

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Métodos Algébricos em Ciências Moleculares

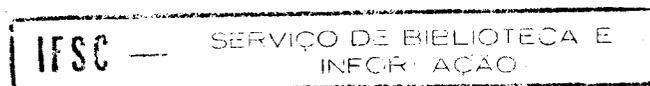
Esmerindo de Sousa Bernardes



Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de **Doutor** em
Ciências: **Física Básica**.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS - 1997



Bernardes, Esmerindo de Sousa

Métodos Algébricos em Ciências Moleculares—São Carlos, 1997.
83 p.

Tese (Doutorado)—Instituto de Física de São Carlos, 1997.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

1. Métodos Algébricos. 2. Álgebras de Lie 3. Espectroscopia
Molecular. I. Título.



**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ESMERINDO DE SOUSA BERNARDES APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA
DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16/01/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos/IFSC-USP

Prof. Dr. Frank Michel Forger/IME-USP

Prof. Dr. Roberto Nicolau Onody/IFSC-USP

Prof. Dr. Yoshiyuki Hase/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco Castilho Alcaraz/UFSCar

*Este trabalho teve o apoio
financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
(FAPESP).*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os amigos, colegas e familiares que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente

- ao Prof. Hornos pela orientação segura, pelo grande incentivo, interesse e seriedade, pela paciência, e por sua grande influência em minha formação científica;
- a Yvone M. M. Hornos pela parceria, cuidados e incentivos;
- a todos os amigos do grupo, em especial ao Mauro Masili pela ajuda incessante;
- a Adão S. S. Souza pelos bons momentos durante a sua passagem rápida e fulminante pelo nosso grupo;
- aos amigos Gilberto & Bartira, Peter & Thea, Jairo & Eva, Cássio & Nardeci, Paulo & Cátia pelos momentos inesquecíveis;
- a Mári Andrade Bernardes e Maria de Fátima Andrade Bernardes pelo suporte.



Índice

1	Introdução	1
2	Moléculas lineares tetra-atômicas	7
2.1	Introdução	7
2.2	O espectro vibracional do monofluoracetileno	12
2.2.1	Energias vibracionais para o HCCF	17
2.2.2	Região de energias baixas	23
2.2.3	Região de energias altas	29
2.2.4	Previsões	34
2.3	O espectro vibracional do monocloroacetileno	37
2.4	Conclusões e perspectivas	38
A	Realização bosônica	43
A.1	Introdução	43
A.2	A cadeia contendo a álgebra $u(3)$	43
A.3	A cadeia contendo a álgebra $so(4)$	45
A.4	Tensores esféricos irredutíveis	46
3	Álgebras simpléticas	49
3.1	Introdução	49
3.2	Motivação	49
3.3	Elementos de matriz para a álgebra $sp(4)$	53
3.3.1	Fórmulas para os elementos de matriz	54
3.3.2	Solução para as relações de comutação	58
3.4	Elementos de matriz particulares para álgebra $sp(6)$	63
3.5	Conclusões e perspectivas	65

Lista de Tabelas

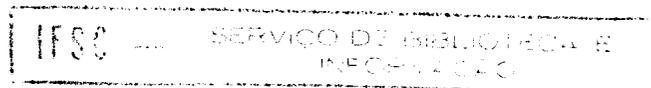
2.1	Freqüências fundamentais do espectro vibracional do HCCF	13
2.2	Principais ressonâncias de Fermi do espectro vibracional do HCCF	13
2.3	Parâmetros otimizados na simetria dinâmica para o espectro vibracional do HCCF . .	15
2.4	Energias vibracionais para o HCCF, experimentais e calculadas ($V \leq 4$)	17
2.4	Energias vibracionais para o HCCF, experimentais e calculadas ($4 \leq V \leq 7$)	18
2.4	Energias vibracionais para o HCCF, experimentais e calculadas ($7 \leq V \leq 9$)	19
2.4	Energias vibracionais para o HCCF, experimentais e calculadas ($9 \leq V \leq 20$)	20
2.4	Energias vibracionais para o HCCF, experimentais e calculadas ($20 \leq V \leq 22$)	21
2.4	Energias vibracionais para o HCCF, experimentais e calculadas ($22 \leq V \leq 30$)	22
2.5	Re-etiquetamento feito na região de energias baixas (HCCF)	23
2.6	Estados com modos de torção altos para o HCCF	31
2.7	Estados com uma indexação ambígua para o HCCF	32
2.8	Parâmetros otimizados com 20 estados na região de energias baixas para o HCCF . . .	35
2.9	Freqüências fundamentais do espectro vibracional do HCCCl	37
2.10	Energias vibracionais para o HCCCl, experimentais e calculadas	39
2.11	Parâmetros otimizados na região de energias baixas para os sistemas HCCCl e HCCF	40
3.1	O octuplete de bárions	50
3.2	O código genético padrão	52
3.3	Raízes positivas para a álgebra $sp(6)$	63

Lista de Figuras

2.1	<i>Polyads</i> compostas de estados Σ do espectro vibracional do HCCF	14
2.2	Estados calculados em torno da energia observada em 2687.342 cm^{-1} (HCCF)	24
2.3	Estados calculados em torno da energia observada em 2937.768 cm^{-1} (HCCF)	25
2.4	Estados calculados em torno da energia observada em 3518.640 cm^{-1} (HCCF)	26
2.5	Estados calculados em torno da energia observada em 3725.031 cm^{-1} (HCCF)	27
2.6	Estados calculados em torno da energia observada em 4646.869 cm^{-1} (HCCF)	28
2.7	Estados calculados em torno da energia observada em 4774.540 cm^{-1} (HCCF)	28
2.8	Estados calculados em torno da energia observada em 4854.040 cm^{-1} (HCCF)	29
2.9	Estados da <i>polyad</i> $V = 20$ indexados com modos de torção altos (HCCF)	33
2.10	Estados da <i>polyad</i> $V = 22$ indexados com modos de torção altos (HCCF)	33
2.11	Re-indexação de estados indexados de forma ambígua (HCCF)	34
2.12	Calibração das previsões dadas pela simetria dinâmica no espectro do HCCF	36
3.1	Diagrama de pesos associado ao octupeto de bárions	50

Resumo

O espectro vibracional do monofluoracetileno (HCCF) e do monocloroacetileno (HCCCl) são calculados por meio de técnicas algébricas sob a hipótese de que eles resultam de uma simetria $u(4)$ dada pela cadeia $u(4) \supset so(4) \supset so(3)$. Os resultados são comparados com as 170 linhas vibracionais experimentais disponíveis para o HCCF e com as 23 disponíveis para o HCCCl. Os desvios médios encontrados de 7 cm^{-1} e 4 cm^{-1} , respectivamente, estabelecem estes sistemas como os melhores exemplos de simetria dinâmica em Física Molecular até o momento. Numa outra aplicação de técnicas algébricas, tendo em mente aplicações que requerem a manipulação de diferentes representações irredutíveis, nós calculamos fórmulas fechadas e analíticas para os elementos de matriz dos geradores da álgebra simplética $sp(4, C)$ atuando numa representação irredutível arbitrária da cadeia $sp(4, C) \supset sp(2, C) \oplus sp(2, C)$, a qual está sendo utilizada no estudo do código genético. A base utilizada é ortogonal e é análoga à base de Gel'fand-Tsetlin para as álgebras unitárias.



Abstract

The vibrational spectrum of monofluoroacetylene (HCCF) and of monochloroacetylene (HCCCl) are calculated by means of algebraic techniques under the hypothesis that they result from a $U(4)$ symmetry through the chain $U(4) \supset O(4) \supset O(3)$. The results are compared with the 170 experimentally available vibrational lines for the HCCF and with the 23 experimentally available vibrational lines for the HCCCl. The mean square deviation is founded to be 7 cm^{-1} and 4 cm^{-1} , respectively, establishing these spectra as the best examples of a dynamical symmetry reported in Molecular Physics so far. In another application of algebraic techniques, having in mind applications in which the algebraic handling of several different irreducible representations are necessary, we provide closed formulas for the matrix elements of the symplectic $sp(4, C)$ Lie algebra on an arbitrary irreducible representation on the chain $sp(4, C) \supset sp(2, C) \oplus sp(2, C)$, which is being used in the study of the genetic code by Lie algebras. The used basis is orthogonal and analogous to the Gel'fand-Tsetlin basis of unitary algebras.

CAPÍTULO 1

Introdução

As técnicas experimentais de espectroscopia molecular sofreram um avanço extraordinário nos últimos anos culminando no que é hoje conhecido por espectroscopia de alta resolução. Ela consiste basicamente no uso de espectrômetros de Fourier para medir energias vibro-rotacionais abaixo de 7500 cm^{-1} (região de energias baixas) com uma precisão nominal de até 3/1000 ($1\text{ cm}^{-1} = 1.2396 \cdot 10^{-4}\text{ eV}$) e métodos de detecção foto-acústica para medir os níveis vibro-rotacionais acima de 7500 cm^{-1} (região de energias altas) com uma precisão de 1/100. As excitações vibracionais e rotacionais são produzidas geralmente com luz infra-vermelha e micro-ondas. O espectro vibro-rotacional dos sistemas lineares tetra-atômicos HCCH [1, 2], HCCF [3, 4, 5], HCCCl [6, 7] e HCCBr [8] estão sendo exaustivamente estudados por esta técnica.

Estes espectros de sistemas poliatômicos relativamente grandes apresentam uma enorme quantidade de níveis de energias e muitas interações não lineares entre estes níveis, principalmente na região de energias altas. Estas interações causam uma redistribuição de energia entre níveis vizinhos de tal forma que um único pulso de luz pode excitar muitos estados coerentemente. O modelamento deste processo de redistribuição de energia depende do conhecimento da natureza destas interações e de uma indexação acurada dos níveis de energia a fim de que elementos de matriz possam ser calculados com precisão [9]. Na região de energias altas o processo de indexação pelas técnicas convencionais torna-se uma tarefa quase impraticável devido a existência de uma grande densidade de estados misturados [5].

Os níveis de energia vibro-rotacionais são calculados tradicionalmente por uma hamiltoniana efetiva não linear contendo termos diagonais dados por uma forma quadrática nos modos normais de vibração e rotação em termos de constantes arbitrárias e uma parte não diagonal. As interações não lineares são introduzidas por termos não diagonais adequados às características mais delicadas do espectro. Várias constantes arbitrárias, tipicamente, 28 para o monofluoracetileno [5], estão presentes e devem ser calculadas pela minimização das disparidades entre o espectro teórico e o espectro experi-

mental. Algumas destas constantes, geralmente aquelas relacionadas aos termos não diagonais, podem ser obtidas por cálculos *ab initio* complementando assim o processo de otimização [5]. Na região de energias altas, diagonalizações de matrizes muito grandes são freqüentemente requeridas. Quando a diagonalização é possível, é comum a obtenção de auto-estados como uma combinação linear contendo alguns coeficientes de mesma magnitude que deveriam estar associados a único nível vibracional, tornando assim a indexação num processo ambíguo [5]. Entre outros métodos alternativos para descrever o comportamento de moléculas poli-atômicas pequenas podemos citar também a abordagem por modos locais [10], métodos semi-clássicos [11], cálculos *ab initio* [12, 13, 14], perturbativos [15] e métodos algébricos [16, 17].

Nas últimas décadas, os métodos algébricos se constituíram numa ferramenta poderosa para explicar fenômenos envolvendo simetrias, invariâncias e degenerescências em diversas áreas do conhecimento científico incluindo aplicações em Física de Partículas [18], Física Nuclear [19, 20], Molecular [16, 17] e, recentemente, aplicações em Genética Molecular [21, 22]. O ponto comum destes modelos está no uso de álgebras de Lie para organizar as informações de cada sistema. Em todos os casos, espectros de massa, energia, códons, etc. são associados a representações irredutíveis de alguma cadeia de álgebras de Lie previamente escolhida tendo em vista a aplicação em mente [23].

A construção algébrica da hamiltoniana de sistemas poli-atômicos lineares é baseada na hipótese de que cada ligação química da molécula seja descrita pela álgebra $u(4)$ [16]. As interações entre as ligações químicas em sistemas poli-atômicos são traduzidas algebricamente por somas diretas de álgebras $u(4)$. Esta abordagem é conhecida também por modelo dos víbrons. A justificação da escolha da álgebra de Lie $u(4)$ está relacionada à natureza dipolar das interações moleculares com a luz e está amplamente discutida na literatura [16, 17, 24, 25]. Em sistemas diatômicos há duas alternativas para formarmos cadeias com a álgebra $u(4)$ que termine na álgebra das rotações $so(3) \sim su(2)$: a cadeia canônica $u(4) \supset u(3) \supset su(2)$ e a cadeia não canônica $u(4) \supset so(4) \supset so(3)$. O requerimento de que estas cadeias contenham a álgebra das rotações garante a invariância rotacional destes sistemas lineares. Uma vez escolhida a cadeia, as energias vibro-rotacionais são calculadas pelos autovalores dos operadores invariantes das subálgebras presentes na cadeia, assumindo que a hamiltoniana possa ser escrita como uma função polinomial destes operadores invariantes (os quais são autocomutantes e hermitianos). Como os autovalores destes invariantes classificam as representações irredutíveis das álgebras de Lie, o espectro de energia do sistema molecular fica então associado a uma destas representações irredutíveis. A teoria de representação das álgebras de Lie clássicas e compactas é muito bem conhecida [26] e isto é uma vantagem em relação aos outros métodos. Além de fórmulas simples para os níveis de energia, semelhante à fórmula de Bohr para o átomo de hidrogênio, o método algébrico também permite que

elementos de matriz dos operadores relevantes sejam calculados. É o caso por exemplo do operador de dipolo, responsável pelas transições eletromagnéticas para luz infravermelha [27, 25].

A hamiltoniana mais geral compatível com uma dada simetria é formada incluindo-se funções polinomiais de todas as ordens construídas com todos os geradores da álgebra. Essa hamiltoniana incrivelmente complexa devido ao enorme número de possibilidades e parâmetros é de pouca utilidade teórica. Uma restrição que limita drasticamente a quantidade de constantes arbitrárias e, conseqüentemente, fortalece o modelo é a restrição da simetria dinâmica. Neste caso, exige-se que a hamiltoniana seja construída apenas com os operadores invariantes da álgebra e subálgebras. No contexto da Física Molecular a condição de simetria dinâmica significa que a energia vibracional e rotacional do sistema terá uma dependência simples dos números quânticos que indexam os estados. O termo “simples” significa aqui que somente um número restrito de combinações destes números quânticos correspondendo aos autovalores dos operadores invariantes irão aparecer na expressão final para a energia. Uma outra vantagem importante do método é a analiticidade dos resultados: as energias vibro-rotacionais são fórmulas polinomiais relativamente simples, envolvendo poucas constantes arbitrárias determinadas por otimização. A quantidade destas constantes ajustáveis nos métodos algébricos é muito menor que a quantidade de parâmetros dos métodos tradicionais e são determinadas com mais facilidade. Após a determinação dos parâmetros da hamiltoniana pelo processo de otimização as energias em qualquer região do espectro podem ser calculadas até mesmo com uma calculadora de bolso. Desta maneira a análise do espectro, em particular a previsão de regiões a serem investigadas experimentalmente, pode ser feita de forma rápida, eficiente e econômica.

O termo “simetria dinâmica” é também uma contraposição a “simetria explícita”. Simetria explícita significa que a hamiltoniana é invariante a algum grupo de simetria, como o grupo das rotações na caso de sistemas moleculares lineares. Usaremos as palavras grupo e álgebra indistintamente neste texto. Como conseqüência, os níveis de energia serão indexados pelos mesmos números quânticos que caracterizam as representações irredutíveis do grupo de simetria. Por outro lado, mesmo que a hamiltoniana não apresente visivelmente um grupo de simetria ainda é possível relacionar os níveis de energia com os autovalores dos operadores invariantes de algum grupo de simetria.

São raros os fenômenos em que a simetria dinâmica é preservada. Podemos citar como protótipos o átomo de hidrogênio [26], relacionado às álgebras $so(4)$ e $so(4, 2)$, e o potencial de Morse [28, 29], relacionado às álgebras $su(2)$ [30, 31] e $su(1, 1)$ [32, 33, 34]. Na maioria dos sistemas, termos de quebra de simetria são introduzidos para que certos aspectos minuciosos do espectro sejam reproduzidos. A hamiltoniana pode em princípio ser absolutamente geral, mas uma classe particular de operadores, denominada de operadores de Majorana, são particularmente importantes. Eles são construídos também

com operadores invariantes, mas pertencentes a uma outra cadeia da mesma álgebra e, portanto, a hamiltoniana da simetria dinâmica e o termo de quebra de simetria não comutam. Isto impede a analiticidade requerendo uma diagonalização numérica. Em muitos casos o termo de quebra de simetria é introduzido apenas com o propósito de melhorar quantitativamente a descrição dos níveis de energia. Não obstante, em outras situações este termo é absolutamente indispensável: o espectro sem o termo de quebra de simetria é qualitativamente diferente do espectro experimental.

A análise de sistemas poliatômicos é feita a partir de uma generalização da cadeia não canônica $u(4) \supset so(4)$. As moléculas de HCN e CO_2 ilustram os mecanismos de quebra de simetria mencionados. No primeiro caso a simetria dinâmica fornece uma descrição dos níveis vibracionais na região de energias baixas com um desvio médio da ordem de 10 cm^{-1} [35]. No segundo caso, a simetria dinâmica gera um espectro qualitativamente diferente do espectro experimental de forma que os operadores de Casimir da cadeia $u(4) \supset u(3)$ são obrigatoriamente introduzidos como termos de Majorana para a obtenção do espectro dessa molécula. Uma situação análoga ocorre em sistemas tetra-atômicos. O espectro do acetileno (HCCH) e de suas formas deuteradas foram calculados pelo modelo dos víbrons e os termos de quebra de simetria tiveram um papel similar ao que ocorre na molécula de CO_2 [36, 37]. Outros exemplos de quebra de simetria podem ser encontrados em abundância em Física Nuclear [20].

Mostraremos nesta tese que o melhor exemplo de simetria dinâmica em sistemas moleculares até o momento é dado pelo espectro vibro-rotacional do monofluoracetileno, uma molécula linear tetra-atômica. Obteremos uma expressão simples para as energias vibracionais do HCCF que descreve acuradamente todo o espectro inclusive a região de energias altas que contém estados fortemente anarmônicos e muitas interações não lineares.

Inicialmente realizamos a análise dos 63 estados experimentais disponíveis na literatura [3] para a molécula de monofluoracetileno (HCCF) usando a simetria dinâmica no modelo dos víbrons [38]. Obtivemos uma concordância surpreendente entre as energias vibracionais observadas e calculadas por uma hamiltoniana algébrica dada pela simetria dinâmica de uma cadeia análoga à cadeia $u(4) \supset o(4)$ (desvio médio de 11 cm^{-1}). Após modificarmos o etiquetamento original de alguns poucos estados, o desvio médio caiu para 7 cm^{-1} , usando apenas 10 parâmetros. Uma outra análise algébrica deste espectro de energias baixas também foi feita logo em seguida por Iachello e colaboradores [39, 40], incluindo correções não lineares dadas por operadores de Majorana. A inclusão destes termos leva a uma hamiltoniana com 21 parâmetros e reproduz as energias vibracionais na região de energias baixas com um desvio médio de 4 cm^{-1} . Posteriormente foram medidas vários outros estados vibracionais do HCCF, incluindo 63 deles na região de energias altas, totalizando 170 níveis vibracionais [4, 5]. A análise teórica baseada no modelo dos víbrons foi refeita para a inclusão dos novos estados vibracionais [41].

Mostraremos que, de fato, o espectro vibracional do HCCF admite uma simetria dinâmica com um desvio médio de 7 cm^{-1} e apenas 10 constantes ajustáveis as quais são muito próximas dos parâmetros determinados na nossa análise anterior [38]. Este desvio, na região de energias altas, é semelhante aos desvios obtidos por outras técnicas [5, 13]. A estabilidade dos parâmetros nas duas análises e o fato de que o espectro vibracional do acetileno (HCCH) não admite uma simetria dinâmica [36, 37] indica que o espectro vibracional do HCCF é descrito com precisão por uma hamiltoniana na simetria dinâmica.

A análise do espectro vibracional do monocloroacetileno (HCCCl) pelo modelo dos víbrons foi feita incluindo todos os estados experimentais disponíveis, sendo 21 deles localizados na região de energias baixas [7] e apenas três na região de energias altas [6]. Os resultados preliminares deste estudo serão apresentados e discutidos também no próximo Capítulo. Eles indicam que este espectro obedece a simetria dinâmica da cadeia usada. O desvio médio obtido para os 24 níveis vibracionais foi de 4 cm^{-1} .

Os métodos algébricos podem ser adaptados a problemas em diferentes áreas da ciência. Por exemplo, na teoria dos quarks, construída com cadeias canônicas de álgebras unitárias, é um modelo desenvolvido em Física de Partículas onde os vetores das representações irredutíveis estão associados às partículas [18, 42]. O modelo dos bósons interagentes de Arima & Iachello [20, 17] procura reproduzir o espectro nuclear a partir da identificação dos vetores das representações irredutíveis de cadeias não-canônicas de álgebras unitárias aos auto-estados nucleares. Este modelo foi o precursor do modelo dos víbrons. Recentemente, Hornos & Hornos introduziram um modelo algébrico para estudar o código genético, em termos de uma cadeia canônica de álgebras simpléticas, onde os vetores da representação irredutível de dimensão 64 da álgebra $sp(6)$ estão associados com códons [21, 43]. Estes três exemplos, em áreas distintas, usam o mesmo princípio para organizar as informações de cada sistema: álgebras de Lie clássicas.

O modelo algébrico para a evolução do código genético exige a construção concreta da representação irredutível de dimensão 64 da álgebra simplética $sp(6)$ na cadeia $sp(6) \supset sp(4) \oplus su(2)$ [43]. De fato, a construção do espaço portador desta representação é indispensável para uma interpretação biológica do modelo que vá além das considerações gerais envolvendo a geração das degenerescências do código genético. A análise da simetria simplética revela uma maior complexidade do que a existente nos grupos unitários e ortogonais. Técnicas poderosas como o formalismo de Gel'fand-Tsetlin [44, 45, 46, 26], onde se constrói uma ação analítica para os geradores que atuam nas representações irredutíveis (irreps) das álgebras unitárias e ortogonais, não são conhecidas para o caso simplético [26, 47]. Propomos aqui a construção de uma ação analítica semelhante àquela dada por Gel'fand-Tsetlin

para as álgebras simpléticas. O método empregado consiste em resolver as relações de comutação para os geradores, as quais são dadas por sistemas de relações de recorrência os quais podem ser resolvidos algebricamente. Este problema é resolvido nesta tese para as irreps da cadeia $sp(4) \supset sp(2) \oplus sp(2)$ [48] e os caminhos para a generalização do método para a álgebra $sp(6)$ são delineados.

Esta tese está organizada em duas partes: a primeira é dedicada às aplicações do modelo dos víbrons aos sistemas tetra-atômicos HCCF e HCCCl enquanto a segunda parte trata da construção de Gel'fand-Tsetlin para a álgebra simplética $sp(4)$. Cada uma destas partes têm as suas próprias conclusões. Durante a pesquisa, parte do material desenvolvido aqui foi comunicado à comunidade: *The overtone spectrum of monofluoroacetylene in the algebraic approach* [38], *Dynamical symmetry in the vibrational overtone spectrum of monofluoroacetylene (HCCF)* [41] e *Matrix elements for the symplectic $sp(4, C)$ Lie algebra* [48].

CAPÍTULO 2

Moléculas lineares tetra-atômicas

2.1 Introdução

Moléculas lineares tetra-atômicas possuem sete modos de vibração: três modos longitudinais (*stretchings*) e dois modos de torção (*bendings*), duplamente degenerados, correspondendo a vibrações em um plano. Estes números quânticos são usualmente denotados em espectroscopia molecular como

$$|\nu\rangle = |\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^{l_4}, \nu_5^{l_5}\rangle. \quad (2.1)$$

A quantidade $l_4 + l_5 \geq 0$ descreve a simetria rotacional da espécie e é referida também pelas letras $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$, correspondendo aos valores $0, 1, 2, \dots$. Os possíveis valores de l_4 e l_5 são $-\nu_k \leq l_k \leq \nu_k$, $k = 4, 5$. O objetivo imediato de um espectroscopista é associar um conjunto de números quânticos da forma (2.1) a cada uma das linhas vibracionais observadas nos espectros moleculares. Dentro de cada transição vibracional ocorrem centenas de transições rotacionais as quais são descritas pelo autovalor do operador de momentum angular, escrito em termos do inteiro l . Este processo será chamado de indexação ou etiquetamento dos níveis de energia.

Algumas moléculas tetra-atômicas lineares possuem um espectro de energia vibro-rotacional que apresenta simultaneamente características de um espectro típico de sistemas poli-atômicos, pela grande quantidade de níveis vibracionais e interações entre estes níveis, e características de um espectro de sistemas moleculares pequenos devido a possibilidade de indexação dos níveis vibracionais e rotacionais com uma boa precisão. É o caso do acetileno (HCCH) [2, 1], monofluoracetileno (HCCF) [5, 4] e do monocloroacetileno (HCCCl) [7, 6]. As energias vibracionais destes sistemas moleculares podem ser medidas com uma resolução alta, correspondendo a uma precisão real de até $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Estas medidas são feitas usando espectrômetros de Fourier para medir os níveis abaixo de 7500 cm^{-1} (energias baixas) e métodos de detecção foto-acústica para medir os níveis acima de 7500 cm^{-1} (energias altas), por exemplo.

O espectroscopista tem de usar hamiltonianas efetivas para indexar os níveis de energia. Em muitas ocasiões, o espectro vibracional é dividido em regiões e hamiltonianas efetivas diferentes são usadas em cada região. A energia resultante desta hamiltoniana efetiva contém termos diagonais dados por uma expansão de Dunham

$$\sum_{r=1}^5 \nu_r \nu_r + \sum_{r=1}^5 x_{rr} (\nu_r^2 - \nu_r) + \sum_{r < r'=2}^5 x_{rr'} \nu_r \nu_{r'} + \sum_{t=4,5} g_{tt} (l_t^2 - \nu_t) + \sum_{t < t'=4,5} g_{tt'} l_t l_{t'}, \quad (2.2)$$

e termos não-diagonais. Os termos não diagonais são necessários para corrigir interações não lineares de natureza diversa. Algumas interações importantes são, por exemplo, as ressonâncias de Fermi, contendo termos cúbicos nos números quânticos, e as ressonâncias do tipo l , contendo termos quárticos. Em situações típicas, usa-se quatro ou cinco termos cúbicos e um termo quártico [5]. Isto corresponde a um tratamento por teoria de perturbação, partindo de um potencial harmônico [49]. As dificuldades operacionais começam com a quantidade de parâmetros a ser determinada e o tamanho das matrizes a serem diagonalizadas. Na região de energias altas, as matrizes utilizadas são da ordem de 3000x3000 [5]. Outra dificuldade está relacionada ao fato do processo de indexação dos níveis de energia vibracional ser iterativo: mudanças de etiquetamento devem ocorrer para acomodar outros estados ocasionando uma nova otimização dos parâmetros. Em um espectro vibracional denso como o espectro do monofluoracetileno onde há, até o momento, 170 linhas vibracionais analisadas, esta abordagem é de fato uma tarefa árdua.

O modelo dos víbrons é uma alternativa ao espectroscopista por proporcionar um método para calcular as energias vibracionais de uma forma muito mais simples [37]. As álgebras de Lie deste modelo são capazes de “escolher” os termos mais relevantes da expansão de Dunham, e outros poucos termos não lineares adicionais, suficientes para uma boa descrição quantitativa. A situação mais favorável ocorre quando uma simetria dinâmica é encontrada. Neste caso, as energias vibracionais são calculadas através de uma fórmula analítica contendo apenas 10 parâmetros, sendo que sete deles podem ser determinados por uma otimização linear. Portanto, a simetria dinâmica oferece uma economia de pelo menos 18 parâmetros e uma boa eficiência. Mostraremos neste Capítulo que o espectro vibracional do monofluoracetileno (HCCF) e do monocloroacetileno (HCCCl) podem ser descritos por uma simetria dinâmica com um desvio médio abaixo de 10 cm^{-1} .

O modelo dos víbrons é um modelo algébrico que associa vetores de representações irredutíveis (irreps) de álgebras unitárias $u(4)$ aos níveis vibro-rotacionais de sistemas moleculares [16, 17]. As representações irredutíveis usadas são totalmente simétricas e relacionadas a uma cadeia não canônica. Este modelo é análogo àqueles desenvolvidos em Física Nuclear [20] e Física de Partículas [18]. Tecnicamente, os níveis vibracionais de sistemas moleculares lineares são determinados associando uma álgebra $u(4)$ a cada ligação química. As interações entre estas ligações químicas são interpretadas

algebricamente pela soma direta de álgebras $u(4)$. Por exemplo, para uma molécula linear de quatro átomos devemos ter a álgebra $\mathcal{A} = u_1(4) \otimes u_2(4) \otimes u_3(4)$ como responsável pela descrição dos níveis vibro-rotacionais. Cada uma das álgebras $u(4)$ está associada a uma das três ligações químicas. A escolha da álgebra unitária $u(4)$ está baseada na natureza dipolar das interações vibracionais e a possibilidade de realizar a álgebra $u(4)$ em termos de operadores diferenciais com comportamento típico de dipolos. O Apêndice A contém um breve introdução à esta realização via operadores diferenciais, também conhecida como realização bosônica. Uma consequência imediata desta particular realização diferencial é a restrição das representações irredutíveis ao caso simétrico, caracterizadas por um inteiro positivo N [26].

Como de praxe, uma cadeia de subálgebras contidas na álgebra \mathcal{A} deve ser estabelecida para que haja uma quantidade suficiente de números quânticos para etiquetar cada um dos modos de vibração e rotação. Esta cadeia deve conter a subálgebra $su(2) \sim so(3)$, a álgebra das rotações, para que as autofunções destes sistemas lineares sejam invariantes por rotações. Em outras palavras, o espectro rotacional será descrito pela subálgebra $so(3)$. A cadeia utilizada na descrição de moléculas tetra-atômicas é [16, 17, 50]:

$$u_1(4) \otimes u_2(4) \otimes u_3(4) \supset \\ so_1(4) \otimes so_2(4) \otimes so_3(4) \supset so_{13}(4) \otimes so_2(4) \supset so_{132}(4) \supset so_{132}(3) \supset so_{132}(2), \quad (2.3)$$

a qual generaliza a cadeia $u(4) \supset so(4)$. Os índices nas álgebras unitárias estão relacionados com as ligações C – H, C ≡ C e C – X, respectivamente. O elemento químico X usado aqui será H, F ou Cl. Para estes sistemas, uma quantidade razoável de linhas vibracionais foram observadas.

A cadeia (2.3) não é canônica e, portanto, a determinação das regras de ramificação, isto é, da forma pela qual as representações irredutíveis (irreps) das subálgebras menores estão contidas nas irreps das subálgebras maiores, não é uma tarefa fácil [51]. No entanto, elas são bem conhecidas para as irreps totalmente simétricas da álgebra \mathcal{A} na cadeia (2.3) [52]:

$$\begin{aligned} \omega_i &= N_i, N_i - 2, N_i - 4, \dots \\ \eta_1 &= \omega_1 + \omega_3 - \alpha - \beta, & \alpha &= 0, 1, 2, \dots, \min(\omega_1, \omega_2), \\ \eta_2 &= -\alpha + \beta, & \beta &= 0, 1, 2, \dots, \min(\omega_1, \omega_2), \\ \tau_1 &= \eta_1 + \omega_2 - \sigma - \rho, & \sigma &= 0, 1, 2, \dots, \min(\eta_1 + \eta_2, \omega_2), \\ \tau_2 &= \eta_2 - \sigma + \rho, & \rho &= 0, 1, 2, \dots, \min(\eta_1 - \eta_2, \omega_2). \\ l &= \tau_1, \tau_1 - 1, \dots, \tau_2, \\ m &= l, l - 1, \dots, -l, \end{aligned} \quad (2.4)$$

Os inteiros positivos N_i e ω_i , $i = 1, 2, 3$, caracterizam as irreps totalmente simétricas das álgebras unitárias $u_i(4)$ e ortogonais $so_i(4)$, respectivamente. A dimensão do espaço portador das irreps da

álgebra \mathcal{A} é [26, 53]

$$\sum_{i=1}^3 (1 + N_i) \left(1 + \frac{1}{2} N_i\right) \left(1 + \frac{1}{3} N_i\right). \quad (2.5)$$

Os números $[\eta_1, \eta_2]$, $\eta_1 \geq |\eta_2|$ e $[\tau_1, \tau_2]$, $\tau_1 \geq |\tau_2|$ caracterizam irreps arbitrárias das subálgebras compostas $so_{13}(4)$ e $so_{132}(4)$, respectivamente. Neste caso particular eles são todos inteiros positivos. As irreps da álgebra de momentum angular $so_{132}(3)$ são classificadas pelo inteiro l , em termos do qual o autovalor $l(l+1)$ do operador momentum angular L^2 é expresso. O inteiro m é a projeção do momentum angular no eixo de quantização. Os números quânticos N_i são fixos para uma dada irrep da álgebra \mathcal{A} enquanto os demais $|\omega_1, \omega_2, \omega_3, \eta_1, \eta_2, \tau_1, \tau_2, j, m\rangle$ estão sujeitos às condições (2.4). Estes números quânticos são suficientes para identificar um modo de vibração e rotação. A correspondência entre esta notação e a notação espectroscópica (2.1) é dada por [16]

$$\begin{aligned} \omega_i &= N_i - 2\nu_i, \quad i = 1, 2, 3, \\ \tau_1 &= N_1 + N_2 + N_3 - (2\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4 + \nu_5), \\ \tau_2 &= l_4 + l_5, \\ \eta_1 &= N_1 + N_3 - (2\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_5), \\ \eta_2 &= l_5, \end{aligned} \quad (2.6)$$

ou, invertendo estas relações, por

$$\begin{aligned} 2\nu_i &= N_i - \omega_i, \\ \nu_4 &= \eta_1 - \tau_1 + \omega_2, \\ \nu_5 &= \omega_1 + \omega_3 - \eta_1, \\ l_4 &= \tau_2 - \eta_2, \\ l_5 &= \eta_2. \end{aligned} \quad (2.7)$$

O próximo passo é determinar uma hamiltoniana puramente vibracional geral em termos dos operadores de Casimir (invariantes de segunda ordem) com constantes arbitrárias a_j e d_k :

$$\begin{aligned} H &= C_0 + a_1 C_{SO_1(4)} + a_2 C_{SO_2(4)} + a_3 C_{SO_3(4)} + a_{13} C_{SO_{13}(4)} + a_{132} C_{SO_{132}(4)} + \\ & d_{13} C'^2_{SO_{13}(4)} + d_{132} C'^2_{SO_{132}(4)}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

A parte rotacional é dada por potências do operador de Casimir L^2 da subálgebra $so_{132}(3)$. Em geral, as álgebras ortogonais possuem dois invariantes de segunda ordem, C e C' . Para as irreps simétricas o Casimir C' é identicamente nulo. O operador C_0 está relacionado com os invariantes das álgebras unitárias cujos autovalores serão constantes (a irrep da álgebra \mathcal{A} é fixa para um dado espectro). As



energias vibracionais são dadas pelos autovalores destes invariantes, os quais são bem conhecidos para as formas compactas das álgebras de Lie clássicas [26, 53]:

$$\begin{aligned}
 E &= E_0 + a_1\omega_1(\omega_1 + 2) + a_2\omega_2(\omega_2 + 2) + a_3\omega_3(\omega_3 + 2) + \\
 &\quad + a_{13}[\eta_1(\eta_1 + 2) + \eta_2^2] + a_{132}[\tau_1(\tau_1 + 2) + \tau_2] + \\
 &\quad d_{13}[\eta_2(\eta_1 + 1)]^2 + d_{132}[\tau_2(\tau_1 + 1)]^2.
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Vale ressaltar que estas energias vibracionais foram obtidas sem a necessidade de resolvermos explicitamente uma equação de Schrödinger. Na notação espectroscópica, as energias vibracionais podem ser re-escritas como:

$$\begin{aligned}
 E_{calc} &= -4a_1[(N_1 + 1)\nu_1 - \nu_1^2] - 4a_2[(N_2 + 1)\nu_2 - \nu_2^2] - 4a_3[(N_3 + 1)\nu_3 - \nu_3^2] - \\
 &\quad - a_{13}[2(N_1 + N_3 + 1)(2\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_5) - (2\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_5)^2 - l_5^2] - \\
 &\quad - a_{132}[2(N_1 + N_2 + N_3 + 1)(2\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4 + \nu_5) - \\
 &\quad \quad - (2\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4 + \nu_5)^2 - (l_4 + l_5)^2] + \\
 &\quad + d_{13}[(N_1 + N_3 + 1) - (2\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_5)]^2 l_5^2 + \\
 &\quad + d_{132}[(N_1 + N_2 + N_3 + 1) - (2\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4 + \nu_5)]^2 (l_4 + l_5)^2,
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

as quais foram re-escaladas em relação ao estado fundamental. Estas energias apresentam um conjunto de degenerências acidentais dado pela condição

$$E_{calc}(|\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^{l_4}, \nu_5^{-l_5}\rangle) = E_{calc}(|\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^{l_4-2l_5}, \nu_5^{l_5}\rangle). \tag{2.11}$$

As constantes arbitrárias são otimizadas pelo método dos mínimos quadrados minimizando o desvio médio quadrático

$$rms = \left\{ \frac{1}{M} \sum_{\vec{\nu}} [E_{exp}(\vec{\nu}) - E_{calc}(\vec{\nu})]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad \vec{\nu} = |\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^{l_4}, \nu_5^{l_5}\rangle, \tag{2.12}$$

onde M é a quantidade de estados vibracionais. Os sete parâmetros $\{a_j, d_k\}$ são determinados matricialmente em termos dos parâmetros N_i , os quais são determinados em seguida por inspeção. O método seguinte foi desenvolvido e otimizado por nós para a obtenção destas constantes. Denotaremos por E_{exp_i} e E_{calc_i} a energia experimental e calculada, respectivamente, do i -ésimo estado vibracional. A energia calculada será escrita aqui na forma

$$E_{calc_i} = \sum_{j=1}^7 a_j C_{ji}, \tag{2.13}$$

onde C_{ji} , uma função dos três inteiros N_1, N_2 e N_3 , é o autovalor do j -ésimo operador de Casimir e a_j é um dos parâmetros $a_1, a_2, a_3, a_{13}, a_{132}, d_{13}$ e d_{132} . A idéia é determinar primeiro os parâmetros a_j em função dos inteiros N otimizando o desvio médio

$$rms = (r/M)^{\frac{1}{2}}, \tag{2.14}$$

onde M é quantidade de níveis vibracionais e r é uma função dos parâmetros dada por:

$$r = \sum_{i=1}^M [Eexp_i - Ecalc_i]^2. \quad (2.15)$$

Desenvolvendo esta equação, obteremos:

$$\begin{aligned} r &= \sum_{i=1}^M \left[Eexp_i^2 - 2Eexp_i \sum_{j=1}^7 C_{ji} a_j + \sum_{j,k=1}^7 C_{ji} C_{ki} a_j a_k \right] \\ &= r_0 + \sum_{j=1}^7 X_j a_j + \sum_{j,k=1}^7 Y_{j,k} a_j a_k, \\ &= r_0 + X \cdot a + a \cdot Y \cdot a, \end{aligned} \quad (2.16)$$

onde r_0 é um escalar, X é um vetor 1×7 e Y é uma matriz quadrada simétrica 7×7 :

$$r_0 = \sum_{i=1}^M Eexp_i^2, \quad (2.17)$$

$$X_j = -2 \sum_{i=1}^M Eexp_i C_{ji}, \quad (2.18)$$

$$Y_{j,k} = \sum_{i=1}^M C_{ji} C_{ki}. \quad (2.19)$$

O mínimo da função *rms* fornece uma equação linear para os parâmetros a_j :

$$\frac{d}{da_j} r = X_j + 2 \sum_{k=1}^7 a_k Y_{k,j} = 0$$

ou, na notação matricial:

$$Y \cdot a = -\frac{1}{2} X. \quad (2.20)$$

Substituindo estes valores de volta na Eq. (2.16), obteremos o desvio médio em função dos inteiros N_i :

$$r = r_0 - \frac{1}{4} X \cdot Y^{-1} \cdot X. \quad (2.21)$$

Os inteiros N_i podem agora ser calculados por inspeção: eles percorrem um *loop* triplo extenso e o menor valor para o desvio é anotado. Estes valores que minimizam globalmente o desvio médio são usados de volta para calcular as 7 constantes a .

2.2 O espectro vibracional do monofluoracetileno

O espectro vibro-rotacional do monofluoracetileno (HCCF) foi determinado a partir da análise rotacional de dois conjuntos de experimentos realizados por Holland *et al* [3] e por Vaitinen *et al* [3]. As primeiras medidas foram realizadas na região de energias baixas e a posição de 63 níveis vibracionais

foram determinadas. Na segunda série de medidas, a análise foi estendida até a região de 16000 cm^{-1} , totalizando 170 linhas vibracionais. As frequências fundamentais estão na Tabela 2.1. Este espectro é marcado por uma grande quantidade de energias situadas em posições diferentes das posições previstas por um modelo harmônico (anarmonicidades altas). Um exemplo é dado pela posição da linha $5\nu_1$ observada em 15761 cm^{-1} . Harmonicamente, esta linha deveria ser localizada em 16785 cm^{-1} , correspondendo portanto a uma anarmonicidade de 1000 cm^{-1} . A presença de muitas ressonâncias de Fermi é outra característica deste espectro. O efeito das ressonâncias de Fermi é evidenciado pelo aparecimento de novas linhas com intensidades comparáveis em posições onde normalmente é previsto apenas uma linha intensa. Uma consequência imediata é a dificuldade de indexação dos níveis vibracionais na região de energias altas por uma expansão puramente do tipo Dunham, Eq. (2.2). As principais ressonâncias de Fermi, apontadas pelos experimentais [5], estão listadas na Tabela 2.2.

ν_1	Σ^+	C – H	N_1	3356.972
ν_2	Σ^+	C = C	N_2	2239.205
ν_3	Σ^+	C – F	N_3	1061.445
ν_4	Π	C = C – H		583.704
ν_5	Π	C = F – H		366.639

Tabela 2.1: Frequências fundamentais do espectro vibracional do HCCF. A simetria rotacional Σ^+ corresponde a $l_4 + l_5 = 0$, $l_5 \geq 0$ e a simetria Π corresponde a $l_4 + l_5 = 1$. As quantidades N_i , $i = 1, 2, 3$, são os inteiros que definem as representações irredutíveis da álgebra $su_1(4) \oplus su_2(4) \oplus su_3(4)$. As energias estão em cm^{-1} .

ν_1 (3356)	\sim	$\nu_2 + \nu_3$ (3300)
ν_2 (2239)	\sim	$2\nu_3$ (2479)
ν_3 (1061)	\sim	$2\nu_4$ (1155)
ν_3 (1061)	\sim	$\nu_4 + \nu_5$ (952)

Tabela 2.2: Principais ressonâncias de Fermi do espectro vibracional do HCCF. Estas interações não lineares são responsáveis pela grande dificuldade na indexação dos níveis vibracionais na região de energias altas. As energias estão em cm^{-1} .

Supondo as ressonâncias da Tabela 2.2 como exatas, então em um modelo puramente harmônico,



os estados vibracionais com o mesmo número quântico

$$V = 6\nu_1 + 4\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4 + \nu_5 \quad (2.22)$$

serão todos degenerados. Estes conjuntos de estados foram denominados de *polyads* na ref. [5]. Estas degenerescências são quebradas pelas interações não-lineares. A Figura 2.1 mostra as *polyads* compostas pelos estados Σ ($l_4 + l_5 = 0$) das quais alguns poucos estados vibracionais foram analisados. Esta figura evidencia também as regiões de sobreposição entre estas *polyads*. Podemos notar que há uma dependência do aumento das regiões de sobreposição com a energia. Durante nossa análise do etiquetamento dos níveis vibracionais, consideramos a possibilidade de trocar alguns níveis de suas *polyads* originais nas regiões de sobreposição. No entanto, estes níveis foram mantidos em suas *polyads* originais em todos os casos, confirmando as *polyads* como uma característica invariante do espectro.

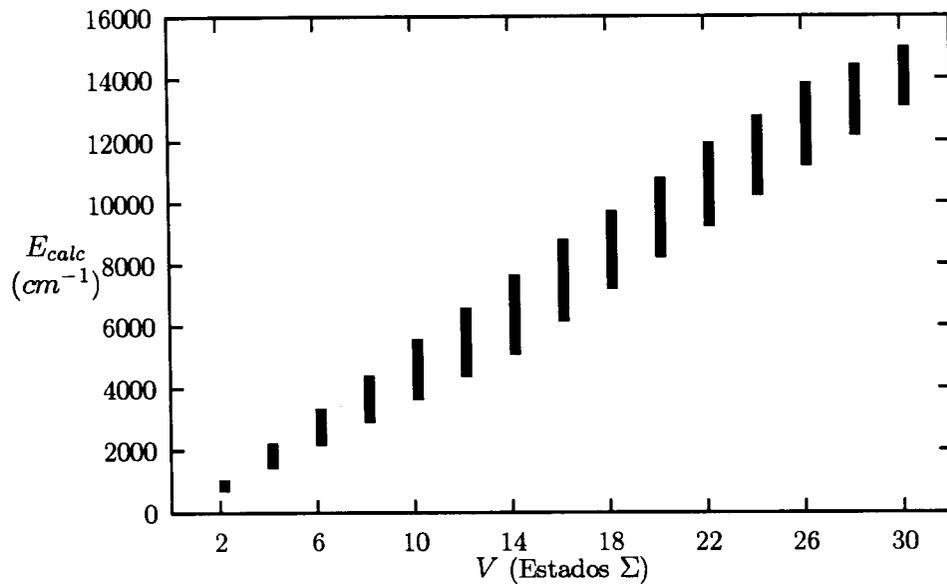


Figura 2.1: Sobreposição das *polyads* compostas de estados Σ ($l_4 + l_5 = 0$). Os modos de torção foram limitados aos estados com $\nu_4 + \nu_5 \leq 16$.

A análise do espectro vibracional do HCCF na região de energias baixas [38] foi feita minimizando o desvio médio (2.12) para os 59 estados analisados rotacionalmente na ref. [3]. Os valores dos parâmetros estão na primeira coluna da Tabela 2.3. Um surpreendente desvio médio de 6 cm^{-1} foi obtido, caracterizando aquele espectro como o melhor candidato a uma simetria dinâmica em sistemas tetra-atômicos. De fato, mostraremos aqui que o espectro vibracional do monofluoracetileno, incluindo a região de energias altas, é o melhor exemplo de simetria dinâmica em sistemas moleculares. Apenas três dos 59 etiquetamentos feitos na ref. [3] foram modificados [38]. Uma outra evidência desta simetria dinâmica pode ser verificada pela introdução de operadores não-diagonais, advindos de outras

cadeias, correspondendo a efeitos não lineares. O desvio médio na simetria dinâmica deve ser quase insensível a estes termos não-diagonais. Isto pode ser confirmado nos trabalhos feitos por Iachello e colaboradores para a região de energias baixas [39, 40].

	Análise anterior [38]	Baixa energia	Espectro completo
	59 estados	103 estados	170 estados
N_1	54	57	56
N_2	188	200	143
N_3	43	40	41
a_1	-12.08026	-11.43102	-11.63262
a_2	- 1.43818	- 1.34983	- 1.89056
a_3	- 1.92111	- 2.08254	- 2.04043
a_{13}	1.09829	1.09621	1.09731
a_{132}	- 1.01767	- 0.97484	- 1.20783
d_{13}	- 0.0000237	- 0.0001135	- 0.0001136
d_{132}	0.0000202	0.0000268	0.0000415
<i>rms</i>	6.179	7.191	6.803

Tabela 2.3: Parâmetros contidos na energia vibracional calculada pelo modelo dos víbrons. A primeira coluna mostra os parâmetros usados na nossa análise anterior, feita na região de energias baixas [38]; os parâmetros da segunda coluna foram obtidos incluindo os 103 estados vibracionais disponíveis na região de energias baixas, $V \leq 13$; a terceira coluna mostra os parâmetros obtidos após a inclusão dos 67 estados disponíveis na região de energias altas. Todos os parâmetros estão em cm^{-1} , exceto os inteiros N_i , os quais são adimensionais.

Usamos neste trabalho os 170 níveis vibracionais do espectro do monofluoracetileno, incluindo 67 estados na região de alta energia, observados e indexados previamente por Mills e colaboradores [5, 4]. Estes dados experimentais foram usados como ponto de partida para uma otimização linear dos sete parâmetros a_j e d_k em função dos inteiros positivos N_1 , N_2 e N_3 . Estes três inteiros positivos foram determinados por inspeção. Permitindo que os inteiros N_i tomem valores no intervalo $1, \dots, 300$, o menor desvio médio (global) pôde ser determinado. Este processo deve ser repetido toda vez que houver uma modificação do etiquetamento de um ou mais estados vibracionais. Esta situação ocorre quando um determinado nível vibracional apresenta um desvio alto. Neste caso, um outro conjunto de números quânticos que forneça uma energia mais próxima do valor experimental deve ser usado. Estas

modificações devem ser feitas de forma a preservar a simetria rotacional do estado, a qual pode ser verificada experimentalmente, e de preferência com estados contendo modos de torção ν_4 e ν_5 baixos. Observa-se experimentalmente uma diminuição das intensidades de transição dos estados com modos de torção altos. Os parâmetros otimizados da hamiltoniana vibracional estão mostrados na terceira coluna da Tabela 2.3. A segunda coluna mostra os parâmetros para uma otimização incluindo todos os 103 estados da região de energias baixas ($V \leq 13$). Note que nas três situações, os parâmetros a_j são muito parecidos. As diferenças significativas nos parâmetros d_k são devidas às interações não lineares fortes localizadas em regiões diferentes do espectro. Assim, como esperado, a otimização apresenta uma pequena dependência na quantidade de estados numa determinada parte do espectro. Os valores dos inteiros N_i que fixam as representação irreduzíveis (irreps) da álgebra $su_1(4) \oplus su_2(4) \oplus su_3(4)$ também não mudam de modo significativo. O desvio médio apresenta uma sensibilidade no parâmetro N_2 muito menor que nos parâmetros N_1 e N_3 . É importante notar que a dimensão da irrep dada pelos inteiros N_i da Tabela 2.3 é muito alta, como pode ser verificado pela Eq. (2.5), possibilitando uma quantidade muito grande de níveis vibracionais.

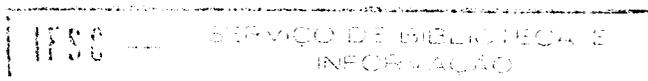
As energias experimentais e calculadas pela Eq. (2.10) estão mostradas na Tabela 2.4 (próxima subseção). As três primeiras colunas mostram as energias experimentais [5], E_{exp} , as energias calculadas pela Eq. (2.10), E_{calc-2} , e a diferença entre energias experimentais e calculadas, $diff_2 = E_{exp} - E_{calc-2}$, respectivamente. As energias da coluna E_{calc-2} foram calculadas com o etiquetamento modificado por nós como mostrado na penúltima coluna, $|\nu\rangle_2$. As energias calculadas com o etiquetamento original da ref. [5], coluna $|\nu\rangle_1$, estão mostradas na quarta coluna, E_{calc-1} . A quinta coluna mostra a diferença $diff_1 = E_{exp} - E_{calc-1}$ entre energias experimentais e calculadas com o etiquetamento não modificado [5]. As energias experimentais estão ordenadas por *polyads* mostradas na última coluna, V . Os parâmetros do modelo são aqueles da terceira coluna da Tabela 2.3.

Alguns estados merecem comentários a parte a fim de ressaltar a utilidade prática da simetria dinâmica numa análise vibracional. Desta forma, esta análise vibracional será dividida em dois setores: um setor composto pela região de energias baixas ($< 7500 \text{ cm}^{-1}$) e um setor composto pela região de energias altas ($> 7500 \text{ cm}^{-1}$).

2.2.1 Energias vibracionais para o HCCF

E_{exp}	E_{calc-2}	$diff_2$	E_{calc-1}	$diff_1$	$ \nu\rangle_1$	$ \nu\rangle_2$	V
366.639	368.201	-1.562	368.201	-1.562	$ 0000^01^1\rangle$	$ 0000^01^1\rangle$	1
583.704	582.147	1.557	582.147	1.557	$ 0001^10^0\rangle$	$ 0001^10^0\rangle$	1
732.080	733.762	-1.682	733.762	-1.682	$ 0000^02^0\rangle$	$ 0000^02^0\rangle$	2
735.579	738.609	-3.030	738.609	-3.030	$ 0000^02^2\rangle$	$ 0000^02^2\rangle$	2
949.028	945.570	3.458	945.570	3.458	$ 0001^11^{-1}\rangle$	$ 0001^11^{-1}\rangle$	2
951.203	950.216	.987	950.216	.987	$ 0001^11^1\rangle$	$ 0001^11^1\rangle$	2
952.670	945.570	7.100	945.570	7.100	$ 0001^{-1}1^1\rangle$	$ 0001^{-1}1^1\rangle$	2
1061.445	1068.392	-6.947	1068.392	-6.947	$ 0010^00^0\rangle$	$ 0010^00^0\rangle$	2
1155.592	1159.516	-3.924	1159.516	-3.924	$ 0002^00^0\rangle$	$ 0002^00^0\rangle$	2
1175.182	1164.162	11.020	1164.162	11.020	$ 0002^20^0\rangle$	$ 0002^20^0\rangle$	2
1315.600	1311.038	4.562	1311.038	4.562	$ 0001^12^0\rangle$	$ 0001^12^0\rangle$	3
1322.240	1311.239	11.001	1311.239	11.001	$ 0001^{-1}2^2\rangle$	$ 0001^{-1}2^2\rangle$	3
1431.337	1436.155	-4.818	1436.155	-4.818	$ 0010^01^1\rangle$	$ 0010^01^1\rangle$	3
1523.440	1522.846	.594	1522.846	.594	$ 0002^01^1\rangle$	$ 0002^01^1\rangle$	3
1543.425	1522.846	20.579	1522.846	20.579	$ 0002^21^{-1}\rangle$	$ 0002^21^{-1}\rangle$	3
1642.769	1645.668	-2.899	1645.668	-2.899	$ 0011^10^0\rangle$	$ 0011^10^0\rangle$	3
1735.372	1736.792	-1.420	1736.792	-1.420	$ 0003^10^0\rangle$	$ 0003^10^0\rangle$	3
1466.830	1466.639	.191	1466.639	.191	$ 0000^04^0\rangle$	$ 0000^04^0\rangle$	4
1799.720	1801.269	-1.549	1801.269	-1.549	$ 0010^02^0\rangle$	$ 0010^02^0\rangle$	4
1803.431	1806.131	-2.700	1806.131	-2.700	$ 0010^02^2\rangle$	$ 0010^02^2\rangle$	4
1893.641	1888.304	5.337	1888.304	5.337	$ 0002^02^2\rangle$	$ 0002^02^2\rangle$	4
2011.301	2008.732	2.569	2008.732	2.569	$ 0011^11^{-1}\rangle$	$ 0011^11^{-1}\rangle$	4
2013.517	2013.220	.297	2013.220	.297	$ 0011^11^1\rangle$	$ 0011^11^1\rangle$	4
2014.953	2008.732	6.221	2008.732	6.221	$ 0011^{-1}1^1\rangle$	$ 0011^{-1}1^1\rangle$	4
2100.420	2095.423	4.997	2095.423	4.997	$ 0003^11^{-1}\rangle$	$ 0003^11^{-1}\rangle$	4

Tabela 2.4: Energias vibracionais para o monofluoracetileno. E_{exp} é a energia experimental e o etiquetamento da coluna $|\nu\rangle_1$ é das refs. [3, 4, 5]. Os estados marcados por ? não foram indexados pelos experimentais. E_{calc} é a energia calculada e o nosso etiquetamento está mostrado na coluna $|\nu\rangle_2$ é. Nas duas situações, $diff = E_{exp} - E_{calc}$. As *polyads* correspondentes estão mostradas na última coluna. Todas as energias estão em cm^{-1} .



E_{exp}	E_{calc-2}	$diff_2$	E_{calc-1}	$diff_1$	$ \nu\rangle_1$	$ \nu\rangle_2$	V
2104.480	2099.911	4.569	2099.911	4.569	$ 0003^11\rangle$	$ 0003^11\rangle$	4
2108.131	2119.576	-11.445	2119.576	-11.445	$ 0020^00\rangle$	$ 0020^00\rangle$	4
2108.668	2095.423	13.245	2095.423	13.245	$ 0003^{-1}1\rangle$	$ 0003^{-1}1\rangle$	4
2211.614	2218.245	-6.631	2218.245	-6.631	$ 0012^00\rangle$	$ 0012^00\rangle$	4
2231.909	2222.733	9.176	2222.733	9.176	$ 0012^20\rangle$	$ 0012^20\rangle$	4
2239.205	2240.918	-1.713	2240.918	-1.713	$ 0100^00\rangle$	$ 0100^00\rangle$	4
2303.480	2309.369	-5.889	2309.369	-5.889	$ 0004^00\rangle$	$ 0004^00\rangle$	4
2170.477	2168.594	1.883	2168.594	1.883	$ 0010^03\rangle$	$ 0010^03\rangle$	5
2479.652	2486.900	-7.248	2486.900	-7.248	$ 0020^01\rangle$	$ 0020^01\rangle$	5
2581.500	2581.137	.363	2581.137	.363	$ 0012^01\rangle$	$ 0012^01\rangle$	5
2589.454	2604.248	-14.794	2604.248	-14.794	$ 0100^01\rangle$	$ 0100^01\rangle$	5
2687.342	2691.981	-4.639	2667.828	19.514	$ 0004^21^{-1}\rangle$	$ 0021^10\rangle$	5
2788.300	2790.650	-2.350	2790.650	-2.350	$ 0013^10\rangle$	$ 0013^10\rangle$	5
2816.189	2818.194	-2.005	2818.194	-2.005	$ 0101^10\rangle$	$ 0101^10\rangle$	5
2848.890	2851.569	-2.679	2851.569	-2.679	$ 0020^02\rangle$	$ 0020^02\rangle$	6
2852.600	2856.443	-3.843	2856.443	-3.843	$ 0020^02\rangle$	$ 0020^02\rangle$	6
2937.768	2941.460	-3.692	2965.017	-27.249	$ 0100^02\rangle$	$ 0012^02\rangle$	6
2940.485	2946.165	-5.680	2969.706	-29.221	$ 0100^02\rangle$	$ 0012^02\rangle$	6
3142.611	3153.553	-10.942	3153.553	-10.942	$ 0030^00\rangle$	$ 0030^00\rangle$	6
3166.020	3176.825	-10.805	3176.825	-10.805	$ 0101^11^{-1}\rangle$	$ 0101^11^{-1}\rangle$	6
3168.960	3181.313	-12.353	3181.313	-12.353	$ 0101^11\rangle$	$ 0101^11\rangle$	6
3170.920	3176.825	-5.905	3176.825	-5.905	$ 0101^{-1}1\rangle$	$ 0101^{-1}1\rangle$	6
3300.529	3299.647	.882	3299.647	.882	$ 0110^00\rangle$	$ 0110^00\rangle$	6
3351.731	3358.435	-6.704	3358.435	-6.704	$ 0014^00\rangle$	$ 0014^00\rangle$	6
3356.972	3339.469	17.503	3339.469	17.503	$ 1000^00\rangle$	$ 1000^00\rangle$	6
3384.760	3390.771	-6.011	3390.771	-6.011	$ 0102^00\rangle$	$ 0102^00\rangle$	6
3518.640	3520.438	-1.798	3537.623	-18.983	$ 0101^{-1}2\rangle$	$ 0030^01\rangle$	7
3714.557	3707.232	7.325	3707.232	7.325	$ 1000^01\rangle$	$ 1000^01\rangle$	7
3718.700	3716.457	2.243	3716.457	2.243	$ 0014^01\rangle$	$ 0014^01\rangle$	7

Tabela 2.4: Continuação.

E_{exp}	E_{calc-2}	$diff_2$	E_{calc-1}	$diff_1$	$ \nu\rangle_1$	$ \nu\rangle_2$	V
3725.031	3721.088	3.943	3716.457	8.574	$ 0014^21^{-1}\rangle$	$ 0031^10^0\rangle$	7
3828.539	3827.302	1.237	3827.302	1.237	$ 0023^10^0\rangle$	$ 0023^10^0\rangle$	7
3875.201	3872.053	3.148	3872.053	3.148	$ 0111^10^0\rangle$	$ 0111^10^0\rangle$	7
3918.423	3916.745	1.678	3916.745	1.678	$ 1001^10^0\rangle$	$ 1001^10^0\rangle$	7
3927.629	3925.970	1.659	3925.970	1.659	$ 0015^10^0\rangle$	$ 0015^10^0\rangle$	7
3959.416	3963.176	-3.760	3963.176	-3.760	$ 0103^10^0\rangle$	$ 0103^10^0\rangle$	7
4072.950	4072.346	.604	4072.346	.604	$ 1000^02^0\rangle$	$ 1000^02^0\rangle$	8
4165.863	4170.322	-4.459	4170.322	-4.459	$ 0040^00^0\rangle$	$ 0040^00^0\rangle$	8
4228.920	4230.324	-1.404	4230.324	-1.404	$ 0111^11^{-1}\rangle$	$ 0111^11^{-1}\rangle$	8
4231.510	4234.656	-3.146	4234.656	-3.146	$ 0111^11^1\rangle$	$ 0111^11^1\rangle$	8
4232.520	4230.324	2.196	4230.324	2.196	$ 0111^{-1}1^1\rangle$	$ 0111^{-1}1^1\rangle$	8
4279.120	4279.808	-.688	4279.808	-.688	$ 1001^11^{-1}\rangle$	$ 1001^11^{-1}\rangle$	8
4282.650	4279.808	2.842	4279.808	2.842	$ 1001^{-1}1^1\rangle$	$ 1001^{-1}1^1\rangle$	8
4306.019	4317.015	-10.996	4317.015	-10.996	$ 0103^11^{-1}\rangle$	$ 0103^11^{-1}\rangle$	8
4312.259	4321.347	-9.088	4321.347	-9.088	$ 0103^11^1\rangle$	$ 0103^11^1\rangle$	8
4314.019	4317.015	-2.996	4317.015	-2.996	$ 0103^{-1}1^1\rangle$	$ 0103^{-1}1^1\rangle$	8
4345.259	4341.169	4.090	4341.169	4.090	$ 0120^00^0\rangle$	$ 0120^00^0\rangle$	8
4414.422	4406.976	7.446	4406.976	7.446	$ 1010^00^0\rangle$	$ 1010^00^0\rangle$	8
4438.180	4439.838	-1.658	4439.838	-1.658	$ 0112^00^0\rangle$	$ 0112^00^0\rangle$	8
4462.700	4457.049	5.651	4457.049	5.651	$ 0200^00^0\rangle$	$ 0200^00^0\rangle$	8
4473.205	4489.322	-16.117	4489.322	-16.117	$ 1002^00^0\rangle$	$ 1002^00^0\rangle$	8
4523.500	4530.961	-7.461	4530.961	-7.461	$ 0104^00^0\rangle$	$ 0104^00^0\rangle$	8
4540.523	4536.767	3.756	4536.767	3.756	$ 0040^01^1\rangle$	$ 0040^01^1\rangle$	9
4646.869	4644.752	2.117	4672.943	-26.074	$ 0103^{-1}2^2\rangle$	$ 1001^12^0\rangle$	9
4700.387	4703.623	-3.236	4703.623	-3.236	$ 0120^01^1\rangle$	$ 0120^01^1\rangle$	9
4741.333	4732.987	8.346	4732.987	8.346	$ 0041^10^0\rangle$	$ 0041^10^0\rangle$	9
4774.540	4774.301	.239	4747.878	26.662	$ 0024^01^1\rangle$	$ 1010^01^1\rangle$	9
4804.670	4815.508	-10.838	4815.508	-10.838	$ 0200^01^1\rangle$	$ 0200^01^1\rangle$	9
4854.040	4852.214	1.826	4842.115	11.925	$ 0016^01^1\rangle$	$ 1002^01^1\rangle$	9
4975.740	4979.382	-3.642	4979.382	-3.642	$ 1011^10^0\rangle$	$ 1011^10^0\rangle$	9

Tabela 2.4: Continuação.

E_{exp}	E_{calc-2}	$diff_2$	E_{calc-1}	$diff_1$	$ \nu\rangle_1$	$ \nu\rangle_2$	V
5459.689	5457.276	2.413	5457.276	2.413	$ 1\ 0\ 2\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 0\ 2\ 0^0\ 0^0\rangle$	10
5523.956	5506.115	17.841	5506.115	17.841	$ 0\ 2\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 2\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	10
5528.154	5547.167	-19.013	5547.167	-19.013	$ 1\ 0\ 1\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 0\ 1\ 2^0\ 0^0\rangle$	10
5579.134	5570.724	8.410	5629.512	-50.378	$ 1\ 0\ 0\ 4^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	10
5587.233	5570.365	16.868	5570.724	16.509	$ 1\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 1\ 1\ 4^0\ 0^0\rangle$	10
5606.597	5597.239	9.358	5597.239	9.358	$ 0\ 2\ 0\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 2\ 0\ 2^0\ 0^0\rangle$	10
5865.792	5864.137	1.655	5864.137	1.655	$ 0\ 2\ 1\ 0^0\ 1^1\rangle$	$ 0\ 2\ 1\ 0^0\ 1^1\rangle$	11
6094.128	6073.651	20.477	6073.651	20.477	$ 0\ 2\ 1\ 1^1\ 0^0\rangle$	$ 0\ 2\ 1\ 1^1\ 0^0\rangle$	11
6147.420	6143.129	4.291	6143.129	4.291	$ 1\ 1\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	$ 1\ 1\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	11
6491.992	6490.369	1.623	6490.369	1.623	$ 1\ 0\ 3\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 0\ 3\ 0^0\ 0^0\rangle$	12
6599.297	6584.992	14.305	6584.992	14.305	$ 2\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 2\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	12
6603.302	6592.562	10.740	6677.694	-74.392	$ 1\ 0\ 1\ 4^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 1\ 2\ 4^0\ 0^0\rangle$	12
6644.520	6636.643	7.877	6628.569	15.951	$ 1\ 1\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 2\ 1\ 2^0\ 0^0\rangle$	12
6650.085	6648.393	1.692	6636.643	13.442	$ 0\ 2\ 1\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 3\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	12
6685.688	6677.694	7.994	6710.914	-25.226	$ 1\ 1\ 0\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 0\ 1\ 4^0\ 0^0\rangle$	12
6701.624	6710.914	-9.290	6691.230	10.394	$ 0\ 1\ 1\ 6^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 1\ 0\ 2^0\ 0^0\rangle$	12
6732.731	6727.767	4.964	6727.767	4.964	$ 0\ 2\ 0\ 4^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 2\ 0\ 4^0\ 0^0\rangle$	12
6953.407	6952.316	1.091	6952.316	1.091	$ 2\ 0\ 0\ 0^0\ 1^1\rangle$	$ 2\ 0\ 0\ 0^0\ 1^1\rangle$	13
7149.286	7157.398	-8.112	7157.398	-8.112	$ 2\ 0\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	$ 2\ 0\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	13
9749.016	9736.571	12.445	9736.571	12.445	$ 3\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 3\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	18
9749.533	9741.158	8.375	9797.042	-47.509	$ 0\ 3\ 0\ 5^{-1}\ 1^1\rangle$	$ 1\ 2\ 1\ 1^{-1}\ 1^1\rangle$	18
9755.619	9765.368	-9.749	9733.240	22.379	$ 2\ 0\ 3\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 2\ 3\ 4^0\ 0^0\rangle$	18
9765.797	9771.494	-5.697			?	$ 2\ 0\ 0\ 5^{-1}\ 1^1\rangle$	18
10775.871	10766.902	8.969	10867.098	-91.227	$ 3\ 0\ 0\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 2\ 2\ 1^{-1}\ 1^1\rangle$	20
10779.304	10783.761	-4.457	10867.098	-87.794	$ 3\ 0\ 0\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 2\ 1\ 1\ 1^{-1}\ 1^1\rangle$	20
10794.857	10802.310	-7.453	10802.310	-7.453	$ 3\ 0\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 3\ 0\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	20
10810.660	10811.891	-1.231	10493.334	317.326	$ 0\ 2\ 6\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 3\ 1\ 5^{-1}\ 1^1\rangle$	20

Tabela 2.4: Continuação.

E_{exp}	E_{calc-2}	$diff_2$	E_{calc-1}	$diff_1$	$ \nu\rangle_1$	$ \nu\rangle_2$	V
10811.038	10810.873	.165	10857.224	-46.186	$ 0\ 4\ 2\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 0\ 4\ 6^0\ 0^0\rangle$	20
10818.955	10816.521	2.434	10905.378	-86.423	$ 1\ 1\ 3\ 4^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 3\ 3\ 2^0\ 0^0\rangle$	20
10826.419	10833.071	-6.652	10844.442	-18.023	$ 2\ 0\ 3\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 4\ 0\ 3^{-1}\ 1^1\rangle$	20
10972.722	10963.459	9.263	11139.788	-167.066	$ 1\ 2\ 0\ 6^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 2\ 2\ 8^0\ 0^0\rangle$	20
10976.929	10967.552	9.377	10997.393	-20.464	$ 1\ 3\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 2\ 2\ 2^0\ 0^0\rangle$	20
10978.844	10976.011	2.833			?	$ 1\ 0\ 0\ 13^{-1}\ 1^1\rangle$	20
10979.209	10979.396	-.187			?	$ 0\ 1\ 2\ 12^0\ 0^0\rangle$	20
10986.122	10984.411	1.711	10967.552	18.570	$ 1\ 2\ 2\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 2\ 1\ 1\ 2^0\ 0^0\rangle$	20
10994.829	10997.393	-2.564	11175.050	-180.221	$ 1\ 1\ 0\ 10^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 3\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	20
10996.746	11002.814	-6.068			?	$ 1\ 1\ 2\ 6^0\ 0^0\rangle$	20
11002.159	11003.390	-1.231	11003.390	-1.231	$ 2\ 2\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 2\ 2\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	20
11016.464	11014.211	2.253	11021.404	-4.940	$ 0\ 3\ 1\ 6^0\ 0^0\rangle$	$ 2\ 0\ 1\ 6^0\ 0^0\rangle$	20
11027.039	11021.404	5.635	11079.738	-52.699	$ 1\ 3\ 0\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 3\ 1\ 6^0\ 0^0\rangle$	20
11047.243	11047.017	.226	10956.719	90.524	$ 0\ 5\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 4\ 0\ 4^0\ 0^0\rangle$	20
11049.779	11057.442	-7.663	11047.017	2.762	$ 0\ 4\ 0\ 4^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 2\ 1\ 4^0\ 0^0\rangle$	20
11051.235	11057.978	-6.743	10956.719	94.516	$ 0\ 5\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 2\ 1\ 0\ 4^0\ 0^0\rangle$	20
11838.972	11838.419	.553			?	$ 2\ 0\ 2\ 5^{-1}\ 1^1\rangle$	22
11850.700	11850.841	-.141	11853.975	-3.275	$ 0\ 5\ 0\ 1^{-1}\ 1^1\rangle$	$ 3\ 0\ 2\ 0^0\ 0^0\rangle$	22
11946.249	11945.982	.267	11948.501	-2.252	$ 3\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 2\ 0\ 3\ 4^0\ 0^0\rangle$	22
11950.859	11948.501	2.358	11948.501	2.358	$ 3\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 3\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	22
11951.354	11953.901	-2.547	11948.501	2.853	$ 3\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 2\ 1\ 5^{-1}\ 1^1\rangle$	22
11955.271	11958.764	-3.493			?	$ 0\ 4\ 2\ 2^0\ 0^0\rangle$	22
11958.788	11964.099	-5.311	12051.948	-93.160	$ 0\ 1\ 2\ 14^0\ 0^0\rangle$	$ 2\ 1\ 0\ 5^{-1}\ 1^1\rangle$	22
11973.371	11971.656	1.715	12266.927	-293.556	$ 1\ 1\ 0\ 12^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 2\ 3\ 2^0\ 0^0\rangle$	22
11975.763	11976.797	-1.034	11925.844	49.919	$ 2\ 1\ 3\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 0\ 5\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	22
11976.211	11981.428	-5.217	11673.336	302.875	$ 0\ 3\ 5\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 3\ 0\ 3^{-1}\ 1^1\rangle$	22
11993.734	11987.963	5.771	11976.797	16.937	$ 0\ 5\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	$ 3\ 0\ 0\ 4^0\ 0^0\rangle$	22
11996.127	11997.256	-1.129	12095.613	-99.486	$ 2\ 1\ 1\ 4^0\ 0^0\rangle$	$ 1\ 1\ 3\ 6^0\ 0^0\rangle$	22
12014.755	12014.501	.254	12014.501	.254	$ 2\ 1\ 2\ 2^0\ 0^0\rangle$	$ 2\ 1\ 2\ 2^0\ 0^0\rangle$	22

Tabela 2.4: Continuação.



E_{exp}	E_{calc-2}	$diff_2$	E_{calc-1}	$diff_1$	$ \nu\rangle_1$	$ \nu\rangle_2$	V
12049.231	12045.674	3.557			?	$ 0\ 2\ 2\ 10^0 0^0\rangle$	22
12049.501	12050.689	-1.188	12050.689	-1.188	$ 2\ 2\ 1\ 0^0 0^0\rangle$	$ 2\ 2\ 1\ 0^0 0^0\rangle$	22
12052.269	12051.948	.321	12266.927	-214.658	$ 1\ 1\ 0\ 12^0 0^0\rangle$	$ 0\ 1\ 2\ 14^0 0^0\rangle$	22
12057.720	12057.433	.287	11625.238	432.482	$ 0\ 0\ 2\ 16^0 2^0\rangle$	$ 0\ 4\ 1\ 4^0 0^0\rangle$	22
12060.248	12067.921	-7.673	12241.327	-181.079	$ 1\ 2\ 0\ 8^0 0^0\rangle$	$ 0\ 5\ 0\ 2^0 0^0\rangle$	22
12077.833	12069.092	8.741	12124.256	-46.423	$ 2\ 2\ 0\ 2^0 0^0\rangle$	$ 1\ 2\ 2\ 4^0 0^0\rangle$	22
12080.035	12094.691	-14.656	12184.581	-104.546	$ 1\ 1\ 1\ 10^0 0^0\rangle$	$ 1\ 1\ 2\ 8^0 0^0\rangle$	22
12082.140	12095.613	-13.473	12204.405	-122.265	$ 0\ 3\ 0\ 10^0 0^0\rangle$	$ 2\ 1\ 1\ 4^0 0^0\rangle$	22
12096.958	12108.596	-11.638	12067.921	29.037	$ 0\ 5\ 0\ 2^0 0^0\rangle$	$ 1\ 3\ 1\ 2^0 0^0\rangle$	22
12115.639	12124.256	-8.617	12190.941	-75.302	$ 1\ 3\ 0\ 4^0 0^0\rangle$	$ 2\ 2\ 0\ 2^0 0^0\rangle$	22
12122.189	12115.767	6.422	12115.767	6.422	$ 1\ 4\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	$ 1\ 4\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	22
12795.302	12794.204	1.098	13207.628	-412.326	$ 2\ 0\ 1\ 10^0 0^0\rangle$	$ 4\ 0\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	24
12797.919	12797.734	.185	12794.204	3.715	$ 4\ 0\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	$ 2\ 1\ 1\ 4^0 2^0\rangle$	24
12798.814	12798.442	.372	12830.669	-31.855	$ 0\ 4\ 4\ 0^0 0^0\rangle$	$ 2\ 1\ 1\ 4^{-2} 2^2\rangle$	24
12800.083	12801.938	-1.855	12794.204	5.879	$ 4\ 0\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	$ 1\ 3\ 1\ 2^0 2^0\rangle$	24
12811.430	12809.994	1.436			?	$ 1\ 4\ 0\ 0^0 2^0\rangle$	24
12817.751	12814.881	2.870	12794.204	23.547	$ 4\ 0\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	$ 0\ 4\ 0\ 6^{-2} 2^2\rangle$	24
12819.266	12814.680	4.586	12882.165	-62.899	$ 3\ 0\ 3\ 0^0 0^0\rangle$	$ 0\ 4\ 0\ 6^0 2^0\rangle$	24
12822.904	12827.261	-4.357	12882.165	-59.261	$ 3\ 0\ 3\ 0^0 0^0\rangle$	$ 2\ 2\ 0\ 2^0 2^0\rangle$	24
13804.664	13808.172	-3.508	13896.282	-91.618	$ 3\ 0\ 4\ 0^0 0^0\rangle$	$ 1\ 2\ 6\ 0^0 0^0\rangle$	26
13853.705	13848.977	4.728	13859.059	-5.354	$ 4\ 0\ 1\ 0^0 0^0\rangle$	$ 1\ 2\ 4\ 3^{-1} 1^1\rangle$	26
13854.244	13859.059	-4.815	13859.059	-4.815	$ 4\ 0\ 1\ 0^0 0^0\rangle$	$ 4\ 0\ 1\ 0^0 0^0\rangle$	26
14134.596	14131.917	2.679	14182.319	-47.723	$ 2\ 2\ 2\ 2^0 0^0\rangle$	$ 2\ 2\ 0\ 5^{-1} 1^1\rangle$	26
14134.789	14135.644	-.855	14135.644	-.855	$ 3\ 2\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	$ 3\ 2\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	26
14138.164	14135.917	2.247			?	$ 3\ 0\ 1\ 6^0 0^0\rangle$	26
14980.964	14979.396	1.568	14996.471	-15.507	$ 4\ 1\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	$ 1\ 3\ 5\ 0^0 0^0\rangle$	28
14999.051	14996.471	2.580			?	$ 4\ 1\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	28
15001.705	15001.527	.178	14996.471	5.234	$ 4\ 1\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	$ 2\ 1\ 5\ 2^0 0^0\rangle$	28
15004.655	15003.411	1.244	14996.471	8.184	$ 4\ 1\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	$ 1\ 4\ 0\ 4^0 2^0\rangle$	28
15761.305	15757.892	3.413	15757.892	3.413	$ 5\ 0\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	$ 5\ 0\ 0\ 0^0 0^0\rangle$	30

Tabela 2.4: Continuação.

2.2.2 Região de energias baixas

A região de energias baixas contém 103 estados vibracionais determinados experimentalmente correspondendo às *polyads* $V \leq 13$ na Tabela 2.4. Propusemos 15 modificações de etiquetamento com a finalidade de ajustar melhor o espectro calculado ao espectro experimental e, conseqüentemente, abaixar o desvio absoluto entre as energias calculadas e observadas. Estas modificações estão mostradas na penúltima coluna da Tabela 2.5; as demais colunas mostram como estes estados foram etiquetados em outras referências. Em nenhuma destas modificações houve a necessidade de mudar as energias observadas de suas *polyads* originais, como sugeridas na ref. [5]. Na maioria de nossas modificações, os números quânticos propostos possuem menos modos de vibração que aqueles propostos em algumas outras referências. Os comentários seguintes exemplificam a maneira pela qual estes novos etiquetamentos foram feitos e ressaltam a importância da simetria dinâmica neste processo.

	E_{exp}	ref. [3]	ref. [4]	ref. [5]	ref. [39]	ref. [38]	este trabalho	V
1	2687.342	$ 002\ 1^1 0^0\rangle$	$ 002\ 1^1 1^0\rangle$	$ 000\ 4^2 1^{-1}\rangle$	$ 002\ 1^1 0^0\rangle$	$ 002\ 1^1 1^0\rangle$	$ 002\ 1^1 1^0\rangle$	5
2	2937.768	$ 010\ 0^0 2^0\rangle$	$ 010\ 0^0 2^0\rangle$	$ 010\ 0^0 2^0\rangle$	$ 010\ 0^0 2^0\rangle$	$ 001\ 2^0 2^0\rangle$	$ 001\ 2^0 2^0\rangle$	6
3	2940.485	$ 010\ 0^0 2^2\rangle$	$ 010\ 0^0 2^2\rangle$	$ 010\ 0^0 2^2\rangle$	$ 010\ 0^0 2^2\rangle$	$ 001\ 2^0 2^2\rangle$	$ 001\ 2^0 2^2\rangle$	6
4	3518.640	$ 003\ 0^0 1^1\rangle$	$ 003\ 0^0 1^1\rangle$	$ 010\ 1^{-1} 2^2\rangle$	$ 003\ 0^0 1^1\rangle$	$ 003\ 0^0 1^1\rangle$	$ 003\ 0^0 1^1\rangle$	7
5	3725.031		$ 001\ 4^0 1^1\rangle$	$ 001\ 4^2 1^{-1}\rangle$	$ 001\ 4^0 1^1\rangle$		$ 003\ 1^1 0^0\rangle$	7
6	4646.869		$ 100\ 1^1 2^0\rangle$	$ 010\ 3^{-1} 2^2\rangle$	$ 100\ 1^1 2^0\rangle$		$ 100\ 1^1 2^0\rangle$	9
7	4774.540	$ 101\ 0^0 1^1\rangle$	$ 012\ 0^0 1^1\rangle$	$ 002\ 4^0 1^1\rangle$	$ 101\ 0^0 1^1\rangle$	$ 101\ 0^0 1^1\rangle$	$ 101\ 0^0 1^1\rangle$	9
8	4854.040		$ 003\ 3^1 0^0\rangle$	$ 001\ 6^0 1^1\rangle$	$ 003\ 3^1 0^0\rangle$		$ 100\ 2^0 1^1\rangle$	9
9	5579.134		$ 100\ 4^0 0^0\rangle$	$ 100\ 4^0 0^0\rangle$	$ 100\ 4^0 0^0\rangle$		$ 110\ 0^0 0^0\rangle$	10
10	5587.233		$ 110\ 0^0 0^0\rangle$	$ 110\ 0^0 0^0\rangle$	$ 110\ 0^0 0^0\rangle$		$ 011\ 4^0 0^0\rangle$	10
11	6603.302		$ 012\ 4^0 0^0\rangle$	$ 101\ 4^0 0^0\rangle$	$ 012\ 4^0 0^0\rangle$		$ 012\ 4^0 0^0\rangle$	12
12	6644.520	$ 021\ 2^0 0^0\rangle$	$ 021\ 2^0 0^0\rangle$	$ 111\ 0^0 0^0\rangle$	$ 021\ 2^0 0^0\rangle$	$ 021\ 2^0 0^0\rangle$	$ 021\ 2^0 0^0\rangle$	12
13	6650.085		$ 111\ 0^0 0^0\rangle$	$ 021\ 2^0 0^0\rangle$	$ 111\ 0^0 0^0\rangle$		$ 030\ 0^0 0^0\rangle$	12
14	6685.688		$ 020\ 4^0 0^0\rangle$	$ 110\ 2^0 0^0\rangle$			$ 101\ 4^0 0^0\rangle$	12
15	6701.624		$ 110\ 2^0 0^0\rangle$	$ 011\ 6^0 0^0\rangle$	$ 110\ 2^0 0^0\rangle$		$ 110\ 2^0 0^0\rangle$	12

Tabela 2.5: Re-etiquetamento feito na região de energias baixas, $V \leq 13$. Os espaços em branco significam que estes estados não foram reportados em algumas referências experimentais e, portanto, não foram analisados nos respectivos trabalhos teóricos. Todas as energias estão em cm^{-1} .

O etiquetamento da energia observada em 2687.768 cm^{-1} foi o primeiro a ser modificado. Esta energia é um estado Π e foi indexada como $|0004^01^1\rangle$ na ref. [5], entretanto podemos ver na Figura 2.2 que esta energia é melhor descrita por $|0021^10^0\rangle$, também um estado Π mas com um número menor de modos. O desvio, ou seja, a diferença absoluta entre a energia experimental e a energia calculada na simetria dinâmica, que era de 19.5 cm^{-1} diminuiu para 4.6 cm^{-1} após esta modificação. De fato, este estado foi também indexado como $|0021^10^0\rangle$ nas refs. [3, 4, 38, 39].

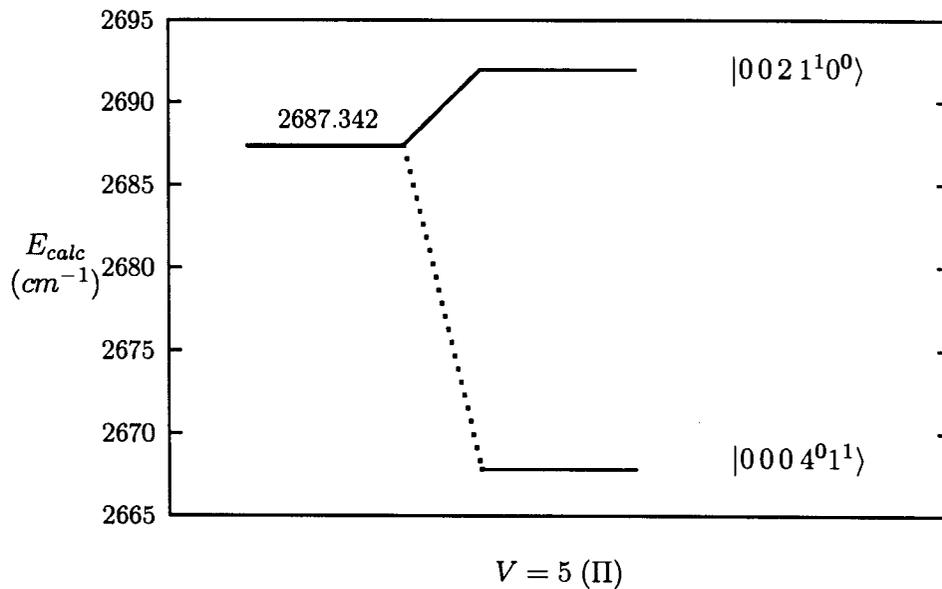


Figura 2.2: Re-etiquetamento da energia observada em 2687.342 cm^{-1} . A primeira coluna corresponde às energias experimentais e a segunda coluna mostra as energias calculadas e seus números quânticos correspondentes. A linha cheia ligando as duas colunas indica o nosso etiquetamento; a linha pontilhada indica o etiquetamento experimental.

O estado Σ em 2937.768 cm^{-1} é indexado melhor por $|0012^02^0\rangle$, como pode ser visto na Figura 2.3. O desvio que era de 27.2 cm^{-1} diminuiu para 3.7 cm^{-1} . O mesmo acontece com um dos estados Δ correspondentes, observado em 2940.485 cm^{-1} . Este estado foi modificado para $|0012^02^2\rangle$. Como consequência, o desvio que era de 29.2 cm^{-1} diminuiu para 5.7 cm^{-1} . Apesar de que os novos etiquetamentos apresentem mais modos de vibração, eles ainda são pequenos o suficiente.

Podemos observar na Figura 2.4 que a energia calculada com $|0030^01^1\rangle$ está muito mais próxima da energia Π observada em 3518.640 cm^{-1} de que aquela calculada com $|0101^{-1}2^2\rangle$. O desvio que era de 19 cm^{-1} diminuiu para 2 cm^{-1} . Apesar de conter a mesma quantidade de modos no geral, estes novos números quânticos apresentam menos excitações nos modos de torção. Esta modificação proposta aqui coincide com o etiquetamento feito no nosso primeiro trabalho [38] e nas refs. [3, 4, 39].

A Figura 2.5 mostra os estados Π observados e calculados na região entre 3706 cm^{-1} e 3726 cm^{-1} . No nosso modelo os estados $|0014^01^1\rangle$ e $|0014^21^{-1}\rangle$, calculados em 3716.457 cm^{-1} , são degenerados. Escolhemos $|0031^10^0\rangle$ para indexar a energia observada em 3725.031 cm^{-1} por conter menos modos de torção. O desvio neste caso não sofreu uma queda tão acentuada em relação aos casos anteriores: ele passou de 8.6 cm^{-1} para 4 cm^{-1} .

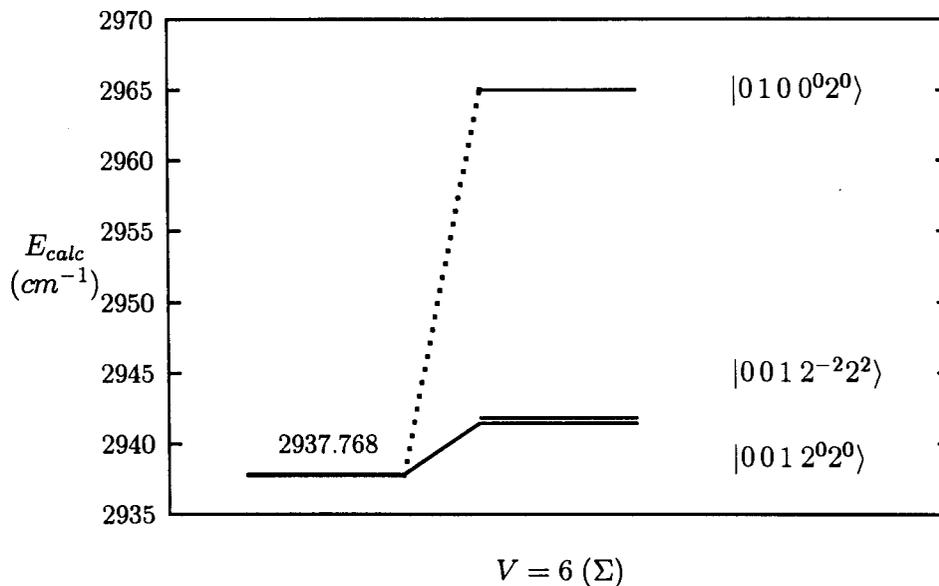


Figura 2.3: Energias vibracionais Σ calculadas em torno da energia observada em 2937.768 cm^{-1} . A primeira coluna corresponde às energias experimentais e a segunda coluna mostra as energias calculadas e seus números quânticos correspondentes. A linha pontilhada (cheia) ligando as duas colunas indica o etiquetamento experimental (calculado). Uma modificação análoga para o estado Δ correspondente em 2940.485 cm^{-1} também foi feita e está mostrada na Tabela 2.5.

O nosso etiquetamento $|1001^12^0\rangle$ para o estado Π observado em 4646.869 cm^{-1} apresenta um número menor de modos de torção e concorda também com o etiquetamento feito nas refs. [4, 39]. O desvio que era de 26 cm^{-1} diminuiu para 2 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 2.6.

Como no caso anterior, o nosso etiquetamento $|1010^01^1\rangle$ para o estado Π observado em 4774.540 cm^{-1} apresenta um número menor de modos de torção e concorda também com o etiquetamento feito nas refs. [3, 38, 39]. O desvio médio que era de 26.7 cm^{-1} foi reduzido para 0.2 cm^{-1} . A Figura 2.7 mostra os únicos dois estados calculados na vizinhança de 4774.540 cm^{-1} .

O estado Π observado em 4854.040 cm^{-1} foi indexado com modos de torção relativamente altos na ref. [5], como pode ser visto na Figura 2.8. Nas refs. [4, 39] este estado foi indexado por $|0033^10^0\rangle$, com menos modos de torção. O nosso etiquetamento com $|1002^01^1\rangle$ reduz ainda mais a quantidade

de modos de torção e, conseqüentemente, modifica o desvio de 12 cm^{-1} para 2 cm^{-1} .

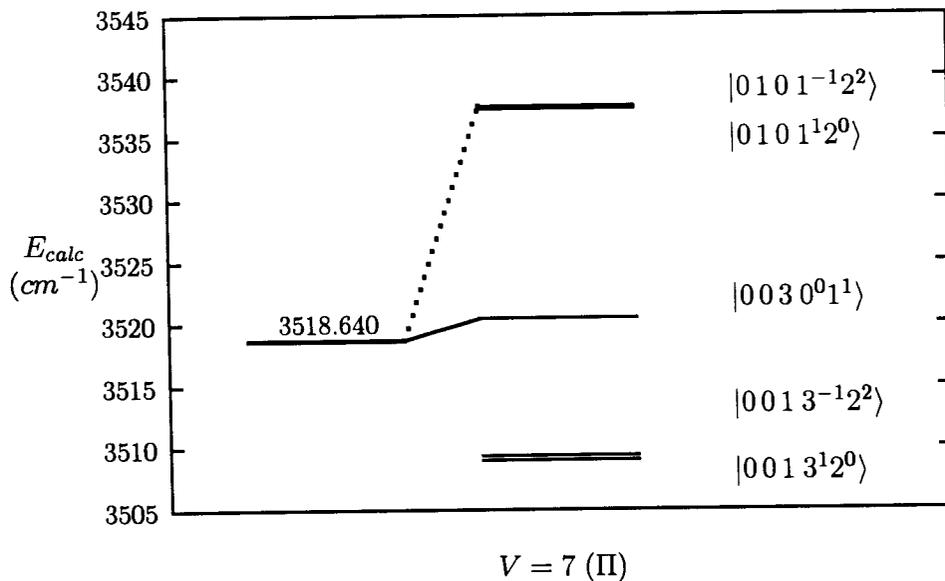


Figura 2.4: Etiquetamentos possíveis para o estado II observado em 3518.640 cm^{-1} . Nós indexamos esta energia como $|003 0^0 1^1\rangle$. A primeira coluna corresponde às energias experimentais e a segunda coluna mostra as energias calculadas e seus números quânticos correspondentes. A linha pontilhada (cheia) ligando as duas colunas indica o etiquetamento experimental (calculado).

As demais modificações foram feitas seguindo o mesmo caminho: calculando os estados de mesma simetria rotacional em torno da energia observada cujo etiquetamento experimental apresente um desvio absoluto alto e escolhendo o estado calculado mais próximo contendo o menor números de modos vibracionais. É importante mencionar que as modificações introduzidas em um determinado estágio praticamente não afeta os demais etiquetamentos, indicando que as iterações estão convergindo.

A degenerescência acidental (2.11) faz com os estados $|000 2^0 1^1\rangle$ e $|000 2^2 1^{-1}\rangle$ sejam calculados em 1522.864 cm^{-1} . Esta energia é boa para o primeiro conjunto de números quânticos, como pode ser visto na Tabela 2.4, mas é 20 cm^{-1} abaixo da energia experimental 1453.425 cm^{-1} , indicada para o segundo conjunto de números quânticos na ref. [5]. Outros estados afetados por estas degenerescências são aqueles do tipo $|010 1^{\pm 1} 1^{\mp 1}\rangle$. A abertura destes níveis são menores e não causam muita influência no desvio.

Alguns outros estados sempre apresentam um desvio alto. É o caso dos estados observados em 3356.972 cm^{-1} (frequência fundamental ν_1), em 5523.956 cm^{-1} e 5528.154 cm^{-1} e em 6094.128 cm^{-1} . Este último é um estado II enquanto os demais são do tipo Σ^+ . Não conseguimos nenhum candidato melhor entre algumas poucas possibilidades nas vizinhanças destes. Vale observar que as energias



calculadas *ab initio* com os números quânticos dados na Tabela 2.4 para as energias mencionadas também apresentam desvios altos. Por exemplo, a energia correspondente à frequência fundamental ν_1 é calculada na ref. [12] com um desvio de 40 cm^{-1} . Foi desta referência que Mills e seus colaboradores [5] retiraram os valores das constantes de acoplamento dos termos não diagonais da hamiltoniana vibracional.

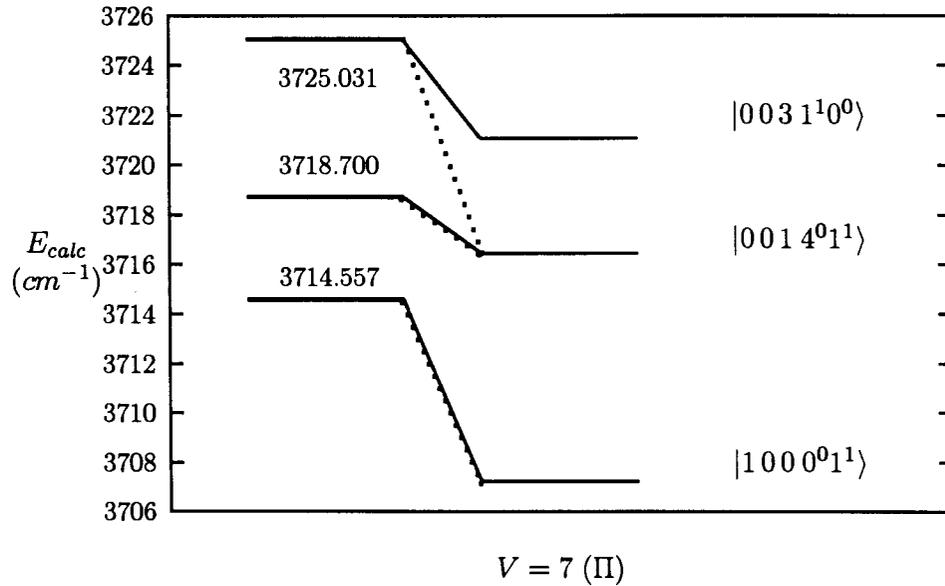


Figura 2.5: Re-etiquetamento da energia Π observada em 3725.031 cm^{-1} . A primeira coluna corresponde às energias experimentais e a segunda coluna mostra as energias calculadas e seus números quânticos correspondentes. As linhas cheias ligando as duas colunas indicam o nosso etiquetamento; as linhas pontilhadas indicam o etiquetamento experimental.

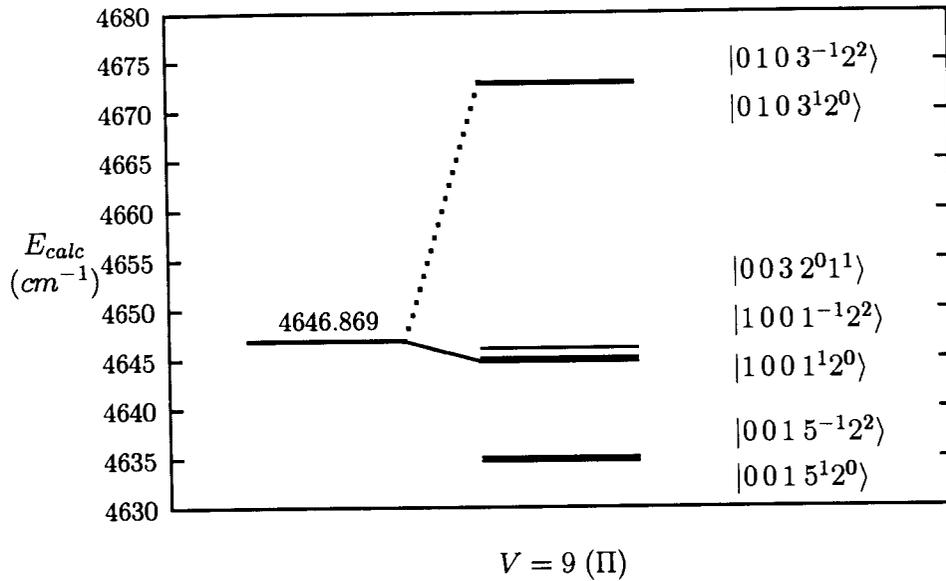


Figura 2.6: Energias calculadas em torno da energia Π observada em 4646.869 cm^{-1} . A primeira coluna corresponde às energias experimentais. As energias calculadas e seus números quânticos correspondentes estão mostradas na segunda coluna. A linha cheia ligando as duas colunas indica o nosso etiquetamento; a linha pontilhada indica o etiquetamento experimental.

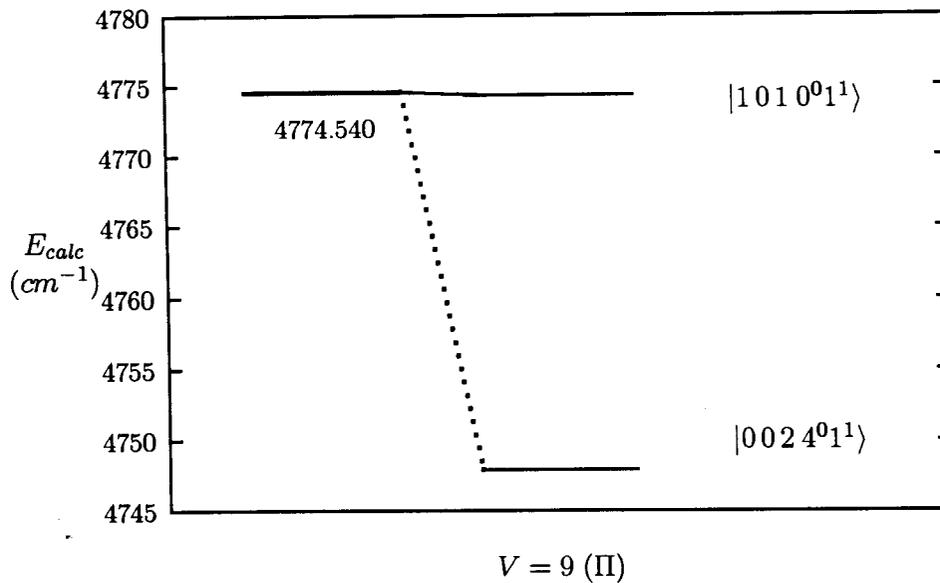


Figura 2.7: Modificação do etiquetamento da energia Π observada em 4774.540 cm^{-1} . A primeira coluna corresponde às energias experimentais. As energias calculadas e seus números quânticos correspondentes estão mostradas na segunda coluna. A linha cheia ligando as duas colunas indica o nosso etiquetamento; a linha pontilhada indica o etiquetamento experimental.

FSP — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
 INFORMAÇÃO

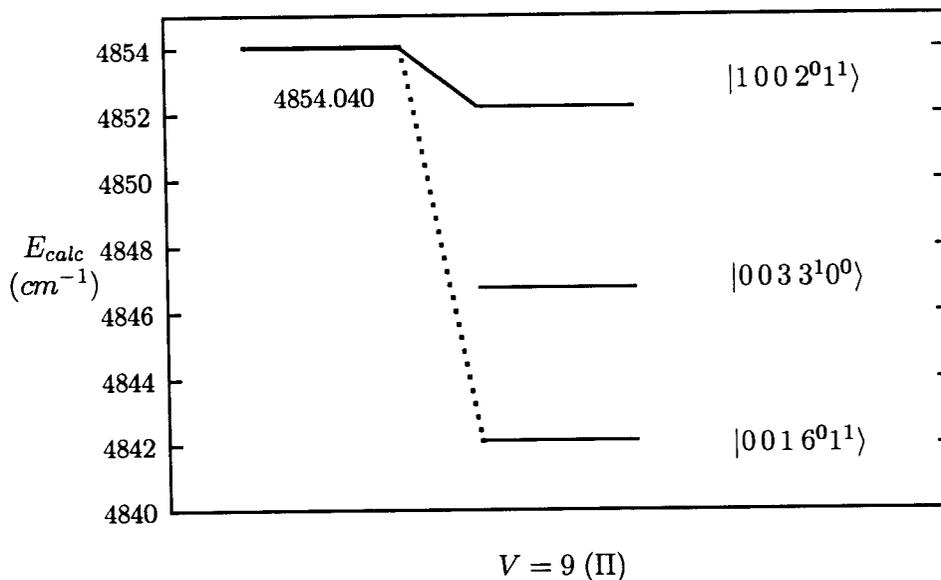


Figura 2.8: Modificação do etiquetamento da energia II observada em $4854.040\ cm^{-1}$. A primeira coluna corresponde às energias experimentais e a segunda coluna mostra as energias calculadas e seus números quânticos correspondentes. A linha pontilhada (cheia) ligando as duas colunas indica o etiquetamento experimental (calculado).

2.2.3 Região de energias altas

A quantidade de níveis vibracionais nas *polyads* localizadas na região de energias altas aumenta significativamente com a energia. Além disto, o espectro fica muito denso, o espaçamento entre as energias vibracionais diminui, provocando uma grande confusão na indexação. Muitos estados interagem fortemente via ressonâncias de Fermi e outras interações não lineares formando conjuntos de estados muito próximos com intensidades comparáveis.

Isto significa que a indexação feita com base na expansão dos auto-estados em termos de combinações lineares de modos harmônicos irá conter várias componentes importantes ao invés de uma única componente. Desta forma a caracterização do auto-estado pelos números quânticos de uma de suas componentes harmônicas perde o significado [5]. A diagonalização de matrizes muito grandes é um outro problema nesta região. Portanto, é neste setor que a abordagem algébrica desempenha um papel importante. A simetria dinâmica fornece uma expressão analítica relativamente simples e altamente eficiente para calcular os níveis de energia. A expressão (2.10) contém termos quadráticos, selecionados algebricamente, relacionados com interações não lineares importantes. Os parâmetros do modelo algébrico podem ser determinados com muito menos esforço computacional e a precisão das energias calculadas nesta região é igual ou superior à precisão dada por outras técnicas [5, 13]. É a primeira vez que esta região do espectro do monofluoracetileno, ou de outra molécula tetra-atômica,

é analisado algebricamente. O resultado surpreendente é de que a energia calculada pela expressão (2.10), advinda de autovalores de operadores de Casimir, vale tanto para a região de energias baixas quanto para a região de energias altas, como podemos comprovar comparando os parâmetros da Tabela 2.3.

O procedimento utilizado aqui para analisar os níveis vibracionais é o mesmo utilizado anteriormente: a partir de uma otimização prévia, os estados com um desvio alto são identificados e as energias dos outros estados em torno daqueles são calculadas e ordenadas em seguida. Os estados escolhidos serão aqueles com energias calculadas mais próximas das energias experimentais e impondo ainda que os seus números quânticos sejam da mesma simetria rotacional e contendo o menor número de modos de vibração, principalmente do tipo torção. Uma nova otimização deve ser feita e o processo é repetido. Esta iteração é viável devido à analiticidade da expressão para as energias dadas pela simetria dinâmica, Eq. (2.10).

A penúltima coluna da Tabela 2.4 mostra as modificações de etiquetamento feitas na região de energias altas correspondendo a $V > 13$. É interessante notar que houve 47 modificações nos 67 estados observados nesta região, uma quantidade muito maior em relação às 15 modificações de etiquetamento feitas nos 103 estados na região de energias baixas. Na ref. [5] os estados são etiquetados a partir de diagonalizações e um dos parâmetros que determina a indexação é a contribuição relativa dos estados vibracionais da base na qual os autovetores são calculados. Por exemplo, para a maioria dos estados de baixa energia existe sempre um estado cuja uma de suas componentes apresente uma contribuição relativa superior a 60 %, indicando que este estado é majoritariamente composto por esta componente. Em muitos casos na região de energias altas a maior contribuição relativa não ultrapassa uma componente com peso de 30 %. De fato, nossos re-etiquetamentos ocorreram com os estados com a menor contribuição relativa.

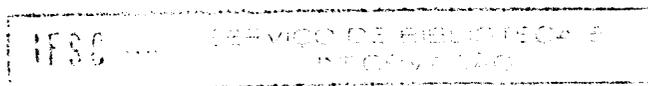
Os 10 estados marcados com ? não foram indexados na ref. [5]. Estes estados foram indexados por nós, mantendo as *polyads* como sugeridas na ref. [5]. Apenas três deles, mostrados nas três primeiras linhas da Tabela 2.6, apresentaram dificuldades de etiquetamento. Estes três estados foram indexados com modos de torção altos, embora alguns outros estados tenham sido indexados também com modos de torção semelhantes na ref. [5], como podemos ver na Tabela 2.6. A Tabela 2.6 mostra 12 energias vibracionais observadas nas *polyads* 20, 22 e 24 caracterizadas por modos de torção muito altos. Destes 12 estados, apenas três não foram re-indexados por nós com valores menores para ν_4 e ν_5 . Estes três estados observados em $10978.844 \text{ cm}^{-1}$, $10979.209 \text{ cm}^{-1}$ e $12049.231 \text{ cm}^{-1}$ não foram indexados na ref. [5], embora as *polyads* para estes estados tenham sido sugeridas. Nós não encontramos alternativas melhores, mesmo em outras *polyads*, para o etiquetamento destes estados em nossos conjuntos de

energias calculadas com a simetria Σ^+ nesta região, como pode ser visto nas Figuras 2.9 e 2.10. O etiquetamento dos nove estados restantes foi mudado por nós e estão evidenciados na Tabela 2.6. Estas modificações diminuíram drasticamente o desvio absoluto e a quantidade de modos de torção, mantendo as *polyads* originais. Novamente, vale ressaltar que estas modificações feitas nesta região de energias altas não afetam de modo significativo a descrição dos demais estados, mesmo aqueles localizados na região de energias baixas.

E_{exp}	$diff_1$	$diff_2$	ref. [5]	este trabalho	V
10978.844		2.833		$ 100\ 13^{-1}1^1\rangle$	20
10979.209		-0.187		$ 012\ 12^00^0\rangle$	20
10994.829	-180.221	-2.564	$ 110\ 10^00^0\rangle$	$ 131\ 0^00^0\rangle$	20
11958.788	-93.160	-5.311	$ 012\ 14^00^0\rangle$	$ 210\ 5^{-1}1^1\rangle$	22
11973.371	-293.556	1.715	$ 110\ 12^00^0\rangle$	$ 123\ 2^00^0\rangle$	22
12049.231		3.557		$ 022\ 10^00^0\rangle$	22
12052.269	-214.658	0.321	$ 110\ 12^00^0\rangle$	$ 012\ 14^00^0\rangle$	22
12057.720	432.482	0.287	$ 002\ 16^00^0\rangle$	$ 041\ 4^00^0\rangle$	22
12060.248	-181.079	-7.673	$ 120\ 8^00^0\rangle$	$ 050\ 2^00^0\rangle$	22
12080.035	-104.546	-14.656	$ 111\ 10^00^0\rangle$	$ 112\ 8^00^0\rangle$	22
12082.140	-122.265	-13.473	$ 030\ 10^00^0\rangle$	$ 211\ 4^00^0\rangle$	22
12795.302	-412.326	1.098	$ 201\ 10^00^0\rangle$	$ 400\ 0^00^0\rangle$	24

Tabela 2.6: Estados com modos de torção altos. Todos estes estados possuem simetria Σ^+ . Alguns estados não foram indexados pelos experimentais. A segunda coluna, $diff_1$, mostra os desvios entre as energias experimentais e calculadas pelo etiquetamento da ref [5] e a terceira coluna $diff_2$ mostra os desvios entre as energias experimentais e calculadas pelo nosso etiquetamento. Todas as energias estão em cm^{-1} .

A Tabela 2.7 mostra 17 estados experimentais indexados degeneradamente na ref. [5], isto é, o mesmo conjunto de números quânticos foi usado para indexar mais de uma energia observada. Damos a estes estados um etiquetamento único. Algumas modificações foram introduzidas apenas para que outros estados vizinhos pudessem ser descritos melhor. Por exemplo, a energia observada em $11016.464\ cm^{-1}$ indexada na ref. [5] como $|031\ 6^00^0\rangle$ foi indexada neste trabalho como $|201\ 6^00^0\rangle$ para evitar um cruzamento com a energia observada em $11027.039\ cm^{-1}$ (veja a Figura 2.11).



E_{exp}	ref. [5]	este trabalho	V
10775.871	$ 300\ 2^0 0^0\rangle$	$ 122\ 1^{-1} 1^1\rangle$	20
10779.304	$ 300\ 2^0 0^0\rangle$	$ 211\ 1^{-1} 1^1\rangle$	20
11047.243	$ 050\ 0^0 0^0\rangle$	$ 040\ 4^0 0^0\rangle$	20
11051.235	$ 050\ 0^0 0^0\rangle$	$ 210\ 4^0 0^0\rangle$	20
11946.249	$ 310\ 0^0 0^0\rangle$	$ 203\ 4^0 0^0\rangle$	22
11950.859	$ 310\ 0^0 0^0\rangle$	$ 310\ 0^0 0^0\rangle$	22
11951.354	$ 310\ 0^0 0^0\rangle$	$ 121\ 5^{-1} 1^1\rangle$	22
12797.919	$ 400\ 0^0 0^0\rangle$	$ 211\ 4^0 2^0\rangle$	24
12800.083	$ 400\ 0^0 0^0\rangle$	$ 131\ 2^0 2^0\rangle$	24
12817.751	$ 400\ 0^0 0^0\rangle$	$ 040\ 6^{-2} 2^2\rangle$	24
12819.266	$ 303\ 0^0 0^0\rangle$	$ 040\ 6^0 2^0\rangle$	24
12822.904	$ 303\ 0^0 0^0\rangle$	$ 220\ 2^0 2^0\rangle$	24
13853.705	$ 401\ 0^0 0^0\rangle$	$ 124\ 3^{-1} 1^1\rangle$	26
13854.244	$ 401\ 0^0 0^0\rangle$	$ 401\ 0^0 0^0\rangle$	26
14980.964	$ 410\ 0^0 0^0\rangle$	$ 135\ 0^0 0^0\rangle$	28
15001.705	$ 410\ 0^0 0^0\rangle$	$ 215\ 2^0 0^0\rangle$	28
15004.655	$ 410\ 0^0 0^0\rangle$	$ 140\ 4^0 2^0\rangle$	28

Tabela 2.7: Re-etiquetamento das energias associadas a mais de um conjunto de números quânticos. Algumas modificações foram feitas para acomodar melhor outros estados vizinhos. Todas as energias estão em cm^{-1} .

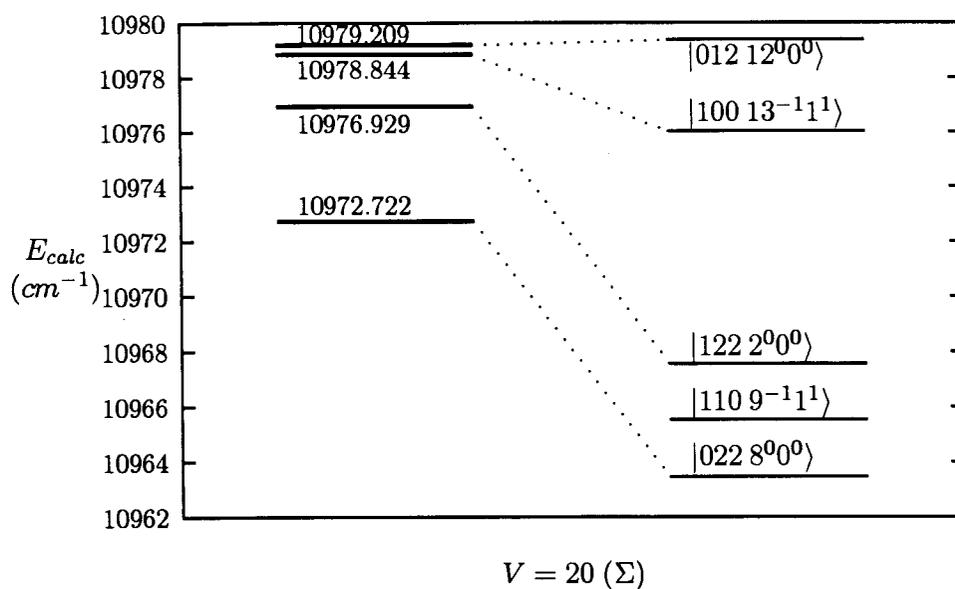


Figura 2.9: Estados indexados com modos de torção altos na *polyad* $V = 20$. As energias experimentais e calculadas estão mostradas na primeira e segunda coluna, respectivamente. Os números quânticos correspondem aos estados calculados. As energias observadas em $10978.209 \text{ cm}^{-1}$ e $10978.844 \text{ cm}^{-1}$ não foram indexadas na ref. [5].

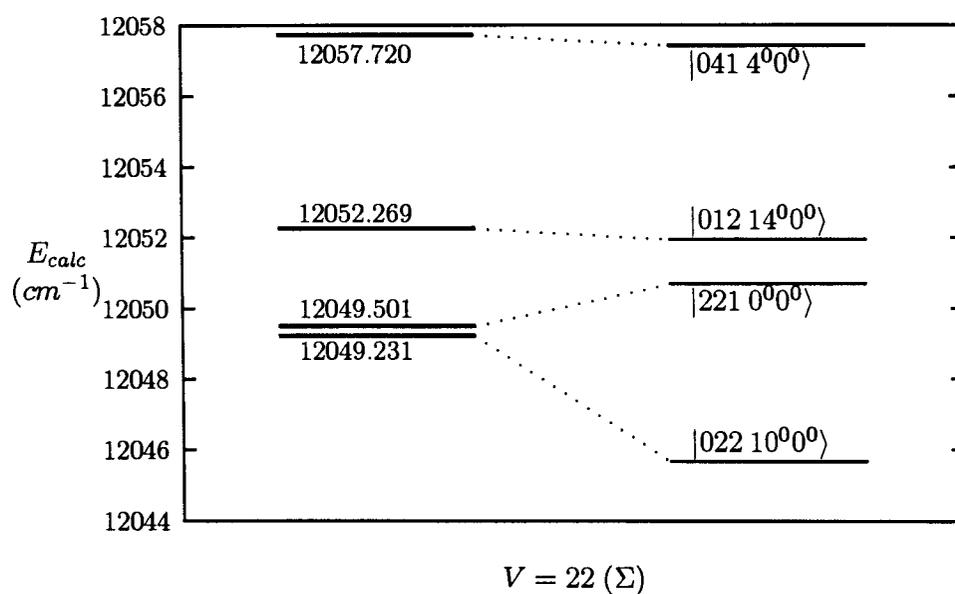


Figura 2.10: Estados indexados com modos de torção altos na *polyad* $V = 22$. As energias experimentais e calculadas estão mostradas na primeira e segunda coluna, respectivamente. Os números quânticos correspondem aos estados calculados. A energia observada em $12049.231 \text{ cm}^{-1}$ não foi indexada na ref. [5]. Há um outro estado, $|110 11^{-1} 1^1\rangle$, calculado em $12057.414 \text{ cm}^{-1}$, o qual não está mostrado aqui.

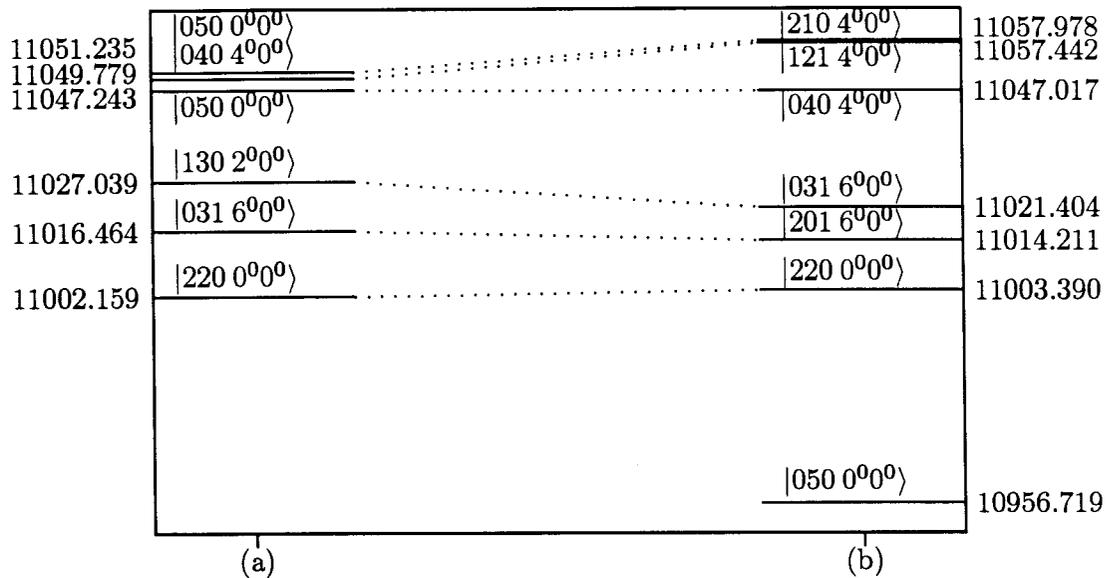


Figura 2.11: (a) Energias experimentais e etiquetamento da ref. [5]. (b) Energias calculadas e etiquetamentos propostos neste trabalho. As modificações de etiquetamento dos estados observados em $11016.464\ cm^{-1}$ e $11049.779\ cm^{-1}$ foram feitas para melhor acomodar outros estados degenerados vizinhos. Todas as energias estão em cm^{-1} .

2.2.4 Previsões

Um aspecto importante neste processo de etiquetamentos de níveis vibracionais via modelos algébricos é poder determinar a incerteza das previsões. Há situações práticas onde se conhece apenas uma parte muito reduzida do espectro vibracional, geralmente em energias baixas, e é desejado fazer previsões da posição de níveis em outras regiões, geralmente na região de energias altas. É o caso do espectro do monocloroacetileno (HCCCl), medido recentemente [7, 6] e analisado por nós na Seção 2.3. Estes sistemas HCCF e HCCCl são semelhantes: estas duas moléculas são lineares, assimétricas e possuem um átomo mais pesado. Portanto, é interessante comparar as previsões feitas apenas com os estados do espectro do HCCF na região de energias baixas, correspondendo aos estados existentes no espectro HCCCl.

A Tabela 2.8 contém 23 estados vibracionais do HCCF correspondendo aos mesmos modos vibracionais observados no espectro do HCCCl, com exceção dos modos $|001\ 2^0 2^0\rangle$ e $|001\ 2^0 2^2\rangle$. Estes dois modos foram introduzidos para desempenhar um papel similar aos modos $|010\ 0^0 2^0\rangle$ e $|010\ 0^0 2^2\rangle$ observados no espectro do HCCCl. O valor baixo do desvio médio é devido à pequena quantidade de dados em relação à quantidade de parâmetros da otimização. No entanto, podemos observar que os parâmetros N_i e a_j mostrados na Tabela 2.8 estão muito próximos daqueles da Tabela 2.3.

E_{exp}	E_{calc}	$E_{exp} - E_{calc}$	$ \nu\rangle$	V
366.639	364.837	1.802	$ 0\ 0\ 0\ 0^0\ 1^1\rangle$	1
583.704	583.098	0.606	$ 0\ 0\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	1
1061.445	1067.433	-5.988	$ 0\ 0\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	2
2104.480	2101.374	3.106	$ 0\ 0\ 0\ 3^1\ 1^1\rangle$	4
2239.205	2238.058	1.147	$ 0\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	4
2589.454	2598.711	-9.257	$ 0\ 1\ 0\ 0^0\ 1^1\rangle$	5
2816.189	2816.972	-0.783	$ 0\ 1\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	5
2937.768	2936.165	1.603	$ 0\ 0\ 1\ 2^0\ 2^0\rangle$	6
2940.485	2938.776	1.709	$ 0\ 0\ 1\ 2^0\ 2^2\rangle$	6
3300.529	3297.260	3.269	$ 0\ 1\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	6
3356.972	3346.941	10.031	$ 1\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	6
3384.760	3386.406	-1.646	$ 0\ 1\ 0\ 2^0\ 0^0\rangle$	6
3714.557	3711.913	2.644	$ 1\ 0\ 0\ 0^0\ 1^1\rangle$	7
3918.423	3925.854	-7.431	$ 1\ 0\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	7
3959.416	3961.135	-1.719	$ 0\ 1\ 0\ 3^1\ 0^0\rangle$	7
4345.259	4342.985	2.274	$ 0\ 1\ 2\ 0^0\ 0^0\rangle$	8
4414.422	4414.454	-0.032	$ 1\ 0\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	8
4462.700	4455.733	6.967	$ 0\ 2\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	8
4774.540	4779.558	-5.018	$ 1\ 0\ 1\ 0^0\ 1^1\rangle$	9
6599.297	6595.153	4.144	$ 2\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	12
9749.016	9744.638	4.378	$ 3\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	18
11950.859	11958.000	-7.141	$ 3\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	22
12795.302	12795.394	-0.092	$ 4\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	24

Tabela 2.8: Otimização para os 23 modos vibracionais do HCCF correspondendo aos modos vibracionais do HCCCl. Apenas os três últimos modos estão na região de energias altas. As constantes são: $N_1 = 53$, $N_2 = 178$, $N_3 = 50$, $a_1 = -12.351$, $a_2 = -1.519$, $a_3 = -1.694$, $a_{13} = 1.039$, $a_{132} = -1.029$, $d_{13} = -0.0003995$, $d_{132} = 0.0000609$ e $rms = 4.6$. Todas as energias estão em cm^{-1} .

Podemos fazer uma comparação entre as energias vibracionais calculadas pelas constantes da Tabela 2.8, contendo informações de um conjunto reduzido de estados localizados principalmente na região de energias baixas, com as energias calculadas pelas constantes da Tabela 2.3. Para isto, todas as 170 energias vibracionais do HCCF foram recalculadas usando-se estes dois conjuntos de

parâmetros e a diferença entre estas energias estão mostradas na Figura 2.12. Observamos desta figura que as diferenças calculadas para os estados na região de baixa energia estão uniformemente espalhadas num intervalo de 20 cm^{-1} em torno da diferença nula. A situação é um pouco diferente na região de energias altas (acima de 8000 cm^{-1}): neste caso, com exceção de um estado, todos as energias vibracionais calculadas pelo conjunto de parâmetros da Tabela 2.8 (otimizados com 23 estados) são calculadas acima das energias calculadas pelo conjunto de parâmetros da Tabela 2.3 (otimizados com 170 estados). Estas diferenças na região de energias altas estão contidas num intervalo de 30 cm^{-1} localizado em torno da diferença -25 cm^{-1} . Isto significa que as constantes da Tabela 2.8 nos daria previsões 25 cm^{-1} acima dos valores experimentais com uma incerteza de $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$.

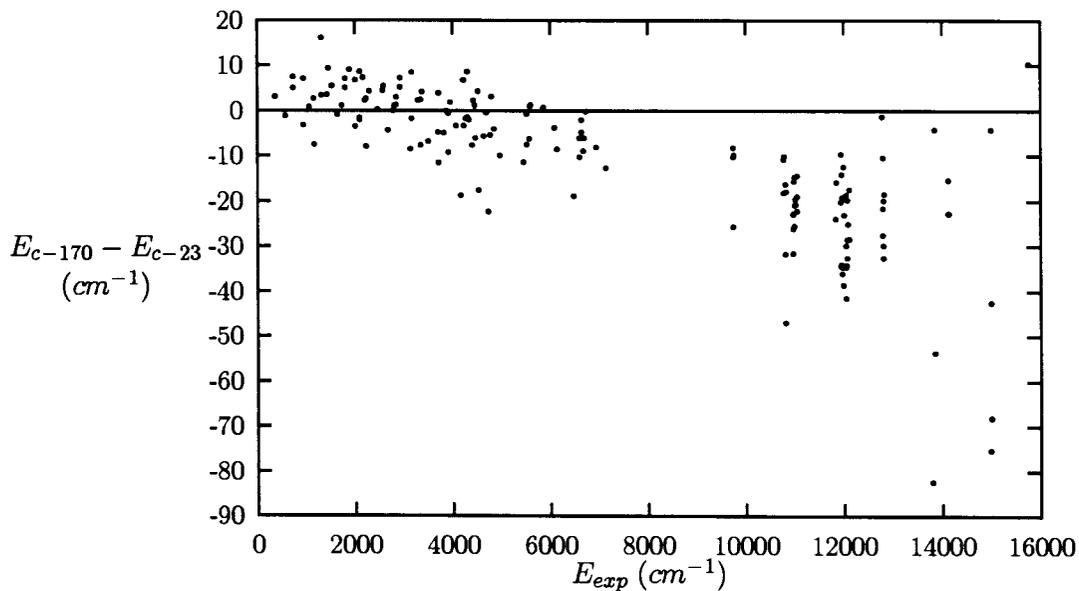


Figura 2.12: Diferenças entre as energias calculadas com constantes obtidas das otimizações feitas com 23 (E_{c-23}) e 170 (E_{c-170}) estados vibracionais.

Este comportamento lembra um modelo harmônico o qual está ressaltado nas constantes da Tabela 2.8 devido à quantidade de estados utilizados na região de energias baixas. De fato, como esperado, a não inclusão de estados localizados na região de energias altas e, conseqüentemente, contendo anarmonicidades altas, não permite a determinação precisa dos termos não lineares na hamiltoniana algébrica. Não obstante, o espectro obtido tem um comportamento previsível e sistemático na região de energias altas:

$$E_{exp} \simeq (E_{c-23} - 25) \pm 15, \quad (2.23)$$

as energias previstas estão invariavelmente abaixo das energias observadas, como pode ser visto na Figura 2.12.



Como exemplo, consideremos o estado $|050 2^0 0^0\rangle$ do HCCF observado em 12060 cm^{-1} . A previsão harmônica seria de encontrá-lo em 12363 cm^{-1} , correspondendo a uma anarmonicidade de 303 cm^{-1} . A extrapolação (2.23) fornece o valor deste modo igual a 12016 cm^{-1} . O desvio é de 21 cm^{-1} . Desta forma, o modelo dos víbrons melhora a capacidade de previsões do modelo hamônico em uma ordem de grandeza.

2.3 O espectro vibracional do monocloroacetileno

Pelo menos mais dois espectros vibracionais de moléculas lineares tetra-atômicas estão sendo estudados experimentalmente: o espectro do monobromoacetileno (HCCBr) e o espectro do monocloroacetileno (HCCCl). O espectro vibracional do monobromoacetileno reportado na ref [8] contém muito poucos estados vibracionais e não será analisado aqui. Uma pequena parcela do espectro vibracional do monocloroacetileno (HCCCl) foi reportada nas refs. [6, 7]. Há 21 estados vibracionais localizados na região de energias baixas analisados na ref. [7] e outros três estados na região de energias altas analisados na ref. [6]. Como no caso do HCCF, o espectro do HCCCl também apresenta interações não lineares importantes [7] dadas pelas ressonâncias de Fermi $\nu_1 \sim \nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 \sim 2\nu_3$ e $\nu_3 \sim 2\nu_4$ e pela ressonância do tipo l da forma $\nu_1 \sim \nu_2 + 2\nu_4$. Vale observar que esta última interação não foi apontada pelos experimentos como importante no espectro do HCCF e que a ressonância de Fermi $\nu_3 \sim \nu_4 + \nu_5$, considerada importante para o HCCF, não foi levada em consideração na análise do espectro vibracional do HCCCl [7]. Independente disto, as energias vibracionais do HCCCl foram classificadas aqui pelas *polyads* dadas pela Eq. (2.1). As frequências fundamentais estão mostradas na Tabela 2.9.

ν_1	Σ^+	C – H	N_1	3340.7
ν_2	Σ^+	C = C	N_2	2113.8
ν_3	Σ^+	C – Cl	N_3	757.6
ν_4	Π	C = C – H		607.6
ν_5	Π	C = H – Cl		324.4

Tabela 2.9: Frequências fundamentais do espectro vibracional do HCCCl [6]. As quantidades N_i , $i = 1, 2, 3$, são os inteiros que definem as representações irredutíveis da álgebra $su_1(4) \oplus su_2(4) \oplus su_3(4)$. As energias estão em cm^{-1} .

As energias do espectro vibracional do HCCCl, analisadas algebricamente na simetria dinâmica, estão mostradas na Tabela 2.10. Esta é a primeira análise deste espectro com o modelo dos víbrons. As

duas primeiras colunas da Tabela 2.10 mostram as energias observadas e calculadas, respectivamente. A terceira coluna mostra a diferença entre as energias experimentais e calculadas. A quarta coluna mostra o etiquetamento feito nas refs. [6, 7] o qual nós não modificamos. A última coluna mostra as *polyads* correspondentes, calculadas pela Eq. (2.1).

O baixo valor do desvio médio deve ser interpretado com cuidado, pois existem poucos dados experimentais e 10 constantes arbitrárias no modelo. Além disto, dentre as energias observadas há 14 estados de simetria Σ^+ , oito estados Π e apenas dois estados de simetria Δ . Não há estados de simetria Σ^- . Tomando o exemplo das previsões feitas no espectro vibracional do HCCF na Seção 2.2.4, em condições semelhantes, os estados calculados com os parâmetros dados na Tabela 2.10 na região de energias altas devem ser corrigidos em pelo menos -30 cm^{-1} .

Os parâmetros mostrados na primeira coluna da Tabela 2.11 para o HCCCl são comparáveis aos parâmetros mostrados na segunda coluna da Tabela 2.11 para o HCCF, os quais foram determinados em condições semelhantes. As representações irredutíveis dos dois casos devem ser ligeiramente diferentes para acomodar as diferenças de interações presentes nos dois espectros vibracionais. Isto está refletido nos valores muito parecidos das constantes N_i para estes dois sistemas. As mudanças significativas nos parâmetros a_3 e d_k para os dois espectros também reflete o fato de haver interações não lineares importantes de natureza distintas nos dois sistemas. Uma análise dos dados experimentais do espectro vibracional do HCCCl contendo mais estados na região de energias altas seria muito importante para o estabelecimento de uma simetria dinâmica neste espectro.

2.4 Conclusões e perspectivas

Usando apenas a simetria dinâmica dada pela cadeia $u(4) \supset so(4)$ nós descrevemos 170 linhas vibracionais do espectro de energia do monofluoracetileno (HCCF) com um desvio médio de 7 cm^{-1} , incluindo 63 estados na região de alta energia. Descrevemos também o espectro vibracional do monocloroacetileno (HCCCl) contendo 24 estados observados na região de energias baixas com um desvio médio de 4 cm^{-1} . Podemos ver na Tabela 2.3 que os parâmetros da simetria dinâmica calculados nas regiões de energias baixas e altas, em etapas diferentes, apresentam essencialmente os mesmos valores. As variações nos valores destes parâmetros são devidas à introdução de estados com simetrias diferentes sob a influência de interações não lineares de naturezas distintas. O desvio foi mantido estável em torno de 7 cm^{-1} e as modificações de etiquetamento por nós introduzidas mostraram-se consistentes em todas as etapas. Poucas modificações de etiquetamento são necessárias na região de energias baixas (nenhuma modificação foi necessária no espectro vibracional do HCCCl nesta região, por exemplo). Na região de energias altas, onde o processo de indexação é na verdade uma tenta-

tiva, é necessário a introdução de um número maior de modificações. Estes resultados confirmam a nossa hipótese de que estes sistemas moleculares podem ser descritos com precisão por uma simetria dinâmica.

E_{exp}	E_{calc}	$E_{exp} - E_{calc}$	$ \nu\rangle$	V
324.400	320.963	3.437	$ 0\ 0\ 0\ 0^0\ 1^1\rangle$	1
607.600	607.512	0.088	$ 0\ 0\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	1
757.600	763.822	-6.222	$ 0\ 0\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	2
2113.850	2113.364	0.486	$ 0\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	4
2132.282	2127.810	4.472	$ 0\ 0\ 0\ 3^1\ 1^1\rangle$	4
2429.058	2429.304	-0.246	$ 0\ 1\ 0\ 0^0\ 1^1\rangle$	5
2711.932	2715.853	-3.921	$ 0\ 1\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	5
2737.494	2742.140	-4.646	$ 0\ 1\ 0\ 0^0\ 2^0\rangle$	6
2745.477	2750.070	-4.593	$ 0\ 1\ 0\ 0^0\ 2^2\rangle$	6
2869.121	2867.556	1.565	$ 0\ 1\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	6
3295.736	3292.983	2.753	$ 0\ 1\ 0\ 2^0\ 0^0\rangle$	6
3340.660	3335.153	5.507	$ 1\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	6
3190.366	3184.941	5.425	$ 0\ 1\ 1\ 0^0\ 1^1\rangle$	7
3662.895	3657.559	5.336	$ 1\ 0\ 0\ 0^0\ 1^1\rangle$	7
3887.633	3890.452	-2.819	$ 0\ 1\ 0\ 3^1\ 0^0\rangle$	7
3930.792	3937.642	-6.850	$ 1\ 0\ 0\ 1^1\ 0^0\rangle$	7
3619.355	3617.823	1.532	$ 0\ 1\ 2\ 0^0\ 0^0\rangle$	8
4097.553	4101.320	-3.767	$ 1\ 0\ 1\ 0^0\ 0^0\rangle$	8
4209.898	4205.174	4.724	$ 0\ 2\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	8
4425.173	4425.160	0.013	$ 1\ 0\ 1\ 0^0\ 1^1\rangle$	9
6570.268	6568.930	1.338	$ 2\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	12
9705.642	9701.331	4.311	$ 3\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	18
11780.885	11785.807	-4.922	$ 3\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	22
12732.065	12732.357	-0.292	$ 4\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0\rangle$	24

Tabela 2.10: Energias vibracionais para o monocloroacetileno. Os parâmetros otimizados são: $N_1 = 52$, $N_2 = 155$, $N_3 = 40$, $a_1 = -12.965$, $a_2 = -1.490$, $a_3 = -0.784$, $a_{13} = 1.497$, $a_{132} = -1.204$, $d_{13} = -0.001315$, $d_{132} = 0.000211$ e $rms = 3.9$. Todas as energias estão em cm^{-1} .

	HCCCl	HCCF
N_1	52	53
N_2	155	178
N_3	40	50
a_1	-12.965131	-12.350965
a_2	-1.490509	-1.518931
a_3	-0.783853	-1.694487
a_{13}	1.496856	1.038940
a_{132}	-1.203693	-1.028985
d_{13}	-0.001315	-0.000399
d_{132}	0.000211	0.000061
rms	3.9	4.6
M	24	23

Tabela 2.11: Parâmetros da simetria dinâmica para os sistemas HCCF e HCCCl. As energias correspondentes estão nas Tabelas 2.8 e 2.10, respectivamente. M é a quantidade de estados. Todas as constantes estão em cm^{-1} , exceto M e N_i as quais são adimensionais.

Embora a precisão alcançada por outros métodos seja semelhante à precisão obtida aqui [13, 5], e em alguns casos são muito piores [12], eles são extremamente mais dispendiosos por usarem muito mais parâmetros e, principalmente, por não fornecerem expressões analíticas para as energias. Por outro lado, a hamiltoniana da simetria dinâmica no modelo dos víbrons tem um número muito pequeno de parâmetros e fornece uma expressão analítica para os níveis de energia. São sete parâmetros reais usados para escrever a hamiltoniana em termos dos operadores de Casimir e mais três parâmetros inteiros que fixam a representação irredutível associada ao espectro vibracional. Estas constantes são determinadas de forma muito mais econômica nos métodos algébricos. Como visto na Seção 2.2.4, a analiticidade fornecida pela simetria dinâmica nos permite fazer previsões confiáveis em qualquer região do espectro vibracional a partir de um conjunto mínimo de informações. Isto é particularmente muito importante para que os experimentais possam focalizar a atenção em regiões específicas do espectro, conhecendo de antemão os estados vibracionais que deverão ser localizados.

É importante ressaltar que tanto a região de energias baixas quanto a região de energias altas foram descritas aqui com a mesma hamiltoniana e que esta descrição inclui os modos longitudinais e de torção simultaneamente. Em geral, esta descrição unificada dos modos de vibração não é possível

em muitos modelos desenvolvidos através de técnicas tradicionais [54, 55].

O espectro vibracional do monofluoracetileno (HCCF) e do monocloroacetileno (HCCCl) foram calculados por meio de técnicas algébricas sob a hipótese de que eles resultam de uma simetria $u(4)$ dada pela cadeia $u(4) \supset so(4)$. Os resultados foram comparados com as 170 linhas vibracionais experimentais disponíveis para o HCCF e com as 23 disponíveis para o HCCCl. Os desvios médios encontrados de 7 cm^{-1} e 4 cm^{-1} , respectivamente, e a estabilidade dos parâmetros em diferentes otimizações estabelecem estes sistemas como os melhores exemplos de simetria dinâmica em Física Molecular até o momento.

A simetria dinâmica, um acontecimento raro em sistemas físicos, é um bom indicador para a solubilidade de um determinado sistema. É o caso, por exemplo, do átomo de hidrogênio [26] descrito pela simetria $so(4)$ ou $so(4, 2)$ e do potencial de Morse unidimensional [30, 32, 34] descrito pela simetria $su(2)$ ou $su(1, 1)$. Ter estabelecido concretamente uma simetria dinâmica no espectro vibracional do monofluoracetileno foi um passo importante em direção a uma compreensão das propriedades fundamentais destes sistemas moleculares.

APÊNDICE A

Realização bosônica

A.1 Introdução

As duas cadeias abaixo desempenham um papel central no modelo dos víbrons [56, 57, 16].

$$u(4) \supset u(3) \supset so(3), \quad (\text{A.1})$$

$$u(4) \supset so(4) \supset so(3), \quad (\text{A.2})$$

Apresentaremos duas realizações importantes para estas álgebras: uma em termos das matrizes de Weyl, adequada a uma abordagem via o método de Gel'fand-Tsetlin [26], e uma outra em termos de operadores diferenciais (também conhecidos por bósons), adequada a uma abordagem via campo médio [24, 58].

A.2 A cadeia contendo a álgebra $u(3)$

As matrizes de Weyl A_{ij} possuem as propriedades seguintes:

$$[A_{ij}, A_{kl}] = \delta_{jk}A_{il} - \delta_{il}A_{kj}, \quad (A_{ij})_{mn} = \delta_{im}\delta_{jn}, \quad A_{ij}^\dagger = A_{ji}. \quad (\text{A.3})$$

Estas relações de comutação caracterizam a álgebra geral linear $gl(n, R)$ com $i, j, k, l = 1, 2, \dots, n$. Os operadores diferenciais (ou operadores de bósons) podem ser definidos como se segue. Sejam

$$a_\nu^\dagger = x_\nu, \quad (\text{A.4})$$

$$a_\nu = \frac{\partial}{\partial x_\nu}, \quad (\text{A.5})$$

onde x_ν , $\nu = 1, \dots, n$ são componentes de um espaço cartesiano n -dimensional. Então

$$[a_\mu, a_\nu^\dagger] = \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{A.6})$$

Todos os demais comutadores são nulos. Os operadores a_ν^\dagger e a_ν são conhecidos também como operadores de bósons de “criação” e “destruição”, respectivamente. A álgebra formada pelo comutador

(A.6) é denominada de álgebra bosônica. Usaremos o método de Schwinger [59] para escrever os elementos das subálgebras presentes nas cadeias (A.1) e (A.2). O método de Schwinger consiste em associar um operador S , bilinear nos operadores de bósons, a cada matriz T de uma representação irredutível de dimensão n de uma dada álgebra de Lie g :

$$S = A^\dagger T A, \quad (\text{A.7})$$

onde

$$A^\dagger = (a_1^\dagger, \dots, a_n^\dagger). \quad (\text{A.8})$$

O operador S obedecerá as mesmas relações de comutação da álgebra g . Por exemplo, a álgebra $gl(4, R)$ pode ser realizada convenientemente em termos dos operadores bosônicos da forma:

$$X_{\mu\nu} = a_\nu^\dagger a_\mu, \quad \mu, \nu = 1, \dots, 4, \quad (\text{A.9})$$

onde usamos as matrizes de Weyl para a representação T . São 16 elementos satisfazendo as relações de comutação dadas na Eq. (A.3). Os índices dos operadores X correspondem aos mesmos índices das matrizes de Weyl. A álgebra $gl(n, R)$ possui n invariantes. Os dois invariantes de ordem mais baixa, $I_{1,n}$ e $I_{2,n}$, linear e quadrático (ou Casimir), respectivamente, podem ser escritos como [26]

$$I_{1,n} = \sum_{i=1}^n X_{ii}, \quad (\text{A.10})$$

$$I_{2,n} = \sum_{j>i=1}^n X_{ij} X_{ji}. \quad (\text{A.11})$$

O modelo dos víbrons usa apenas a representação irredutível (irrep) totalmente simétrica, $m = [N, 0, 0, 0]$, da álgebra $gl(4, R)$, onde m é o peso máximo [42]. Os autovalores dos invariantes (A.10) e (A.11) para esta irrep são dados por fórmulas muito simples [26]

$$I_{1,n} |[N, 0, \dots]\rangle = N |[N, 0, \dots]\rangle, \quad (\text{A.12})$$

$$I_{2,n} |[N, 0, \dots]\rangle = N(N + n - 1) |[N, 0, \dots]\rangle. \quad (\text{A.13})$$

As álgebras unitárias $u(n)$ podem ser obtidas das álgebras $gl(n, R)$ por uma transformação linear complexa (*Weyl trick*) [26]. Por exemplo, os elementos da álgebra $u(4)$ podem ser escritos como

$$X_{\mu\nu} + X_{\nu\mu}, \quad i(X_{\mu\nu} - X_{\nu\mu}), \quad X_{\nu\nu}, \quad \mu \leq \nu = 1, 2, 3, 4. \quad (\text{A.14})$$

São 16 operadores auto-hermitianos. Ao invés de lidarmos diretamente com os elementos dados em (A.14), é comum trabalharmos apenas com os elementos dados em (A.9) ou em (A.3). No restante deste Apêndice, nos referiremos à álgebra $u(4)$, mas usaremos sempre os elementos da álgebra $gl(4, R)$. De forma análoga, a álgebra $so(3) \sim su(2)$ regular [60] é formada pelos elementos

$$L_1 = \frac{i}{2}(X_{12} - X_{21}), \quad L_2 = \frac{1}{2}(X_{12} + X_{21}), \quad L_3 = \frac{1}{2}(X_{11} + X_{22}). \quad (\text{A.15})$$

Estes elementos satisfazem as relações típicas da álgebra de momentum angular

$$[L_j, L_k] = i\varepsilon_{jkl}L_l, \quad L_k^\dagger = L_k \quad (\text{A.16})$$

e o operador de Casimir é dado por

$$L^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2. \quad (\text{A.17})$$

A.3 A cadeia contendo a álgebra $so(4)$

A álgebra $so(3)$ que aparece na cadeia (A.2) é denominada de irregular [60]. Ela pode ser representada pelas matrizes

$$J_1 = i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_2 = i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_3 = i \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.18})$$

as quais satisfazem

$$[J_j, J_k] = i\varepsilon_{jkl}J_l, \quad J_k^\dagger = J_k. \quad (\text{A.19})$$

O operador de Casimir (momentum angular) J^2 nesta base cartesiana é escrito, a menos de constantes multiplicativa e aditiva, como:

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2. \quad (\text{A.20})$$

Usando o método de Schwinger podemos re-escrever os operadores J_k em termos de operadores bilineares nos bósons:

$$J_k = -i\varepsilon_{klm} a_l^\dagger a_m. \quad (\text{A.21})$$

Os comutadores

$$[J_k, a_l] = i\varepsilon_{klm} a_m, \quad (\text{A.22})$$

$$[J_k, a_l^\dagger] = i\varepsilon_{klm} a_m^\dagger, \quad (\text{A.23})$$

$$[J_k, a_4] = 0, \quad (\text{A.24})$$

$$[J_k, a_4^\dagger] = 0. \quad (\text{A.25})$$

indicam que os bósons (a_1, a_2, a_3) e $(a_1^\dagger, a_2^\dagger, a_3^\dagger)$ comportam-se como componentes de um vetor (paridade -1) e os bósons a_4 e a_4^\dagger comportam-se como escalares (paridade zero). Usualmente, é conveniente trabalharmos numa base circular onde

$$J_0 = J_3, \quad J_\pm = J_1 \pm iJ_2, \quad J_0^\dagger = J_0, \quad J_\pm^\dagger = J_\mp. \quad (\text{A.26})$$

As novas relações de comutação serão

$$[J_0, J_{\pm}] = \pm J_{\pm}, [J_{\pm}, J_{\mp}] = \pm 2J_0, \quad (\text{A.27})$$

as quais correspondem à forma de Cartan-Weyl. Nesta nova base, o operador de Casimir pode ser escrito como:

$$J^2 = 2J_0^2 + [J_+, J_-]_+, \quad (\text{A.28})$$

onde $[a, b]_+ = ab + ba$ (anticomutador). A álgebra $so(4)$ será realizada como a soma direta $so(3) \oplus so(3)$, onde um dos $so(3)$ será formado pelos elementos dados em (A.21) ou em (A.26). O outro $so(3)$ será formado com o auxílio dos elementos seguintes:

$$D_k = a_k^\dagger a_4 - a_4^\dagger a_k. \quad (\text{A.29})$$

Estes elementos não são operadores de momentum angular, pois

$$[D_k, D_l] = i\varepsilon_{klm} J_m, [J_k, D_l] = i\varepsilon_{klm} D_m. \quad (\text{A.30})$$

No entanto, os novos operadores definidos como

$$M = \frac{1}{\sqrt{2}} (J + D), \quad (\text{A.31})$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}} (J - D), \quad (\text{A.32})$$

geram a soma direta $so(3) \oplus so(3)$:

$$[M_k, M_l] = i\varepsilon_{klm} M_m, [N_k, N_l] = i\varepsilon_{klm} N_m, [M, N] = 0. \quad (\text{A.33})$$

A.4 Tensores esféricos irredutíveis

Um tensor esférico irredutível de $2l + 1$ componentes T_ν^l , $\nu = -l, \dots, +l$, é definido pelas relações de comutação

$$[J_0, T_\nu^{(l)}] = \nu T_\nu^{(l)}, \quad (\text{A.34})$$

$$[J_{\pm}, T_\nu^{(l)}] = [l(l+1) - \nu(\nu \pm 1)]^{\frac{1}{2}} T_{\nu \pm 1}^{(l)}. \quad (\text{A.35})$$

Isto significa que as componentes de um tensor esférico transformam-se conforme as representações irredutíveis do grupo de rotações. Por exemplo, os operadores

$$s^\dagger = a_4^\dagger, s = a_4, \quad (\text{A.36})$$

são tensores esféricos de ordem zero enquanto o operador p^\dagger , definido como

$$p_\pm^\dagger = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1^\dagger \pm ia_2^\dagger), p_0^\dagger = a_3^\dagger, \quad (\text{A.37})$$



é um tensor esférico de ordem 1. No entanto, o operador $p = (p^\dagger)^\dagger$ correspondente,

$$p_\pm = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 \mp ia_2), \quad p_0 = a_3, \quad (\text{A.38})$$

não possui as mesmas propriedades. Por exemplo:

$$[J_0, p_\pm] = \mp p_\pm, \quad [J_+, p_+] = -\sqrt{2}p_0, \quad [J_+, p_0] = -\sqrt{2}p_-, \quad \dots \quad (\text{A.39})$$

Necessariamente, teremos de fazer a transformação linear

$$\tilde{p}_\nu = (-1)^{\nu+1} p_{-\nu}, \quad \nu = 0, \pm 1, \quad (\text{A.40})$$

ou, explicitamente:

$$\tilde{p}_\pm = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 \pm ia_2), \quad \tilde{p}_0 = -a_3, \quad (\text{A.41})$$

Estes novos operadores \tilde{p} são tensores esféricos de ordem 1. Em termos destes novos operadores de bósons, as relações de comutação dadas em (A.6) podem ser re-escritas como

$$[s, s^\dagger] = 1, \quad [\tilde{p}_\nu, p_{-\nu}^\dagger] = (-1)^{\nu+1}, \quad \nu = 0, \pm 1. \quad (\text{A.42})$$

É útil termos os operadores de bósons nas coordenadas cartesianas, a_k , $k = 1, \dots, 4$, em termos das componentes circulares s e \tilde{p}_ν , $\nu = 0, \pm 1$:

$$a_1 = +\frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{p}_+ - \tilde{p}_-), \quad a_2 = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\tilde{p}_+ + \tilde{p}_-), \quad a_3 = -\tilde{p}_0, \quad a_4 = s, \quad (\text{A.43})$$

$$a_1^\dagger = -\frac{1}{\sqrt{2}}(p_+^\dagger - p_-^\dagger), \quad a_2^\dagger = +\frac{i}{\sqrt{2}}(p_+^\dagger + p_-^\dagger), \quad a_3^\dagger = +p_0^\dagger, \quad a_4^\dagger = s^\dagger. \quad (\text{A.44})$$

Racah e Fano [61], inventaram uma maneira engenhosa de construir novos tensores esféricos irredutíveis a partir do produto bilinear de outros tensores esféricos também irredutíveis. O tensor

$$[A \otimes B]_\sigma^{(l)} = \sum_{\mu, \nu} \langle j\mu k\nu | l\sigma \rangle A_\mu^{(j)} B_\nu^{(k)} \quad (\text{A.45})$$

construído pelo produto tensorial dos tensores A e B de ordem j e k , respectivamente, onde $\langle \rangle$ denota um coeficiente de Clebsch-Gordon [62], é um tensor esférico irredutível. Nesta notação, o produto escalar entre dois tensores de mesma ordem pode ser escrito na forma

$$A \cdot B = \sum_{\mu} (-1)^\mu A_\mu^{(l)} B_{-\mu}^{(l)}. \quad (\text{A.46})$$

Podemos construir os seguintes tensores de ordem zero (escalares), bilinear nos bósons circulares:

$$n_s = [s^\dagger \otimes s]_0^{(0)} = s^\dagger s, \quad (\text{A.47})$$

$$n_p = -\sqrt{3} [p^\dagger \otimes \tilde{p}]_0^{(0)} = -p_+^\dagger \tilde{p}_- + p_0^\dagger \tilde{p}_0 - p_-^\dagger \tilde{p}_+. \quad (\text{A.48})$$

Iremos precisar também de tensores de ordem um e dois. Podemos construir dois tensores de ordem um:

$$L_\mu = [p^\dagger \otimes \tilde{p}]_\mu^{(1)}, \quad (\text{A.49})$$

$$F_\mu = [p^\dagger \otimes s + s^\dagger \otimes \tilde{p}]_\mu^{(1)}. \quad (\text{A.50})$$

As componentes do operador L ,

$$L_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_+^\dagger \tilde{p}_- - p_-^\dagger \tilde{p}_+) = +\frac{1}{\sqrt{2}} J_0, \quad (\text{A.51})$$

$$L_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_+^\dagger \tilde{p}_0 - p_0^\dagger \tilde{p}_+) = -\frac{1}{2} J_+, \quad (\text{A.52})$$

$$L_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_0^\dagger \tilde{p}_- - p_-^\dagger \tilde{p}_0) = +\frac{1}{2} J_-, \quad (\text{A.53})$$

não estão na forma canônica de Cartan-Weyl. As relações de comutação entre estas componentes na forma de Cartan-Weyl pode ser obtida multiplicando as componentes 0 e \pm por $\sqrt{2}$ e ∓ 2 , respectivamente:

$$L_0 = p_+^\dagger \tilde{p}_- - p_-^\dagger \tilde{p}_+, \quad (\text{A.54})$$

$$L_+ = -\sqrt{2} (p_+^\dagger \tilde{p}_0 - p_0^\dagger \tilde{p}_+), \quad (\text{A.55})$$

$$L_- = \sqrt{2} (p_0^\dagger \tilde{p}_- - p_-^\dagger \tilde{p}_0). \quad (\text{A.56})$$

Podemos ver claramente que o operador L é um operador de momentum angular. De modo análogo, as componentes do operador F ,

$$F_\mu = p_\mu^\dagger s + s^\dagger \tilde{p}_\mu, \quad (\text{A.57})$$

podem também ser colocadas numa forma canônica. Para tal, devemos multiplicar as componentes F_\pm por uma constante:

$$F_0 = p_0^\dagger s + s^\dagger \tilde{p}_0, \quad (\text{A.58})$$

$$F_\pm = \pm\sqrt{2} (p_\pm^\dagger s + s^\dagger \tilde{p}_\pm). \quad (\text{A.59})$$

Estes operadores são análogos aos operadores J e D e realizam também a álgebra $so(4)$.

CAPÍTULO 3

Álgebras simpléticas

3.1 Introdução

Neste Capítulo, nós construiremos os elementos de matriz para todos os geradores da álgebra de Lie simplética $sp(4)$ atuando em representações arbitrárias da cadeia $sp(4) \supset sp(2) \oplus sp(2)$ por meio de fórmulas analíticas. Este resultado obtido aqui é crucial para uma generalização às demais álgebras simpléticas $C_n \sim sp(2n)$ na cadeia $C_n \supset C_{n-1} \oplus C_1$. O trabalho de laboratório é feito com a álgebra $sp(4)$.

Elementos de matriz similares para todas as álgebras unitárias e ortogonais são conhecidos há mais de quatro décadas, calculados através do formalismo de Gel'fand-Tsetlin [44, 45, 26]. Por isso, a determinação das expressões análogas para a família simplética é relevante independentemente das aplicações em sistemas físicos particulares. No entanto, a motivação para o estudo das representações das álgebras simpléticas surgiu com o desenvolvimento do modelo algébrico para o código genético [21, 43]. Este modelo foi construído inspirado no modelo dos víbrons descrito no Capítulo anterior e pela teoria dos quarks [18]. Faremos na próxima Seção uma introdução breve ao modelo dos quarks [18, 42] e ao modelo algébrico para o código genético [21, 43], antes de calcularmos os elementos de matriz para a álgebra $sp(4)$.

3.2 Motivação

Os quarks são os constituintes básicos de partículas, denominadas hádrons, que interagem via força forte além das forças eletrofracas. Os hádrons mais pesados são conhecidos também por bárions. Todos os bárions são férmions, isto é, possuem *spin* semi-inteiro [63]. Prótons e nêutrons são exemplos de bárions. No modelo $su(3)$ há três tipos de quarks: u (*up*), d (*down*) e s (*strange*). O próton é formado por uud e o nêutron por udd , por exemplo. Este modelo classifica os hádrons em multipletos

identificando as partículas com os vetores de uma dada representação irredutível (irrep) da álgebra $su(3)$ na cadeia canônica $su(3) \supset su(2) \supset u(1)$. A Tabela 3.1 contém oito partículas associadas aos vetores da representação adjunta da álgebra $su(3)$. Este multipletto é conhecido por octeto de bárions. Estas partículas têm o mesmo número bariônico ($3/2$), o mesmo spin ($1/2$) e a mesma paridade (+).

Partículas	P	N	Σ^+	Σ^0	Σ^-	Λ^0	Ξ^0	Ξ^-
Quarks	uud	udd	uus	uds	dds	usd	uss	dss
Massas (MeV)	938	940	1189	1192	1197	1116	1315	1321
Dynkin	(1, 1)	(-1, 2)	(2, -1)	(0, 0)	(-2, 1)	(0, 0)	(1, -2)	(-1, -1)
Gel'fand-Tsetlin	210 21 2	210 21 1	210 20 2	210 20 1	210 20 0	210 11 1	210 10 1	210 10 0

Tabela 3.1: Esquemas de etiquetamento para as partículas compoendo o octupletto de bárions. Algumas propriedades importantes destas partículas estão sumarizadas na Figura 3.1.

A irrep adjunta tem oito vetores os quais são etiquetados usualmente pelos oito pesos do sistema de pesos associado ao peso máximo $[2, 1, 0] = (1, 1)$. O sistema de pesos da irrep adjunta está mostrado na Tabela 3.1. A notação $[\]$ (Cartan-Weyl) significa que os pesos estão escritos na base formada pelos pesos positivos da irrep fundamental e a notação $(\)$ (Dynkin) significa que os pesos estão escritos na base formada pelas irreps básicas [42, 52]. Note que o peso nulo é duplamente degenerado. Cada vetor desta irrep pode ser etiquetado univocamente, na cadeia canônica, pelos símbolos de Gel'fand-Tsetlin [26], conforme escritos na Tabela 3.1. O diagrama de pesos está representado graficamente na Figura 3.1.

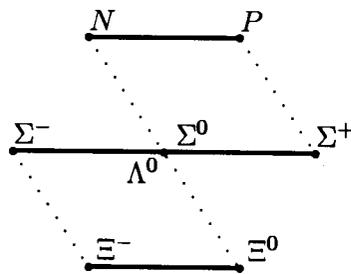


Figura 3.1: Diagrama de pesos da representação adjunta, associada ao octupletto de bárions. Os índices denotam o valor das cargas (P e N têm cargas $+1$ e 0 , respectivamente).

Na Figura 3.1, as linhas pontilhadas correspondem a uma direção na qual um dos três geradores da álgebra $su(3)$ atua. Um outro gerador atua na direção horizontal (linhas cheias). Os vetores adjacentes em cada uma destas direções podem ser conectados pela ação destes geradores. Podemos observar que certas propriedades destas partículas são organizadas de forma graciosa nesta figura. Por exemplo, as partículas em cada uma das linhas pontilhadas possuem a mesma carga, $Q = +1$, $Q = 0$ e $Q = -1$, respectivamente. Por outro lado, as massas das partículas dispostas nas linhas horizontais são praticamente iguais. Neste modelo, na ausência de qualquer interação além de forças fortes todas as partículas deveriam ter a mesma massa. Haveria neste caso apenas a álgebra $su(3)$, sem as demais subálgebras. No entanto, esta simetria é ligeiramente quebrada por forças fracas, associadas à subálgebra $su(2)$, fazendo com que apenas as partículas dispostas em uma mesma linha horizontal da Figura 3.1 tenham a mesma massa. Uma última quebra de simetria ocorre devido às forças eletromagnéticas, associadas à subálgebra $u(1)$. Esta quebra faz com que todas as massas sejam ligeiramente diferentes. A mesma situação ocorre com outros multipletos de partículas associados a outras irreps da álgebra $su(3)$ ou $su(4)$ [42].

O código genético é um conjunto de regras que relaciona uma seqüência de bases no RNA com uma seqüência de amino-ácidos em proteínas. As moléculas de RNA são polímeros muito grandes formados por quatro bases químicas: Adenina (A), Guanina (G), Uracil (U) e Citosina (C). Uma seqüência de três bases no RNA determina um dos 20 amino-ácidos disponíveis para a formação de proteínas bem como um símbolo de terminação que encerra o processo de síntese de proteínas. A Tabela 3.2 mostra todos os amino-ácidos com as bases correspondentes [64]. Note que há degenerescências. Crick e colaboradores [65] mostraram que as informações genéticas são codificadas por uma seqüência de três bases, denominada de códon. O códon AUC transcreve o amino-ácido Ile (Isoleucina). Portanto, há 64 códons para codificar 20 amino-ácidos e o código de terminação. Todas as células de qualquer espécie, com muito poucas exceções, usam o código da Tabela 3.2.

O modelo algébrico para o código genético [21] associa os códons com os vetores da representação irredutível (irrep) de dimensão 64 da cadeia simplética

$$sp(6) \supset sp(4) \oplus su_3(2) \supset su_1(2) \otimes su_2(2) \otimes su_3(2) \supset su_1(2) \oplus u_2(1) \oplus su_3(2) \supset su_1(2) \oplus u_2(1) \oplus *u_3(1). \quad (3.1)$$

O asterisco no último termo indica apenas que a passagem $su_3(3) \supset u_3(1)$ não foi feita da forma total. A idéia original desta abordagem algébrica e o processo feito para determinar a cadeia (3.1) está descrita didaticamente na ref. [43]. Os códons são associados com vetores de um espaço \mathcal{H} , portador das irreps de dimensão 64 de alguma álgebra de Lie complexa semi-simples \mathcal{A} , contendo uma cadeia de subálgebras $\mathcal{A} \supset \mathcal{A}_1 \supset \dots \supset \mathcal{A}_m$. Isto significa que as irreps de \mathcal{A} podem ser escritas como

uma soma direta das irreps das subálgebras \mathcal{A}_i . A fim de comportar as degenerescências presentes no código genético o espaço portador \mathcal{H} deve conter 21 subespaços, cujas dimensões sejam iguais às degenerescências mostradas na Tabela 3.2. Uma busca em todas as cadeias candidatas foi efetuada na ref. [21]. Isto pôde ser feito sistematicamente devido ao teorema de classificação de Cartan, feito no começo deste Século [52, 26, 66], o qual estabeleceu que além das álgebras de Lie clássicas A_n (unitárias), B_n e D_n (ortogonais), e C_n (simpléticas) e de outros cinco álgebras excepcionais E_6 , E_7 , E_8 , F_4 e G_2 nenhum outro tipo de álgebras de Lie pode ser encontrado. As dimensões de qualquer irrep destas álgebras clássicas são calculadas analiticamente [26, 42]. A maior dificuldade nesta procura é a falta de resultados analíticos para as regras de ramificação, principalmente em cadeias não-canônicas. As regras de ramificação nos informa como uma dada representação contém as irreps das demais

Bases					
Pri.	Seg.				Ter.
	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
U	Leu	Ser	Term	Term	A
U	Leu	Ser	Term	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
C	Leu	Pro	His	Arg	C
C	Leu	Pro	Gln	Arg	A
C	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
A	Ile	Thr	Asn	Ser	C
A	Ile	Thr	Lys	Arg	A
A	Met	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
G	Val	Ala	Asp	Gly	C
G	Val	Ala	Glu	Gly	A
G	Val	Ala	Glu	Gly	G

Tabela 3.2: O código genético padrão. Cada amino-ácido no centro da tabela é codificado por uma seqüência de três bases. Por exemplo, GAA codifica uma Valina.

subálgebras. No entanto, estas regras de ramificação estão tabeladas para as álgebras de Lie clássicas até $n = 8$ [60]. O resultado desta busca é que não há uma cadeia de álgebras de Lie clássicas que reproduza exatamente as degenerescências da Tabela 3.2, exceto a cadeia (3.1) adaptada com o último termo (*freezing*) [21, 43], $su_1(2) \oplus u_2(1) \oplus *u_3(1)$. Cada passagem para uma subálgebra menor está correlacionada com uma especialização do código genético. Sem o último termo na cadeia (3.1) haveria 28 amino-ácidos. Esta observação está de acordo com aquelas feitas por Jukes [67] de que haveria mais de 20 amino-ácidos caso a teoria do *frozen accident*, formulada por Crick [68], não tivesse ocorrido.

Um conjunto de operadores autocomutantes que forneçam bons números quânticos para etiquetar os vetores da irrep $[2, 1, 0]$ (ou $(1, 1, 0)$ na notação da ref. [60]) de dimensão 64 da álgebra $sp(6)$ é dado pelos invariantes das álgebras presentes na cadeia (3.1):

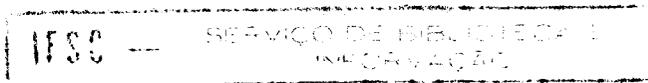
$$\{C_2, L_i^2, L_{1z}, (L_1^2 + L_2^2)(L_3^2 - 2)L_{3z}\}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.2)$$

onde C_2 é o operador de Casimir da álgebra $sp(4)$, L_i^2 são os operadores de Casimir (momentum angular) das três álgebras $su_i(2)$, L_{iz} são os invariantes das álgebras $u_i(1)$ e o operador (*freezing*) $(L_1^2 + L_2^2)(L_3^2 - 2)L_{3z}$ é necessário para que todas as degenerescências da Tabela 3.2 sejam reproduzidas [21]. O próximo passo é associar códon e amino-ácidos com os subespaços invariantes. Por exemplo, a Serina com seis códon deverá estar associada a um subespaço de dimensão seis. Este problema foi resolvido recentemente [22] combinando informações bioquímicas [69] com as propriedades inerentes à teoria de representação das álgebras simpléticas [70, 48]. A construção dos elementos de matriz para a álgebra simplética $sp(6)$ é necessária para um etiquetamento consistente com as informações disponíveis e fórmulas analíticas são requeridas para o desenvolvimento de uma dinâmica associada ao modelo.

3.3 Elementos de matriz para a álgebra $sp(4)$

As aplicações das álgebras de Lie simpléticas têm sido estendidas nos últimos anos a diversas problemas em ciência [71, 72, 73, 21]. Conseqüentemente, há um grande interesse na teoria de representação destas álgebras, especialmente na obtenção de fórmulas analíticas para calcular os elementos de matriz de seus geradores. Muitas aplicações requerem que os vetores de uma dada representação irredutível sejam também autovetores de todos os invariantes de uma cadeia particular de subálgebras, escolhida de acordo com a aplicação.

A maneira clássica de calcular elementos de matriz de uma dada representação irredutível (irrep) é encontrando um produto tensorial de representações fundamentais que contenha a irrep desejada. Naturalmente, este método é ineficiente quando aplicado à representações de dimensão alta ou quando



há a necessidade de trabalhar com várias irreps simultaneamente. Além disto, os elementos de matriz obtidos desta forma não estão adaptados a uma cadeia específica. A adaptação deve ser feita por meio de diagonalizações simultâneas dos invariantes. Uma abordagem alternativa [74, 75] é feita com imersão da álgebra simplética numa álgebra unitária adequada a fim de que as fórmulas analíticas para a ação dos geradores das álgebras unitárias, dadas pelo método de Gel'fand-Tsetlin [26], possam ser utilizadas. Este método fornece geralmente bases não ortogonais e elementos de matriz em representações particulares.

Calculamos aqui os elementos de matriz para os geradores da álgebra $sp(4)$ atuando em representações irredutíveis arbitrárias da cadeia $sp(4) \supset sp(2) \oplus sp(2)$. Estas fórmulas são semelhantes àquelas propostas por Gel'fand e colaboradores [46] e foram determinadas resolvendo-se as equações de recorrência para as relações de comutação entre os geradores associados às raízes simples.

3.3.1 Fórmulas para os elementos de matriz

As álgebras simpléticas C_n têm $n(2n + 1)$ elementos, dos quais n estão associados às raízes nulas e comutam entre si (subálgebra de Cartan), n^2 estão associados às raízes positivas e os n^2 restantes estão associados às raízes negativas. Apenas n elementos são necessários para gerarem os demais associados às raízes não-nulas. Estes serão denominados de geradores e as raízes associadas de simples.

Em aplicações físicas é necessário o uso de representações unitárias, ou hermitianas no caso de álgebras. Isto garante autovalores reais aos observáveis e conservação de probabilidade. A condição

$$X^- = (X^+)^\dagger, \quad (3.3)$$

onde os elementos X^\pm da álgebra C_n estão associados às raízes positivas (negativas), garante hermiticidade pois os novos operadores $X^+ + X^-$ e $i(X^+ - X^-)$ são hermitianos. Iremos denotar esta álgebra simplética com representações hermitianas por $sp(2n)$. Esta álgebra pode ser realizada em termos das matrizes de Weyl

$$(A_{ij})_{kl} = \delta_{ik}\delta_{jl}, \quad A_{ij}^\dagger = A_{ji}, \quad [A_{ij}, A_{kl}] = \delta_{kj}A_{il} - \delta_{il}A_{kj}, \quad i, j, k, l \leq 2n. \quad (3.4)$$

Desta forma, a subálgebra de Cartan pode ser escrita como

$$H_i = A_{ii} - A_{i+n, i+n}, \quad i \leq n, \quad (3.5)$$

e os geradores (associados às raízes simples α_i) na forma

$$E_i^+ = A_{i, i+1} - A_{i+n+1, i+n}, \quad i < n, \quad E_n^+ = \sqrt{2}A_{n, 2n}, \quad E_k^- = (E_k^+)^\dagger, \quad k \leq n, \quad (3.6)$$

onde E_k^- estão associados às raízes negativas $-\alpha_i$. O restante dos elementos associados às raízes positivas são dados por

$$A_{i,j} - A_{j+n,i+n}, A_{i,j+n} + A_{j,i+n}, i < j \leq n, \sqrt{2} A_{i,i+n}, i < n. \quad (3.7)$$

Os demais, associados às raízes negativas, são dados pela condição de hermiticidade (3.3). Esta realização obedece as relações de comutação na forma de Cartan-Weyl normalizada [26, 42]:

$$[H_i, H_j] = 0, i, j \leq n, \quad (3.8)$$

$$[H_i, E_j^\pm] = \pm(\alpha_j)_i E_j^\pm, i, j \leq n, \quad (3.9)$$

$$[E_i^+, E_i^-] = \sum_{k=1}^n (\alpha_i)_k H_k, i \leq n, \quad (3.10)$$

onde $(\alpha_j)_i$ é a i -ésima componente da j -ésima raiz simples. Uma vantagem desta realização é podermos identificar de imediato as subálgebras C_1 , $sp(2) \sim su(2) \sim so(3)$:

$$A_{i,i} - A_{i+n,i+n}, \sqrt{2} A_{i,i+n}, \sqrt{2} A_{i+n,i}, i \leq n. \quad (3.11)$$

As subálgebras C_{n-1} são obtidas pela restrição $n \rightarrow n - 1$ em todas as fórmulas anteriores.

Em particular, estamos interessados aqui na álgebra $sp(4)$ ou C_2 . As raízes positivas desta álgebra podem ser escritas como [26, 42]

$$\{\alpha_1 = e_1 - e_2, \alpha_2 = 2e_2, \alpha_3 = \alpha_1 + \alpha_2, \alpha_4 = \alpha_1 + \alpha_3\}, \quad (3.12)$$

onde e_i , $i = 1, 2$ são vetores ortonormais canônicos do plano R^2 . As raízes simples são $\{\alpha_1, \alpha_2\}$ e estão associadas aos geradores E_1^+ e E_2^+ , respectivamente. As outras duas raízes positivas α_3 e α_4 correspondem aos elementos

$$E_3^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [E_1^+, E_2^+] = A_{14} + A_{23}, \quad (3.13)$$

$$E_4^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [E_1^+, E_3^+] = \sqrt{2} A_{13}. \quad (3.14)$$

As representações irredutíveis (irreps) das álgebras de Lie clássicas compactas estão todas classificadas [26]. Em particular, as irreps hermitianas são de dimensão finita e o espectro dos operadores invariantes são discretos. Cada irrep pode ser identificada unicamente por um peso máximo Λ o qual fornece um conjunto de outros pesos λ para etiquetar cada uma dos vetores do espaço portador \mathcal{H} . As componentes destes pesos são os autovalores dos elementos da subálgebra de Cartan:

$$H_i |\lambda\rangle = \lambda_i |\lambda\rangle. \quad (3.15)$$

As degenerências são levantadas com outros pesos dados pelas subálgebras presentes na cadeia em consideração. Os autovalores dos operadores invariantes, os quais comutam com todos os elementos da

álgebra, são expressos apenas em termos das componentes do peso máximo. O método de Gel'fand-Tsetlin fornece fórmulas analíticas para a ação dos geradores das álgebras unitárias (e ortogonais) em cadeias canônicas. Estas fórmulas, bem como algoritmos para calcular sistemas de pesos e raízes, matrizes para mudança de base no espaço dos pesos, autovalores dos invariantes e outros elementos da teoria de representação das álgebras de Lie, estão informatizadas algebricamente [53].

Os vetores de um irrep arbitrária da álgebra C_2 na cadeia $C_2 \supset C_1 \oplus C_1$ podem ser identificados unicamente pelos números quânticos [76]

$$\begin{pmatrix} \omega_{12} & & \omega_{22} & & \\ & & \gamma_{12} & & h_2 \\ & & & & \omega_{11} \\ & & & & h_1 \end{pmatrix} \equiv |\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle, \quad \begin{aligned} \omega_{12} &\geq \gamma_{12} \geq \omega_{22}, \quad \gamma_{12} \geq \omega_{11} \geq \gamma_{12} - \omega_{22}, \\ \sigma_1 &= \omega_{11}, \quad \sigma_2 = \omega_{12} + \omega_{22} + \sigma_1 - 2\gamma_{12}, \\ h_i &= \sigma_i, \sigma_i - 2, \dots, -\sigma_i, \quad i = 1, 2, \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde $\omega_2 = \omega_{12}e_1 + \omega_{22}e_2$ é o peso máximo, cujos demais pesos são dados por $h_1e_1 + h_2e_2$, e os inteiros σ_1 e σ_2 são os pesos máximos para as irreps das subálgebras C_1 . A dimensão da irrep ω_2 é

$$\frac{1}{6}(2 + \omega_{12})(1 + \omega_{22})(1 + \omega_{12} - \omega_{22})(3 + \omega_{12} + \omega_{22}). \quad (3.17)$$

Desejamos estabelecer uma ação real e hermitiana para os elementos da álgebra $sp(4)$ nos vetores (3.16), ortonormais por definição. Estas fórmulas são relativamente simples. Os elementos da subálgebra de Cartan são diagonais:

$$H_i |\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle = h_i |\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle, \quad i = 1, 2. \quad (3.18)$$

A ação dos operadores das subálgebras $sp(2)$ é análoga à ação dos operadores de momentum angular:

$$E_2^\pm |\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(\sigma_2 \mp h_2)(\sigma_2 \pm h_2 + 2)} |\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2 \pm 2\rangle, \quad (3.19)$$

$$E_4^\pm |\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(\sigma_1 \mp h_1)(\sigma_1 \pm h_1 + 2)} |\sigma_1, \sigma_2, h_1 \pm 2, h_2\rangle. \quad (3.20)$$

Note que estes operadores não misturam as irreps das álgebras C_1 . Os demais elementos apresentam uma ação um pouco mais complexa:

$$\begin{aligned} E_1^\pm |\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle &= A^\pm |\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 \pm 1, h_2 \mp 1\rangle \\ &\quad + B^\pm |\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 \pm 1, h_2 \mp 1\rangle \\ &\quad + C^\pm |\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1, h_1 \pm 1, h_2 \mp 1\rangle \\ &\quad + D^\pm |\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1, h_1 \pm 1, h_2 \mp 1\rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

e

$$E_3^\pm |\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle = \mp A^\pm (h_2 \rightarrow -h_2) |\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 \pm 1, h_2 \pm 1\rangle$$

$$\begin{aligned}
& \pm B^\pm(h_2 \rightarrow -h_2) |\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 \pm 1, h_2 \pm 1\rangle \\
& \mp C^\pm(h_2 \rightarrow -h_2) |\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1, h_1 \pm 1, h_2 \pm 1\rangle \\
& \pm D^\pm(h_2 \rightarrow -h_2) |\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1, h_1 \pm 1, h_2 \pm 1\rangle,
\end{aligned} \tag{3.22}$$

onde

$$\begin{aligned}
A^+ &= \sqrt{\frac{(\sigma_+ - \omega_- + 2)(\omega_+ - \sigma_+)(\omega_+ + \sigma_+ + 6)(\omega_- + \sigma_+ + 4)}{64(\sigma_1 + 1)(\sigma_1 + 2)(\sigma_2 + 1)(\sigma_2 + 2)}} \times \\
&\quad \sqrt{(\sigma_1 + h_1 + 2)(\sigma_2 - h_2 + 2)},
\end{aligned} \tag{3.23}$$

$$\begin{aligned}
D^+ &= \sqrt{\frac{(\sigma_+ - \omega_-)(\omega_+ - \sigma_+ - 2)(\omega_+ + \sigma_+ + 4)(\omega_- + \sigma_+ + 2)}{64\sigma_1(\sigma_1 + 1)\sigma_2(\sigma_2 + 1)}} \times \\
&\quad \sqrt{(\sigma_1 - h_1)(\sigma_2 + h_2)},
\end{aligned} \tag{3.24}$$

$$\begin{aligned}
B^+ &= \sqrt{\frac{(\omega_- + \sigma_- + 2)(\omega_- - \sigma_-)(\omega_+ - \sigma_- - 2)(\omega_+ + \sigma_- + 4)}{64(\sigma_1 + 1)(\sigma_1 + 2)\sigma_2(\sigma_2 + 1)}} \times \\
&\quad \sqrt{(\sigma_1 + h_1 + 2)(\sigma_2 + h_2)},
\end{aligned} \tag{3.25}$$

$$\begin{aligned}
C^+ &= -\sqrt{\frac{(\omega_- + \sigma_-)(\omega_- - \sigma_- - 2)(\omega_+ - \sigma_- - 4)(\omega_+ + \sigma_- + 2)}{64\sigma_1(\sigma_1 + 1)(\sigma_2 + 1)(\sigma_2 + 2)}} \times \\
&\quad \sqrt{(\sigma_1 - h_1)(\sigma_2 - h_2 + 2)},
\end{aligned} \tag{3.26}$$

com

$$\omega_\pm = \omega_{12} \pm \omega_{22}, \quad \sigma_\pm = \sigma_1 \pm \sigma_2. \tag{3.27}$$

Todos estes coeficientes são números reais. É interessante observar que a soma σ_+ aparece apenas nos coeficientes A^+ e D^+ enquanto a diferença σ_- aparece apenas nos coeficientes B^+ e C^+ . Além disto, os coeficientes C^+ e D^+ podem ser obtidos dos coeficientes B^+ e A^+ , respectivamente, pelas prescrições

$$D^+ = A^+(\sigma_1 \rightarrow \sigma_1 - 1, \sigma_2 \rightarrow \sigma_2 - 1, h_1 \rightarrow -(h_1 + 1), h_2 \rightarrow -(h_2 - 1)), \tag{3.28}$$

$$C^+ = B^+(\sigma_1 \rightarrow \sigma_1 - 1, \sigma_2 \rightarrow \sigma_2 + 1, h_1 \rightarrow -(h_1 + 1), h_2 \rightarrow -(h_2 - 1)). \tag{3.29}$$

Pode ser visto das fórmulas anteriores que os operadores associados às raízes positivas leva um vetor em outros com pesos mais altos enquanto os operadores associados às raízes negativas fazem o contrário. Os coeficientes dos elementos associados às raízes negativas estão diretamente relacionados aos coeficientes (3.23)–(3.26):

$$\begin{aligned}
A^-(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) &= D^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1), \\
B^-(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) &= C^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, h_2 + 1), \\
C^-(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) &= B^+(\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1), \\
D^-(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) &= A^+(\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, h_2 + 1).
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Todas estas fórmulas podem ser checadas por substituição direta nas relações de comutação definindo a álgebra $sp(4)$. A ação dos operadores de Casimir (invariantes de segunda ordem) é dada por

$$K_2 |\omega_{12}, \omega_{22}, \sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle = [\omega_{12}(\omega_{12} + 4) + \omega_{22}(\omega_{22} + 2)] |\omega_{12}, \omega_{22}, \sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle, \quad (3.31)$$

$$J_i |\omega_{12}, \omega_{22}, \sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle = \sigma_i(\sigma_i + 2) |\omega_{12}, \omega_{22}, \sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2\rangle, \quad i = 1, 2, \quad (3.32)$$

onde K_2 é o Casimir da álgebra C_2 e J_i , $i = 1, 2$ são os casimires das álgebras C_1 :

$$K_2 = H_1^2 + H_2^2 + \sum_{i=1}^4 [E_i^+, E_i^-]_+, \quad (3.33)$$

$$J_1 = H_1^2 + [E_4^+, E_4^-]_+, \quad (3.34)$$

$$J_2 = H_2^2 + [E_2^+, E_2^-]_+, \quad (3.35)$$

onde $[a, b]_+ = ab + ba$.

3.3.2 Solução para as relações de comutação

A idéia básica é resolver as relações de comutação para os geradores simples e a partir destes calcular a ação para os demais elementos. Estes processo deve ser iniciado nas subálgebras menores e depois repetido para as subálgebras imediatamente maiores, aproveitando os resultados já obtidos. Outro fato importante é que os elementos da subálgebra de Cartan deverão ser diagonais sempre, por definição. Vamos iniciar pelas subálgebras $sp(2) = \{H_1, E_1^\pm\}$, cujas relações de comutação na forma de Cartan-Weyl são:

$$[H_1, E_1^\pm] = \pm E_1^\pm, \quad (3.36)$$

$$[E_1^\pm, E_1^\mp] = \pm 2H_1. \quad (3.37)$$

Cada irrep desta álgebra é dada por um inteiro positivo $\omega_{11} = \sigma_1$ (peso máximo) contendo $\omega_{11} + 1$ vetores ortonormais:

$$|\omega_{11}, h_1\rangle, \quad h_1 = \omega_{11}, \omega_{11} - 2, \dots, -\omega_{11}, \quad (3.38)$$

onde

$$H_1 |\omega_{11}, h_1\rangle = h_1 |\omega_{11}, h_1\rangle. \quad (3.39)$$

Temos então de resolver as relações de comutação para o gerador E_1^+ sujeito à condição de hermiticidade (3.3). Podemos notar da Eq. (3.36) que

$$H_1 (E_1^\pm |\omega_{11}, h_1\rangle) = (h_1 \pm 2) (E_1^\pm |\omega_{11}, h_1\rangle), \quad (3.40)$$

ou seja, o gerador E_1^+ (E_1^-) comporta-se como um operador de levantamento (abaixamento) com passo 2 (-2). Portanto,

$$E_1^\pm |\omega_{11}, \pm\omega_{11}\rangle = 0. \quad (3.41)$$

Assim, podemos propor uma ação da forma

$$E_1^\pm |\omega_{11}, h_1\rangle = A^\pm(\omega_{11}, h_1) |\omega_{11}, h_1 \pm 2\rangle, \quad A^\pm(\omega_{11}, h_1)^2 \geq 0, \quad A^\pm(\omega_{11}, \pm\omega_{11}) = 0. \quad (3.42)$$

Os coeficientes A^\pm podem ser relacionados pela condição de hermiticidade (3.3):

$$\begin{aligned} \langle \omega_{11}, h_1 | E_1^+ | \omega_{11}, h_1 - 2 \rangle &= A^-(\omega_{11}, h_1) \langle \omega_{11}, h_1 - 2 | \omega_{11}, h_1 - 2 \rangle \\ &= A^+(\omega_{11}, h_1 - 2) \langle \omega_{11}, h_1 | \omega_{11}, h_1 \rangle. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Assumindo ortonormalidade para os vetores (3.38), podemos escrever

$$A^+(\omega_{11}, h_1) = A^-(\omega_{11}, h_1 + 2). \quad (3.44)$$

Podemos agora atuar com E_1^+ no estados com $h_1 = \omega_{11}, \omega_{11} - 2, \dots$ para que uma relação de recorrência para os coeficientes A^- possa ser estabelecida na forma:

$$\begin{aligned} (A^-)^2(\omega_{11}, h_1 + 2) &= (A^-)^2(\omega_{11}, h_1) - 2h_1, \\ (A^-)^2(h_1 = -\omega_{11}) &= 0, \\ h_1 &= -\omega_{11}, -\omega_{11} + 2, \dots, \omega_{11}. \end{aligned}$$

A solução desta relação de recorrência é

$$A^-(\omega_{11}, h_1) = \sqrt{\frac{1}{2}(\omega_{11} - h_1 + 2)(\omega_{11} + h_1)}. \quad (3.45)$$

Portanto, podemos escrever os elementos de matriz para álgebra C_1 como

$$H_1 |\omega_{11}, h_1\rangle = h_1 |\omega_{11}, h_1\rangle, \quad (3.46)$$

$$E_1^\pm |\omega_{11}, h_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(\omega_{11} \mp h_1)(\omega_{11} \pm h_1 + 2)} |\omega_{11}, h_1 \pm 2\rangle. \quad (3.47)$$

Esta álgebra possui um único invariante (apenas o Casimir):

$$J = H_1^2 + E_1^+ E_1^- + E_1^- E_1^+, \quad J |\omega_{11}, h_1\rangle = \omega_{11}(\omega_{11} + 2) |\omega_{11}, h_1\rangle. \quad (3.48)$$

A ação dos elementos da álgebra C_1 determinada pelas Eqs. (3.46)–(3.47) será a mesma para os elementos E_2^\pm e E_4^\pm , pertencentes às subálgebras C_1 , contidas em C_2 . Desta forma, devemos resolver apenas as relações de comutação para o gerador E_1^+ . Como feito anteriormente, devemos inicialmente

estabelecer as regras de seleção para o gerador E_1^+ impostas pelas regras de ramificação (3.16). Por exemplo, das condições (3.16), temos

$$\begin{aligned} \sigma_i \rightarrow \sigma_i + 1 &\Rightarrow h_i = -(\sigma_i + 1), -(\sigma_i - 1), -(\sigma_i - 3), \dots, \sigma_i - 3, \sigma_i - 1, \sigma_i + 1, \\ \sigma_i \rightarrow \sigma_i - 1 &\Rightarrow h_i = -(\sigma_i - 1), -(\sigma_i - 3), \dots, \sigma_i - 3, \sigma_i - 1. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Por outro lado, quando $h_i = \pm \sigma_i$

$$\begin{aligned} E_1^+ |\sigma_1, \sigma_2, h_1, -\sigma_2\rangle &\rightarrow B^+ |\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 + 1, -(\sigma_2 + 1)\rangle \Rightarrow B^+ \sim (\sigma_2 + h_2), \\ E_1^+ |\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, h_2\rangle &\rightarrow C^+ |\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1, \sigma_1 + 1, h_2 - 1\rangle \Rightarrow C^+ \sim (\sigma_1 - h_1), \\ E_1^+ |\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, h_2\rangle &\rightarrow D^+ |\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1, \sigma_1 + 1, h_2 - 1\rangle \Rightarrow D^+ \sim (\sigma_1 - h_1), \\ E_1^+ |\sigma_1, \sigma_2, h_1, -\sigma_2\rangle &\rightarrow D^+ |\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1, h_1 + 1, -(\sigma_2 + 1)\rangle \Rightarrow D^+ \sim (\sigma_2 + h_2), \end{aligned} \quad (3.50)$$

De fato, se o gerador E_1^+ não tiver estes cortes novos vetores poderiam ser criados e a representação seria infinita. O mesmo acontece com o elemento E_1^- :

$$\begin{aligned} E_1^- |\sigma_1, \sigma_2, h_1, \sigma_2\rangle &\rightarrow B^- |\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, \sigma_2 + 1\rangle \Rightarrow B^- \sim (\sigma_2 - h_2), \\ E_1^- |\sigma_1, \sigma_2, -\sigma_1, h_2\rangle &\rightarrow C^- |\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1, -(\sigma_1 + 1), h_2 + 1\rangle \Rightarrow C^- \sim (\sigma_1 + h_1), \\ E_1^- |\sigma_1, \sigma_2, -\sigma_1, h_2\rangle &\rightarrow D^- |\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1, -(\sigma_1 + 1), h_2 + 1\rangle \Rightarrow D^- \sim (\sigma_1 + h_1), \\ E_1^- |\sigma_1, \sigma_2, h_1, \sigma_2\rangle &\rightarrow D^- |\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, \sigma_2 + 1\rangle \Rightarrow D^- \sim (\sigma_2 - h_2). \end{aligned} \quad (3.51)$$

Um outro conjunto de regras de seleção pode ser obtido observando os limites superiores e inferiores dos números γ_{12} e σ_1 :

$$\begin{aligned} A^\pm &\sim (\gamma_{12} - \sigma_1) = \frac{1}{2} [(\omega_{12} + \omega_{22}) - (\sigma_1 + \sigma_2)], \\ B^\pm &\sim (\omega_{12} - \gamma_{12}) = \frac{1}{2} [(\omega_{12} - \omega_{22}) - (\sigma_1 - \sigma_2)], \\ C^\pm &\sim (\gamma_{12} - \omega_{22}) = \frac{1}{2} [(\omega_{12} - \omega_{22}) + (\sigma_1 - \sigma_2)], \\ D^\pm &\sim (\sigma_1 - (\gamma_{12} - \omega_{22})) = \frac{1}{2} [(\sigma_1 + \sigma_2) - (\omega_{12} - \omega_{22})]. \end{aligned} \quad (3.52)$$

A condição de hermiticidade (3.3) fornece as relações (3.30). Reunindo todas as regras, podemos propor

$$\begin{aligned} A^+ &= a \sqrt{(\sigma_1 + h_1 + 2)(\sigma_2 - h_2 + 2)(\omega_{12} + \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma_2 + 2 - \omega_{12} + \omega_{22})}, \\ B^+ &= b \sqrt{(\sigma_1 + h_1 + 2)(\sigma_2 + h_2)(\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 + \sigma_2)(\omega_{12} - \omega_{22} + \sigma_1 - \sigma_2 + 2)}, \\ C^+ &= -c \sqrt{(\sigma_1 - h_1)(\sigma_2 - h_2 + 2)(\omega_{12} - \omega_{22} + \sigma_1 - \sigma_2)(\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 + \sigma_2 - 2)}, \\ D^+ &= d \sqrt{(\sigma_1 - h_1)(\sigma_2 + h_2)(\sigma_1 + \sigma_2 - \omega_{12} + \omega_{22})(\omega_{12} + \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2 - 2)}, \end{aligned} \quad (3.53)$$

onde as funções a, b, c e d não dependem dos pesos h_i . A relação de comutação (3.10) é suficiente para determinar os coeficientes de normalização a, b, c e d . De fato, após re-organizar os termos relevantes, temos cinco relações quadráticas:

$$\begin{aligned} A^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) D^+(\sigma_1 + 2, \sigma_2 + 2, h_1, h_2) = \\ A^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1) D^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1), \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$B^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) C^+(\sigma_1 + 2, \sigma_2 - 2, h_1, h_2) =$$

$$B^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, h_2 + 1) C^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, h_2 + 1), \quad (3.55)$$

$$h_1 - h_2 + A^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2)^2 + B^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2)^2 + C^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2)^2 + D^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2)^2 =$$

$$A^+(\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, h_2 + 1)^2 + B^+(\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1)^2 +$$

$$C^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, h_2 + 1)^2 + D^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1)^2, \quad (3.56)$$

as quais são necessárias para determinar a, b, c e d . As outras duas dadas por

$$A^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) C^+(\sigma_1 + 2, \sigma_2, h_1, h_2) + B^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) D^+(\sigma_1 + 2, \sigma_2, h_1, h_2) =$$

$$A^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, h_2 + 1) C^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1, h_1 - 1, h_2 + 1) +$$

$$B^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1) D^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1), \quad (3.57)$$

$$A^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) B^+(\sigma_1, \sigma_2 + 2, h_1, h_2) + C^+(\sigma_1, \sigma_2, h_1, h_2) D^+(\sigma_1, \sigma_2 + 2, h_1, h_2) =$$

$$A^+(\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1) B^+(\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1) +$$

$$C^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1) D^+(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1, h_1 - 1, h_2 + 1). \quad (3.58)$$

não são necessárias. Substituindo os valores dos coeficientes dados em (3.53) nas Eqs. (3.54)–(3.55), teremos

$$a(\sigma_1, \sigma_2) d(\sigma_1 + 2, \sigma_2 + 2) = a(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1) d(\sigma_1 + 1, \sigma_2 + 1), \quad (3.59)$$

$$b(\sigma_1, \sigma_2) c(\sigma_1 + 2, \sigma_2 - 2) = b(\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1) c(\sigma_1 + 1, \sigma_2 - 1), \quad (3.60)$$

cujas soluções são imediatas

$$d(\sigma_1, \sigma_2) = a(\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1), \quad (3.61)$$

$$c(\sigma_1, \sigma_2) = b(\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1). \quad (3.62)$$

Substituindo estes resultados na Eq. (3.56), teremos

$$\Phi(\sigma_1, \sigma_2) h_2 + \Xi(\sigma_1, \sigma_2) (h_1 - h_2) = 0, \quad (3.63)$$

onde

$$\Phi(\sigma_1, \sigma_2) =$$

$$(\sigma_1 - \sigma_2) (\omega_{12} + \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2) (\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2 - 2) a^2(\sigma_1, \sigma_2) -$$

$$(\sigma_1 - \sigma_2) (\omega_{12} + \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2 + 2) (\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2) a^2(\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1) +$$

$$(\sigma_1 + \sigma_2 + 2) (\omega_{12} - \omega_{22} + \sigma_1 - \sigma_2 + 2) (\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 + \sigma_2) b^2(\sigma_1, \sigma_2) -$$

$$(\sigma_1 + \sigma_2 + 2) (\omega_{12} - \omega_{22} + \sigma_1 - \sigma_2) (\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 + \sigma_2 + 2) b^2(\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1), \quad (3.64)$$



e

$$\begin{aligned}
\Xi(\sigma_1, \sigma_2) &= 1 - \\
&2(\sigma_2 + 2)(\omega_{12} + \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2)(\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2 - 2)a^2(\sigma_1, \sigma_2) + \\
&2(\sigma_2)(\omega_{12} + \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2 + 2)(\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 - \sigma_2)a^2(\sigma_1 - 1, \sigma_2 - 1) + \\
&2(\sigma_2)(\omega_{12} - \omega_{22} + \sigma_1 - \sigma_2 + 2)(\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 + \sigma_2)b^2(\sigma_1, \sigma_2) - \\
&2(\sigma_2 + 2)(\omega_{12} - \omega_{22} + \sigma_1 - \sigma_2)(\omega_{12} - \omega_{22} - \sigma_1 + \sigma_2 + 2)b^2(\sigma_1 - 1, \sigma_2 + 1). \tag{3.65}
\end{aligned}$$

Como a Eq. (3.63) deve valer para quaisquer valores de σ_i e h_i , então $\Phi = \Xi = 0$. Isto significa que teremos de resolver um sistema de equações de recorrências não lineares acopladas contendo múltiplas variáveis. A fim de resolver este sistema, é conveniente re-escrevê-lo usando as variáveis $\gamma_{12} = \omega_{22}, \omega_{22} + 1, \dots, \omega_{12}, \sigma_1 = \gamma_{12} - \omega_{22}, \gamma_{12} - \omega_{22} + 1, \dots, \gamma_{12}$ e $\sigma_2 = \omega_{12} + \omega_{22} + \sigma_1 - 2\gamma_{12}$:

$$\begin{aligned}
\Phi(\gamma_{12}, \sigma_1) &= \\
&4(2\gamma_{12} - \omega_{12} - \omega_{22})(\gamma_{12} - \sigma_1)(\gamma_{12} - \sigma_1 - 1 - \omega_{22})a^2(\gamma_{12}, \sigma_1) - \\
&4(2\gamma_{12} - \omega_{12} - \omega_{22})(\gamma_{12} - \sigma_1 + 1)(\gamma_{12} - \sigma_1 - \omega_{22})a^2(\gamma_{12}, \sigma_1 - 1) + \\
&4(\omega_{12} + \omega_{22} - 2\gamma_{12} + 2\sigma_1 + 2)(\omega_{12} - \gamma_{12})(\gamma_{12} + 1 - \omega_{22})b^2(\gamma_{12}, \sigma_1) - \\
&4(\omega_{12} + \omega_{22} - 2\gamma_{12} + 2\sigma_1 + 2)(\omega_{12} - \gamma_{12} + 1)(\gamma_{12} - \omega_{22})b^2(\gamma_{12} - 1, \sigma_1 - 1), \tag{3.66}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\Xi(\gamma_{12}, \sigma_1) &= 1 - \\
&8(\omega_{12} + \omega_{22} + \sigma_1 - 2\gamma_{12} + 2)(\gamma_{12} - \sigma_1)(\gamma_{12} - \sigma_1 - 1 - \omega_{22})a^2(\gamma_{12}, \sigma_1) + \\
&8(\omega_{12} + \omega_{22} + \sigma_1 - 2\gamma_{12})(\gamma_{12} - \sigma_1 + 1)(\gamma_{12} - \sigma_1 - \omega_{22})a^2(\gamma_{12}, \sigma_1 - 1) + \\
&8(\omega_{12} + \omega_{22} + \sigma_1 - 2\gamma_{12})(\omega_{12} - \gamma_{12})(\gamma_{12} + 1 - \omega_{22})b^2(\gamma_{12}, \sigma_1) - \\
&8(\omega_{12} + \omega_{22} + \sigma_1 - 2\gamma_{12} + 2)(\omega_{12} - \gamma_{12} + 1)(\gamma_{12} - \omega_{22})b^2(\gamma_{12} - 1, \sigma_1 - 1). \tag{3.67}
\end{aligned}$$

A solução é obtida por construção: valores particulares para as constantes ω_{12} e ω_{22} são substituídos nas equações e uma solução particular é obtida e o processo é repetido. Após algumas poucas etapas, a solução geral pode ser estabelecida:

$$a^2(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{64} \frac{(\omega_{12} + \omega_{22} + \sigma_1 + \sigma_2 + 6)(\omega_{12} - \omega_{22} + \sigma_1 + \sigma_2 + 4)}{(\sigma_1 + 1)(\sigma_1 + 2)(\sigma_2 + 1)(\sigma_2 + 2)}, \tag{3.68}$$

$$b^2(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{64} \frac{(\omega_{12} + \omega_{22} - \sigma_1 + \sigma_2 + 2)(\omega_{12} + \omega_{22} + \sigma_1 - \sigma_2 + 4)}{(\sigma_1 + 1)(\sigma_1 + 2)\sigma_2(\sigma_2 + 1)}. \tag{3.69}$$

Estas soluções satisfazem também as relações quadráticas (3.57) e (3.58). A ação dos demais elementos, E_3^+ e E_4^+ , é calculada a partir das relações de comutação (3.13)–(3.14).

3.4 Elementos de matriz particulares para álgebra $sp(6)$

O objetivo futuro e imediato é a generalização dos resultados obtidos com a álgebra $sp(4)$ para a álgebra $sp(6)$ por dois motivos: esta generalização é necessária para que um esquema geral, semelhante àquele estabelecido por Gel'fand e colaboradores [26], possa ser construído e porque esta álgebra é utilizada no modelo algébrico para o código genético. Apresentaremos aqui resultados parciais e uma indicação de como proceder em direção a esta generalização para a álgebra $sp(6)$.

A álgebra $C_3 \sim sp(6)$ tem 21 elementos. Três na subálgebra de Cartan (autocomutantes),

$$H_i = A_{ii} - A_{i+3,i+3}, \quad i \leq 3, \quad (3.70)$$

três associados às raízes simples (α_i , $i = 1, 2, 3$),

$$E_i^+ = A_{i,i+1} - A_{i+4,i+3}, \quad i \leq 2, \quad E_3^+ = \sqrt{2} A_{3,6}, \quad (3.71)$$

e outros seis associados às demais raízes positivas. Os nove restantes estão associados às raízes negativas e são obtidos por uma conjugação hermitiana, Eq. (3.3), no caso de desejarmos representações hermitianas. A Tabela 3.3 mostra as raízes positivas e os elementos correspondentes para a álgebra C_3 .

$[1, -1, 0]$	α_1	E_1^+
$[0, 1, -1]$	α_2	E_2^+
$[0, 0, 2]$	α_3	E_3^+
$[1, 0, -1]$	$\alpha_1 + \alpha_2$	
$[0, 1, 1]$	$\alpha_2 + \alpha_3$	
$[1, 0, 1]$	$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$	
$[1, 1, 0]$	$\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3$	
$[2, 0, 0]$	$2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3$	
$[0, 2, 0]$	$2\alpha_2 + \alpha_3$	

Tabela 3.3: Raízes positivas para a álgebra $sp(6)$. Os elementos associados às raízes negativas são os transpostos destes. A primeira coluna são as componentes cartesianas (Cartan-Weyl).

Os elementos associados às raízes $[1, -1, 0]$, $[0, 2, 0]$, $[1, 1, 0]$ e $[2, 0, 0]$ pertencem também à subálgebra $sp(4)$. Em particular, o elemento E_1^+ , associado à raiz simples $[1, -1, 0]$, é um dos geradores simples da álgebra $sp(4)$ e o elemento E_3^+ , associado à raiz simples $[0, 0, 2]$, é o gerador da subálgebra $sp(2)$ que não está contida na álgebra $sp(4)$.



3.5 Conclusões e perspectivas

Calculamos aqui fórmulas analíticas para a ação dos geradores da álgebra simplética $sp(4, C)$ atuando numa representação irredutível arbitrária da cadeia $sp(4, C) \supset sp(2, C) \oplus sp(2, C)$. Estas fórmulas são análogas àquelas da base de Gel'fand-Tsetlin para as álgebras unitárias [26]. Estabelecemos também o caminho para uma generalização à álgebra $sp(6)$, indicando a forma geral das ações para os geradores. Estas fórmulas mostram precisamente como deve ser a estrutura interna de qualquer sistema físico que possa ser descrito pelas cadeias $sp(2n, C) \supset sp(2n-2, C) \oplus sp(2, C)$. Sabemos agora que certos operadores da álgebra $sp(4)$, mesmo não pertencentes à subálgebra $sp(2)$, não conectam estados pertencentes a representações distintas da álgebra $sp(2)$. A mesma situação ocorre no caso da álgebra $sp(6)$: apenas um dos três geradores simples da álgebra $sp(6)$ terá elementos de matriz não nulos entre estados de representações diferentes da subálgebra $sp(4, C)$. Uma construção explícita como a que estabelecemos aqui revela todos os elementos de matriz que devem ser nulos, incluindo aqueles que não podem ser previstos pela teoria geral de representação em termos dos pesos para as álgebra de Lie clássicas.

O método empregado para a obtenção dos elementos de matriz para a álgebra $sp(4, C)$ consiste basicamente na solução algébrica de um sistema de equações de recorrência advindas das relações de comutação envolvendo os geradores da álgebra. Estas equações de recorrência são construídas a partir de hipóteses iniciais sobre a forma geral dos elementos de matriz compatível com as regras de ramificação da cadeia utilizada. Estas hipóteses mostraram-se corretas para a álgebra $sp(4, C)$. Uma observação crucial para o sucesso deste método é o fato de não precisarmos de todas as equações não lineares acopladas fornecidas pela relação de comutação da forma $[E_\alpha, E_{-\alpha}] = \alpha_i H_i$: as equações que acoplam todas os coeficientes a serem determinados não são necessárias. Desta forma, com base no que foi aprendido para o caso da álgebra $sp(4)$, pudemos delinear um mecanismo para o cálculo dos elementos de matriz para a álgebra $sp(6)$, como indicado na Seção 3.4.

Estes elementos de matriz têm vantagens muito importantes em relação a ações calculadas por outras técnicas [75, 74]: a base utilizada é ortonormal enquanto as bases estabelecidas por técnicas de imersão ou tensoriais são não ortogonais e os coeficientes de sobreposição entre os auto-estados devem ser calculados, inviabilizando os resultados analíticos; a ação dos geradores vale para uma representação irredutível arbitrária, ao contrário de alguns resultados parciais obtidos por outras técnicas; todos os invariantes já estão numa forma diagonal e, portanto, não é necessário diagonalizações simultâneas; as fórmulas para os elementos de matriz são simples e facilmente programáveis em qualquer sistema e em qualquer linguagem. Naturalmente esta técnica poderá ser utilizada também em cadeias não canônicas de outras álgebras de Lie, mediante o conhecimento prévio das regras de ramificação.

O conhecimento da ação dos geradores da álgebra $sp(4)$ por fórmulas analíticas, obtidas aqui pela primeira vez, não é útil apenas por revelar o âmago do espectro associado a um sistema físico mas também por ser uma alternativa à investigação das representações irredutíveis de um tipo novo de simetria conhecido por álgebras de Lie deformadas, introduzidas recentemente na literatura em problemas relacionados como modelos exatamente solúveis [77]. Esta nova classe de simetria pode ser vista como uma generalização das álgebras de Lie usuais. As relações de comutação destas álgebras deformadas dependem de um parâmetro arbitrário q de tal forma que no limite $q \rightarrow 1$ as relações de comutação das álgebras de Lie clássicas. A teoria de representação para as álgebras deformadas está em construção e o formalismo de Gel'fand-Tsetlin mostrou-se extremamente adequado para o estudo das representações irredutíveis (irreps) deformadas para álgebras unitárias [78]. Uma situação muito peculiar é dada pelos valores do parâmetro q iguais à raiz da unidade. Neste caso, aparecem irreps novas, sem análogos clássicos [77, 79]. Portanto, como os elementos de matriz análogos àqueles dados pelo método de Gel'fand-Tsetlin para a álgebra $sp(4)$ são conhecidos, uma ação para os elementos da álgebra deformada correspondente pode ser estabelecida através de fórmulas analíticas.

Bibliografia

- [1] B. C. Smith and J. S. Winn. The C–H overtone spectra of acetylene: bend/stretch interactions below 10000 cm^{-1} . *J. Chem. Phys.*, 89(8):4638, 1988.
- [2] B. C. Smith and J. S. Winn. The overtone dynamics of acetylene above 10000 cm^{-1} . *J. Chem. Phys.*, 94(6):4120, 1991.
- [3] J. K. Holland, D. A. Newnham, and I. M. Mills. Vibrational overtone spectra of monofluoroacetylene: a preliminary report. *Molec. Phys.*, 70:319, 1990.
- [4] J. K. Holland, D. A. Newnham, I. M. Mills, and M. Herman. Vibration-rotation of monofluoroacetylene: $1700\text{ to }7500\text{ cm}^{-1}$. *J. Molec. Spectrosc.*, 151(2):346, 1992.
- [5] O. Vaaitinen, M. Saarinen, L. Halonen, and I. M. Mills. High resolution photo-acoustic overtone spectroscopy of monofluoroacetylene, HCCF, with a titanium:sapphire ring laser. *J. Chem. Phys.*, 99(5):3277, 1993.
- [6] M. Saarinen, L. Halonen, and O. Polanz. High-resolution photoacoustic overtone spectrum of monochloroacetylene using a titanium:sapphire ring laser spectrometer. *Chem. Phys. Letts.*, 219:181, 1994.
- [7] A. F. Borro, I. M. Mills, and A. Mose. Overtone spectra and anharmonic resonances in haloacetylenes. *Chem. Phys.*, 190:363, 1995.
- [8] M. Halonen. High-resolution FTIR study of the ν_2 band system of monobromoacetylene. *J. Mol. Spectrosc.*, 167:225, 1994.
- [9] J. K. Holland, W. D. Lawrance, and I. M. Mills. Perturbations in the infrared spectrum of monofluoroacetylene, and their relationship to intra-molecular vibrational energy redistribution. *J. Molec. Spectrosc.*, 151(2):369, 1992.

- [10] M. S. Child and L. Halonen. Overtone frequencies and intensities in the local mode picture. In I. Prigogine and S. A. Rice, editors, *Advances in Chemical Physics*, volume LVII, page 1. John Wiley, 1984.
- [11] M. S. Child. *Semiclassical Methods in Molecular Scattering and Spectroscopy*. Reidel, 1979.
- [12] W. H. Green, D. Jayatilaka, A. Willetts, R. D. Amos, and N. C. Handy. The prediction of spectroscopic properties from quartic correlated force fields: HCCF, HFCO, SiH_3^+ . *J. Chem. Phys.*, 93(7):4965, 1990.
- [13] P. Botschwina, B. Schulz, M. Horn, and M. Matuschewski. Ab initio calculations of stretching vibrational transitions for the linear molecules HCN, HNC, HCCF and HC_3N up to high overtones. *Chem. Phys.*, 190:345, 1995.
- [14] J. K. G. Watson. The vibration-rotation spectrum and anharmonic potential of H_3^+ . *Chem. Phys.*, 190:291, 1995.
- [15] A. McCoy and E. Sibert III. Perturbative calculations of vibrational ($j = 0$) energy levels of linear molecules in normal coordinate representations. *J. Chem. Phys.*, 95(5):3476, 1991.
- [16] F. Iachello and R. D. Levine. *Algebraic Theory of Molecules*. Oxford, 1995.
- [17] A. Frank and P. van Isacker. *Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics*. John Wiley, 1994.
- [18] M. Gell-man and Y. Ne'eman. *The Eightfold Way*. Benjamin, 1963.
- [19] F. Iachello. *The Interacting Bose-Fermi Systems in Nuclei*. Plenum, 1981.
- [20] F. Iachello and A. Arima. *The Interacting Boson Model*. Cambridge, 1987.
- [21] J. E. M. Hornos and Y. M. M. Hornos. Algebraic model for the evolution of the genetic code. *Phys. Rev. Lett.*, 71(26):4401, 1993.
- [22] J. E. M. Hornos, Y. M. M. Hornos, and M. Forger. Amino acid and codon assignments in the algebraic approach to the genetic code. *Submitted to be published.*, 1996.
- [23] A. Bohm and Y. Ne'eman. Dynamical groups and spectrum generating algebras. In A. Bohm, Y. Ne'eman, and A. O. Barut, editors, *Dynamical Groups and Spectrum Generating Algebras*, volume 1, page 3. World Scientific, 1988.

- [24] A. Leviatan and M. W. Kirson. Intrinsic and collective structure of an algebraic model of molecular rotation-vibration spectra. *Anns. Phys.*, 188:142, 1988.
- [25] F. Iachello and S. Oss. Algebraic approach to molecular spectra: two-dimensional problems. *J. Chem. Phys.*, 104(18):6956, 1996.
- [26] A. O. Barut and R. Raczyk. *Theory of Group Representations and Applications*. World Scientific, 1986.
- [27] F. Iachello, A. Leviatan, and A. Mengoni. Algebraic approach to molecular rotation-vibration spectra. III. Infrared intensities. *J. Chem. Phys.*, 95(3):1449, 1991.
- [28] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics II: Vibrational levels. *Phys. Rev.*, 34:57, 1929.
- [29] S. Flügge. *Practical Quantum Mechanics*. Springer-Verlag, 1974.
- [30] M. Berrondo and A. Palma. The algebraic approach to the Morse oscillator. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 13:773, 1980.
- [31] Y. Alhassid, F. Iachello, and F. Gürsey. Group theory of the Morse oscillator. *Chem. Phys. Lett.*, 99(1):27, 1983.
- [32] I. L. Cooper. An integrated approach to ladder and shift operators for the Morse oscillator, radial Coulomb and radial oscillator potentials. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 26:1601, 1993.
- [33] C. Wulfman. Group-theoretic interpretation of the bound states of Morse oscillators. *Phys. Rev. A*, 54(2):R987, 1996.
- [34] E. S. Bernardes. Descrição algébrica de níveis vibracionais de sistemas diatômicos via potencial de Morse unidimensional. *Monografias do IFSC-USP*, 1996.
- [35] O. S. van Roosmalen, F. Iachello, R. D. Levine, and A. E. L. Dieperink. Algebraic approach to molecular rotation-spectra II: triatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 79(6):2515, 1983.
- [36] J. Hornos and F. Iachello. The overtone spectrum of acetylene in the vibron model. *J. Chem. Phys.*, 90(10):5284, 1989.
- [37] F. Iachello, S. Oss, and R. Lemus. Linear four-atomic molecules in the vibron model. *J. Mol. Spectrosc.*, 149:132, 1991.

- [38] E. S. Bernardes, Y. M. Hornos, and J. Hornos. The overtone spectrum of monofluoroacetylene in the algebraic approach. *Chem. Phys. Lett.*, 203(2):143, 1993.
- [39] F. Iachello, S. Oss, and L. Viola. Vibrational analysis of monofluoroacetylene (HCCF) in the vibron model. *Mol. Phys.*, 78(3):545, 1993.
- [40] F. Iachello, S. Oss, and L. Viola. Rotation-vibration interaction and Fermi resonances of HCCF in the vibron model. *Mol. Phys.*, 78(3):561, 1993.
- [41] E. S. Bernardes, J. Hornos, and Y. M. Hornos. Dynamical symmetry in the vibrational overtone spectrum of monofluoroacetylene (HCCF). *Chem. Phys.*, 1996.
- [42] Jin-Quan Chen. *Group Representation Theory for Physicists*. World Scientific, 1989.
- [43] J. E. M. Hornos and Y. M. M. Hornos. Perspectives in the algebraic approach to the genetic code. *Resenhas do IME-USP*, 1996.
- [44] I. M. Gel'fand and M. L. Zetlin. Finite-dimensional representations of the group of unimodular matrices. In S. G. Gindikin, V. W. Guillemin, A. A. Kirillov, B. Kostant, and S. Sternberg, editors, *Collected Papers*, volume 2, page 653. Springer-Verlag, 1988.
- [45] I. M. Gel'fand and M. L. Zetlin. Finite-dimensional representations of the group of orthogonal matrices. In S. G. Gindikin, V. W. Guillemin, A. A. Kirillov, B. Kostant, and S. Sternberg, editors, *Collected Papers*, volume 2, page 657. Springer-Verlag, 1988.
- [46] I. M. Gel'fand and I. M. Graev. Finite-dimensional irreducible representations of the unitary and the full linear groups, and related special functions. *Am. Math. Soc. Transl.*, 64:116, 1967.
- [47] D. P. Zelobenko. *Compact Lie Groups and their Representations*, volume 40 of *Translations of Mathematical Monographs*. AMS, 1978.
- [48] E. S. Bernardes. Matrix elements for the symplectic $sp(4, C)$ Lie algebra. *Submitted to be published*, 1996.
- [49] S. Califano. *Vibrational States*. John Wiley, 1976.
- [50] E. Santopinto, R. Bijker, and F. Iachello. Transformation brackets between $U(\nu + 1) \supset U(\nu) \supset SO(\nu)$ and $U(\nu + 1) \supset SO(\nu + 1) \supset SO(\nu)$. *J. Math. Phys.*, 37(6):2674, 1996.
- [51] K. T. Hecht and S. C. Pang. On the Wigner supermultiplet scheme. *J. Math. Phys.*, 10(9):1571, 1969.

- [52] B. G. Wybourne. *Classical Group for Physicists*. John Wiley, 1974.
- [53] E. S. Bernardes and J. E. M. Hornos. *Representation of Lie algebras on Maple V*. In preparation to be published, 1997.
- [54] I. M. Mills and A. G. Robiette. On the relationship of normal modes to local modes in molecular vibrations. *Mol. Phys.*, 56(4):743, 1985.
- [55] L. Halonen. Recent developments in the local mode theory of overtone spectra. *J. Phys. Chem.*, 93:3386, 1989.
- [56] F. Iachello and R. D. Levine. Algebraic approach to molecular rotation-spectra I: diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 77(6):3046, 1982.
- [57] S. K. Kim, I. L. Cooper, and R. D. Levine. The algebraic hamiltonian for diatomic molecules in the vibron model. *Chem. Phys.*, 106:1, 1986.
- [58] B. Shao, N. R. Walet, and R. D. Amado. Mean-field approach to the algebraic treatment of molecules: linear molecules. *Phys. Rev. A*, 46(7):4037, 1992.
- [59] J. Schwinger. On angular momentum. In L. C. Biedenharn and H. van Dam, editors, *Quantum Theory of Angular Momentum*. Academic Press, 1965.
- [60] W. G. McKay and J. Patera. *Tables of dimensions, indices and branching rules for representations of simple Lie algebras*, volume 69 of *Lectures Notes in Pure and Applied Mathematics*. Marcel Dekker, 1981.
- [61] U. Fano and G. Racah. *Irreducible Tensorial Sets*. Academic Press, 1959.
- [62] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. John Wiley, 1976.
- [63] Y. Ne'emann and Y. Kirsh. *The Particle Hunters*. Cambridge, 1986.
- [64] D. voet and J. G. Voet. *Biochemistry*. John Wiley, 1995.
- [65] F. H. Crick, L. Barnett, S. Brenner, and Tobin R. J. Watts' General nature of the genetic code for proteins. *Nature*, 192:1227, 1961.
- [66] M. A. Akivis and B. A. Rosenfeld. *Élie Cartan (1869–1951)*, volume 123 of *Translations of Mathematical Monographs*. AMS, 1993.
- [67] T. H. Jukes. Evolution of the amino acid code: inferences from mitochondrial codes. *J. Mol. Evol.*, 22:219, 1983.

- [68] F. H. Crick. The origin of the genetic code. *J. Mol. Biol.*, 38:367, 1968.
- [69] S. Ozawa, T. H. Jukes, K. Watanabe, and A. Muto. Recent evidences for the evolution of the genetic code. *Microbiol. Revs.*, 56:229, 1992.
- [70] E. Chacón and M. Moshinsky. Basis of irreps of the chain of Lie algebras $sp(6) \supset sp(4) \oplus su(2) \supset su(2) \oplus su(2) \oplus su(2)$. *Private Communication*, 1996.
- [71] V. Guillemin and S. Sternberg. *Symplectic Techniques in Physics*. Cambridge, 1984.
- [72] J. Carvalho, R. Le Blanc, M. Vassanji, and D. J. Rowe. The symplectic shell-model theory of collective states. *Nuc. Phys. A*, 452:240, 1986.
- [73] E. Chacón, P. Hess, and M. Moshinsky. Collectivity and geometry. VI. Spectra and shapes in the three-dimensional case. *J. Math. Phys.*, 30(5):970, 1989.
- [74] O. Castaños and M. Moshinsky. Matrix representation of the generators of symplectic algebras I. The case of $sp(4, R)$. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 20:513, 1987.
- [75] M. D. Gould. Representations theory of the symplectic groups. I. *J. Math. Phys.*, 30(6):1205, 1989.
- [76] M. Cerkaski. Branching rules for $sp(2n)$ algebra reduction on the chain $sp(2n - 2) \otimes sp(2)$. *J. Math. Phys.*, 28(5):989, 1987.
- [77] Vjayanathi Chari and Andrew Pressley. *A Guide To Quantum Groups*. Cambridge University, 1994.
- [78] M Jimbo. Quantum R matrix related to the generalalized Toda system: an algebraic approach. In H. J. de Vega and N. Sánchez, editors, *Lectures Notes in Physics*, volume 246, page 335. Springer-Verlag, 1984.
- [79] A. U. Klymik and I. I. Kachurik. Spectra, eigenvectors and overlap functions for representation operators of q -deformed algebras. *Commun. Math. Phys.*, 175:89, 1996.