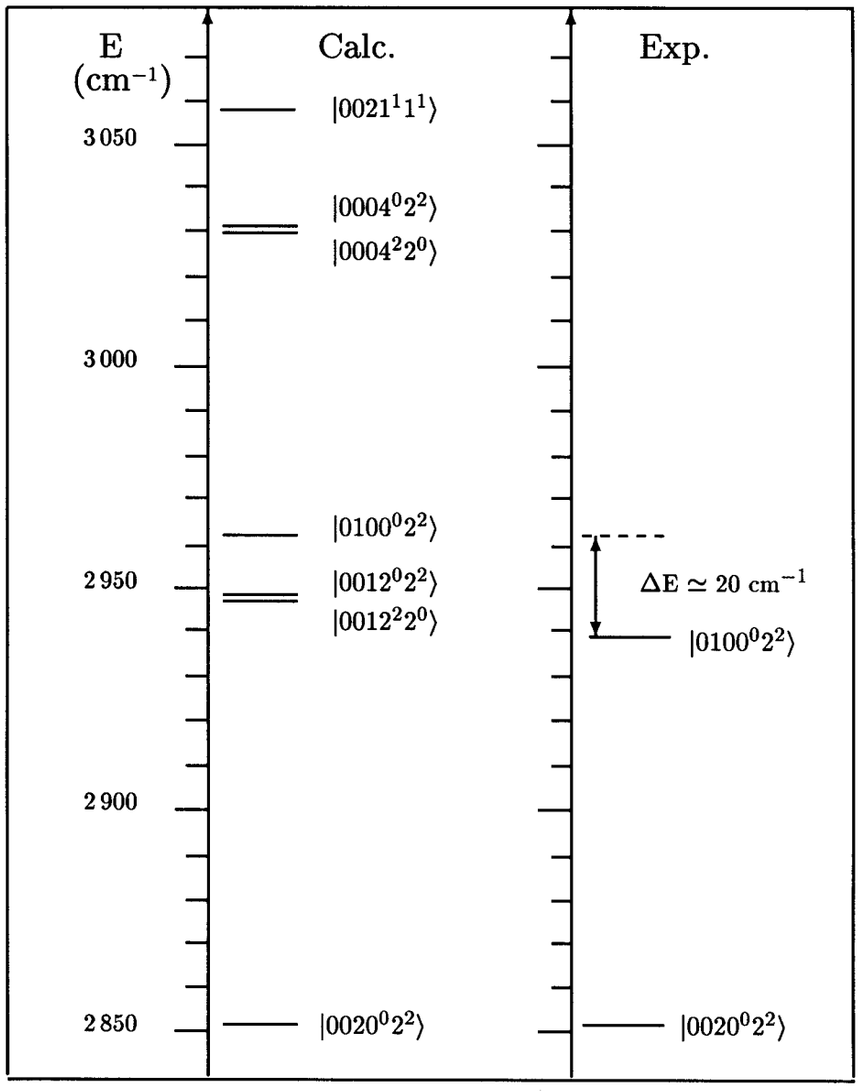


Figura 4.7: Níveis de energia mostrando as bandas Δ na região $2\,850 - 3\,050$ cm^{-1}. A ressonância de Fermi entre $\nu_2 + 2\nu_5$ e $\nu_3 + 2\nu_4 + 2\nu_5$ é mostrada.

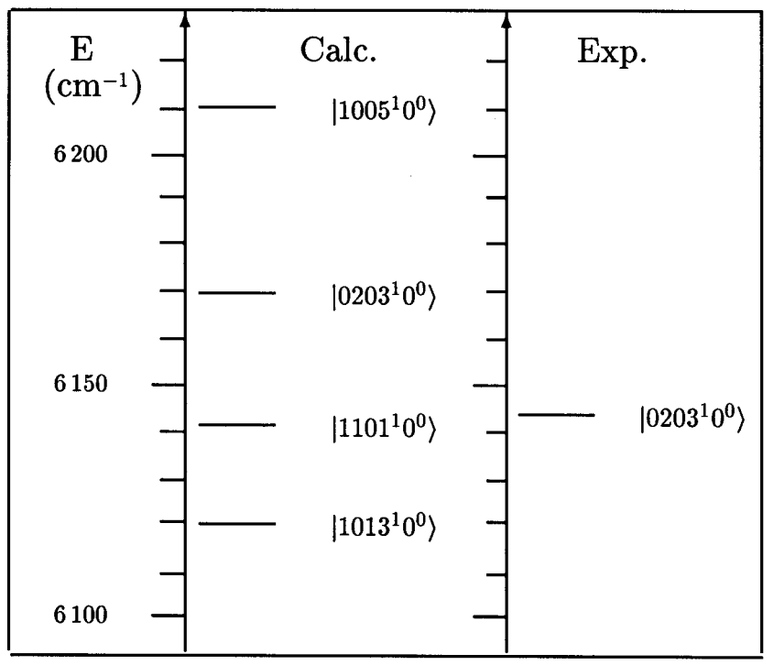


Figura 4.8: Níveis de energia mostrando as bandas II na região 6 100 – 6 200 cm^{-1}.

$N_1 = 54$, $N_2 = 251$, $N_3 = 38$, $rms = 11.0879\,cm^{-1}$, $a_1 = -12.0755\,cm^{-1}$,

$a_2 = -1.07315\,cm^{-1}$, $a_3 = -2.19266\,cm^{-1}$, $a_{13} = 1.15869\,cm^{-1}$,

$a_{132} = -0.84401\,cm^{-1}$, $a'_{13} = -7.056 \times 10^{-5}\,cm^{-1}$ e $a'_{132} = 1.375 \times 10^{-5}\,cm^{-1}$.

Modos normais

$\lvert \nu_1\, \nu_2\, \nu_3\, \nu_4^{l_4}\, \nu_5^{l_5} \rangle$	$E_{exp.}$	$E_{teo.}$	$E_{exp.} - E_{teo.}$	An.
$\lvert 0000^0 1^1 \rangle\ \Pi$	366.638	366.810	−0.172	+0.00
$\lvert 0001^1 0^0 \rangle\ \Pi$	583.704	580.607	+3.097	+0.00
$\lvert 0000^0 2^0 \rangle\ \Sigma$	732.080	731.579	+0.501	+1.20
$\lvert 0000^0 2^2 \rangle\ \Delta$	735.597	736.933	−1.336	−2.32
$\lvert 0001^1 1^{-1} \rangle\ \Sigma^-$	949.028	944.182	+4.846	+1.31
$\lvert 0001^1 1^1 \rangle\ \Delta$	951.203	947.238	+3.965	−0.86
$\lvert 0001^{-1} 1^1 \rangle\ \Sigma^+$	952.670	944.182	+8.488	−2.33
$\lvert 0010^0 0^0 \rangle\ \Sigma$	1061.445	1064.863	−3.418	+0.00
$\lvert 0002^0 0^0 \rangle\ \Sigma$	1155.592	1157.978	−2.386	+11.81
$\lvert 0002^2 0^0 \rangle\ \Delta$	1175.182	1161.035	+14.147	−7.78
$\lvert 0001^1 2^0 \rangle\ \Pi$	1315.300	1308.791	+6.509	+1.68
$\lvert 0001^{-1} 2^2 \rangle\ \Pi$	1322.240	1311.089	+11.151	−5.26

Tabela 4.1: Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al.

Modo normal				
$\lvert \nu_1\, \nu_2\, \nu_3\, \nu_4^{l_4}\, \nu_5^{l_5} \rangle$	$E_{exp.}$	$E_{teo.}$	$E_{exp.} - E_{teo.}$	An.
$\lvert 0010^0 1^1 \rangle\ \Pi$	1431.337	1432.939	−1.602	−3.26
$\lvert 0000^0 4^0 \rangle\ \Sigma$	1466.830	1465.676	+1.154	−0.27
$\lvert 0000^0 4^2 \rangle\ \Delta$		1471.057		
$\lvert 0002^0 1^1 \rangle\ \Pi$	1523.440	1521.394	+2.046	+10.60
$\lvert 0002^2 1^{-1} \rangle\ \Pi$	1543.425	1521.394	+22.031	−9.38
$\lvert 0011^1 0^0 \rangle\ \Pi$	1642.769	1642.075	+0.694	+2.37
$\lvert 0003^1 0^0 \rangle\ \Pi$	1735.370	1735.190	+0.180	+15.73
$\lvert 0010^0 2^0 \rangle\ \Sigma$	1799.711	1798.960	+0.751	−4.99
$\lvert 0010^0 2^2 \rangle\ \Delta$		1804.340		
$\lvert 0002^0 2^0 \rangle\ \Sigma$		1882.806		
$\lvert 0002^2 2^{-2} \rangle\ \Sigma^-$		1885.103		
$\lvert 0002^2 2^0 \rangle\ \Delta$		1885.787		
$\lvert 0002^0 2^2 \rangle\ \Delta$	1893.641	1888.085	+5.556	+7.04
$\lvert 0011^{-1} 1^1 \rangle\ \Sigma^+$		2006.953		
$\lvert 0011^1 1^1 \rangle\ \Delta$		2009.934		
$\lvert 0011^{-1} 1^1 \rangle\ \Sigma^+$	2014.953	2006.953	+8.000	−3.17

Tabela 4.2: Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.).

Modo normal				
$\lvert \nu_1\, \nu_2\, \nu_3\, \nu_4^{l_4}\, \nu_5^{l_5} \rangle$	$E_{exp.}$	$E_{teo.}$	$E_{exp.} - E_{teo.}$	An.
$\lvert 0003^{-1}1^1 \rangle\ \Sigma^+$		2095.408		
$\lvert 0003^1 1^1 \rangle\ \Delta$		2098.389		
$\lvert 0020^0 0^0 \rangle\ \Sigma$	2109.2	2114.702	−5.502	+13.68
$\lvert 0010^0 3^1 \rangle\ \Pi$	2170.476	2168.301	+2.175	−9.12
$\lvert 0012^0 0^0 \rangle\ \Sigma$		2216.089		
$\lvert 0012^2 0^0 \rangle\ \Delta$		2219.071		
$\lvert 0100^0 0^0 \rangle\ \Sigma$	2239.202	2235.418	+3.784	+0.00
$\lvert 0004^0 0^0 \rangle\ \Sigma$	2295.0	2309.205	−14.205	+39.80
$\lvert 0011^1 2^0 \rangle\ \Pi$		2372.777		
$\lvert 0020^0 1^1 \rangle\ \Pi$	2479.652	2484.043	−4.391	+9.87
$\lvert 0100^0 1^1 \rangle\ \Pi$	2589.784	2598.833	−9.049	+16.06
$\lvert 0021^1 0^0 \rangle\ \Pi$	2687.342	2688.520	−1.178	+19.24
$\lvert 0101^1 0^0 \rangle\ \Pi$	2816.179	2812.630	+3.549	+6.72
$\lvert 0020^0 2^0 \rangle\ \Sigma$	2851.310	2851.317	−0.007	+4.85
$\lvert 0020^0 2^2 \rangle\ \Delta$	2856.764	2856.722	+0.042	−0.60
$\lvert 0100^0 2^0 \rangle\ \Sigma$	2937.769	2960.245	−22.476	+34.71

Tabela 4.3: Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.).

Modo normal				
$\lvert \nu_1\, \nu_2\, \nu_3\, \nu_4^{l_4}\, \nu_5^{l_5} \rangle$	$E_{exp.}$	$E_{teo.}$	$E_{exp.} - E_{teo.}$	An.
$\lvert 0100^0 2^2 \rangle\ \Delta$	2940.514	2965.524	−25.010	+31.97
$\lvert 0012^0 2^0 \rangle\ \Sigma$		2943.434		
$\lvert 0012^2 2^{-2} \rangle\ \Sigma^-$		2945.833		
$\lvert 0012^{-2} 2^2 \rangle\ \Sigma^+$		2945.833		
$\lvert 0012^2 2^0 \rangle\ \Delta$		2946.341		
$\lvert 0012^0 2^2 \rangle\ \Delta$		2948.740		
$\lvert 0021^{-1} 1^1 \rangle\ \Sigma^+$		3054.700		
$\lvert 0021^1 1^1 \rangle\ \Delta$		3057.607		
$\lvert 0030^0 0^0 \rangle\ \Sigma$	3142.611	3149.518	−6.907	+41.71
$\lvert 0101^{-1} 1^1 \rangle\ \Sigma^+$		3172.848		
$\lvert 0022^2 0^0 \rangle\ \Delta$		3262.083		
$\lvert 0110^0 0^0 \rangle\ \Sigma$	3300.529	3293.529	+7.000	+0.11
$\lvert 1000^0 0^0 \rangle\ \Sigma$	3356.963	3339.891	+17.071	+0.00
$\lvert 0030^0 1^1 \rangle\ \Pi$	3518.620	3520.123	−1.503	+32.34
$\lvert 0201^1 0^0 \rangle\ \Pi$		5029.316		
$\lvert 1000^0 1^1 \rangle\ \Pi$	3714.620	3707.967	+6.653	+8.98

Tabela 4.4: Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.).

Modo normal				
$\lvert \nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4^{l_4} \nu_5^{l_5} \rangle$	$E_{exp.}$	$E_{teo.}$	$E_{exp.} - E_{teo.}$	An.
$\lvert 0031^1 0^0 \rangle$ Π	3718.720	3719.940	−1.220	+49.30
$\lvert 0111^1 0^0 \rangle$ Π	3875.320	3867.346	+7.974	+9.02
$\lvert 1001^1 0^0 \rangle$ Π	3918.406	3917.103	+1.303	+22.25
$\lvert 0103^1 0^0 \rangle$ Π	3959.402	3960.462	−1.060	+30.90
$\lvert 0040^0 0^0 \rangle$ Σ	4165.846	4169.310	−3.464	+79.91
$\lvert 1001^{-1} 1^1 \rangle$ Σ^+	4282.714	4281.981	+0.733	+24.59
$\lvert 0120^0 0^0 \rangle$ Σ	4345.240	4336.616	+8.624	+16.84
$\lvert 1010^0 0^0 \rangle$ Σ	4414.398	4407.272	+7.126	+4.00
$\lvert 0112^0 0^0 \rangle$ Σ		4438.003		
$\lvert 0200^0 0^0 \rangle$ Σ	4462.682	4455.499	+7.183	+15.72
$\lvert 1002^0 0^0 \rangle$ Σ		4491.118		
$\lvert 0040^0 1^1 \rangle$ Π	4540.523	4541.179	−0.656	+71.88
$\lvert 0120^0 1^1 \rangle$ Π	4700.386	4702.562	−2.176	+28.33
$\lvert 0041^1 0^0 \rangle$ Π	4741.334	4736.338	+4.996	+88.13
$\lvert 1010^0 1^1 \rangle$ Π	4774.54	4776.613	−2.073	+10.50
$\lvert 1011^1 0^0 \rangle$ Π	4976.06	4981.089	−5.029	+26.04

Tabela 4.5: Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.).

Modo normal				
$\lvert\nu_1\,\nu_2\,\nu_3\,\nu_4^{l_4}\,\nu_5^{l_5}\rangle$	$E_{exp.}$	$E_{teo.}$	$E_{exp.}-E_{teo.}$	An.
$\lvert 0210^00^0\rangle\ \Sigma$	5524.106	5506.858	+17.248	+15.73
$\lvert 1100^00^0\rangle\ \Sigma$	5585	5568.557	+16.443	+11.16
$\lvert 1101^10^0\rangle\ \Pi$		6142.374		
$\lvert 0203^10^0\rangle\ \Pi$	6147.42	6170.396	−22.976	+49.28
$\lvert 1030^00^0\rangle\ \Sigma$	6492.0	6496.962	−4.962	+49.28
$\lvert 0220^00^0\rangle\ \Sigma$	6571.5	6543.193	+28.307	+29.78
$\lvert 1110^00^0\rangle\ \Sigma$	6582.5	6629.186	−46.686	+75.10
$\lvert 1022^00^0\rangle\ \Sigma$		6597.351		
$\lvert 2000^00^0\rangle\ \Sigma$	6599.257	6585.696	+13.561	+114.66
$\lvert 0212^00^0\rangle\ \Sigma$	6644.477	6644.580	−0.103	+49.28
$\lvert 0300^00^0\rangle\ \Sigma$		6660.242		
$\lvert 2001^10^0\rangle\ \Pi$	7149.238	7159.513	−10.275	+49.28
$\lvert 1200^00^0\rangle\ \Sigma$		7781.886		
$\lvert 2100^00^0\rangle\ \Sigma$		8807.610		
$\lvert 3000^00^0\rangle\ \Sigma$		9737.414		
$\lvert 4000^00^0\rangle\ \Sigma$	12793.0	12795.045	−2.045	+634.84
$\lvert 5000^00^0\rangle\ \Sigma$	15760.9	15758.590	+2.310	+1023.90

Tabela 4.6: Níveis de energia (cm^{-1}) para todos os estados dados por Holland em et al (cont.).

$N_1 = 54$, $N_2 = 183$, $N_3 = 38$, $rms = 8.41430\,cm^{-1}$, $a_1 = -12.0909\,cm^{-1}$,

$a_2 = -1.46871\,cm^{-1}$, $a_3 = -2.20982\,cm^{-1}$, $a_{13} = 1.16961\,cm^{-1}$,

$a_{132} = -1.05626\,cm^{-1}$, $a'_{13} = -1.175 \times 10^{-5}\,cm^{-1}$ e $a'_{132} = 1.102 \times 10^{-5}\,cm^{-1}$.

Estados excluidos	$E_{exp.}$	$E^{(63)}_{teo.}$	$E^{(59)}_{teo.}$	$E^{(59)}_{teo.(novo)}$
$\|0020^00^0\rangle\ \Sigma^+$	2109.2	2114.702	2117.947	2114.147
$\|0004^00^0\rangle\ \Sigma^+$	2295.0	2309.205	2315.313	2312.143
$\|0220^00^0\rangle\ \Sigma^+$	6571.5	6543.193	6537.897	6545.260
$\|1110^00^0\rangle\ \Sigma^+$	6682.5	6629.186	6631.440	6633.801

Tabela 4.7: Parâmetros obtidos com 59 estados. Os estados excluidos dos dados de Holland *et al* estão listados com suas energias observadas e calculadas (cm^{-1}).

$N_1 = 54$, $N_2 = 188$, $N_3 = 43$, $rms = 6.17908\,cm^{-1}$, $a_1 = -12.08026\,cm^{-1}$,

$a_2 = -1.43819\,cm^{-1}$, $a_3 = -1.92111\,cm^{-1}$, $a_{13} = 1.09829\,cm^{-1}$,

$a_{132} = -1.01767\,cm^{-1}$, $a'_{13} = -2.371 \times 10^{-5}\,cm^{-1}$ e $a'_{132} = 2.016 \times 10^{-5}\,cm^{-1}$.

Holland *et al*	Modificados	$E_{exp.}$	$E^{(59)}_{teo.(novo)}$	$E_{exp.} - E^{(59)}_{teo.(novo)}$
$\|0100^02^0\rangle\ \Sigma^+$	$\|0012^02^0\rangle\ \Sigma^+$	2937.769	2942.965	−8.238
$\|0100^02^2\rangle\ \Delta$	$\|0012^02^2\rangle\ \Delta$	2940.514	2948.752	−5.176
$\|0203^10^0\rangle\ \Pi$	$\|1101^10^0\rangle\ \Pi$	6147.42	6150.384	−2.964

Tabela 4.8: Parâmetros obtidos com 59 estados (cm^{-1}) excluindo aqueles listados na Tab. 4.4, mas com três modificações listadas aqui.

Bibliografia

[1] Y. H. Pao. *Optoacustic Spectroscopy and Detection.* Academic, 1977.

[2] B. R. Henry. *Acc. Chem. Phys.*, 10:207, 1976.

[3] M. S. Child e L. Halonen. Em I. Prigogine e S. A. Rice, editores, *Advances in Chemical Physics*, volume 57, página 1. John Wiley, 1984.

[4] P. M. Morse. *Phys. Rev.*, 34:57, 1929.

[5] K. K. Lehmann, G. J. Scherer, e W. Klemperer. *J. Chem. Phys.*, 79(3):1369, 1983.

[6] B. Darling e D. Dennison. *Phys. Rev.*, 57:128, 1940.

[7] F. Iachello. *Chem. Phys. Lett.*, 78(3):581, 1981.

[8] O. S. van Roosmalen, I. Benjamin, e R. D. Levine. *J. Chem. Phys.*, 81(12):5986, 1984.

[9] F. Iachello e S. Oss. *J. Mol. Spectrosc.*, 142:85, 1990.

[10] A. Sudbery. *Quantum Mechanics and the Particles of Nature (An outline for mathematicians).* Cambridge, 1986.

[11] B. G. Wybourne. *Classical Group for Physicists.* John Wiley, 1974.

[12] A. O. Barut e R. Raczka. *Theory of Group Representations and Applications.* World Scientific, 1986.

[13] Y. Alhassid, F. Iachello, e F. Gürsey. *Chem. Phys. Lett.*, 99(1):27, 1983.

[14] F. Iachello e A. Arima. *The Interacting Boson Model.* Cambridge, 1987.

[15] A. Bohm e Y. Ne'eman. Em A. Bohm, Y. Ne'eman, e A. O. Barut, editores, *Dynamical Groups and Spectrum Generating Algebras*, volume I, página 3. World Scientific, 1988.

[16] Jin-Quan Chen. *Group Representation Theory for Physicists.* World Scientific, 1989.

[17] E. S. Bernardes, Y. M. Hornos, e J. Hornos. The overtone spectrum of monofluoracetylene in the algebraic approach. *Chem. Phys. Lett.*, 1993. Em fase de publicação.

[18] J. Hornos e F. Iachello. *J. Chem. Phys.*, 90(10):5284, 1989.

[19] F. Iachello, S. Oss, e R. Lemus. *J. Mol. Spectrosc.*, 149:132, 1991.

[20] F. Iachello e R. D. Levine. *J. Chem. Phys.*, 77(6):3046, 1982.

[21] I. D. Ado. The representation of lie algebras by matrizes. *Usp. Mat. Nauk., N. S. 2*, 6(22):159, 1947.

[22] I. D. Ado. *Lie Groups*, volume 9, *I.* Am. Math. Soc. Translations, 1962.

[23] M. Sophus Lie. Sophus lie's 1880 transformation group paper. Em R. Hermann, editor, *Lie Groups: history, frontiers and applications.* Math. Sci. Press, 1975.

[24] H. Samelson. *Notes on Lie Algebras.* Springer, 1990.

[25] A. W. Joshi. *Matrices and Tensors in Physics.* John Wiley, 1984.

[26] D. B. Lichtenberg. *Unitary Symmetry and Elementary Particles.* Academic, 1978.

[27] A. Messiah. *Quantum Mechanics*, volume I e II. Jhon Wiley.

[28] U. Fano e G. Racah. *Irreducible Tensorial Sets.* Academic, 1959.

[29] R. D. Levine e C. E. Wulfman. *Chem. Phys. Lett.*, 60:372, 1979.

[30] S. K. Kim, I. L. Cooper, e R. D. Levine. *Chem. Phys.*, 106:1, 1986.

[31] O. S. van Roosmalen, F. Iachello, R. D. Levine, e A. E. L. Dieperink. *J. Chem. Phys.*, 79(6):2515, 1983.

[32] M. Hamermesh. *Group Theory and its Application to Physical Problems.* Addison-Wesley, 1962.

[33] G. Herzberg. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.* von Nostre, 1950.

[34] J. K. Holland, D. A. Newnham, e I. M. Mills. *Molec. Phys.*, 70:319, 1989.

[35] B. W. Char, K. O. Geddes, G. H. Gonnet, B. L. Leong, M. B. Monagan, e S. M. Watt. *Maple V – Language Reference Manual.* Springer-Verlag, 1992.