

ALEXANDRE FURTADO NETO

O POTENCIAL DE POÇO DUPLO E A MOLÉCULA DE AMÔNIA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Física na área de Partículas e Campos.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Soares de Castro

Guaratinguetá  
2012

F992p	<p>Furtado Neto, Alexandre O potencial de poço duplo e a molécula de amônia / Alexandre Furtado Neto – Guaratinguetá : [s.n], 2012. 69 f : il. Bibliografia: f. 67</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012. Orientador: Prof. Dr. Antonio Soares de Castro</p> <p>1. Partículas (Física Nuclear) 2. Amônia 3. Tunelamento (Física) I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDU 539.12(043)</p>
-------	---



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

*ALEXANDRE FURTADO NETO*

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
"MESTRE EM FÍSICA"

PROGRAMA: FÍSICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr.ª Silvia Maria Giuliatti Winter  
Coordenadora

*BANCA EXAMINADORA:*

  
Prof. Dr. ANTONIO SOARES DE CASTRO  
Orientador / Unesp-Feg

  
Prof. Dr. DENIS DALMAZI  
Unesp-Feg

  
Prof. Dr. MANUEL MÁXIMO BASTOS MALHEIRO DE OLIVEIRA  
ITA

*Dezembro de 2011*

## DADOS CURRICULARES

### ALEXANDRE FURTADO NETO

NASCIMENTO 27.07.1954 – BELÉM / PA

FILIAÇÃO Raimundo Pio Furtado  
Mariana dos Anjos Lima Furtado

1974/1977 Curso de graduação  
Bacharelado em Ciências Militares – Academia Militar das Agulhas Negras

1982/1985 Curso de graduação  
Bacharelado em Engenharia Eletrônica – Instituto Militar de Engenharia

à minha fonte de inspiração: minha esposa Vera  
e os nossos filhos Lucia e Daniel.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, *in memoriam*, porque através deles recebi de Deus o dom da vida,

à minha família pelo apoio irrestrito,

aos colegas pela amizade e ajuda frequente,

aos professores do Departamento de Física e Química e do Departamento de Matemática pelo conhecimento transmitido,

aos funcionários da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá pela fidalguia com que sempre fui tratado,

e em especial ao meu orientador, professor Antonio Soares de Castro, pela lealdade, paciência e o apuro científico com que guiou este engenheiro a uma incursão ao espaço mágico dos físicos.

FURTADO NETO, A. **O potencial de poço duplo e a molécula de amônia.** 2012. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

## RESUMO

O foco deste trabalho é o espectro de inversão da molécula de amônia, resultado do fenômeno do tunelamento quântico. Para isso, usamos um modelo simplificado, unidimensional, suscetível a uma análise teórica rigorosa usando a mecânica quântica não-relativística. Dentre as diversas funções hamiltonianas já estudadas para este modelo, fizemos uma rápida apreciação dos trabalhos de Cohen, Dennison-Uhlenbeck, Manning, Merzbacher e Rosen-Morse. Para um estudo mais profundo, usamos o potencial do poço duplo finito que, posteriormente, descobrimos já fora analisado por Peacock-López. Fizemos a análise deste potencial usando um caminho diferente do realizado por aquele autor. Analisamos os casos limites para este potencial e notamos que realmente, nesses regimes, ele tende para um poço finito único ou dois poços finitos separados. Então, desenvolvemos um *software* gráfico centrado no pacote MINUIT, desenvolvido pelo CERN, para analisar e ajustar os parâmetros aos dados experimentais da amônia e, ao final, comparamos os resultados obtidos com aqueles encontrados na literatura. No ajuste dos parâmetros à amônia, houve uma melhoria acentuada quando passamos de uma fórmula mais simples da massa reduzida para outra mais sofisticada. No caso específico do potencial de Peacock-López, a comparação revela que os nossos resultados, de uma maneira geral, são mais precisos. Nossa análise se soma àquelas que contêm uma discussão quantitativa do potencial de poço duplo. Como parte integrante deste trabalho, uma versão unidimensional simétrica do potencial de Morse foi exatamente resolvida em termos de funções de Kummer e um par de equações transcendentais para as autoenergias. A tentativa de ajustar este resultado à molécula de amônia, porém, mostrou que os padrões de poço duplo deste potencial são irreconciliáveis com o espectro de energia da amônia: pares estreitos separados por grandes intervalos.

**PALAVRAS-CHAVE:** amônia, tunelamento, poço duplo, MINUIT, função de Kummer.

FURTADO NETO, A. **The double-well potential and the ammonia molecule**. 2012. Dissertation (Master in Physics) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

## ABSTRACT

The focus of this work is the inversion spectrum of the ammonia molecule, a result of the phenomenon of quantum tunneling. For this, we use a simplified, one-dimensional model, amenable to a rigorous theoretical analysis using the non-relativistic quantum mechanics. Among the various Hamiltonian functions previously studied for this model, we made a quick appraisal of the work of Cohen, Dennison-Uhlenbeck, Manning, Merzbacher and Rosen-Morse. For a deeper study, we used the finite double-well potential which, as we later discovered, had been considered by Peacock-López. We redid the analysis of this potential using a different path made by that author. We analyze the limiting cases for this potential and actually noticed that in these schemes, it tends to one finite well or two separate finite wells. So, we developed a graphical software centered on the MINUIT package, developed by CERN, to analyze and adjust the parameters to the experimental data of ammonia and at the end, we compared the results with those found in the literature. In setting the parameters of ammonia, there was a marked improvement when we move from a simpler formula for the reduced mass to a more sophisticated one. In the specific case of the potential of Peacock-López, the comparison shows that our results, in general, are more accurate and precise. Our analysis adds to those that contain a quantitative discussion of the double-well potential. As part of this work, a symmetric one-dimensional version of the Morse potential is exactly solved in terms of the Kummer functions and a pair of transcendental equations for the eigenenergies. Attempting to adjust this result to the ammonia molecule, however, showed that the double-well patterns of this potential well are irreconcilable with the energy spectrum of ammonia: Close pairs separated by long intervals.

**KEYWORDS:** Ammonia, tunneling, double-well, MINUIT, Kummer function.



## Lista de Figuras

1	Distribuição espacial da amônia, estrutura piramidal e principais parâmetros geométricos. . . . .	17
2	As duas configurações equivalentes da amônia. . . . .	20
3	Tunelamento através da barreira no poço duplo. . . . .	23
4	Barreira central num poço infinito. . . . .	26
5	O potencial de Dennison-Uhlenbeck. . . . .	27
6	O potencial de Rosen-Morse. . . . .	28
7	O potencial de Manning. . . . .	28
8	O potencial de Merzbacher. . . . .	29
9	O potencial do poço duplo finito e seus quatro parâmetros. . . . .	30
10	As seis regiões usadas na análise do potencial do poço duplo finito. . . . .	31
11	Funções de onda para poços separados. . . . .	36
12	Variação de $ E $ em função do parâmetro $V_D$ , ligado à energia de dissociação da molécula. . . . .	39
13	Variação de $ E $ em função do parâmetro $V_B$ . . . . .	40
14	Ao variarmos o parâmetro $a$ , obtemos um padrão mais complicado para os valores de $ E $ . . . . .	41
15	À medida que o parâmetro $L$ cresce, os valores de $ E $ tendem suavemente para um poço finito. . . . .	42
16	Função de onda do estado fundamental da amônia. . . . .	43
17	Primeiro estado excitado da amônia. . . . .	44
18	Os nove primeiros níveis de energia da amônia mostrando a formação dos doubletos. . . . .	45
19	Interface gráfica para o Minuit. . . . .	46
20	A forma do potencial de Morse. . . . .	51
21	Não existe um mínimo quando $V_2 > 0$ . Todo o potencial está acima do nível zero e, portanto, sem a possibilidade de aparecerem estados ligados. . . . .	53
22	Forma do potencial de Morse simétrico quando $V_1 < \frac{ V_2 }{2}$ . Existe um único mínimo, podendo hospedar estados ligados. . . . .	54
23	Forma do potencial de Morse simétrico quando $V_1 >  V_2 $ . A barreira se eleva acima do nível zero e dois mínimos podem conter estados ligados. A existência de uma barreira finita entre os dois poços implica na possibilidade de ocorrer tunelamento. . . . .	55
24	Forma do potencial de Morse simétrico quando $\frac{ V_2 }{2} < V_1 <  V_2 $ . A barreira central está abaixo do nível zero. Os dois mínimos podem abrigar estados ligados e o tunelamento pode ocorrer. . . . .	56

25	Curvas de potencial mostrando como o teorema de Simon estende a zona proibida para estados ligados. . . . .	57
26	Valores de $ E $ em função do parâmetros $\alpha$ . . . . .	62
27	Valores de $ E $ em função do parâmetro $V_1$ . À medida que o parâmetro aumenta, o valor dos níveis de energia aumentam e eles começam a se agrupar em pares. . . . .	62
28	Valores de $ E $ em função do parâmetro $V_2$ . . . . .	63
29	O teorema de Simon em ação para os parâmetros fixos $m = 1$ e $V_1 = 1$ e diferentes valores dos parâmetros $\alpha$ e $V_2$ . . . . .	64
30	Energias relativas em função do parâmetro $\alpha$ para alguns conjuntos de parâmetros fixos. . . . .	65
31	Padrão esperado para que fosse possível o ajuste dos parâmetros à de amônia. . . . .	65
32	Efeito da variação da largura da barreira no potencial do poço duplo finito sobre a distância relativa entre os dois primeiros pares de energia. . . . .	65

## Lista de Tabelas

1	Coordenadas cartesianas dos átomos na molécula de amônia. . . . .	16
2	Modos de vibração da amônia. . . . .	21
3	Efeito da altura da barreira nas frequências de inversão em três moléculas piramidais. . . . .	24
4	Principais unidades atômicas. . . . .	37
5	Conversão entre unidades de energia . . . . .	38
6	Os três dados experimentais mais importantes para a molécula de $NH_3$ . As energias são dadas em $eV$ . . . . .	41
7	Espectro de energia da amônia em $eV$ . . . . .	42
8	Dados obtidos por Townes para a estrutura fina ( $eV$ ). . . . .	45
9	Comparação das energias vibracionais em $eV$ . . . . .	49
10	Comparação do espectro de inversão em $eV$ . . . . .	50
11	Comparação com o trabalho de Peacock-López. . . . .	50

## Sumário

1	Introdução	14
2	Objetivo	14
3	Conceitos fundamentais	15
4	Características da amônia	16
4.1	Dados gerais . . . . .	16
4.2	Distribuição espacial . . . . .	16
4.3	Dipolo elétrico . . . . .	17
4.4	Estrutura rotacional . . . . .	18
4.5	Estrutura vibracional . . . . .	19
4.6	Inversão . . . . .	20
4.7	Interação entre a inversão, vibração e rotação . . . . .	24
4.8	Estrutura hiperfina . . . . .	24
5	Modelo simplificado para a inversão da amônia	24
5.1	Métodos <i>ab initio</i> . . . . .	25
5.2	Modelos unidimensionais . . . . .	25
5.2.1	Barreira central num poço infinito . . . . .	25
5.2.2	O potencial de Dennison-Uhlenbeck . . . . .	26
5.2.3	O potencial de Rosen-Morse . . . . .	27
5.2.4	O potencial de Manning . . . . .	28
5.2.5	O potencial de Merzbacher . . . . .	28
5.3	Interação simplificada entre a inversão-vibração e inversão-rotação	29
6	Revisitando o poço duplo finito	29
6.1	A solução de Peacock-López . . . . .	30
6.2	Solução da equação diferencial . . . . .	30
6.3	Cálculo das energias . . . . .	32
6.4	Casos limites . . . . .	34
6.4.1	Barreira central colapsada . . . . .	34
6.4.2	Poços duplos separados . . . . .	35

		13
<b>7</b>	<b>Ajuste dos parâmetros do poço duplo finito à molécula de amônia</b>	<b>36</b>
7.1	Sistemas de unidades . . . . .	37
7.1.1	Unidades atômicas . . . . .	37
7.1.2	Unidades de energia . . . . .	37
7.2	Algoritmo para o cálculo das energias . . . . .	38
7.3	Análise gráfica dos parâmetros . . . . .	39
7.4	Plotando as funções de onda . . . . .	40
7.5	Dados experimentais da amônia . . . . .	40
7.5.1	Dados básicos . . . . .	41
7.5.2	Espectro vibracional . . . . .	42
7.5.3	Estrutura fina . . . . .	42
7.6	O pacote MINUIT . . . . .	43
7.6.1	Manipulação de parâmetros . . . . .	43
7.6.2	Estratégia do MINUIT . . . . .	44
7.6.3	Algoritmos de otimização e análise de erros . . . . .	45
7.7	Ajuste dos parâmetros à amônia . . . . .	47
7.8	Análise dos resultados . . . . .	48
7.8.1	Efeito da massa reduzida . . . . .	48
7.8.2	Comparação do espectro vibracional . . . . .	49
7.8.3	Comparação do espectro de inversão . . . . .	49
7.8.4	Comparação com o trabalho de Peacock-López . . . . .	49
7.8.5	Resultados para a amônia deuterada $ND_3$ . . . . .	50
<b>8</b>	<b>O potencial de Morse simétrico</b>	<b>51</b>
8.1	Motivação . . . . .	51
8.2	Pontos críticos . . . . .	52
8.3	A forma do potencial . . . . .	52
8.3.1	Existência de estados ligados para $V_{\max} > 0$ . . . . .	53
8.3.2	Existência de estados ligados para $V_{\max} < 0$ . . . . .	55
8.3.3	O valor mínimo do potencial . . . . .	55
8.4	Estados ligados neste potencial . . . . .	56
8.5	Determinação dos autovalores . . . . .	59
8.6	A solução completa . . . . .	61
8.7	Escalonamento de parâmetros . . . . .	61
8.8	Análise dos parâmetros . . . . .	61
8.9	Tentativa de ajuste dos parâmetros à molécula de amônia . . . . .	63
<b>9</b>	<b>Conclusão</b>	<b>64</b>

# 1 Introdução

A amônia é uma das substâncias mais importantes no mundo moderno, com produção de 109 milhões de toneladas em 2004, de acordo com o *United States Geological Survey*, sendo considerada o segundo mais importante composto na indústria química americana<sup>1</sup>. “O processo de síntese da amônia, descoberto em 2 de julho de 1909 por Fritz Haber e seu assistente Robert Le Rossignol, em um laboratório da Universidade Técnica de Karlsruhe, teve imensa repercussão sob o ponto de vista científico, técnico, social e outros, sendo considerada por Vaclav Smil na abertura de seu extraordinário livro *Enriching the Earth* como a mais importante invenção técnica do século XX” [1].

A amônia serve de matéria-prima para um número elevado de aplicações [2]. Ela é utilizada na fabricação de fertilizantes agrícolas, fibras e plásticos, de produtos de limpeza, de explosivos, etc. Entre tantos empregos, podemos destacar:

- Fertilizantes: sulfato de amônia, fosfato de amônia, nitrato de amônia e uréia.
- Produtos químicos: ácido nítrico (utilizado na preparação de explosivos).
- Fibras e plásticos: náilon e outras poliamidas.
- Produtos de limpeza: detergentes e amaciantes de roupa.

Ela possui o atrativo de ser uma das menores moléculas, porém apresentando uma notável complexidade, particularmente porque manifesta de maneira eloquente o fenômeno do tunelamento quântico, sendo a base para o estudo dos *masers* e *lasers*. Além disso, o espectro de inversão torna a amônia uma importante molécula interestelar. O gás de amônia constitui um interessante objeto de investigação porque é possível estudar uma de suas transições moleculares usando-se técnicas de radiofrequência. Em 1934, Cleeton e Williams descobriram que o gás de amônia produzia uma forte linha de absorção em  $0,8\text{ cm}^{-1}$  (comprimento de onda de  $1,25\text{ cm}$  ou  $24\text{ MHz}$ ) [3].

Outrossim, em virtude do tunelamento, ela é o sistema ideal para ensinar a mecânica quântica de sistemas de dois estados.

## 2 Objetivo

Neste estudo, o foco estará nas propriedades quânticas da molécula de amônia, particularmente no fenômeno da inversão. Sendo um dos objetos mais estudados pela Química e pela Física, existe naturalmente uma vasta literatura sobre o assunto cobrindo cada aspecto de suas propriedades e emprego. Em tal cenário, nosso escopo é um modelo simplificado que ajustaremos aos dados experimentais. Embora existam muitos estudos [4, 5, 6, 7, 8, 9]

---

<sup>1</sup>O etileno é considerado o mais importante.

analisando potenciais adequados à amônia de forma qualitativa, é menos comum encontrar uma discussão quantitativa [10, 11], como no nosso caso. Vamos também investigar um novo potencial, o *potencial de Morse simétrico*, e verificar se é adequado para modelar a amônia.

### 3 Conceitos fundamentais

A equação de Schrödinger foi formulada em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger. Usada na mecânica quântica, ela é uma equação que descreve como o estado quântico de um sistema físico, representado pela função de onda  $\Psi$ , evolui no tempo, e seu papel é similar ao da segunda lei de Newton na mecânica clássica. A equação de Schrödinger dependente do tempo é escrita como [12]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi,$$

onde  $i$  é a unidade imaginária,  $\hbar$  é a constante de Planck  $h$  dividida por  $2\pi$  e o hamiltoniano  $H$  é um operador auto-adjunto. O hamiltoniano representa a energia total do sistema. Assim como a força na segunda lei de Newton, ele não é definido pela equação e deve ser determinado pelas propriedades físicas do sistema. Em uma dimensão espacial, o hamiltoniano padrão é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V,$$

onde  $m$  é a massa da partícula e  $V$  é o potencial.

Se o potencial não depende explicitamente do tempo, o método de separação de variáveis pode ser aplicado à equação de Schrödinger e temos então que resolver sua versão mais simples conhecida como *equação de Schrödinger independente do tempo*:

$$H \psi = E \psi, \quad \Psi = \psi e^{-iEt/\hbar}.$$

Neste caso, temos estados estacionários com energia definida. Aplicando o princípio da superposição, a solução geral é uma combinação linear de soluções separáveis  $\psi$ :

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Uma vez de posse da função de onda  $\Psi$ , resolvendo-se a equação de Schrödinger, pode-se interpretar o módulo quadrado  $|\Psi|^2$  como a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula em determinada região do espaço. Para poder ser usada dessa forma, a função de onda deve estar adequadamente normalizada, ou seja

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi|^2 = 1.$$

O assim chamado *princípio variacional* é um teorema que afirma que o valor esperado de  $H$  no (possivelmente incorreto) estado  $\psi$  possui energia maior ou igual que a energia do estado fundamental, qualquer que seja  $\psi$ .

$$E_g \leq \langle \psi | H | \psi \rangle \equiv \langle H \rangle$$

## 4 Características da amônia

Antes de partir para a construção do modelo quântico pertinente, vamos revisar alguns conceitos básicos sobre a molécula de amônia, a fim de melhor contextualizar o restante do nosso trabalho. A discussão a seguir se refere à molécula isolada, o que na prática significa que ela pertence a uma amostra de moléculas na fase gasosa e em baixa pressão, à temperatura ambiente (gás ideal). Um estudo considerando pressões mais elevadas pode ser visto em [13].

### 4.1 Dados gerais

- Fórmula:  $NH_3$
- Peso molecular: 17,0305 (fonte: [14])
- Momento dipolo elétrico: 1,46 D (fonte: [14])
- Energia de dissociação: 5,602022627 (fonte: [14])

### 4.2 Distribuição espacial

Diversos estudos [3, 4, 15] indicam que a amônia possui uma distribuição piramidal, onde os três átomos de hidrogênio formam uma base triangular e o átomo de nitrogênio ocupa a posição no topo. Na Tabela 1, temos as coordenadas cartesianas dos átomos constituintes.

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N1	0,0000	0,0000	0,3816
H2	0,0000	-0,9377	0,0000
H3	0,8121	0,4689	0,0000
H4	-0,8121	0,4689	0,0000

Tabela 1: Coordenadas cartesianas dos átomos na molécula de amônia.



Os valores dos diversos parâmetros descrevendo a molécula de amônia mostrados na Figura 1 são:  $\alpha = 67,97^\circ$ ,  $\beta = 106,670^\circ$ ,  $d = 0,1012 \text{ nm}$  e  $z_0 = 0,038 \text{ nm}$ , onde  $z_0$  é a distância ao longo do eixo de simetria do átomo de nitrogênio ao plano definido pelos átomos de hidrogênio. Com  $z_0 \approx 0,4d$ , a molécula é consideravelmente mais achatada que o mostrado [16].

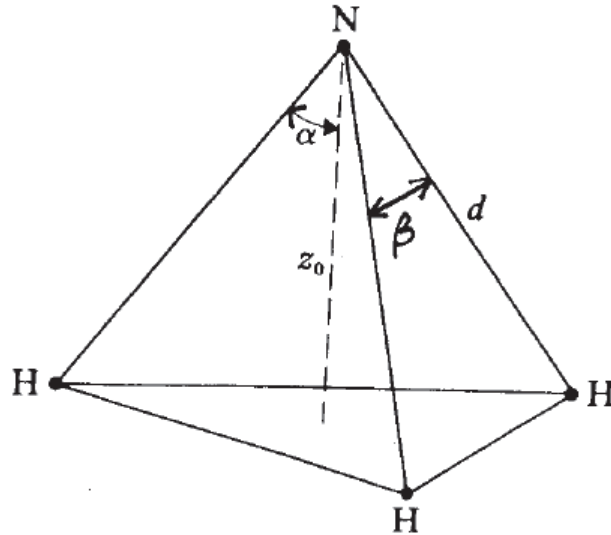


Figura 1: Distribuição espacial da molécula de amônia mostrando sua estrutura piramidal e principais parâmetros geométricos.

### 4.3 Dipolo elétrico

Na molécula de amônia, os elétrons tendem a ficar mais próximos do núcleo de nitrogênio. Isso provoca o aparecimento de um momento de dipolo elétrico. O conhecimento exato do momento de dipolo elétrico da amônia é crucial para qualquer estudo espectroscópico detalhado como, por exemplo, excitação a laser dos estados moleculares rotacionais-vibracionais ou observações de  $NH_3$  nas atmosferas estelares e planetárias [17]. Quando a molécula é imersa em um campo elétrico, seu dipolo elétrico gera um torque, que, no caso do *maser*, é usado para separar um feixe de moléculas de amônia em dois, com moléculas rotacionando em posições opostas em cada feixe [5]. Há de fato três posições de equilíbrio para o átomo de nitrogênio:  $z = \pm 0,3816 \text{ \AA}$  e  $z = 0$ . Obviamente  $z = 0$  é uma posição de equilíbrio instável. Podemos então pensar em um potencial com mínimos em  $z = \pm 0,3816 \text{ \AA}$  e uma barreira de potencial na vizinhança de  $z = 0$ . O espectro de inversão corresponde às transições do átomo de nitrogênio entre as duas posições de equilíbrio estável.

## 4.4 Estrutura rotacional

Para a molécula de amônia, existem diferentes tipos de excitações – rotacional, vibracional, e eletrônico, listados em ordem de energia crescente. O movimento rotacional pode ser tratado aproximadamente supondo-se que os núcleos estão fixos em suas posições de equilíbrio, de forma que a molécula forme um corpo rígido.

Se a molécula de  $NH_3$  existisse num único estado, o espectro de inversão seria de fato muito simplório, consistindo de uma única frequência. Felizmente, este espectro é muito rico, contendo um grande número de linhas. Isto acontece porque, à temperatura ambiente, uma elevada fração das moléculas de amônia está no estado vibracional fundamental, mas as moléculas ocupam muitos estados rotacionais (que possuem energias de excitação muito menores que os estados vibracionais). O espaçamento entre o átomo de nitrogênio e os átomos de hidrogênio determina a forma da barreira de potencial, e este espaçamento depende do estado rotacional da molécula. Portanto, existe uma energia de inversão diferente para cada estado rotacional da molécula, já que a diferença de energia entre dois estados, par e ímpar, depende da forma da barreira de potencial.

O momento angular total da molécula,  $P$ , é quantizado e obedece a relação

$$P^2 = J(J+1)\hbar^2,$$

onde  $J$  é zero ou um inteiro positivo e é conhecido como o *número quântico do momento angular total*. O momento angular é também quantizado ao longo do eixo de simetria da molécula, que para a molécula de  $NH_3$  é o eixo  $z$  previamente denotado. A componente do momento angular ao longo deste eixo é

$$P_z = K\hbar,$$

onde  $K$  é um inteiro entre  $-J$  e  $+J$ .

Vamos considerar qualitativamente o que acontece com a forma da molécula à medida que  $J$  e  $K$  aumentam a partir de zero. Primeiro, considere um estado rotacional com  $J > 0$  e  $K = J$ , i.e., um estado onde o momento angular paralelo ao eixo de simetria ( $z$ ) é máximo. Neste caso, a rotação tende a achatar a pirâmide e aumentar a distância entre os átomos de hidrogênio. Isto diminui a barreira de potencial, aumentando destarte a frequência de inversão. Portanto, podemos esperar que a frequência de inversão aumente com o aumento de  $|K|$  (na verdade a dependência aumenta com  $K^2$ ).

Agora considere um estado rotacional com  $J > 0$  e  $K \ll J$ . Neste caso, existe uma componente do momento angular significativa em torno de um eixo perpendicular ao eixo de simetria. (Lembre-se, estamos considerando o momento angular total constante, de forma que se houver *menos* ao longo do eixo  $z$ , existirá *mais* ao longo de um eixo perpendicular ao eixo  $z$ ). O movimento rotacional tende agora a alongar a pirâmide e diminuir a distância entre os átomos de hidrogênio. A altura da barreira de potencial

irá então aumentar e a frequência de inversão irá conseqüentemente decrescer. Então, podemos esperar que a frequência de inversão irá decrescer como  $[J(J+1) - K^2]$ , já que esta quantidade representa o quadrado do momento angular perpendicular ao eixo de simetria [4].

Combinando estes dois efeitos, temos

$$\nu_{invers\tilde{a}o} = \nu_0 - c_1 [J(J+1) - K^2] + c_2 K^2,$$

onde  $\nu_0$ ,  $c_1$  e  $c_2$  são constantes com  $c_1$  e  $c_2$  ambas positivas.

Embora seja tentador pensar em  $\nu_0$  como a frequência de inversão do estado fundamental,  $J = 0$ ,  $K = 0$ , este estado, que resultaria numa linha no espectro de inversão, não é permitido. As linhas para todos os estados rotacionais com  $K = 0$  são suprimidas devido a considerações de simetria relacionadas ao fato de que os núcleos de  $H$  (prótons) são férmions, e como tais, a função de onda total descrevendo a molécula deve mudar de sinal quando dois núcleos de  $H$  são trocados [12]. Esta condição é verificada experimentalmente, já que nenhuma linha para qualquer estado com  $K = 0$  foi jamais observada [4].

A fórmula acima é um ponto de partida para o ajuste de várias linhas do espectro de inversão como uma função de  $J$  e  $K$  e, como tal, não fornece um bom ajuste para um número elevado de linhas deste espectro. Fórmulas empíricas usando potências maiores de  $J(J+1)$  e  $K^2$  foram desenvolvidas para um melhor ajuste do espectro e uma dessas fórmulas é [18]:

$$\begin{aligned} \nu_{invers\tilde{a}o}(MHz) = & 23,787 - 151,3 J(J+1) + 211,0 K^2 + 0,5503 [J(J+1)]^2 \\ & - 1,531 J(J+1) K^2 + 1,055 K^4. \end{aligned}$$

Esta fórmula fornece um bom ajuste para valores menores de  $J$  e  $K$  (valores  $\lesssim 6$ )<sup>2</sup>. Estas linhas, resultantes de diversos valores de  $J$  e  $K$ , são chamadas de *estrutura fina* do espectro de inversão.

## 4.5 Estrutura vibracional

A estrutura vibracional de uma molécula poliatômica pode ser discutida supondo que os núcleos executam pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio. Os modos normais de vibração podem ser determinados pelos métodos usuais da mecânica clássica, descritos por exemplo por Goldstein [20], podendo ser vistos como uma aproximação de primeira ordem na modelagem das vibrações. Para moléculas com alguma simetria, a

<sup>2</sup>Antes mesmo desse resultado, Badger & Cartwright, em 1929, num esforço pioneiro, já haviam obtido a fórmula seguinte para sete linhas espectrais por eles observadas:  $\nu = 19,957 m - 0,0050826 m^3$ , onde  $m$  varia de 4 a 9 [19].

teoria dos grupos pode ser usada para prever quantos modos vibracionais devem aparecer nos espectros vibracionais infravermelho e de Raman relativos à molécula. Moléculas piramidais pertencem ao grupo  $C_{3v}$ , possuindo seis ( $3N-6$ ) modos de vibração. Os três primeiros são modos de alongamento, os próximos dois são modos de flexão e existe um modo de deformação (Tabela 2). Em outras palavras, as três coordenadas translacionais do centro de massa, os ângulos de Euler  $\theta$ ,  $\phi$  e  $\psi$ , que dão a orientação dos eixos moleculares. Há ainda um sétimo modo ( $\alpha$  na Figura 2, que é o ângulo entre duas ligações N-H adjacentes) ligado à inversão [21].

Os modos normais de vibração são importantes por várias razões. Talvez a mais importante delas seja que, para uma boa aproximação, a luz que é absorvida por causa dos movimentos vibracionais dos átomos nas moléculas é aquela que tem a mesma frequência dos modos normais de vibração [5].

## 4.6 Inversão

Além de possuir as vibrações de pequenas amplitudes características de todas as moléculas, a amônia também possui um movimento de grande amplitude conhecido como *inversão*. Este movimento ocorre porque a molécula pode ocupar duas posições de equilíbrio equivalentes como mostrado na Figura 2.

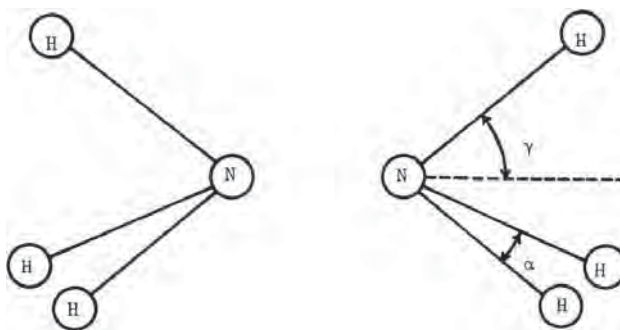


Figura 2: As duas configurações equivalentes da amônia.

O movimento de inversão pode ser descrito como o movimento do átomo de nitrogênio perpendicular ao plano dos hidrogênios, ele pode ser considerado uma extensão da vibração do átomo de nitrogênio perpendicular ao plano dos hidrogênios. Se o átomo de nitrogênio estiver inicialmente no lado direito do plano, seu movimento para a esquerda e perpendicular a este plano pode continuar até que o nitrogênio penetre o plano (uma posição de equilíbrio instável) e atinja uma nova posição de equilíbrio à esquerda. Classicamente, a inversão somente pode ocorrer se a energia desta vibração for maior do que a barreira de potencial entre as duas posições de equilíbrio. Se esta condição não for satisfeita, o átomo de nitrogênio ficará confinado a um dos lados da barreira. A energia em ambos os casos será a mesma e, portanto, duplamente degenerada [21].

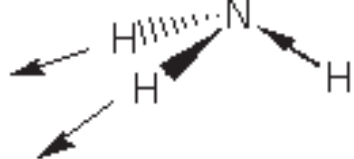
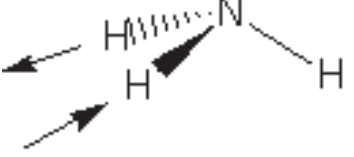
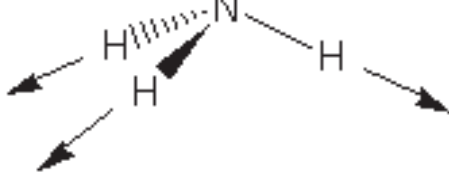
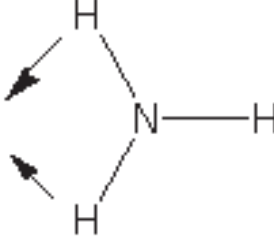
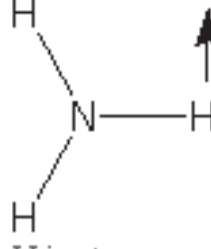
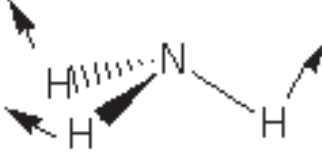
Modo	Figura
Alongamento antissimétrico	
Alongamento antissimétrico	
Alongamento simétrico	
Flexão	 Vista superior
Flexão	 Vista superior
Deformação	

Tabela 2: Modos de vibração da amônia.

Contudo, o átomo de nitrogênio penetra no plano dos hidrogênios mesmo quando a energia vibracional for menor que a energia da barreira de potencial. Portanto, este movimento é um bom exemplo do efeito de tunelamento quântico. O efeito túnel levanta a degenerescência dos níveis de energia à direita ou à esquerda. O desdobramento dos níveis de energia devido à penetração da barreira é um importante efeito mecânico quântico que ocorre seja o potencial do poço duplo simétrico ou não (caso do rotor de  $H_2O_2$  [22]).

No caso da amônia, como existe um plano de simetria perpendicular ao plano de inversão, pode ser mostrado que as funções de onda que descrevem o sistema devem ser simétricas ou antissimétricas com respeito à inversão [15]. Portanto, estas funções de onda podem ser escritas como combinações lineares de  $U_L$  e  $U_R$ , onde  $U_L$  e  $U_R$  são as autofunções que descrevem o nitrogênio à esquerda e à direita do plano dos hidrogênios respectivamente. Seguindo este raciocínio, as duas primeiras autofunções do hamiltoniano podem ser escritas como

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_L + U_R),$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_L - U_R).$$

Se o átomo de nitrogênio estiver no lado esquerdo do plano de simetria no tempo  $t = 0$ , a função de onda que descreve o sistema será dada por

$$U_L = \Psi(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_0 + \psi_1).$$

Quando a dependência temporal for incluída, a função de onda pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0 e^{-iE_S t/\hbar} + \psi_1 e^{-iE_A t/\hbar}) \\ &= \frac{e^{-iE_S t/\hbar}}{\sqrt{2}} (\psi_0 + \psi_1 e^{-i\omega t}), \end{aligned}$$

onde introduzimos a *frequência de Bohr*  $\omega = (E_A - E_S)/\hbar$  e  $E_S$  é a energia do estado mais baixo, neste caso, a autofunção simétrica. No tempo  $t = \pi/\omega$ , a função de onda se torna

$$\Psi\left(\frac{\pi}{\omega}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_0 - \psi_1)e^{-iE_S t/\hbar} = U_R e^{i\phi}.$$

Portanto, o átomo de nitrogênio moveu-se para o lado direito do plano. O ciclo é completado após duas vezes o tempo acima, de forma que o período é  $2\pi/\omega$ . A frequência de inversão é então dada por  $\nu = \omega/2\pi$ . A diferença entre os pares de energia está pois diretamente relacionada à frequência de inversão [15]. O movimento de inversão da amônia é suposto ocorrer de tal maneira que as ligações N-H permanecem essencialmente

constantes enquanto o ângulo entre as ligações,  $\alpha$ , aumenta até que a molécula esteja na configuração planar. Em suma, o que temos aqui, é um estado dinâmico resultante da combinação de dois autoestados espaciais. Este ciclo está ilustrado na Figura 3.

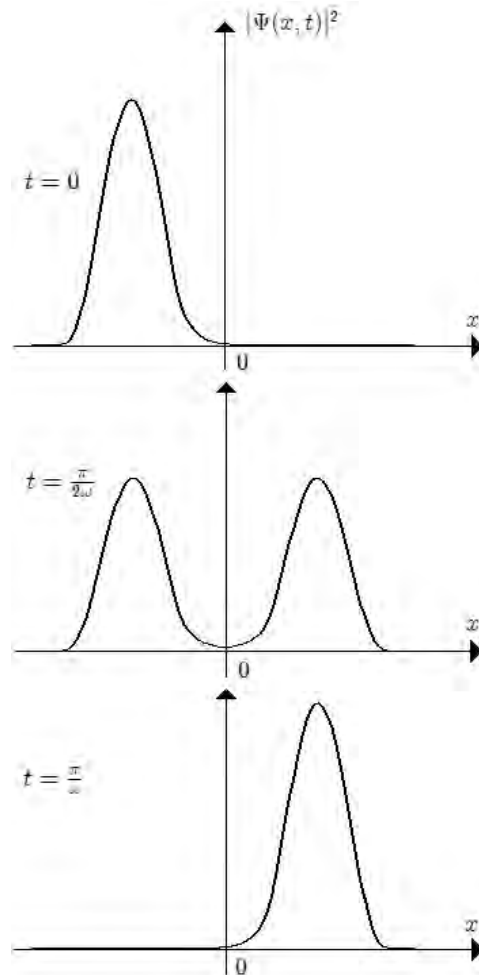


Figura 3: Tunelamento através da barreira no poço duplo.

Já que existe uma pequena diferença entre as energias de  $\psi_0$  e  $\psi_1$ , a transição entre estes estados pode ser estimulada por um fóton de mesma energia que esta diferença, causando a absorção do fóton. O maser de amônia é baseado na transição entre autoestados de energia, que podem também ser descritos como oscilações de Rabi entre autoestados espaciais. Contudo, a transição de inversão é vista somente à baixa pressão. À medida que a pressão do gás aumenta, a transição se alarga, se desloca para uma frequência mais baixa e então se extingue (a frequência vai a zero). A molécula de amônia parece sofrer localização espacial como resultado da interação com o ambiente [13].

Outras moléculas apresentam o fenômeno de inversão, como por exemplo  $PH_3$  e  $AsH_3$ . É importante salientar que o período de oscilação é fortemente dependente da altura da barreira. Para a amônia, essa frequência está na região de microondas. Para

	<b>PH<sub>3</sub></b>	<b>AsH<sub>3</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>
Altura da barreira	0,75 eV	1,39 eV	0,25 eV
Estado fundamental (inv.)	0,14 MHz	1/2 ciclo por ano	24 MHz
Primeiro estado excitado	7,2 MHz	1 ciclo por dia	1 GHz

Tabela 3: Efeito da altura da barreira nas frequências de inversão em três moléculas piramidais.

outra molécula, com barreira de potencial maior, o período pode facilmente exceder a idade do universo, ou seja, jamais ocorrer [8]. Para as duas moléculas citadas e a amônia temos os resultados na Tabela 3 (Ref. [4]).

#### 4.7 Interação entre a inversão, vibração e rotação

Uma descrição completa da molécula de amônia isolada (nos líquidos, o movimento rotacional é suficientemente suprimido para passar despercebido) deve levar em conta a interação entre os três tipos de movimento considerados (a energia translacional não contribui para o espectro de inversão). As rotações tendem a mudar a forma piramidal da molécula, efeito conhecido como *distorção centrífuga*, afetando o espectro de vibração da molécula [23], produzindo uma estrutura fina no espectro. Um tratamento mais rigoroso deve levar em conta o caminho dos átomos durante a inversão, a forma e a altura da barreira de potencial, o efeito das interações sobre todas as rotações da molécula, e o efeito das interações da inversão com as outras vibrações da molécula [21]. Os trabalhos de [4, 24, 25] e outros produziram fórmulas com a estrutura da equação (1), que envolvem os números quânticos  $J$  e  $K$  ligados ao momento angular.

$$\Delta_n = \Delta_n^0 + (B_n^- - B_n^+) [J(J+1) - K^2] + (C_n^- - C_n^+) K^2, \quad (1)$$

onde  $B_n^- - B_n^+$  e  $C_n^- - C_n^+$  são as constantes de rotação-vibração. Estas interações contribuem para a estrutura fina do espectro da amônia.

#### 4.8 Estrutura hiperfina

A energia do dipolo magnético dos núcleos no campo magnético gerado pelos elétrons, bem como o quadrupolo elétrico dos núcleos no gradiente do campo elétrico devido à distribuição de cargas no interior da molécula interferem na estrutura fina, resultando na chamada *estrutura hiperfina molecular* [26].

### 5 Modelo simplificado para a inversão da amônia

Esta molécula constitui um formidável sistema quântico composto por dez partículas (quatro núcleos e seis elétrons livres). A equação de Schrödinger independente do tempo



que deve ser resolvida para se obter as energias e as funções de onda é uma equação de autovalor diferencial parcial em trinta variáveis — as coordenadas espaciais dos *elétrons* e dos *núcleos*. Analisar este sistema de maneira rigorosamente matemática é uma tarefa sabidamente impossível.

## 5.1 Métodos *ab initio*

Métodos numéricos baseados no princípio variacional (ver seção 3) têm sido desenvolvidos, principalmente no campo da Química, para o estudo das moléculas em geral e da amônia em particular. Impulsionado pelo poder crescente dos processadores e das grades de computadores, estes sistemas têm produzido resultados impressionantes. Um destes trabalhos estuda a molécula de amônia, não como um potencial unidimensional, mas como uma superfície potencial [27].

## 5.2 Modelos unidimensionais

Como estamos interessados no movimento de inversão, vamos utilizar a abordagem adotada pela maioria dos autores, qual seja, uma partícula de massa reduzida

$$\mu = \frac{3m_H m_N}{3m_H + m_N}, \quad (2)$$

num potencial unidimensional de poço duplo com um operador hamiltoniano

$$H(x) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x).$$

Este operador hamiltoniano será usado na montagem de uma equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H \psi = E \psi$$

Diversas funções hamiltonianas foram concebidas na tentativa de modelar este sistema simplificado. Nesta subseção, vamos fazer uma rápida revisão de algumas delas. Contudo, uma coisa é certa: nenhum modelo estudado faz jus à complexidade apresentada pelo modelo tridimensional.

### 5.2.1 Barreira central num poço infinito

A análise qualitativa de um modelo muito simples composto de um poço infinito com uma barreira finita no centro (Figura 4) pode ser encontrada em alguns livros-texto ([15, 9, 6], por exemplo).

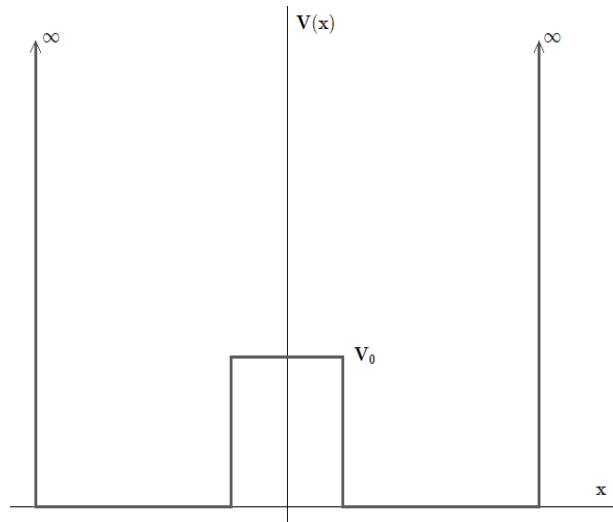


Figura 4: Barreira central num poço infinito.

$$V = \begin{cases} \infty & \text{p/ } |x| > L \\ 0 & \text{p/ } a < |x| < L \\ V_0 & \text{p/ } |x| < a \end{cases}$$

Neste modelo, é possível destacar as principais propriedades quânticas da amônia, tais como:

- uma barreira finita levanta a degenerescência das energias do caso onde a barreira é infinita;
- a diferença entre os níveis das energias dos dubletos aumenta conforme aumenta o número quântico energético;
- a distância entre os dubletos é muito maior que o espaçamento dentro de cada dubleto (no caso da amônia, esta razão é da ordem de mil).

### 5.2.2 O potencial de Dennison-Uhlenbeck

A forma de duas parábolas iguais conectadas por um segmento constante (Figura 5), foi proposto por Dennison-Uhlenbeck em 1932 (ver Ref. [10]) como um modelo simples para a amônia:

$$\frac{2V}{h\nu_0} = \begin{cases} (x - x_0)^2 & \text{de } x = (x_0 - \alpha) \text{ a } +\infty \\ (x + x_0)^2 & \text{de } x = (\alpha - x_0) \text{ a } -\infty \\ \alpha^2 & \text{de } x = (x_0 - \alpha) \text{ a } (\alpha - x_0) \end{cases},$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu_0$  é a separação entre os dois primeiros pares de energia obtidos experimentalmente.

Neste modelo, as ligações H-H permanecem constantes. Usando o método WKB [12], eles conseguiram uma boa correlação com alguns dados experimentais da molécula de amônia.

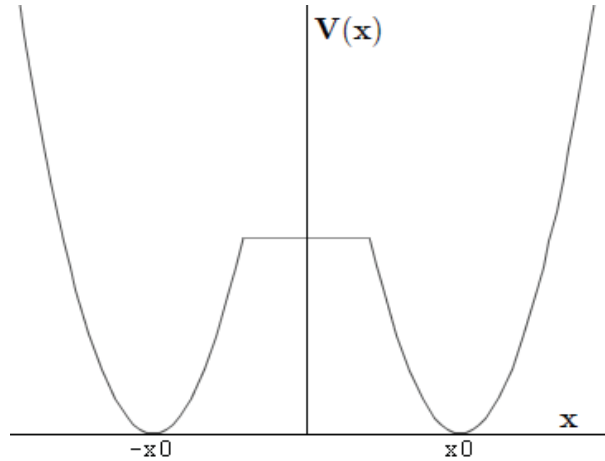


Figura 5: O potencial de Dennison-Uhlenbeck.

### 5.2.3 O potencial de Rosen-Morse

Também em 1932, Rosen e Morse [28], juntando duas curvas do potencial  $V_a$ , descrito pela equação (3), de maneira simétrica, obtiveram o potencial  $V$ , descrito pela equação (4), que possui quatro parâmetros.

$$V_a(x) = B \tanh(x/d) - C \operatorname{sech}^2(x/d) \quad (3)$$

$$V(x) = \begin{cases} B \tanh(x/d - k) - C \operatorname{sech}^2(x/d - k) & x \geq 0 \\ -B \tanh(x/d + k) - C \operatorname{sech}^2(x/d + k) & x \leq 0 \end{cases} \quad (4)$$

A forma deste potencial para  $|B| < 2C$  pode ser vista na Figura 6. Ela é uma curva contínua que, para grandes valores de  $|x|$ , tende para um valor constante.

Em essência, o que Rosen e Morse fizeram foi ajustar os parâmetros do potencial para três valores experimentais disponíveis na época<sup>3</sup> coletados em [29] e deduziram o valor correspondente para a distância dos mínimos ao centro, como 0,38 Å, e aquele para a altura da barreira como  $1/4 eV$ .

<sup>3</sup>Estes valores são a separação entre os dois primeiros pares de energia,  $950 \text{ cm}^{-1}$ , e as separações inter-par,  $0,8 \text{ cm}^{-1}$  e  $33 \text{ cm}^{-1}$ .

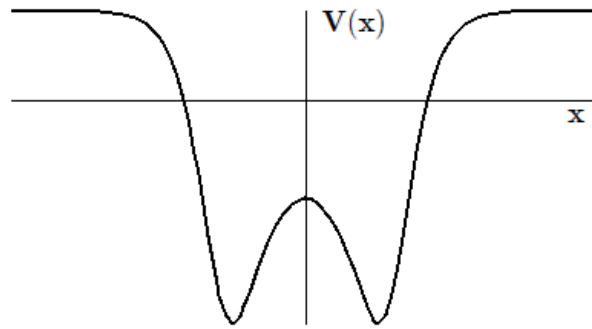


Figura 6: O potencial de Rosen-Morse.

#### 5.2.4 O potencial de Manning

Manning [11], em 1935, submeteu um *paper* no qual analisou o potencial abaixo

$$V = \frac{1}{k \rho^2} \left[ -\frac{\beta}{2} \left( \frac{\beta}{2} + \frac{1}{2} \right) \operatorname{sech}^2 \frac{r}{2\rho} - D \left( \operatorname{sech}^2 \frac{r}{2\rho} - \operatorname{sech}^4 \frac{r}{2\rho} \right) \right],$$

onde  $k = (8\pi c/h)\mu$ , sendo  $\mu$  a massa reduzida para o tipo de vibração considerado.  $\rho$ ,  $\beta$  e  $D$  são constantes arbitrárias. A forma do potencial é suave e tende assintoticamente para zero, quando  $r$  tende ao infinito (Figura 7). A energia de dissociação foi estimada como aproximadamente  $5 \text{ eV}$  e a altura da barreira como  $0,25 \text{ eV}$ . Uma análise quantitativa deste tipo é bastante difícil e somente tratável numericamente. O espectro foi solucionando em termos de *frações continuadas*, gerando valores muito próximos daqueles obtidos experimentalmente.

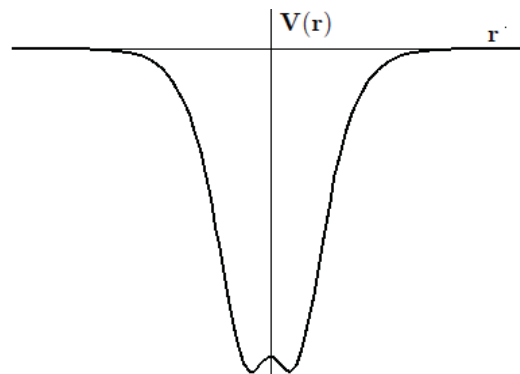


Figura 7: O potencial de Manning.

#### 5.2.5 O potencial de Merzbacher

Em seu livro-texto, *Quantum Mechanics* [8], Merzbacher apresenta o seguinte potencial:

$$V = \frac{1}{2} k (|x| - a)^2.$$

A forma do potencial é a de duas parábolas separadas por uma distância  $2a$  formando uma barreira central de altura  $V_0$  (Figura 8). As autofunções, exatamente calculadas, são as funções parabólicas cilíndricas [30]. E as autoenergias são geradas resolvendo-se um par de equações transcendentais.

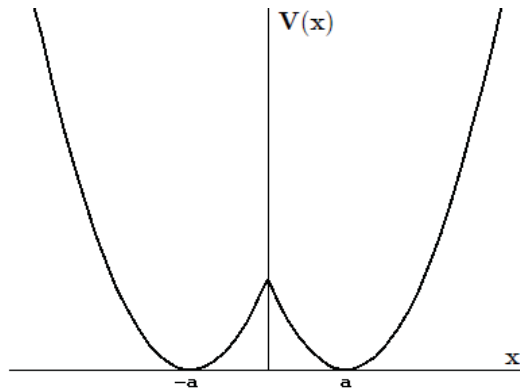


Figura 8: O potencial de Merzbacher.

### 5.3 Interação simplificada entre a inversão-vibração e inversão-rotação

A implementação das interações descritas em (4.7) pode ser feita aproximadamente somando-se um potencial de poço duplo a um sistema de osciladores harmônicos nas cinco coordenadas de vibração restantes. Esta abordagem foi adotada na Ref. [25] usando o potencial (5) no qual  $\zeta$  é uma coordenada de inversão e  $L$  uma constante. Este potencial falhou em descrever completamente a interação entre a coordenada de inversão e as restantes coordenadas de vibração associadas. Contudo, para as vibrações-rotações-inversões de mais baixa ordem, os resultados concordam muito bem com os valores observados experimentalmente.

$$V(\zeta) = -2F \cos\left(\frac{\zeta}{L}\right) + 2G \cos\left(\frac{2\zeta}{L}\right), \quad (5)$$

## 6 Revisitando o poço duplo finito

Nosso principal objetivo é implementar o modelo simplificado acima usando o *potencial do poço duplo finito*, descrito pelos quatro parâmetros mostrados na Figura 9. Durante a realização deste estudo, constatamos que este potencial já fora estudado por Peacock-López [31] usando uma abordagem diferente da nossa. Ao final, iremos comparar os nossos resultados com os daquele e os de outros autores.

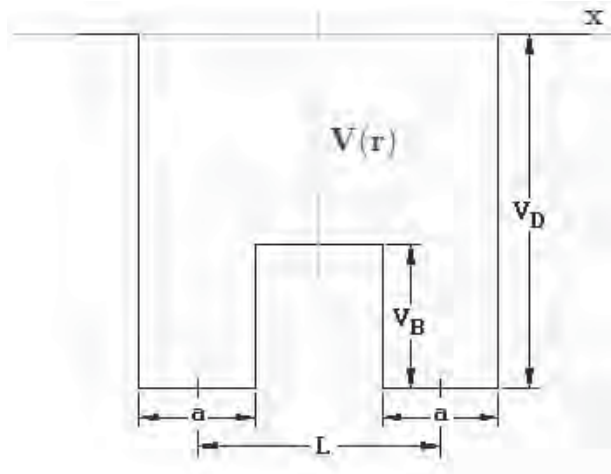


Figura 9: O potencial do poço duplo finito e seus quatro parâmetros  $V_D$ ,  $V_B$ ,  $a$  e  $L$ .

Embora o potencial do poço duplo finito seja uma função descontínua da posição, ele permite uma descrição apropriada e tratável do problema do poço duplo, com características que o tornam adequado a representar moléculas piramidais, como no caso da amônia. Estados ligados situados abaixo da barreira tendem a se agrupar em pares, modelando o espectro de inversão, resultado do fenômeno de tunelamento [15]. O parâmetro  $V_D$  representa a energia de dissociação da molécula,  $V_B$  é a altura da barreira central,  $a$  é a largura dos poços, e o parâmetro  $L$  está relacionado com a altura da pirâmide na representação geométrica da molécula [21].

## 6.1 A solução de Peacock-López

Peacock-López obteve equações transcendentais satisfeitas pelas energias quantizadas. Soluções gráficas ou numéricas destas relações permitiram o cálculo das seis primeiras soluções para  $V_B > E$  da equação de Schrödinger. Com estas soluções, foi analisado o tunelamento através da barreira e os resultados comparados com dados experimentais para a amônia. A concordância entre os valores calculados e observados não é muito boa.

## 6.2 Solução da equação diferencial

O gráfico deste potencial pode ser dividido em seis regiões, como mostrado na Figura 10. Naturalmente, os estados ligados ocorrem quando  $-V_D < E < 0$ . Vamos utilizar a equação de Schrödinger independente do tempo abaixo para analisar estes estados e suas energias:

$$\psi'' + k^2 \psi = 0, \quad (6)$$

onde

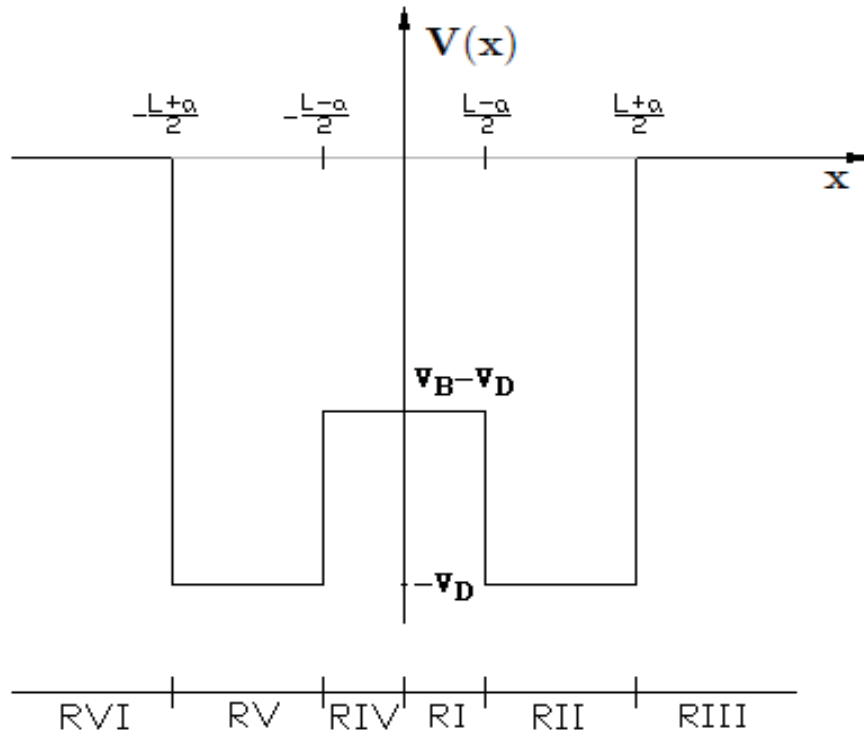


Figura 10: As seis regiões usadas na análise do potencial do poço duplo finito.

$$k^2 = \begin{cases} q_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_D - V_B), & \text{p/ RI} \\ q_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_D), & \text{p/ RII} \\ q_3^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E & \text{p/ RIII} \end{cases} . \quad (7)$$

Aqui estamos considerando somente as três regiões para  $x > 0$ , o comportamento nas demais regiões será deduzido explorando-se a simetria do potencial sob reflexão espacial. Prosseguindo, vamos analisar a natureza das variáveis  $q_i$ , no caso de estados ligados:

$$\begin{aligned} q_1 &\in \mathbb{R} && \text{se } V_B - V_D < E < 0 \\ q_1 &= i|q_1| && \text{se } -V_D < E < V_B - V_D \\ q_2 &\in \mathbb{R} \\ q_3 &= i|q_3| \end{aligned}$$

Os segmentos da função de onda, soluções da equação (6) para o caso  $x > 0$ , podem agora ser construídos. Utilizando soluções bem conhecidas da equação de Schrödinger (ver Ref. [12]), obtemos as expressões abaixo:

$$\psi(x > 0) = \begin{cases} A \cos q_1 x + B \sin q_1 x, & \text{p/ RI} \\ C \cos q_2 x + D \sin q_2 x, & \text{p/ RII} \\ F e^{-|q_3| x} + G e^{+|q_3| x} & \text{p/ RIII} \end{cases} . \quad (8)$$

Como este potencial é uma função par da posição, isto é,  $V(-x) = V(x)$ , podemos considerar as soluções como tendo paridade definida [15]. Começando com as soluções pares, temos para  $x < 0$

$$\psi_{par} \Rightarrow \psi(x < 0) = \begin{cases} A \cos q_1 x - B \sin q_1 x, & \text{p/ RI} \\ C \cos q_2 x - D \sin q_2 x, & \text{p/ RII} \\ F e^{+|q_3| x} + G e^{-|q_3| x} & \text{p/ RIII} \end{cases} . \quad (9)$$

Da mesma maneira, para as soluções ímpares, obtemos

$$\psi_{impar} \Rightarrow \psi(x < 0) = \begin{cases} -A \cos q_1 x + B \sin q_1 x, & \text{p/ RI} \\ -C \cos q_2 x + D \sin q_2 x, & \text{p/RII} \\ -F e^{+|q_3| x} - G e^{-|q_3| x} & \text{p/ RIII} \end{cases} . \quad (10)$$

### 6.3 Cálculo das energias

Para  $|x| \rightarrow \infty$ , a função de onda deve esvanecer-se para que seja quadrado-integrável e portanto poder ser normalizada [12]. Na origem, as funções de onda ímpar e as primeiras derivadas das funções pares devem ser nulas. Estas condições de fronteira podem então assim ser expressas:

$$\psi(|x| \rightarrow \infty) = 0 \quad \Rightarrow \quad G = 0$$

$$\psi \text{ contínua em } x = 0 \quad \Rightarrow \quad A = 0 \text{ p/ } \psi \text{ ímpar} \quad \Rightarrow \quad \psi(0) = 0 \text{ p/ } \psi \text{ ímpar}$$

$$\psi' \text{ contínua em } x = 0 \quad \Rightarrow \quad B = 0 \text{ p/ } \psi \text{ par} \quad \Rightarrow \quad \psi'(0) = 0 \text{ p/ } \psi \text{ par.}$$

Aplicando estas condições às equações (9) e (10), obtemos



$$\psi(x > 0) = \begin{cases} \begin{cases} A \cos q_1 x, & \text{p/ RI e } \psi \text{ par} \\ B \sin q_1 x, & \text{p/ RI e } \psi \text{ ímpar} \end{cases} \\ H \sin(q_2 x - \delta), & \text{p/ RII} \\ F e^{-|q_3| x}, & \text{p/ RIII.} \end{cases} \quad (11)$$

Na região II, a combinação linear de uma senóide com uma cossenóide foi substituída por uma função seno dotada de uma fase  $\delta$ . Vamos agora analisar a continuidade da função de onda e de sua derivada no ponto  $\frac{L+a}{2}$ :

$$\psi \text{ contínua em } x = \frac{L+a}{2} \Rightarrow H \sin(q_2 \frac{L+a}{2} - \delta) = F e^{-|q_3| \frac{L+a}{2}}$$

$$\psi' \text{ contínua em } x = \frac{L+a}{2} \Rightarrow q_2 H \cos(q_2 \frac{L+a}{2} - \delta) = -|q_3| F e^{-|q_3| \frac{L+a}{2}}.$$

Combinando as duas equações acima, obtemos

$$\boxed{q_2 \cot \left( q_2 \frac{L+a}{2} - \delta \right) = -|q_3|}. \quad (12)$$

Por outro lado, a continuidade no ponto  $\frac{L-a}{2}$  nos leva aos seguintes resultados:

$$\psi_{\text{par}} \text{ contínua em } x = \frac{L-a}{2} \Rightarrow A \cos(q_1 \frac{L-a}{2}) = H \sin(q_2 \frac{L-a}{2} - \delta)$$

$$\psi'_{\text{par}} \text{ contínua em } x = \frac{L-a}{2} \Rightarrow -q_1 A \sin(q_1 \frac{L-a}{2}) = q_2 H \cos(q_2 \frac{L-a}{2} - \delta)$$

$$\psi_{\text{ímpar}} \text{ contínua em } x = \frac{L-a}{2} \Rightarrow B \sin(q_1 \frac{L-a}{2}) = H \sin(q_2 \frac{L-a}{2} - \delta)$$

$$\psi'_{\text{ímpar}} \text{ contínua em } x = \frac{L-a}{2} \Rightarrow q_1 B \cos(q_1 \frac{L-a}{2}) = q_2 H \cos(q_2 \frac{L-a}{2} - \delta)$$

Estas últimas expressões podem ser sintetizadas como

$$\boxed{q_2 \cot \left( q_2 \frac{L-a}{2} - \delta \right) = \begin{cases} -q_1 \tan \left( q_1 \frac{L-a}{2} \right) & \text{p/ } \psi \text{ par} \\ +q_1 \cot \left( q_1 \frac{L-a}{2} \right) & \text{p/ } \psi \text{ ímpar} \end{cases}}. \quad (13)$$

Podemos construir uma forma mais concisa das equações (12) e (13), definindo as variáveis  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  da seguinte forma:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= q_1 \frac{L-a}{2} \\ \sigma_2^{(\pm)} &= q_2 \frac{L \pm a}{2} \\ \sigma_3 &= |q_3| \frac{L+a}{2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \sigma_2^{(+)} \cot(\sigma_2^+ - \delta) = -\sigma_3 \\ \sigma_2^{(-)} \cot(\sigma_2^- - \delta) = \begin{cases} -\sigma_1 \tan \sigma_1 & \text{p/ } \psi \text{ par} \\ +\sigma_1 \cot \sigma_1 & \text{p/ } \psi \text{ ímpar} \end{cases} \end{cases}$$

Simplificando um pouco a expressão acima usando a identidade trigonométrica  $\tan(\frac{\pi}{2} \pm \theta) = \mp \cot \theta$ , obtemos

$$\begin{aligned} \sigma_2^{(+)} \tan(\sigma_2^{(+)} - \delta + \frac{\pi}{2}) &= \sigma_3 \\ \sigma_2^{(-)} \tan(\sigma_2^{(-)} - \delta + \frac{\pi}{2}) &= \begin{cases} +\sigma_1 \tan \sigma_1 & \text{p/ } \psi \text{ par} \\ -\sigma_1 \cot \sigma_1 & \text{p/ } \psi \text{ ímpar} \end{cases} \end{aligned}$$

Resolvendo para  $\delta$  a primeira das equações acima, obtemos:

$$\delta = \sigma_2^{(+)} - \arctan \frac{\sigma_3}{\sigma_2^{(+)}} + (2K + 1) \frac{\pi}{2}, \quad K \in \mathbb{Z}$$

Finalmente, substituindo esta expressão para  $\delta$  na última equação, obtemos o par de equações transcendentais abaixo, que podem ser resolvidas numericamente para se determinar o espectro de energias:

$$\sigma_2^{(-)} \tan \left( \sigma_2^{(-)} - \sigma_2^{(+)} + \arctan \frac{\sigma_3}{\sigma_2^{(+)}} \right) = \begin{cases} \sigma_1 \tan \sigma_1 & \text{p/ } \psi \text{ par} \\ -\sigma_1 \cot \sigma_1 & \text{p/ } \psi \text{ ímpar} \end{cases} \quad (14)$$

## 6.4 Casos limites

### 6.4.1 Barreira central colapsada

Se fizermos  $V_B = 0$  e  $a = 0$ , então a curva do potencial se transforma na curva de um poço finito com largura  $L$  e profundidade  $V_D$ . Levando estas condições para as equações (7), obtemos

$$q_1^2 = q_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_D) \quad \text{e} \quad q_3^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E .$$

Isto implica que  $\sigma_1 = \sigma_2^{(\pm)}$ . Substituindo este resultado na equação (14), as condições de quantização ficam assim:

$$\sigma_3 = \begin{cases} \sigma_1 \tan \sigma_1 & \text{p/ } \psi \text{ par} \\ -\sigma_1 \cot \sigma_1 & \text{p/ } \psi \text{ ímpar} \end{cases} ,$$

que são as expressões para as autoenergias para o poço finito calculadas em [32].

### 6.4.2 Poços duplos separados

Por outro lado, se fizermos  $V_B = V_D$  e  $L \rightarrow \infty$ , teremos a forma de dois poços separados. Começando com  $V_B = V_D$ , deduzimos que, como  $q_1 = i|q_1|$ , então  $|q_1| = |q_3|$ . Usando a identidade

$$\tan(i\theta) = i \tanh \theta$$

na equação (14), obtemos

$$\sigma_2^{(-)} \tan \left( \sigma_2^{(-)} - \sigma_2^{(+)} + \arctan \frac{\sigma_3}{\sigma_2^{(+)}} \right) = \begin{cases} -|q_1| \frac{L-a}{2} \tanh |q_1| \frac{L-a}{2} & \text{p/ } \psi \text{ par} \\ -|q_1| \frac{L-a}{2} \coth |q_1| \frac{L-a}{2} & \text{p/ } \psi \text{ ímpar} \end{cases}. \quad (15)$$

À medida em que  $L$  se torna muito maior que  $a$ , obtemos os seguintes limites

$$\sigma_2^{(-)} - \sigma_2^{(+)} \longrightarrow -a q_2,$$

$$\sigma_2^{(\pm)} \longrightarrow q_2 \frac{L}{2},$$

$$|q_1| \frac{L-a}{2} \longrightarrow |q_1| \frac{L}{2},$$

$$\tanh |q_1| \frac{L-a}{2} \longrightarrow 1,$$

$$\coth |q_1| \frac{L-a}{2} \longrightarrow 1.$$

Então, podemos reescrever a equação (15) como

$$\tan \left( -a q_2 + \arctan \frac{|q_1|}{q_2} \right) = -\frac{|q_1|}{q_2}$$

ou

$$-a q_2 + \arctan \frac{|q_1|}{q_2} = -\arctan \frac{|q_1|}{q_2}$$

e, portanto

$$\frac{|q_1|}{q_2} = \tan \frac{a q_2}{2},$$

que nos dá

$$\sqrt{\frac{E}{E + V_D}} = \tan \frac{a\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_D)}}{2}. \quad (16)$$

Este resultado mostra que as energias são degeneradas aos pares.

Em seguida, fazendo uso da identidade

$$\tan 2\theta = \frac{2 \tan \theta}{1 - \tan^2 \theta},$$

obtemos

$$\cot \left( a\sqrt{\frac{2m(E + V_D)}{\hbar^2}} \right) = \frac{2E + V_D}{2\sqrt{-E(E + V_D)}}. \quad (17)$$

que é o resultado da análise na Ref. [33] para o caso limite de dois poços finitos distantes, traduzido para a nossa notação.

Como  $\psi_1$  e  $\psi_2$  têm seus espectros degenerados e ambas são constituídas de um segmento senoidal envolvido por dois segmentos exponenciais, elas são combinações lineares pares e ímpares dos estados fundamentais dos dois poços separados (Figura 11).

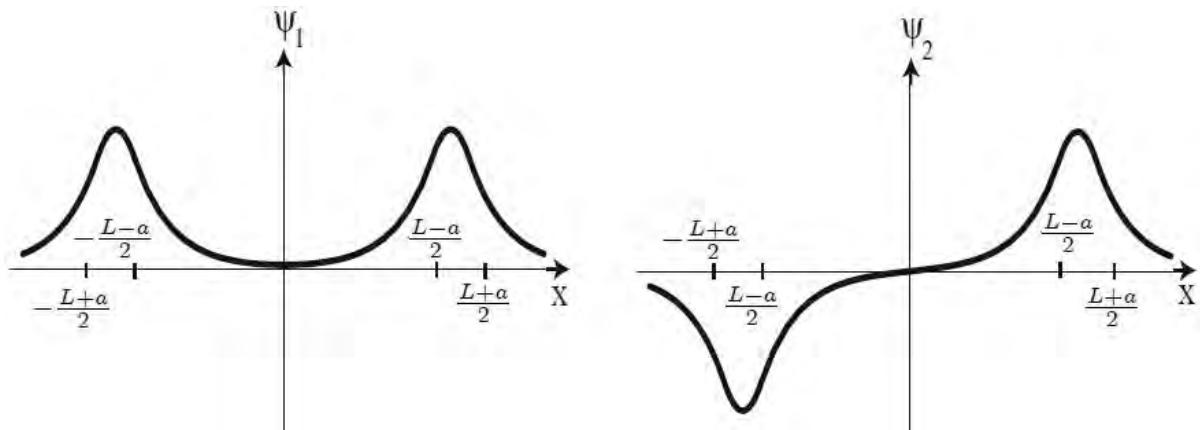


Figura 11: Funções de onda para poços separados mostrando que elas são combinações lineares pares e ímpares dos estados fundamentais dos dois poços separados.

## 7 Ajuste dos parâmetros do poço duplo finito à molécula de amônia

Nosso próximo passo é ajustar os parâmetros do potencial do poço duplo finito aos dados experimentais coletados sobre a molécula de amônia. Para isso, fizemos um estudo numérico culminando num *software* desenvolvido na linguagem de programação **Java**, como descrito a seguir. Dentro do possível, os cálculos foram verificados usando o pacote **Maple**.

## 7.1 Sistemas de unidades

Antes de entrar nos algoritmos numéricos e dados experimentais, vamos discutir brevemente os sistemas de unidades.

### 7.1.1 Unidades atômicas

O sistema padrão de unidades (tais como o CGS e o SI) foram desenvolvidos para mecânica, e não para a mecânica quântica. Se alguém tentar calcular as coisas usando os valores CGS da constante de Planck reduzida  $\hbar$  ou a massa do elétron  $m_e$ , problemas com a precisão numérica rapidamente começam a aparecer. Para os cálculos no computador é portanto conveniente introduzir as assim chamadas *unidades atômicas*, nas quais a massa do elétron, a constante de Planck reduzida  $\hbar$  e a carga do elétron  $e$  são todas unitárias:

$$m_e = \hbar = e^2 = 1.$$

Isto nos dará todo um novo conjunto de unidades para quase todas as quantidades físicas. Para o problema em tela, no entanto, somente as unidades de comprimento e de energia são relevantes (ver Tabela 4).

Unidades de	Nome	Expressão	Valor em SI
comprimento	raio de Bohr	$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$	0,529 Å
energia	hartree	$H = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	27,712 eV

Tabela 4: Principais unidades atômicas.

O *hartree* é definido alternativamente como duas vezes a energia de ionização do estado fundamental  $1s$  do hidrogênio, ou a energia de interação coulombiana entre dois elétrons separados pelo raio de Bohr, que por sua vez é o raio clássico da órbita do elétron naquele mesmo estado [14].

### 7.1.2 Unidades de energia

Além das unidades tradicionais de energia (*erg*, no sistema CGS; *joule* ( $J$ ), no sistema SI), é comum encontrar nos trabalhos de espectroscopia a energia expressa em  $cm^{-1}$ . O  $cm^{-1}$  é na verdade uma unidade especial de frequência, chamado *número de onda*, que é tão somente um sobre o comprimento de onda. Quando multiplicada por  $hc$ , a medida em  $cm^{-1}$  é convertida para energia em joules. O *joule* é um número muito grande para tratar as energias de átomos, elétrons e outros objetos pequenos, por esta razão o *elétron-volt* ( $eV$ ) é usado. Ele é definido como a energia que um elétron adquire ao se mover através de uma diferença de potencial de 1 *volt*.

A Tabela 5 mostra os fatores de conversão entre unidades de energia mais importantes no contexto deste trabalho.

	hartree	eV	cm <sup>-1</sup>	Hz
hartree	1	27,2107	219 474,63	6,57966 × 10 <sup>15</sup>
eV	0,0367502	1	8 065,73	2,418 04 × 10 <sup>14</sup>
cm <sup>-1</sup>	4,556 33 × 10 <sup>-6</sup>	1,239 81 × 10 <sup>-4</sup>	1	2,997 93 × 10 <sup>10</sup>
Hz	1,519 83 × 10 <sup>-16</sup>	4,135 58 × 10 <sup>-15</sup>	3,335 65 × 10 <sup>-11</sup>	1

Tabela 5: Conversão entre unidades de energia

## 7.2 Algoritmo para o cálculo das energias

Todo o processo de ajuste de parâmetros gira em torno do algoritmo para calcular as energias permitidas, que é uma aplicação direta das equações (14). O problema de se determinar as raízes de uma função é muito importante na análise numérica. Para se localizar uma raiz numa determinada região, diversos algoritmos foram desenvolvidos, tais como os métodos da bisseção, de Newton-Raphson, da falsa posição, etc. Quando a função possui múltiplos zeros, o problema fica ainda mais complexo, carecendo de uma solução ampla e geral. Um dos métodos mais simples é o de Newton-Raphson, que requer o conhecimento da primeira derivada, além da multiplicidade  $m$ .

$$x_{n+1} = x_n - m \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}.$$

No nosso caso, como não é muito prático aplicar esta fórmula, partimos para uma versão modificada do método da bisseção. A listagem a seguir mostra um fragmento do algoritmo usado, no caso a rotina para a determinação da próxima energia par:

```

solucaoPar(Ef)
{
  Ei = 0
  expo = 0
  enquanto(expo < precisao)
  {
    dE = (Ei - Ef) * potencias[expo]
    ultimoE = -100
    i = 0
    E = Ef
    sinal1 = signum(erroPar(Ef))
    enquanto(E < Ei .E. E < 0)
    {
      erro = erroPar(E)
      sinal2 = signum(erro);
      if(i > 0 .E. (sinal2 <> sinal1 .OU. ultimoE == E) .E. abs(erro) < 0.1)

```

```

    {
        Ei = E
        quebra_o_loop
    }
    ultimoE = E
    E = E + dE
    i = i + 1
}
expo = expo + 1
}
retorna Ei
}

```

Neste código, a função `erroPar()` calcula o erro obtido da diferença entre os membros da equação (14) para o caso par.

### 7.3 Análise gráfica dos parâmetros

Visando avaliar o efeito da variação dos parâmetros sobre o espectro de energias, construímos uma série de gráficos, um para cada parâmetro, onde a abscissa é o parâmetro escolhido e a ordenada é o módulo da energia. Deste modo, a energia do estado fundamental corresponde ao mais alto valor de  $|E|$ . As curvas para as seis primeiras energias foram plotadas em cada caso para valores selecionados dos demais parâmetros.

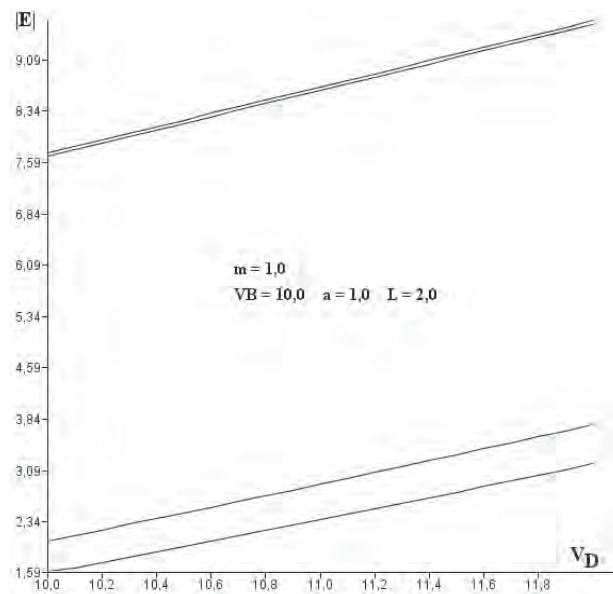


Figura 12: Variação de  $|E|$  em função do parâmetro  $V_D$ , ligado à energia de dissociação da molécula. Ao se variar o parâmetro, as linhas espectrais se movem para cima ou para baixo.

Na Figura 12, que está ligada à energia de dissociação, o efeito de se variar o parâmetro é o de basicamente deslocar as linhas espectrais para cima ou para baixo.

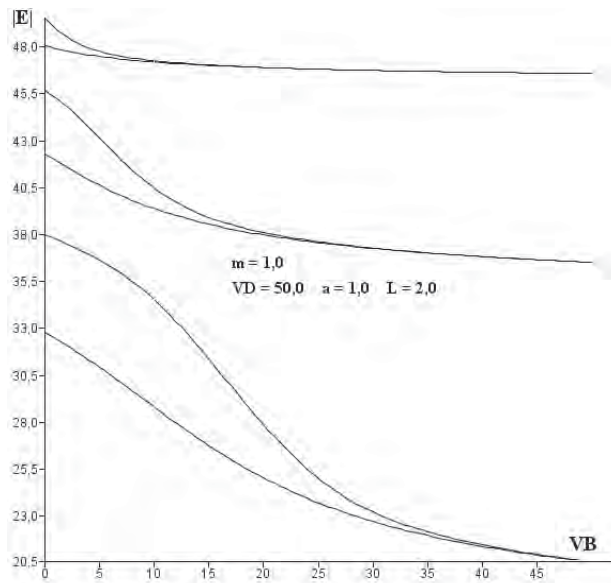


Figura 13: Variação de  $|E|$  em função do parâmetro  $V_B$ . À medida que aumentamos o valor de  $V_B$ , agrupamos os pares de energia e diminuímos o número de pares.

À medida que aumentamos o valor de  $V_B$ , mantendo os parâmetros  $V_D$ ,  $a$  e  $L$  fixos (Figura 13), agrupamos os pares de energia e diminuímos o número de pares de energia.

Para a variação do parâmetro  $a$ , mantidos os demais parâmetros fixos, obtemos um padrão mais complicado, como mostra a Figura 14 que, partindo de um padrão de poço finito, termina em outro padrão de poço finito.

Por outro lado, a Figura 15 mostra que, à medida que o parâmetro  $L$  cresce, o espectro tende suavemente para um poço finito.

## 7.4 Plotando as funções de onda

A consistência dos cálculos feitos até aqui foi verificada plotando-se umas poucas funções de onda (Figuras 16 e 17), onde pode-se notar a paridade definida de cada exemplo. As funções de onda simétricas possuem uma energia menor que as funções de onda assimétricas, e ambas apresentam um valor  $|\psi|_{\max}$  em  $\pm L/2$ . Então ambas as soluções predizem probabilidades iguais de se encontrar a partícula nos dois lados da barreira.

## 7.5 Dados experimentais da amônia

Os dados experimentais sobre a molécula de amônia de interesse para o nosso estudo são dados oriundos da *espectroscopia*. Desde os anos 30 esses dados têm sido coletados com crescente grau de precisão [4, 29]. Os parâmetros de maior importância referentes à



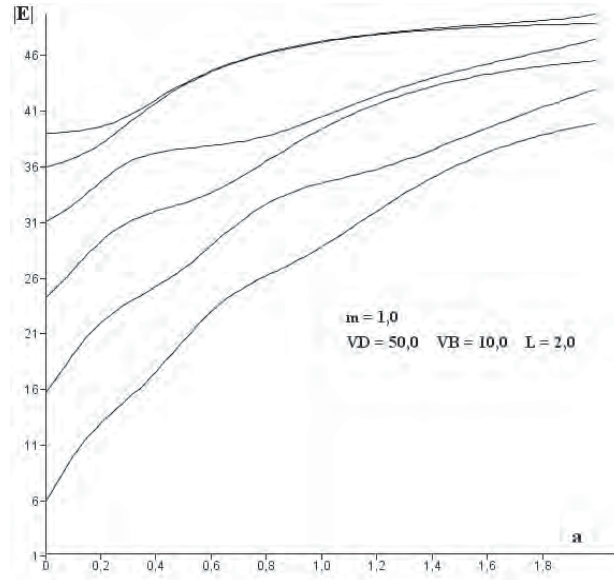


Figura 14: Ao variarmos o parâmetro  $a$ , obtemos um padrão mais complicado para os valores de  $|E|$ . Mas, ao final, quando  $a$  é igual a  $L$ , obtemos o espectro do poço finito.

inversão são os seguintes:  $\nu_0$ , é a separação entre os dois primeiros pares de energia;  $\Delta_0$ , é a separação entre a energia do estado fundamental e o primeiro estado excitado, ou seja, a primeira frequência de inversão, ela é a "impressão digital da amônia", que permite, por exemplo, detectar a presença desta molécula no meio interestelar [9];  $\Delta_1$ , é a separação entre as energias do segunda par, ou segunda frequência de inversão.

### 7.5.1 Dados básicos

A Tabela 6 resume os principais dados experimentais da amônia coletados por diferentes pesquisadores.

$\nu_0$	$\Delta_0$	$\Delta_1$	Referência
0,1177	0,000099	0,003992	Dennison-Uhlenbeck [10]
0,1175	0,000083	0,003967	Manning [11]
0,1177	0,000198	0,004091	Dennison-Hardy [29]

Tabela 6: Os três dados experimentais mais importantes para a molécula de  $NH_3$ . As energias são dadas em  $eV$ .

Para a amônia deuterada  $ND_3$ , obtivemos de [34] os valores (em  $eV$ )  $\nu_0 = 0,0921$ ,  $\Delta_0 = 8,43 \times 10^{-6}$  e  $\Delta_1 = 0,00042153$ .

A fim de ilustrar estes dados experimentais, os primeiros nove níveis de energia da amônia e suas inter-relações foram plotadas fora de escala para maior clareza na Figura 18, sobrepostos a um potencial unidimensional genérico. Observe que as energias abaixo da barreira estão agrupadas em três dubletos.

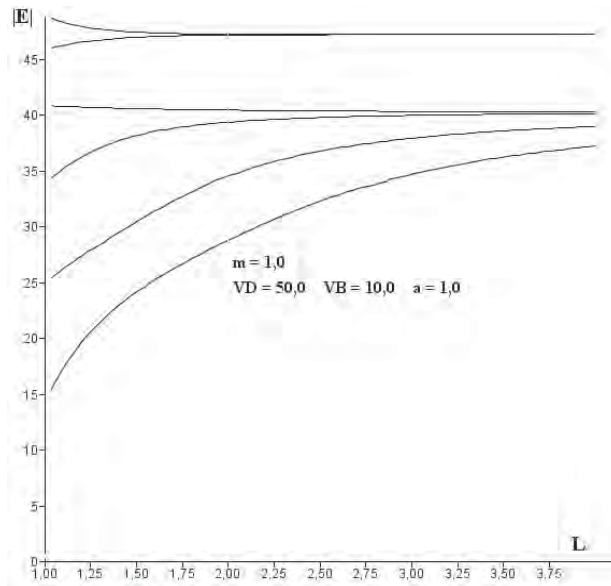


Figura 15: À medida que o parâmetro  $L$  cresce, os valores de  $|E|$  tendem suavemente para um poço finito.

### 7.5.2 Espectro vibracional

Dados adicionais sobre o espectro vibracional coletados em [35] estão mostrados na Tabela 7, nela os pares de energia estão nomeados de acordo com convenção usada na teoria dos grupos.

Estado	Simetria	Par	Ímpar
GS	$A_1$		$9,794 \times 10^{-5}$
$\nu_2$	$A_1$	0,1155	0,1200
$2\nu_2$	$A_1$	0,1980	0,2333
$3\nu_2$	$A_1$	0,2955	0,3589
$4\nu_2$	$A_1$	0,4274	0,5015
$\nu_1$	$A_1$	0,4136	0,4137
$\nu_3$	E	0,4269	0,4269
$\nu_4$	E	0,2016	0,2017

Tabela 7: Espectro de energia da amônia em  $eV$ .

### 7.5.3 Estrutura fina

Como exemplo do espectro de estrutura fina da amônia em torno da frequência fundamental de inversão, mostramos na Tabela 8 os dados coletados por Townes [18].

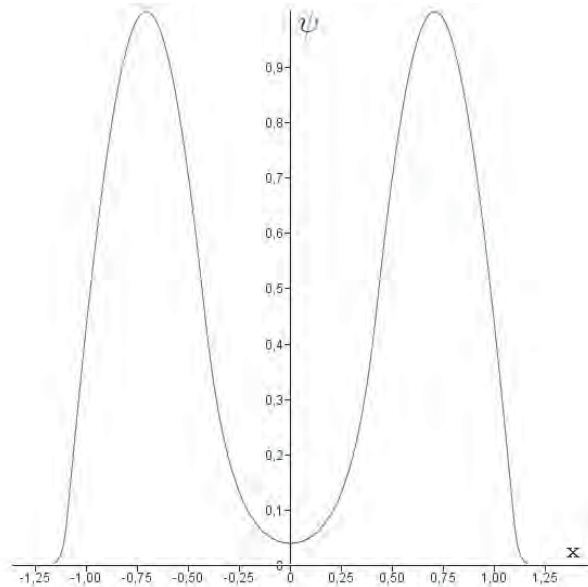


Figura 16: Função de onda do estado fundamental da amônia para o seguinte conjunto de parâmetros:  $V_D = 0,2057$ ,  $V_B = 0,007$ ,  $a = 0,6765$  e  $L = 1,5236$ .

## 7.6 O pacote MINUIT

O MINUIT [36] é um pacote de *software* usado para minimização de função e análise de erros desenvolvido pelo CERN (Organização Européia para a Pesquisa Nuclear). O MINUIT foi concebido como uma ferramenta para encontrar o valor mínimo de uma função de múltiplos parâmetros e analisar a forma da função em torno do mínimo. A principal aplicação é a previsão em análise estatística, trabalhando com funções *chi-quadrado* ou *log-likelihood*, para computar os valores de ajuste dos parâmetros e incertezas, incluindo correlações entre os parâmetros. Versões em FORTRAN, C++ e Java deste *software* podem ser obtidas na Internet.

O pacote MINUIT age sobre uma função para a qual nós damos o nome genérico de FCN, embora o nome real possa ser escolhido pelo usuário. Esta função deve ser definida e suprida pelo usuário, no caso o próprio programa hospedeiro por nós desenvolvido. O valor de FCN irá depender de um ou mais parâmetros variáveis cujos valores de teste serão gerados pelo próprio MINUIT. O programa hospedeiro deverá fornecer, além de uma FCN a ser analisada, um conjunto de comandos a fim de instruir o MINUIT sobre que análise efetuar.

Neste trabalho, integramos o pacote MINUIT na versão Java ao nosso sistema de *software*, adicionando uma interface gráfica adequada (Figura 19).

### 7.6.1 Manipulação de parâmetros

Cada parâmetro da FCN é definido pelo usuário como pertencente a um dos seguintes tipos:

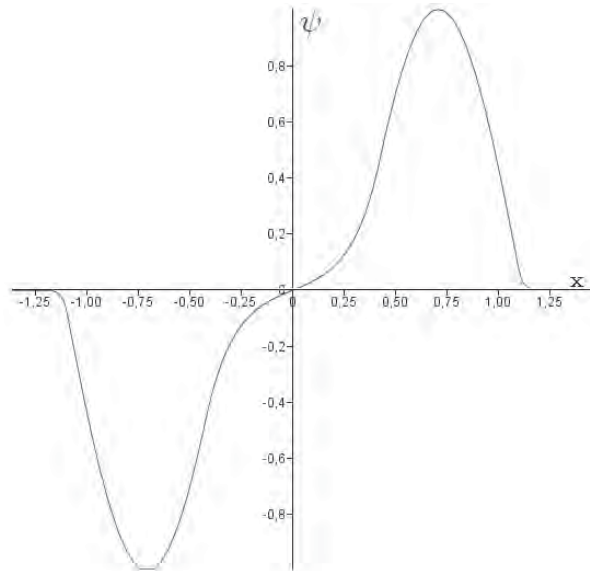


Figura 17: Primeiro estado excitado da amônia para o seguinte conjunto de parâmetros:  $V_D = 0,2057$ ,  $V_B = 0,007$ ,  $a = 0,6765$  e  $L = 1,5236$ .

- Livrementemente variável: pode assumir qualquer valor
- Variável com limites: permitido variar entre dois limites fornecidos pelo usuário
- Fixos: originalmente definido como variável, mas tomando somente o valor que possuía quando foi fixado, ou um valor posterior definido pelo usuário.
- Constante: assumindo somente um valor especificado pelo usuário.
- Indefinido: nunca definido pelo usuário

### 7.6.2 Estratégia do MINUIT

Em muitas ocasiões na análise da função do usuário, o MINUIT deve decidir entre ser "prudente" e gastar algumas chamadas a mais de modo a determinar onde está, ou ser "rápido" e obter o resultado com um número mínimo de chamadas, mas com um certo risco de não obter a precisão desejada pelo usuário. De forma a permitir o usuário influenciar esta decisão, existe um parâmetro interno do MINUIT que pode ser definido pelo usuário, a *estratégia*. Este parâmetro pode assumir os valores 0, 1 e 2, sendo 1 o valor padrão. O valor 0 indica que o MINUIT deve economizar chamadas à função quando existem muitos parâmetros variáveis e/ou a função demora muito para calcular e/ou o usuário não está interessado em valores precisos para os erros; por outro lado, o valor 2 indica que o MINUIT pode gastar chamadas à vontade para assegurar que os valores sejam precisos.

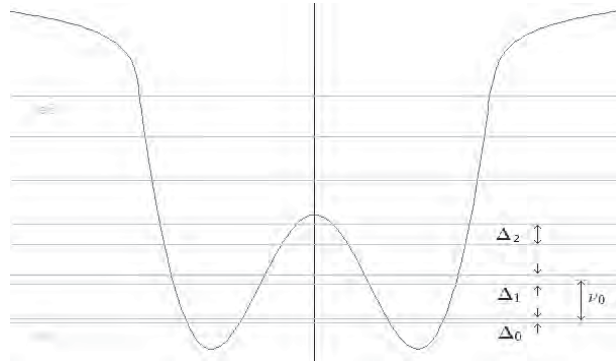


Figura 18: Os nove primeiros níveis de energia da amônia mostrando que, abaixo da barreira, os níveis se agrupam em três dubletos. Os elementos da figura estão fora de escala para maior clareza.

J	K	Energia
1	1	$9,79988 \times 10^{-5}$
2	2	$9,81188 \times 10^{-5}$
3	3	$9,87309 \times 10^{-5}$
4	4	$9,98353 \times 10^{-5}$
5	5	$10,14567 \times 10^{-5}$
6	6	$10,35951 \times 10^{-5}$
2	1	$9,55336 \times 10^{-5}$
3	2	$9,44706 \times 10^{-5}$
7	6	$9,48305 \times 10^{-5}$
8	7	$9,60879 \times 10^{-5}$
9	8	$9,78458 \times 10^{-5}$
10	9	$10,01041 \times 10^{-5}$
11	10	$10,28961 \times 10^{-5}$

Tabela 8: Dados obtidos por Townes para a estrutura fina ( $eV$ ).

### 7.6.3 Algoritmos de otimização e análise de erros

O MINUIT engloba uma suíte de algoritmos, que podem ser acionados pelo usuário durante o trabalho de otimização de um problema. São eles:

- SCAN: varre o valor da FCN variando um parâmetro, deixando os demais fixos. É usado como uma primeira aproximação ao mínimo.
- SIMPLEX: não tão preciso como o MIGRAD, mas muito útil numa etapa intermediária da busca do mínimo.
- MIGRAD: o mais eficiente e completo método isolado, recomendado para funções em geral.
- MINIMIZE: usa o MIGRAD para otimização mas migra para o SIMPLEX automaticamente em caso de falha.

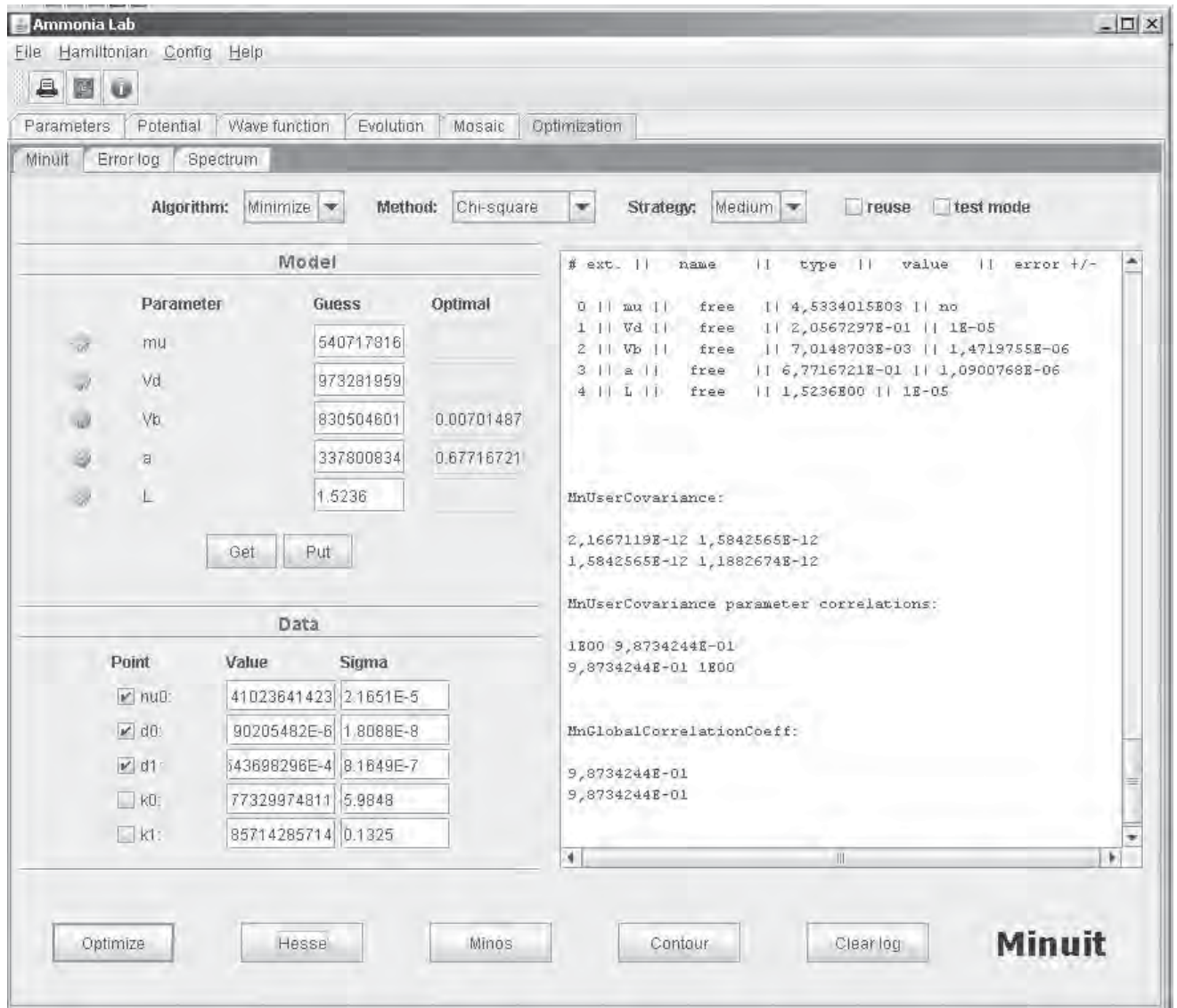


Figura 19: Interface gráfica para o Minuit.

Para a análise de erros o pacote dispõe de:

- HESSE: gera uma matriz de erro (matriz de covariância)
- MINOS: usado para calcular os erros dos parâmetros levando em consideração tanto as correlações entre os parâmetros como não-linearidades.
- CONTOUR: usado para plotagem da FCN em função de dois parâmetros especificados pelo usuário. Pode revelar inesperados vales na otimização.

## 7.7 Ajuste dos parâmetros à amônia

A tarefa de otimização parte de uma estimativa inicial para os valores dos parâmetros e, aplicando as ferramentas de otimização e de análise de erros de maneira interativa, ir refinando a busca do mínimo, evitando vales secundários com a ferramenta CONTOUR.

Uma típica FCN construída para a otimização da amônia pode ser descrita pelo seguinte algoritmo:

- Calcular  $e_0, e_1, e_2, e_3$  usando o algoritmo descrito na subseção 7.2;

- Calcular a primeira frequência de inversão

$$\Delta_0 = e_1 - e_0;$$

- Calcular a segunda frequência de inversão

$$\Delta_1 = e_3 - e_2;$$

- Calcular a diferença entre os dois primeiros pares de energia

$$\nu_0 = \frac{1}{2}(e_2 + e_3) - e_0;$$

- Calcular a diferença entre os valores calculados e os dados experimentais da amônia

$$dif_0 = \nu_{0(amônia)} - \nu_0,$$

$$dif_1 = \Delta_{0(amônia)} - \Delta_0,$$

$$dif_3 = \Delta_{1(amônia)} - \Delta_1$$

- Calcular o valor *qui-quadrado*, que será usado pelo MINUIT como o erro a ser minimizado

$$\chi^2 = \frac{dif_0^2}{\sigma_0^2} + \frac{dif_1^2}{\sigma_1^2} + \frac{dif_2^2}{\sigma_2^2} + \frac{dif_3^2}{\sigma_3^2},$$

onde  $\sigma_n^2$  são as *variâncias* dos dados experimentais.

Após a otimização usando o *software* integrado, obtivemos os seguintes valores para os parâmetros:

$$\begin{aligned}
\mu &= 4533,401540717816 \\
V_D &= 0,205672973281959 \\
V_B &= 0,007007848830504601 \\
a &= 0,6764915337800834 \\
L &= 1,5236.
\end{aligned}$$

As primeiras energias calculadas são (em  $eV$ )

$$\begin{aligned}
e_0 &= -5,553750711 \\
e_1 &= -5,553633702 \\
e_2 &= -5,437914518 \\
e_3 &= -5,43350083
\end{aligned}$$

E as diferenças de energia são

	Valor calculado	Valor experimental	Erro
$\Delta_0$	0,000117009	0,000098443	20,04%
$\Delta_1$	0,004413688	0,004443596	-0,65%
$\nu_0$	0,118043085	0,117834624	-0,17%

## 7.8 Análise dos resultados

### 7.8.1 Efeito da massa reduzida

Os cálculos mostrados nas subseções anteriores foram realizados usando uma massa reduzida para a molécula de amônia expressa pela equação (2). O efeito do uso de uma fórmula mais rigorosa [4] foi também investigado:

$$\mu = \frac{3m_H(m_N + 3m_H \sen^2\alpha)}{3m_H + m_N}, \quad (18)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo entre o plano dos átomos de hidrogênio e a ligação N-H. Esta massa reduzida varia somente uma pequena quantidade com  $\alpha$ , e seu valor pode ser assumido como o do ângulo de equilíbrio de  $\alpha_0 = 21^\circ 49'$ . No nosso estudo estes valores expressos em unidades atômicas são respectivamente 4668,60 e 4533,40.

O resultado da otimização dos parâmetros usando a equação (18) ao invés da equação (2) resultou em:

$$\begin{aligned}
\mu &= 4668,600000962151 \\
V_D &= 0,205672973281959 \\
V_B &= 0,007011931439018785 \\
a &= 0,6570649393710732 \\
L &= 1,5236.
\end{aligned}$$

As energias calculadas para este caso são (em  $eV$ ):



$$\begin{aligned}
e_0 &= -5,552730283 \\
e_1 &= -5,552632322 \\
e_2 &= -5,434785208 \\
e_3 &= -5,430357914
\end{aligned}$$

E as diferenças de energia são

	Valor calculado	Valor experimental	Erro
$\Delta_0$	0,000097961	0,000098443	0,55%
$\Delta_1$	0,004427294	0,004443596	-0,36%
$\nu_0$	0,120159675	0,117834624	-1,97%

Analisando estes valores, verifica-se que houve uma melhoria na correlação com os dados experimentais.

### 7.8.2 Comparação do espectro vibracional

Na Tabela 9, comparamos os resultados obtidos para as energias com os valores observados em [25] e [35] com aqueles calculados por Manning [11]. Vemos que na região abaixo da barreira central, onde ocorre o tunelamento, os resultados combinam com boa exatidão com os valores observados.

Par.	Obs. Ref. [25]	Obs. Ref. [35]	Calc.	Calc. Ref. [11]
+	0,00	0,00	0,00	0,00
-	0,0000983195	0,000097948	0,00009898903	0,00010291
+	0,1156166	0,115603	0,1179462	0,1159
-	0,1200564	0,120029	0,1223737	0,1191
+	0,13110343	0,1980649	0,1913821	0,19961
-	0,23335821	0,2333632	0,2616688	0,23185
+	0,29551152	0,2956033	0,3265373	0,2926
-	0,35899394	0,3590088	0,4024157	0,29508

Tabela 9: Comparação das energias vibracionais em  $eV$ .

### 7.8.3 Comparação do espectro de inversão

As duas primeiras frequências de inversão correspondentes foram então adicionados àquelas tabulados por Cress em [21] e mostrados na Tabela 10.

### 7.8.4 Comparação com o trabalho de Peacock-López

Como visto no início da seção 6, este potencial já fora resolvido por Peacock-López [31] usando um método diferente do nosso. A Tabela 11 compara os dois trabalhos, onde  $d$  é a distância entre os mínimos,  $V_0$  é a altura da barreira e  $\Delta E_{AS}$  é a diferença de energia

	<b>Estado fund.</b>	<b>1° estado excit.</b>
Observado	0,00009838151	0,0044436
Calculado	0,00009898903	0,00442748
Calculado Ref. [21]	0,00009896423	0,00448575
Calculado Ref. [11]	0,000103403	0,00322607
Calculado por Newton-Thomas	0,0000984435	0,00285412
Calculado por Dennison & Uhlenbeck	0,00009838151	0,0037691
Calculado por Costain & Sutherland	0,0000978236	0,0045378
Calculado Ref. [31]	0,000270038	

Tabela 10: Comparação do espectro de inversão em  $eV$ .

entre os dois níveis inferiores. Conclui-se que em todos os casos os resultados por nós obtidos são melhores que os obtidos pelo referido trabalho, não perdendo de vista, no entanto, que este potencial é apenas uma aproximação de potenciais com curva suave obtidos experimentalmente.

	<b>Peacock-López</b>	<b>Calculado</b>	<b>Observado</b>
$d$ ( $pm$ )	70,0	74,17	76,18
$V_0$ ( $eV$ )	0,108	0,19094	0,25404
$\Delta E_{AS}$ ( $eV$ )	0,000270038	0,00009898903	0,00009838151

Tabela 11: Comparação com o trabalho de Peacock-López.

### 7.8.5 Resultados para a amônia deuterada $ND_3$

Usando os dados sobre a  $ND_3$  na seção 7.5, calculamos os seguintes parâmetros:

$$\begin{aligned}
 \mu &= 8153,427741946084 \\
 V_D &= 0,20587045957881248 \\
 V_B &= 0,00556307960867848 \\
 a &= 0,677043814532196 \\
 L &= 1,5236.
 \end{aligned}$$

As energias calculadas para este caso são ( $eV$ ):

$$\begin{aligned}
 e_0 &= -5,57648039 \\
 e_1 &= -5,576464063 \\
 e_2 &= -5,503532079 \\
 e_3 &= -5,503047716
 \end{aligned}$$

E as diferenças de energia são

	Valor calculado	Valor experimental	Erro
$\Delta_0$	0,000015536	0,000006599	135,42%
$\Delta_1$	0,000483315	0,000483873	-0,12%
$\nu_0$	0,073189268	0,09212029	-20,55%

## 8 O potencial de Morse simétrico

### 8.1 Motivação

Potenciais como o poço quadrado infinito, o oscilador harmônico, o poço da função delta, e o poço quadrado finito são frequentemente discutidos em livros-texto como exemplos que possuem estados ligados. O potencial de Morse [37], idealizado pelo físico Philip M. Morse, é um modelo conveniente para descrever as vibrações de uma molécula diatômica. Ele é comumente escrito como  $V = D(1 - \exp(-\alpha(r - r_0)))^2$ , e tem sido largamente estudado. A forma deste potencial é mostrada na Figura 20.

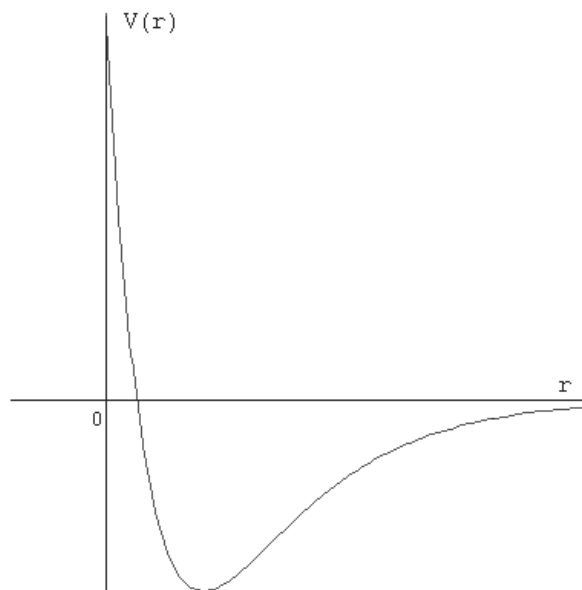


Figura 20: A forma do potencial de Morse.

Nesta seção, nós analisamos uma versão modificada deste potencial, que apresenta uma forma simétrica, mantendo o comportamento assintótico do potencial de Morse quando  $|x| \rightarrow \infty$ :

$$V(x) = V_1 \exp(-2\alpha|x|) + V_2 \exp(-\alpha|x|), \quad (19)$$

onde  $\alpha$ ,  $V_1$  e  $V_2$  são parâmetros constantes<sup>4</sup>. Em homenagem àquele cientista, chamaremos

<sup>4</sup>A tentativa de usar outros parâmetros nos expoentes da equação (19), além de  $-2\alpha$  e  $-\alpha$ , visando dar

este de *potencial de Morse simétrico*. Diferentemente do potencial original, que é tridimensional, este potencial é unidimensional. A motivação para estudá-lo é que ele pode apresentar uma forma de poço duplo abaixo do nível zero. Seria este potencial capaz de modelar a molécula de amônia como os demais já considerados neste trabalho?

## 8.2 Pontos críticos

Nesta análise, usaremos os vínculos  $\alpha > 0$  e  $V_1 > 0$ , portanto, a soma  $V(0) = V_1 + V_2$  define se o ponto central está acima ou abaixo de zero. O comportamento de  $x$  em  $\pm\infty$  é ditado pelos termos exponenciais que tendem ambos a zero, ou seja,  $V(\pm\infty) = 0$ . Em adição, o valor máximo de  $V$  pode ser expresso como  $V_{max} = \max(0, V_1 + V_2)$ .

A primeira derivada de (19) é

$$\frac{dV}{dx} = -2\alpha V_1 e^{-2\alpha|x|} \operatorname{sgn}(x) - \alpha V_2 e^{-\alpha|x|} \operatorname{sgn}(x),$$

onde  $\operatorname{sgn}(x)$  é a função sinal. Já que desejamos um *extremum* em cada ponto crítico  $\pm x_c$ , façamos

$$\frac{dV}{dx} = 0 \Leftrightarrow -2V_1 e^{-\alpha|x_c|} = V_2 \Rightarrow e^{\alpha|x_c|} = -\frac{2V_1}{V_2} \Rightarrow \operatorname{sgn}(V_1) \neq \operatorname{sgn}(V_2),$$

logo

$$|x_c| = \frac{1}{\alpha} \ln(-2V_1 / V_2). \quad (20)$$

Já que  $e^{\alpha|x|} > 1$ , temos  $-2V_1 / V_2 > 1$ . Mas,  $V_1 > 0$  de forma que  $V_2 < 0$  e  $V_1 > |V_2|/2$ .

A segunda derivada em  $x = x_c$  é  $V''(x_c) = \alpha^2 V_2^2 / (2V_1)$ . Já que assumimos  $V_1 > 0$ , esta derivada é positiva, portanto nós temos dois *minima* nos pontos  $\pm x_c$  com um valor comum

$$V_{min} = -\frac{V_2^2}{4V_1}. \quad (21)$$

## 8.3 A forma do potencial

Quando  $V_2 > 0$ , o ponto central está acima de zero e não temos nenhum mínimo. A Figura 21 ilustra este caso.

Por outro lado, se  $V_2 < 0$ , distinguimos três casos:

- (i) para  $V_1 < \frac{|V_2|}{2}$ , o ponto central está abaixo de zero e temos um mínimo na origem;
- (ii) para  $V_1 > |V_2|$ , o ponto central está acima de zero e temos dois mínimos;
- (iii) para  $\frac{|V_2|}{2} < V_1 < |V_2|$ , ponto central abaixo de zero e também dois mínimos.

As Figuras 22, 23 e 24 ilustram estes três casos.

---

mais flexibilidade ao modelo, resultou em equações diferenciais muito mais complicadas que as obtidas neste estudo.

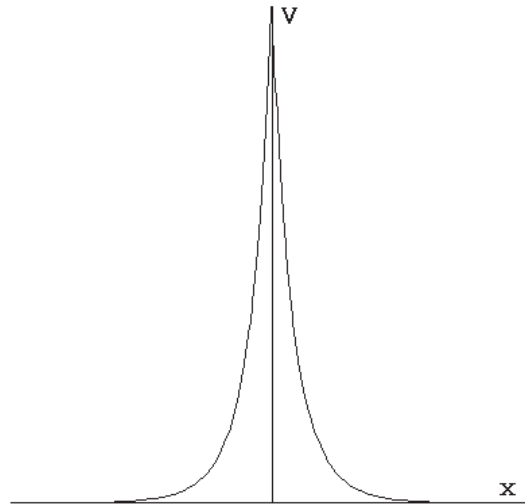


Figura 21: Não existe um mínimo quando  $V_2 > 0$ . Todo o potencial está acima do nível zero e, portanto, sem a possibilidade de aparecerem estados ligados.

Por sua vez, o valor de  $\alpha$  afeta a largura da curva do potencial: valores pequenos correspondem a curvas largas e vice-versa, como pode ser imediatamente verificado para os casos (ii) e (iii) através da equação (20).

### 8.3.1 Existência de estados ligados para $V_{\max} > 0$

A condição para que o caso (ii) admita estados ligados pode ser analisado à luz do teorema de Simon [38], que reza que, se

$$\int (1 + |x|^2) |V(x)| dx < \infty, \quad (22)$$

o operador hamiltoniano  $-\frac{d^2}{dx^2} + \lambda V$  possui um estado ligado para todo  $\lambda$  pequeno e positivo se e somente se

$$\int_{-\infty}^{\infty} V(x) dx \leq 0. \quad (23)$$

Calculando a integral (22)<sup>5</sup>, obtemos

<sup>5</sup>Klaus [39] prova que a condição (22) pode ser substituída pela condição mais fraca  $\int (1 + |x|) |V(x)| dx < \infty$ .

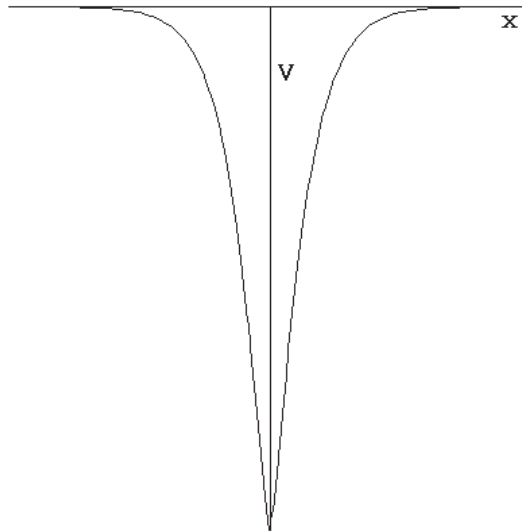


Figura 22: Forma do potencial de Morse simétrico quando  $V_1 < \frac{|V_2|}{2}$ . Existe um único mínimo, podendo hospedar estados ligados.

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} (1 + |x|^2) |V(x)| dx &= 2 \int_0^{\infty} (1 + x^2) |V_1 e^{-2\alpha x} + V_2 e^{-\alpha x}| dx = \\
 &= 2 \int_0^{\infty} (1 + x^2) V_1 e^{-2\alpha x} dx - 2 \int_0^{\infty} (1 + x^2) V_2 e^{-\alpha x} dx = \\
 &= \frac{(2\alpha^2 + 1)V_1 + 4(\alpha^2 + 2)V_2}{2\alpha^3},
 \end{aligned}$$

que claramente possui um valor sempre finito. Em seguida, a integral (23) nos fornece

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} V(x) dx &= 2 \int_0^{\infty} (V_1 e^{-2\alpha x} + V_2 e^{-\alpha x}) dx = \\
 &= 2 \lim_{d \rightarrow \infty} \int_0^d (V_1 e^{-2\alpha x} + V_2 e^{-\alpha x}) dx = \\
 &= 2 \lim_{d \rightarrow \infty} \left[ \left( -V_1 \frac{e^{-2\alpha x}}{2\alpha} \right) \Big|_0^d + \left( -V_2 \frac{e^{-\alpha x}}{\alpha} \right) \Big|_0^d \right] = \\
 &= \frac{V_1 + 2V_2}{\alpha}.
 \end{aligned}$$

Donde obtemos que a condição para a existência de estados ligados é dada por

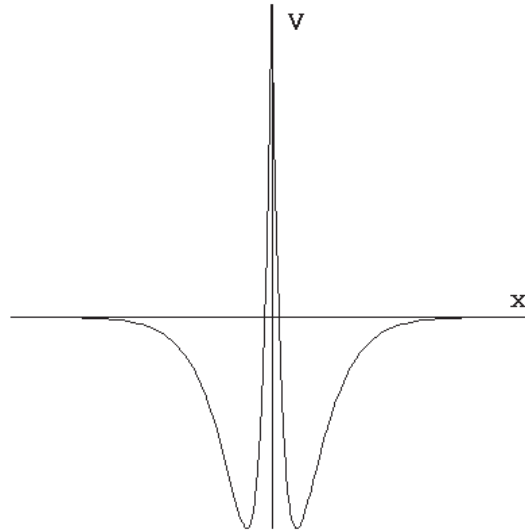


Figura 23: Forma do potencial de Morse simétrico quando  $V_1 > |V_2|$ . A barreira se eleva acima do nível zero e dois mínimos podem conter estados ligados. A existência de uma barreira finita entre os dois poços implica na possibilidade de ocorrer tunelamento.

$$\frac{V_1}{2} \leq |V_2|.$$

A Figura 25 mostra as curvas de potencial em função do parâmetro  $V_2$ , mostrando como o teorema de Simon estende a zona proibida para estados ligados até o ponto  $-\frac{V_1}{2}$ , no caso de acoplamento pequeno.

### 8.3.2 Existência de estados ligados para $V_{\max} < 0$

O caso (iii) é o mais interessante para o nosso estudo – estamos procurando estados ligados abaixo da barreira central onde os dubletos de energia podem emergir.

### 8.3.3 O valor mínimo do potencial

Podemos agora expressar o valor mínimo do potencial para todos os casos impondo condições para o uso da equação (21) da seguinte forma:

$$V_{\min} = \begin{cases} 0, & V_2 > 0 \\ V_1 + V_2, & V_1 < \frac{|V_2|}{2} \\ -\frac{V_2^2}{4V_1}, & \text{(caso contrário)} \end{cases} \quad (24)$$

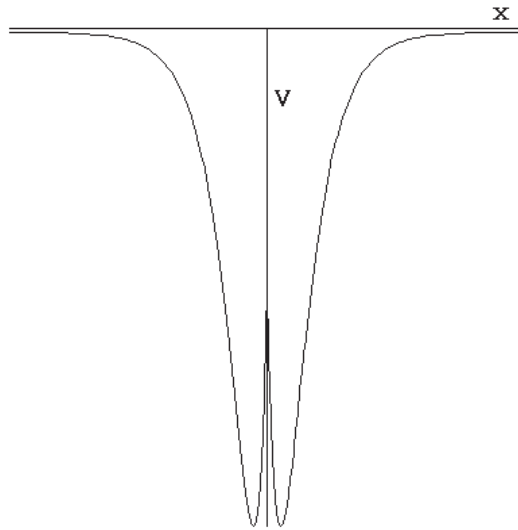


Figura 24: Forma do potencial de Morse simétrico quando  $\frac{|V_2|}{2} < V_1 < |V_2|$ . A barreira central está abaixo do nível zero. Os dois mínimos podem abrigar estados ligados e o tunelamento pode ocorrer.

## 8.4 Estados ligados neste potencial

Agora vamos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para este potencial. Como estamos interessados apenas na obtenção de estados ligados ( $E < 0$ ), consideraremos apenas o caso  $V_2 < 0$ . Partindo de

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V \psi(x) = E \psi(x),$$

e fazendo uso de (19), escrevemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + (V_1 e^{-2\alpha|x|} + V_2 e^{-\alpha|x|}) \psi(x) = E \psi(x), \quad (25)$$

onde  $m$  é a massa da partícula e  $\psi(x)$  é a autofunção. Observa-se que a paridade par do potencial, i.e.  $V(-x) = +V(x)$ , nos garante que a equação (25) é invariante sob inversão espacial ( $x \rightarrow -x$ ). Portanto, temos soluções com paridade definida. Nestas circunstâncias, concentraremos nossa atenção no lado positivo do eixo  $x$  e imporemos condições de contorno apropriadas sobre  $\psi(x)$  em  $x = 0$ . Vamos então efetuar uma mudança de variável a fim de simplificar a equação acima:

$$z = \frac{2}{\hbar\alpha} \sqrt{2m V_1} e^{-\alpha|x|},$$

juntamente com as definições abaixo

$$\mu = -\sqrt{\frac{m}{2V_1} \frac{V_2}{\hbar\alpha}}, \quad \mu > 0$$



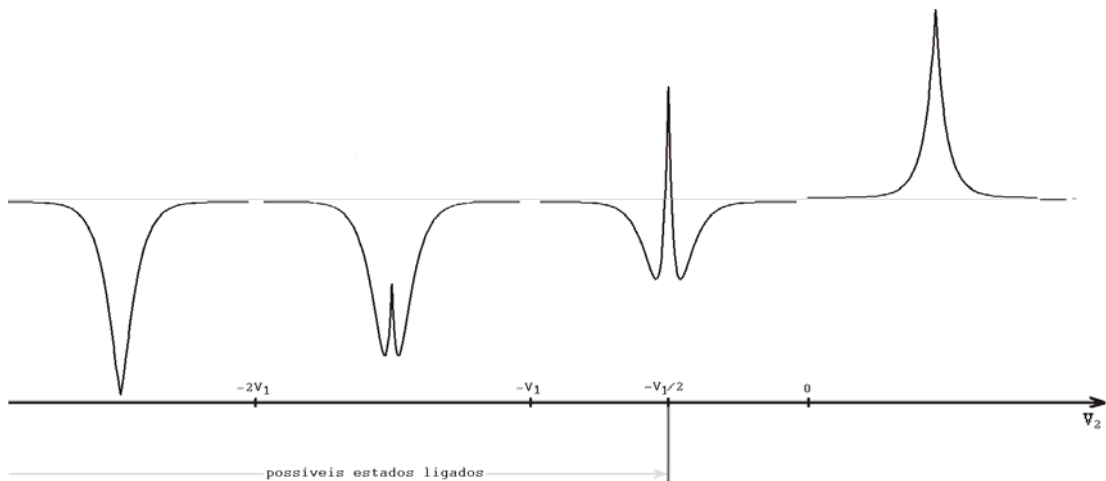


Figura 25: Curvas de potencial em função do parâmetro  $V_2$  mostrando como o teorema de Simon estende a zona proibida para estados ligados até o ponto  $-\frac{V_1}{2}$ .

e

$$\nu = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar\alpha}, \quad E < 0, \nu > 0,$$

obtendo

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left( -\frac{\alpha^2}{4}z^2 + \alpha^2\mu z - \alpha^2\nu^2 \right) \psi(x) = 0. \quad (26)$$

Mas

$$\frac{dz}{dx} = -\frac{2}{\hbar}\sqrt{2mV_1}e^{-\alpha|x|} \quad \text{e} \quad \frac{d^2z}{dx^2} = \frac{2\alpha}{\hbar}\sqrt{2mV_1}e^{-\alpha|x|}, \quad \text{então,}$$

pela regra da cadeia

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \frac{d^2\psi}{dz^2} \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 + \frac{d\psi}{dz} \frac{d^2z}{dx^2} \\ &= \frac{d^2\psi}{dz^2} \left( -\frac{2}{\hbar}\sqrt{2mV_1}e^{-\alpha|x|} \right)^2 + \frac{d\psi}{dz} \frac{2\alpha}{\hbar}\sqrt{2mV_1}e^{-\alpha|x|} \\ &= \frac{8}{\hbar^2} m V_1 e^{-2\alpha|x|} \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{2\alpha}{\hbar} \sqrt{2mV_1} e^{-\alpha|x|} \frac{d\psi}{dz} \\ &= \alpha^2 z^2 \frac{d^2\psi}{dz^2} + \alpha^2 \frac{d\psi}{dz}. \end{aligned}$$

Substituindo este resultado na equação (26), temos

$$\alpha^2 z^2 \frac{d^2 \psi}{dz^2} + \alpha^2 \frac{d\psi}{dz} + \left( -\frac{\alpha^2 z^2}{4} + \alpha^2 \mu z - \alpha^2 \nu^2 \right) \psi = 0.$$

Dividindo por  $\alpha^2 z$  e usando plicas (') para representar diferenciação, podemos agora reescrever a equação numa forma mais concisa:

$$z \psi'' + \psi' + \left( -\frac{z}{4} - \frac{\nu^2}{z} + \mu \right) \psi = 0. \quad (27)$$

Fazemos então mais uma mudança de variável para tornar (27) uma equação conhecida:

$$\psi = z^{-1/2} \varphi. \quad (28)$$

cujas derivadas são

$$\psi' = -\frac{1}{2} z^{-3/2} \varphi + z^{-1/2} \varphi'$$

e

$$\psi'' = \frac{3}{4} z^{-5/2} \varphi - z^{-3/2} \varphi' + z^{-1/2} \varphi'',$$

que, substituindo na equação (27), nos fornecem

$$z \left( \frac{3}{4} z^{-5/2} \varphi - z^{-3/2} \varphi' + z^{-1/2} \varphi'' \right) + \left( -\frac{1}{2} z^{-3/2} \varphi + z^{-1/2} \varphi' \right) + \left( -\frac{z}{4} - \frac{\nu^2}{z} + \mu \right) z^{-1/2} \varphi = 0$$

ou

$$\frac{3}{4} z^{-3/2} \varphi - z^{-1/2} \varphi' + z^{1/2} \varphi'' - \frac{1}{2} z^{-3/2} \varphi + z^{-1/2} \varphi' - \frac{z^{1/2} \varphi}{4} - \nu^2 z^{-3/2} \varphi + \mu z^{-1/2} \varphi = 0,$$

a qual, dividindo por  $z^{1/2}$  e simplificando resulta em

$$\varphi'' + \left( -\frac{1}{4} + \frac{\mu}{z} + \frac{\frac{1}{4} - \nu^2}{z^2} \right) \varphi = 0,$$

que é conhecida como a equação diferencial de Whittaker [30], cujas soluções são o par de funções de Whittaker

$$M_{\mu, \nu}(z) = e^{-z/2} z^{\nu + \frac{1}{2}} M\left(\nu - \mu + \frac{1}{2}, 1 + 2\nu, z\right)$$

e

$$W_{\mu, \nu}(z) = e^{-z/2} z^{\nu + \frac{1}{2}} U\left(\nu - \mu + \frac{1}{2}, 1 + 2\nu, z\right)$$

onde  $M$  e  $U$  são as funções de *Kummer*, soluções da equação de mesmo nome

$$z W'' + (b - z) W' - 2W = 0,$$

onde, no nosso caso

$$a = \frac{1}{2} - (\mu - \nu)$$

e

$$b = 2\nu + 1.$$

Mas como a função  $U$  diverge para grandes valores de  $x$ , ficamos com a solução

$$\varphi = N z^{\nu+\frac{1}{2}} e^{-z/2} M(a, b, z), \quad (29)$$

onde  $N$  é uma constante arbitrária. Em seguida, usando (28) na equação (29), recuperamos a fórmula para a autofunção

$$\psi = N z^\nu e^{-z/2} M(a, b, z), \quad (30)$$

onde a constante  $N$  será determinada durante a normalização. Também, observamos que

$$\mu > \nu \implies \begin{cases} \frac{1}{2} - \mu < a < \frac{1}{2} \\ 1 < b < 2\mu + 1 \end{cases}.$$

E no ponto central vigora a equivalência seguinte:

$$x = 0 \iff z = z_0 \equiv \frac{2}{\hbar \alpha} \sqrt{2m V_1},$$

enquanto isso,  $z$  tende para zero quando  $x$  tende ao infinito.

## 8.5 Determinação dos autovalores

Tendo em vista que o potencial é invariante sob reflexão ( $x \mapsto -x$ ), vamos assumir que as autofunções possuem paridade definida, par ou ímpar. Em consequência da finitude do potencial, devemos ter a continuidade da função e de sua derivada em  $x = 0$ .

Vamos agora derivar a autofunção (30) em relação a  $x$  utilizando a regra da cadeia

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{dz}{dx} \frac{d\psi}{dz}. \quad (31)$$

Mas

$$\frac{dz}{dx} = -\frac{2\sqrt{2mV_1}}{\hbar} \quad (32)$$

e

$$\frac{d\psi}{dz} = N e^{-z/2} \left[ z^\nu \frac{dM(a, b, z)}{dz} + \left( \nu z^{\nu-1} - \frac{1}{2} z^\nu \right) M(a, b, z) \right].$$

Sabemos de [30] que

$$\frac{dM(a, b, z)}{dz} = \frac{a}{b} M(a+1, b+1, z).$$

Então,

$$\frac{d\psi}{dz} = N e^{-z/2} \left[ z^\nu \frac{a}{b} M(a+1, b+1, z) + \left( \nu z^{\nu-1} - \frac{1}{2} z^\nu \right) M(a, b, z) \right]. \quad (33)$$

Substituindo (32) e (33) na equação (31), temos

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{2\sqrt{2mV_1}}{\hbar} N e^{-z/2} z^{\nu-1} \left[ z \frac{a}{b} M(a+1, b+1, z) + \left( \nu - \frac{z}{2} \right) M(a, b, z) \right].$$

A condição de contorno de Neumann homogênea

$$\psi_{par} \iff \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = 0$$

nos leva então a

$$2a z_0 M(a+1, b+1, z_0) = b(1-b+z_0) M(a, b, z_0), \quad (34)$$

que será usada como a *condição de quantização* para as autofunções pares. Por sua vez, impondo a condição de Dirichlet homogênea

$$\psi_{impar} \iff \psi|_{x=0} = 0$$

nos leva a

$$\psi_{impar} \iff M(a, b, z_0) = 0, \quad (35)$$

que será usada como a *condição de quantização* para as autofunções ímpares. Tricomi (*apud* [40]) provou que se  $a, b, z$  são reais,  $z > 0$  e  $b > 0$ , então  $M(a, b, z)$  possui zeros reais e positivos somente se  $a < 0$ , donde

$$\exists \psi_{impar} \iff a < 0 \iff \mu > 1/2.$$

As expressões (35) e (34) são equações transcendentais, que somente podem ser resolvidas numericamente. Suas raízes podem ser usadas para se determinar os níveis de energia da partícula.

## 8.6 A solução completa

Vamos completar a solução da equação diferencial estendendo a equação (30) para valores de  $x$  abrangendo todo o intervalo  $(-\infty, \infty)$  como

$$\psi = \begin{cases} N z^\nu e^{-z/2} M(a, b, z), & (x \geq 0) \\ \pm N z^\nu e^{-z/2} M(a, b, z), & (x \leq 0), \end{cases}, \quad (36)$$

onde o sinal superior (inferior) será usado se a energia for uma raiz de (34) ou [(35)].

## 8.7 Escalonamento de parâmetros

Se multiplicarmos a massa por algum valor  $K$  e simultaneamente multiplicarmos o valor de  $\alpha$  por  $\sqrt{K}$  na equação (19), o espectro de energia não muda, já que os parâmetros das equações (35) e (34) permanecem constantes. O mesmo pode ser dito se multiplicarmos o potencial (19) por  $K$  (o que implica multiplicar as energias  $E$  por  $K$ ), o valor de  $\alpha$  deve ser ajustado de  $\sqrt{K}$ . Isto segue do fato de que os valores de  $\mu$  e  $\nu$  permanecem inalterados e portanto os parâmetros  $a$  e  $b$  também permanecem inalterados.

Estes resultados sugerem seu emprego para ajustar um modelo contendo somente valores relativos de energia aos dados experimentais.

## 8.8 Análise dos parâmetros

Um estudo numérico baseado em um sistema com massa unitária foi conduzido e seus resultados são mostrados como uma série de três gráficos. Em todos eles, os seis primeiros níveis de energia são mostrados para um par de parâmetros fixos e um parâmetro variável. Novamente, como no caso do potencial do poço duplo finito, a energia do estado fundamental corresponde ao mais alto valor de  $|E|$ .

A Figura 26 mostra como o parâmetro  $\alpha$  afeta os níveis de energia. Nela notamos que, quando  $\alpha$  tende para zero, as energias convergem para o valor  $V_{\min}$  (equação 21). Quando  $\alpha$  aumenta, a quantidade de níveis de energia diminui. Além de determinado ponto (no caso o valor aproximado de 1,4), somente é permitido o estado fundamental.

A Figura 27 mostra como o parâmetro  $V_1$  afeta os níveis de energia. Para valores baixos de  $V_1$ , o potencial assume a forma de um poço afinado, sem barreira central, e portanto sem dubletos de energia, o que pode ser comprovado no gráfico. À medida que o valor do parâmetro aumenta, os níveis vão subindo de energia e agrupando-se em pares.

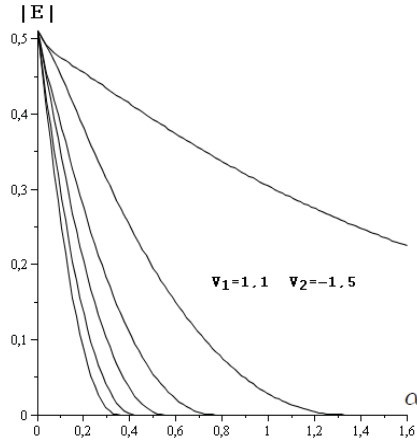


Figura 26: Valores de  $|E|$  em função do parâmetros  $\alpha$ . Quando  $\alpha$  tende para zero, as energias convergem para o valor  $V_{\min}$ .

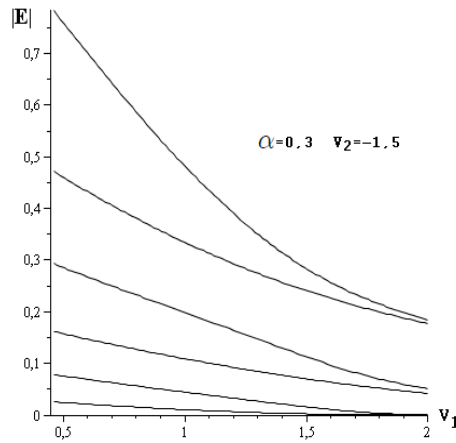


Figura 27: Valores de  $|E|$  em função do parâmetro  $V_1$ . À medida que o parâmetro aumenta, o valor dos níveis de energia aumentam e eles começam a se agrupar em pares.

Em adição, a Figura 28 mostra o comportamento em função do parâmetro  $V_2$ . Para valores elevados, novamente temos o poço afunilado, sem barreira central, e portanto sem dubletos. Conforme  $V_2$  decresce, a energia dos níveis aumenta e menos níveis de energia tornam-se visíveis.

Finalmente, o efeito do teorema de Simon está ilustrado na Figura 29. Neste diagrama, cada curva representa o módulo da energia do estado fundamental para um conjunto específico de parâmetros, onde os parâmetros  $m = 1$  e  $V_1 = 1$  são fixos e os parâmetros  $\alpha$  e  $V_2$ , variáveis (definimos neste caso  $\lambda = 1$ ). O gráfico revela que existem estados ligados no intervalo  $[0, 1/2]$  para valores de  $\alpha < 1$ . Para  $\lambda = 0, 1$ , o padrão é semelhante. O teorema prediz, no entanto, que não deveria existir estados ligados para constantes de acoplamento pequenas ( $\lambda \ll 1$ ).

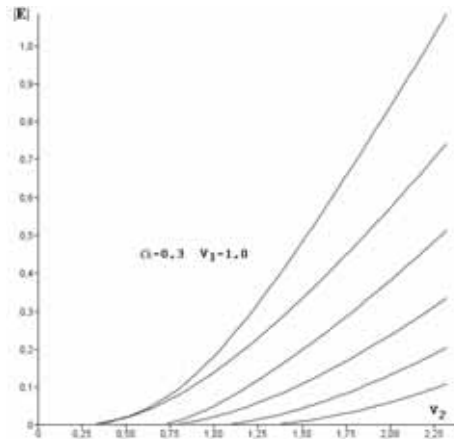


Figura 28: Valores de  $|E|$  em função do parâmetro  $V_2$ .

## 8.9 Tentativa de ajuste dos parâmetros à molécula de amônia

Usando o aparato de *software* desenvolvido, tentaremos ajustar os parâmetros deste potencial à molécula de amônia. Para isso, vamos definir os seguintes parâmetros

$$k_0 = \frac{\nu_0}{\Delta_0} \quad \text{e} \quad k_1 = \frac{\nu_0}{\Delta_1},$$

que chamaremos de energia relativa ou  $E_r$ . Os parâmetros  $\Delta_0$ ,  $\Delta_1$  e  $\nu_0$  foram definidos na subseção 7.5. Para os dados experimentais da amônia, calculamos as constantes  $K_0 = 1196$  e  $K_1 = 26,51$ . Ao se plotar os valores de  $k_0$  e  $k_1$  juntamente com os valores constantes  $K_0$  e  $K_1$ , em função de  $\alpha$ , para conjuntos de  $V_1$  e  $V_2$  fixos, obtemos o primeiro padrão mostrado na Figura 30. Ao se escolher valores diferentes para os parâmetros fixos, um padrão semelhante se revela, porém deslocado para a direita ou a esquerda.

Para que o ajuste da molécula de amônia fosse possível, seria necessário que o ponto de interseção da linha  $k_0$  com a linha constante de  $K_0$  ficasse no mesmo alinhamento vertical que o ponto de interseção de  $k_1$  com a linha constante  $K_1$  (Figura 31). Como este alinhamento nunca se verifica, isto mostra que os padrões de poço duplo deste potencial são irreconciliáveis com os padrões de energia da amônia – pares estreitos separados por grandes intervalos. A aplicação deste potencial permanece, pois, uma questão em aberto.

A razão para que esse ajuste não seja possível pode ser atribuída à dificuldade de se controlar a largura da barreira central neste potencial, enquanto que, no caso do potencial do poço duplo finito, isto é facilmente obtido fazendo  $L + a = \text{constante}$ . A Figura 32 ilustra o efeito sobre a distância relativa entre os dois primeiros pares ao se variar a largura da barreira.

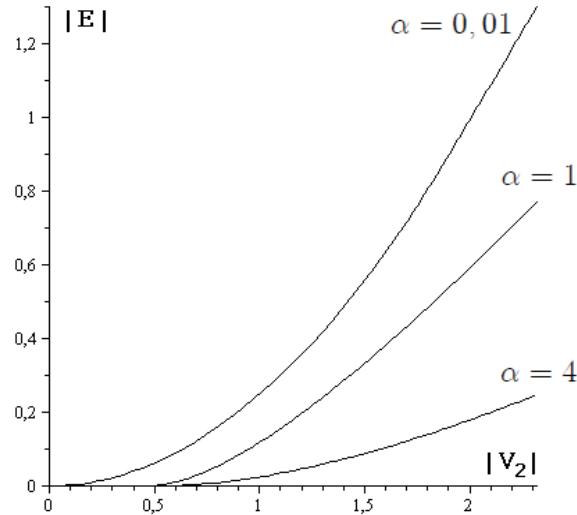


Figura 29: O teorema de Simon em ação para os parâmetros fixos  $m = 1$  e  $V_1 = 1$  e diferentes valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $V_2$ . No intervalo  $[0, 1/2]$ , o teorema exclui a possibilidade de estados ligados. Os dados, porém, revelam que, para valores de alfa menores, a existência de estados ligados, aparentemente, contradiz o teorema (podendo ser interpretado como um valor de  $\lambda$  elevado).

## 9 Conclusão

Neste estudo, foram inicialmente destacados os principais aspectos da molécula de amônia, sua importância no mundo moderno, principais aplicações e estrutura (espacial, rotacional, vibracional, inversão e interações). Fizemos uma breve revisão dos conceitos fundamentais da mecânica quântica que embasam as análises. Passamos então a focalizar as características quânticas da molécula e em especial o fenômeno do tunelamento quântico, que dá origem a um espectro adicional, conhecido como o *espectro de inversão*. Partindo de uma estrutura quântica ampla, obtivemos um modelo simplificado, unidimensional, suscetível a uma análise teórica rigorosa usando a mecânica quântica não-relativística. Dentre as diversas funções hamiltonianas já estudadas para este modelo, fizemos uma rápida apreciação dos trabalhos de Dennison-Uhlenbeck, Manning, Merzbacher e Rosen-Morse. Escolhemos como alvo principal do nosso trabalho o potencial do poço duplo finito, que, posteriormente descobrimos, já havia sido analisado por Peacock-López. Fizemos a análise deste potencial usando um caminho diferente do realizado por aquele autor. Analisamos os casos limites para este potencial e notamos que, realmente, nesses regimes, ele tende para um poço finito único ou dois poços finitos separados. Então, desenvolvemos um *software* gráfico centrado no pacote MINUIT, desenvolvido pelo CERN, para analisar e ajustar os parâmetros aos dados experimentais da amônia e, ao final, comparamos os resultados obtidos com aqueles encontrados na literatura. No caso específico do potencial de Peacock-López, a comparação revela que os nossos resultados, de uma



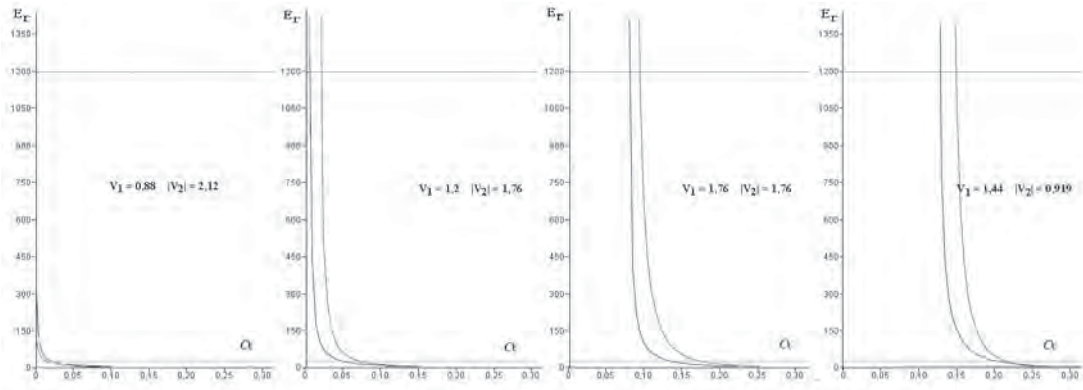


Figura 30: Energias relativas em função do parâmetro  $\alpha$  para alguns conjuntos de parâmetros fixos. A linha à direita é  $k_0$ , a linha à esquerda  $k_1$ , a linha acima é  $K_0$  e a linha abaixo  $K_1$ .

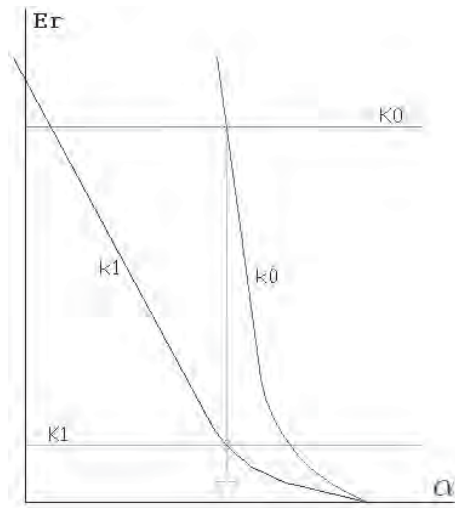


Figura 31: Padrão esperado para que fosse possível o ajuste dos parâmetros do potencial de Morse simétrico à molécula de amônia.

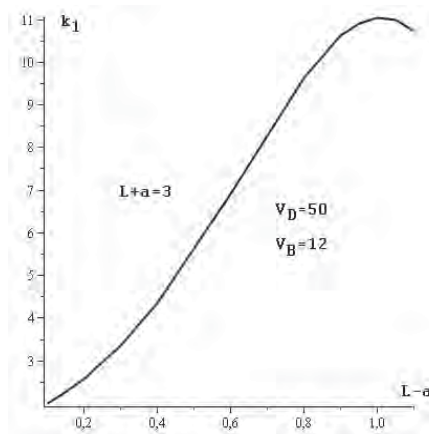


Figura 32: Efeito da variação da largura da barreira no potencial do poço duplo finito sobre a distância relativa entre os dois primeiros pares de energia.

maneira geral, são mais precisos, não perdendo de vista, no entanto, que este tipo de potencial é uma aproximação de potenciais com curva suave obtidos experimentalmente. É importante salientar a melhoria acentuada obtida no ajuste dos parâmetros da amônia quando passamos de uma fórmula mais simples da massa reduzida para uma fórmula mais sofisticada (Seção 7.8.1). Nossa análise se soma àquelas que contêm uma discussão quantitativa do potencial de poço duplo. Finalmente, como parte integrante deste trabalho, uma versão simétrica do potencial de Morse foi exatamente resolvida em termos de funções de Kummer, e equações transcendentais para as autoenergias foram desenvolvidas. O comportamento dos parâmetros foi analisado, inclusive graficamente, e a existência de estados ligados no caso em que a barreira central se eleva acima do nível zero foi analisada à luz do teorema de Simon. A tentativa de ajustar este resultado à molécula de amônia, porém, mostrou que os padrões de poço duplo deste potencial são irreconciliáveis com os padrões de energia da amônia: pares estreitos separados por grandes intervalos.

## Referências

- [1] Chagas, A. P. *A síntese da amônia: alguns aspectos históricos*, Quim. Nova **30**, 1, 240-247 (2007).
- [2] Lee, J. D. *Química inorgânica não tão concisa 5ª ed.*, Edgard Blucher, São Paulo (1999).
- [3] Good, W. E. *The Inversion spectrum of ammonia*, Phys. Rev. **70**, 3-4 (1946).
- [4] Townes, C. H.; Schawlow, A.L. *Microwave spectroscopy*, McGraw-Hill, Nova Iorque (1955).
- [5] Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M *Feynman lectures on physics*, Addison-Wesley, Reading, MA (1997).
- [6] Newton, R. D. *Quantum physics a text for graduate students*, Springer, Berlim (2002).
- [7] Gasiorowicz, S. *Quantum physics 3ª ed.*, John Wiley, Hoboken, NJ (2003).
- [8] Merzbacher, E. *Quantum mechanics*, John Wiley, Nova Iorque (1970).
- [9] Basdevant, J.; Dalibard, J. *Quantum mechanics*, Springer, Berlim (2002).
- [10] Dennison, D. M.; Uhlenbeck, G. E. *The two-minima problem and the ammonia molecule*, Phys. Rev. **41**, 313-321 (1932).
- [11] Manning, M. F. *Energy levels of a symmetrical double minima problem with applications to the NH<sub>3</sub> and ND<sub>3</sub> molecules*, J. Chem. Phys. **3**, 136-138 (1935).
- [12] Griffiths, D. J. *Introduction to quantum mechanics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, NJ (1995).
- [13] Herbauts, I. M.; Dunstan, D.J. *Quantum molecular dynamics study of the pressure dependence of the ammonia inversion transition*, Phys. Rev. A **76**, 062506 (2007).
- [14] Dean, J. A. *Lange's handbook of chemistry*, 10ª ed., McGraw Hill, Nova Iorque (1973).
- [15] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Quantum mechanics*, vol I, Hermann, Paris (1977).
- [16] Herzberg, G. *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, Van Nostrand, Nova Iorque (1966).
- [17] Pracna, P.; Spirko, V.; Kraemer W. P. *Electric dipole moment of ammonia*, J. Mol. Spectrosc. **136**, 317-332 (1989).

- [18] Townes, C. H. *The ammonia spectrum and line shapes near 1.25-cm wave-length*, Phys. Rev. **70**, 665-671 (1946).
- [19] Badger, R. M.; Cartwright, C. H. *The pure rotation spectrum of ammonia*, Phys. Rev. **33**, 692-700 (1929).
- [20] Goldstein, H. *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, MA. (1980).
- [21] Cress, D. H. *Interactions of inversion with other vibrations in the normal and deuterated ammonias*, Texas Tech University (1971).
- [22] Benderskii V. A. et al. *Tunneling splittings in vibrational spectra of non-rigid molecules*, Chem. Phys. **262**, 369-391 (2000).
- [23] Bransden, B. H.; Joachain, C. J. *Physics of atoms and molecules*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, NJ (2003).
- [24] Benedict, W. S.; Plyler, E. K.; Tidwell, E. D. *Vibration-Rotation Bands of Ammonia*, J. Chem. Phys. **32**, 32-44 (1960).
- [25] Weeks, W. T.; Hecht K. T.; Dennison D.M. *Inversion-vibration and inversion-rotation interactions in the ammonia molecule*, J. Mol. Spectrosc. **8**, 30-57 (1962).
- [26] Jauch, J. M. *The hyperfine structure and the Stark effect of the ammonia inversion spectrum*, Phys. Rev. **72**, 715-722 (1947).
- [27] Rajamäki, T. *Vibrational energy levels of ammonia-type molecules from first principles calculations*, Universidade de Helsinque (2004).
- [28] Rosen, N; Morse, P. M. *On the vibrations of polyatomic molecules*, Phys. Rev. **42**, 210-217 (1932).
- [29] Dennison, D. M.; Hardy, J. D. *The parallel type absorption bands of ammonia*, Phys. Rev. **39**, 938-947 (1932).
- [30] Abramowitz, M.; Stegun, I. A. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*, Dover Publications, Nova Iorque (1972).
- [31] Peacock-López, E. *Exact solutions of the quantum double-square-well potential*, Chem. Educator **11**, 383-393 (2006).
- [32] Galindo, A.; Pascual, P. *Quantum mechanics I*, Springer, Berlim (1934).
- [33] Heffernan, D. M.; Liboff, R. L. *Exact solutions for interacting finite potential wells*, Int. J. Quantum Chem. **19**, 745-753 (1981).

- [34] Weiss, M. T.; Strandberg, M. W. P. *The microwave spectra of the deuterio-ammonias*, Phys. Rev. **81**, 286-286 (1951).
- [35] Spirko, V.; Kraemer, W. P. *Anharmonic potential function and effective geometries for the NH<sub>3</sub> molecule*, J. Mol. Spectrosc. **133**, 331-344 (1989).
- [36] James, F. *MINUIT reference manual version 94.1*, CERN Program Library Long Writeup D506, CERN (1994).
- [37] Morse, P. M. *Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels*. Phys. Rev. **34**, 57-64 (1929).
- [38] Simon, B. *The bound state of weakly coupled Schrödinger operators in one and two dimensions*, Ann. Phys. **97**, 279-288 (1976).
- [39] Klaus, M. *On the bound state of Schrödinger operators in one dimension*, Ann. Phys. **108**, 288-300 (1977).
- [40] Georgiev, G. N.; Georgieva-Grosse, M. N. *The Kummer confluent hypergeometric function and some of its applications in the theory of azimuthally magnetized circular ferrite waveguides*, JTIT **3**, 112-128 (2005).