

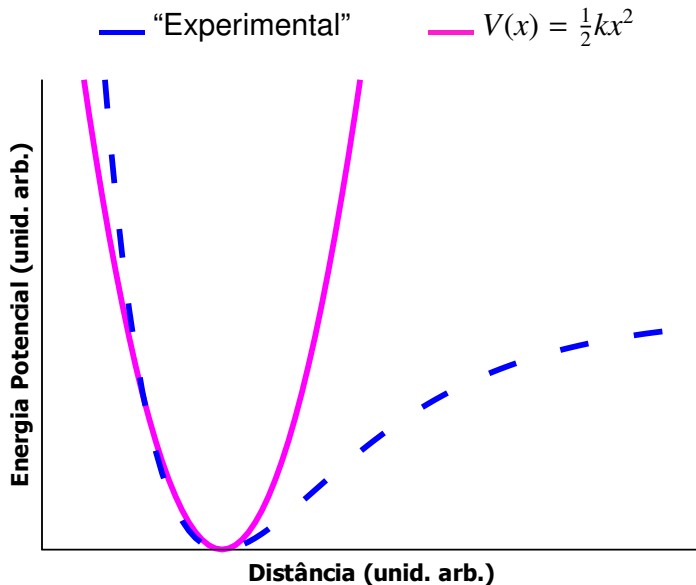
# Aproximação para o espectro vibracional de energias de moléculas diatômicas

Alan Guilherme Falkowski

Universidade Estadual de Campinas

September 21, 2020

# Curva de potencial do espectro vibracional



# Caso clássico

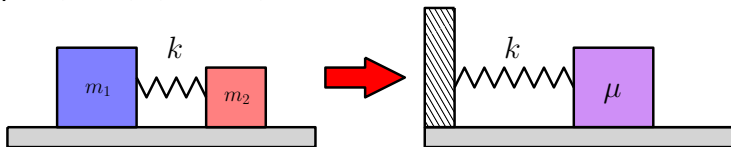
- Expandindo o potencial com Séries de Taylor

$$V(x) = V(x_0) + \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2V(x)}{dx^2} \right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots$$

- Podemos utilizar a aproximação (para  $x$  próximo a  $x_0$ ):

$$V(x) \approx V(x_0) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (x - x_0)^2$$

com  $\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$



- O operador  $H$  clássico fica [para  $x_0 = 0$  e  $V(x_0) = 0$ ]:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} k^2 x^2$$

# Oscilador Harmônico Quântico (1D)

- Consideremos agora o operador  $H_0$  para o caso quântico:

$$H_0 = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 X^2, \quad [X, P] = i\hbar, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- Definindo  $\hat{P} \equiv P/\sqrt{\mu\hbar\omega}$  e  $\hat{X} \equiv \sqrt{\mu\omega/\hbar}X$ , podemos obter

$$H_0 = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}^2)$$

- Operadores criação e destruição (ou aniquilação):

$$a^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} - i\hat{P}), \quad a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{P})$$

- Lembrando que

$$a^\dagger |n^{(0)}\rangle = \sqrt{n+1} |(n+1)^{(0)}\rangle, \quad a |n^{(0)}\rangle = \sqrt{n} |(n-1)^{(0)}\rangle,$$

$$N |n^{(0)}\rangle = n |n^{(0)}\rangle, \quad \langle x | n^{(0)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x | (a^\dagger)^n | 0^{(0)} \rangle$$

- Com isso, temos

$$H_0 = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left( N + \frac{1}{2} \right)$$

sendo  $N \equiv a^\dagger a$  o operador número

- Autovalores de energia:

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$$

com

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

- Neste caso, os níveis de energia são igualmente espaçados:

$$\Delta E = E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)} = \hbar\omega$$

# Perturbação cúbica no oscilador harmônico quântico

- Consideremos o seguinte Hamiltoniano perturbado

$$H = H_0 + \lambda V$$

com

$$V = \hbar\omega\hat{X}^3 = \frac{\hbar\omega}{2^{3/2}} (a^\dagger + a)^3$$

- Com as propriedades:

$$[a, a^\dagger] = \mathbb{1}, \quad [N, a] = -a, \quad [N, a^\dagger] = a^\dagger$$

podemos mostrar que (veja o Apêndice)

$$V = \frac{\hbar\omega}{2^{3/2}} [a^{\dagger 3} + a^3 + 3Na^\dagger + 3(N + \mathbb{1})a]$$

- Logo

$$\begin{aligned} \langle n'^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle = & \frac{\hbar\omega}{2^{3/2}} \left[ \langle n'^{(0)}|a^{\dagger 3}|n^{(0)}\rangle + \langle n'^{(0)}|a^3|n^{(0)}\rangle + \right. \\ & \left. + \langle n'^{(0)}|3Na^{\dagger}|n^{(0)}\rangle + \langle n'^{(0)}|3(N+1)a|n^{(0)}\rangle \right] \end{aligned}$$

- Lembrando que  $\langle n'^{(0)}|n^{(0)}\rangle = \delta_{n',n}$ , temos

$$\begin{aligned} V_{n',n} = & \frac{\hbar\omega}{2^{3/2}} \left[ \sqrt{(n+1)}\sqrt{(n+2)}\sqrt{(n+3)}\delta_{n',n+3} + 3(n+1)^{3/2} \times \right. \\ & \left. \times \delta_{n',n+1} + \sqrt{n}\sqrt{(n-1)}\sqrt{(n-2)}\delta_{n',n-3} + 3n^{3/2}\delta_{n',n-1} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

com  $V_{n',n} \equiv \langle n'^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$

- As correções de energia em 1ª e 2ª ordem são dadas por

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n'^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}$$

- O termo de primeira ordem é nulo,  $\langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle = 0$
- Da Eq. (1), os elementos da soma contida no termo de segunda ordem não nulos são com  $n' = n - 3, n - 1, n + 1, n + 3$ , ou seja

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda^2 \left[ \frac{|V_{n-3,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-3}^{(0)}} + \frac{|V_{n-1,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} + \frac{|V_{n+1,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{|V_{n+3,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+3}^{(0)}} \right]$$

- Com (1) na Eq. acima, obtemos

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \frac{15}{4} \lambda^2 \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar \omega - \frac{7}{16} \lambda^2 \hbar \omega$$

- Agora, a diferença de energia entre os estados é

$$\Delta E = E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)} = \left( 1 - \frac{15}{2} \lambda^2 n \right) \hbar \omega$$

**Os níveis de energia não são mais igualmente espaçados!**



- A correção de primeira ordem nos estados é dada por:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n'^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} |n'^{(0)}\rangle$$

- Da Eq. (1), podemos obter

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \frac{1}{3}\lambda \left(\frac{n(n-1)(n-2)}{8}\right)^{1/2} |(n-3)^{(0)}\rangle + 3\lambda \left(\frac{n}{2}\right)^{3/2} |(n-1)^{(0)}\rangle + \\ -3\lambda \left(\frac{n+1}{2}\right)^{3/2} |(n+1)^{(0)}\rangle - \frac{1}{3}\lambda \left(\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8}\right)^{1/2} |(n+3)^{(0)}\rangle$$

- Com a inclusão da perturbação, houve uma mistura do estado  $|n^{(0)}\rangle$  com os estados  $|(n-3)^{(0)}\rangle$ ,  $|(n-1)^{(0)}\rangle$ ,  $|(n+1)^{(0)}\rangle$  e  $|(n+3)^{(0)}\rangle$

- Consideremos a seguinte expansão:

$$E_n = \sum_n Y_{n0} \left( n + \frac{1}{2} \right)^n \quad (2)$$

- Os coeficientes obtidos são (fitados aos resultados experimentais):

$$Y_{10} \sim \omega_e \approx 2990.97424 \text{ cm}^{-1}$$

$$Y_{20} \sim x_e \omega_e \approx -52.84579 \text{ cm}^{-1}$$

$$Y_{30} \sim y_e \omega_e \approx 0.23445 \text{ cm}^{-1}$$

$$Y_{40} \sim z_e \omega_e \approx 0.01343 \text{ cm}^{-1}$$

- Com os valores de  $Y_{10}$  e  $Y_{20}$  podemos estimar o valor de  $\lambda$
- Obtivemos que:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \overbrace{\frac{15}{4} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \lambda^2 \hbar\omega - \frac{7}{16} \lambda^2 \hbar\omega}$$

- Da expansão (2), temos que

$$E_n \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) Y_{10} + \overbrace{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 Y_{20} + \dots}$$

- Fazendo  $\hbar\omega \rightarrow Y_{10}$  e comparando as duas equações, obtemos:

$$\lambda \approx \sqrt{-16 \left(\frac{Y_{20}}{Y_{10}}\right) \frac{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2}{60 \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + 7}}$$

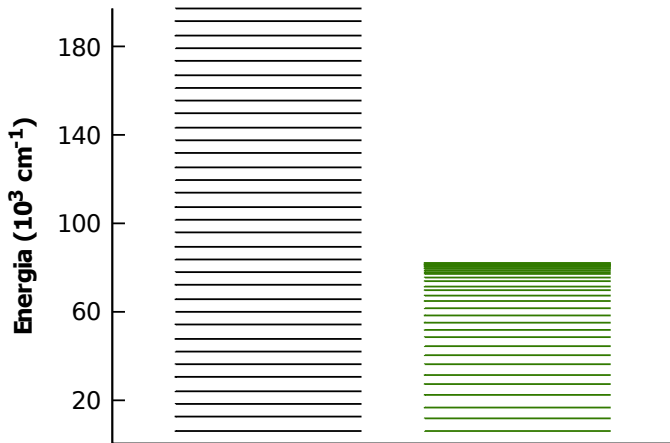
# Estados vibracionais do HCl

$$\lambda \approx 0.005 \sim 0.007$$

Estado	Exp* ( $cm^{-1}$ )	Harmônico ( $cm^{-1}$ )	Com perturb. ( $cm^{-1}$ )
1-0	2885.9775	2990.9742	2972.9572
2-0	5667.9841	5981.9485	5773.8803
3-0	8346.782	11963.8970	11333.4443
4-0	10922.81	17945.8455	16681.3529
5-0	13396.19	23927.7940	21817.8144

\*D. H. Rank, W. B. Birtley, D. P. Eastman, B. S. Rao, and T. A. Wiggins, J. Opt. Soc. Am. 50, 1275 (1960).

# Comparação ilustrativa níveis de energia (até $n = 33$ )



**Contínuo  $\rightarrow$  quebra de ligação do H-Cl!**

Obrigado pela atenção!

- O potencial de perturbação é:

$$V = \frac{\hbar\omega}{2^{3/2}} (a^\dagger + a)^3 \quad (3)$$

- Temos que:

$$(a^\dagger + a)^3 = a^{\dagger 3} + a^\dagger a^\dagger a + a^\dagger a a^\dagger + a^\dagger a a + a a^\dagger a^\dagger + a a^\dagger a + a a a^\dagger + a^3$$

ou ainda, lembrando que  $N = a^\dagger a$

$$(a^\dagger + a)^3 = a^{\dagger 3} + N a^\dagger + N a + (a^\dagger a + a a^\dagger) a^\dagger + (a^\dagger a + a a^\dagger) a + a^\dagger N + a a a^\dagger + a^3 \quad (4)$$

- Como

$$[a, a^\dagger] = \mathbb{1} = a a^\dagger - a^\dagger a \Rightarrow a a^\dagger = a^\dagger a + \mathbb{1}$$

logo,

$$a^\dagger a + a a^\dagger = 2N + \mathbb{1} \quad (5)$$

- Como  $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$ , logo:

$$[N, a^\dagger] = [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger \overbrace{[a, a^\dagger]}^{\mathbb{1}} + \overbrace{[a^\dagger, a^\dagger]}^{\rightarrow 0} a = a^\dagger \quad (6)$$

- Da mesma forma,

$$[N, a] = -a \quad (7)$$

- Agora, com a Eq. (6), com

$$[a^\dagger, N] = a^\dagger N - N a^\dagger = -a^\dagger \Rightarrow a^\dagger N = N a^\dagger - a^\dagger \quad (8)$$

- Como

$$[a, a a^\dagger] = a a a^\dagger - a a^\dagger a \Rightarrow a a a^\dagger = a N + [a, a a^\dagger] \quad (9)$$

e, como  $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ , temos

$$[a, a a^\dagger] = \overbrace{[a, a]}^{\rightarrow 0} a^\dagger + a \overbrace{[a, a^\dagger]}^{\mathbb{1}} = a \quad (10)$$



- Adicionalmente,

$$[N, a] = -a = Na - aN \Rightarrow aN = Na + a \quad (11)$$

- Com as Eqs. (10) e (11) na Eq. (9), encontramos

$$aaa^\dagger = Na + 2a \quad (12)$$

- Finalmente, com as Eqs. (5), (8) e (12) na Eq. (4) e depois na Eq. (3), obtemos

$$V = \frac{\hbar\omega}{2^{3/2}} \left[ a^{\dagger 3} + a^3 + 3Na^\dagger + 3(N+1)a \right]$$