

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho- campus de Araraquara

FERNANDO SARAGUZA SANCHES

Polarizabilidades dinâmicas multipolares de sistemas hidrogenóides H e Ba⁺ :

Utilização de um método variacional-perturbativo de 2^a ordem.

Araraquara

2025

Fernando Saraguza Sanches

Polarizabilidades dinâmicas multipolares de sistemas hidrogenóides H e Ba⁺ :

Utilização de um método variacional-perturbativo de 2^a ordem.

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, para obtenção do título de Bacharel em Química.

Área de Concentração: Química Quântica

Orientador: Prof^o Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara

2025

S211p

Sanches, Fernando

Polarizabilidades dinâmicas multipolares de sistemas hidrogenóides H e Ba^+ :
Utilização de um método variacional-perturbativo de 2ª ordem / Fernando Sanches. --
Araraquara, 2025

57 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) - Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Marco Cebim

1. Polarização induzida. 2. Mecânica quântica. 3. Momentos dipolares. I. Título.

FERNANDO SARAGUZA SANCHES

**POLARIZABILIDADES DINÂMICAS MULTIPOLARES DE SISTEMAS
HIDROGENÓIDES H E BA⁺ :**

Utilização de um método variacional-perturbativo de 2^a ordem.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado(a) à Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, para obtenção do título de
Bacharel em Química.

Área de Concentração: Química Quântica

Data de defesa: 1/12/2025

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

MARCO AURELIO CEBIM

Data: 13/12/2025 17:20:31-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o Dr. Marco Aurélio Cebim

UNESP – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus de Araraquara



ANDRE HENRIQUE BARALDI DOURADO

Data: 13/12/2025 12:49:29-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o Dr. André Henrique Baraldi Dourado

UNESP – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Campos de Araraquara

Prof^o Dr. Douglas Fraza Franco

UNESP – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Campos de Araraquara

Dedico este trabalho aos meus pais, por não medirem esforços para que eu chegasse onde estou.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Marco Aurélio Cebim por ter me dado a oportunidade de começar minha pesquisa e pelos ensinamentos.

À PIBIC pelo auxílio financeiro por meio da bolsa de iniciação científica.

Aos meus pais por todo o apoio ao longo de minha vida.

Ao meu melhor amigo Nickolas Augusto, por todo o apoio em todos esses anos de amizade e por ter emprestado seu computador quando apenas o meu não era o suficiente.

Aos amigos que fiz na UNESP, pela companhia nesses últimos 4 anos.

“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser descoberta”
Carl Sagan

RESUMO

Cations de metais de lantanídeos ocupam posição de destaque no desenvolvimento de materiais luminescentes e magnéticos, devido às suas propriedades espectroscópicas e fenomenológicas, descritas por meio da teoria do campo cristalino e campo ligante. Nessas abordagens utilizam-se funções de onda monoelêtrônicas além de elementos de matrizes de operadores também contendo essas funções. A elaboração de modelos físicos capazes de descrever essas propriedades se tornam relevantes em áreas como a física, química e ciência dos materiais devido ao número de propriedades que está relacionada. A polarizabilidade descreve a distorção e redistribuição de uma densidade quando submetida a um campo elétrico fraco. Neste trabalho serão obtidas as polarizabilidades dinâmicas dos sistemas H e Ba⁺ utilizando um método variacional perturbativo de segunda ordem. Os resultados serão utilizados na determinação dos comprimentos de onda de ressonância, onde a energia do campo se iguala com a energia de transição eletrônica, e dos comprimentos de onda de desligamento, regiões em que a polarizabilidade é nula e a interação da nuvem eletrônica com campos elétricos inexistente.

Palavras-Chave: Átomo hidrogenóide; Método variacional-perturbativo; Polarizabilidade; Comprimento de Onda de Desligamento.

ABSTRACT

Lanthanide metal cations occupy a prominent position in the development of luminescent and magnetic materials, due to their spectroscopic and phenomenological properties, described by the crystal field and ligand field theories. In these approaches, mono-electronic wave functions are employed, as well as operator matrix elements that also contain these functions. The development of physical models capable of describing these properties becomes relevant in fields such as physics, chemistry, and materials science, due to the large number of related phenomena. Polarizability describes the distortion and redistribution of a density when subjected to a weak electric field. In this work, the dynamic polarizabilities of the H and Ba^+ systems will be obtained using a second-order variational perturbative method. The results will be used to determine the resonance wavelengths, where the field energy equals the electronic transition energy and the tune-out wavelengths, regions in which the polarizability is null and the interaction between the electronic cloud and the electric field is nonexistent

Keywords: Hydrogen-like atom; Variational–perturbative method; Polarizability; Tune-out wavelength

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Deformação da densidade eletrônica por um campo elétrico fraco \vec{E}	16
Figura 2	Polarizabilidades dinâmicas de dipolo não relativísticas para o hidrogênio ($n = 1$ e $n = 2$).	27
Figura 3	Polarizabilidades dinâmicas de dipolo não relativísticas para o hidrogênio ($n = 3$ e $n = 4$).	28
Figura 4	Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o hidrogênio relativístico($n = 1$ e $n = 2$).	29
Figura 5	Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o hidrogênio relativístico($n = 3$ e $n = 4$).	30
Figura 6	Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o Ba^+ no estado fundamental ($n = 6$)	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimentos de onda de desligamento em nanômetros para os estados de $n = 1...4$	28
Tabela 2 – Comprimentos de onda em nanômetros para as transições de dipolo do tipo $ns \rightarrow n'p$	29
Tabela 3 – Comprimentos de onda de desligamento em nanômetros para os estados de $n = 1...4$	30
Tabela 4 – Comprimentos de onda em nanômetros para as transições de dipolo do tipo $ns \rightarrow n'p_j$	31
Tabela 5 – Comprimentos de onda em nanômetros para as transições de dipolo do tipo $ns \rightarrow n'p$ para o Ba^+	32
Tabela 6 – Comprimentos de onda de desligamento aproximados em nanômetros para o Ba^+	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.u	Atomic unities
DFT	Density Function Theory
STO	Slater-Type Orbital
TW	Tune-out Wavelength

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Polarizabilidade
α_c	Polarizabilidade do caroço
μ	momento dipolar
$\langle \psi \hat{O} \psi \rangle$	Notação de Dirac
λ_{TW}	Comprimento de onda de desligamento
λ_R	Comprimentos de onda das transições obtidas pela equação de Rydberg
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck reduzida
k	Simetria do campo
q	Direção do campo
E	Energia
$ i\rangle$	Estado inicial
$ f\rangle$	Estado final
$ \chi\rangle$	Estado perturbado
ω	Frequência de oscilação do campo elétrico
\hat{H}	Hamiltoniano
\hat{H}_{LS}	Hamiltoniano acoplamento spin-orbital
\hat{H}_{rel}	Hamiltoniano relativístico
\hat{H}_{darwin}	Hamiltoniano de darwin
$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$	Harmônico esférico
∇^2	Laplaciano
$T(\omega)$	Matriz de transição
L	Momento angular orbital
S	Momento angular de spin

J	Momento angular total
\hat{M}	Operador multipolar
\tilde{M}	Operador multipolar corrigido
ϕ_μ	Orbital de Slater
V_{Ba^+}	Potencial efetivo do Ba^+
a_0	Raio de Bohr
c	Constante de estrutura fina

SUMÁRIO

1	OBJETIVOS	14
2	INTRODUÇÃO	15
2.1	Lantanídeos	15
2.2	Polarizabilidade Dinâmica	15
3	MÉTODOS	18
3.1	A função de Schrödinger	18
3.2	Métodos de Cálculo	19
3.2.1	Potencial efetivo e sistemas hidrogenóides	19
3.2.2	Método variacional	19
3.2.3	Teoria das perturbações de Rayleigh Schrödinger	21
3.2.4	Método variacional-perturbativo de Gao e Sterace	22
3.3	Matriz de transição para o cátion monovalente de bário	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1	Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio não relativístico	27
4.2	Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio relativístico	29
4.3	Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o cátion monovalente de bário	31
5	CONCLUSÃO	33
	REFERÊNCIAS	34
	APÊNDICE A – CÓDIGO UTILIZADO NA OBTENÇÃO DAS POLARIZABILIDADES NÃO RELATIVÍSTICAS PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO	36
	APÊNDICE B – CÓDIGO UTILIZADO NA OBTENÇÃO DAS POLARIZABILIDADES RELATIVÍSTICAS PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO	41
	APÊNDICE C – CÓDIGO UTILIZADO NA OBTENÇÃO DAS POLARIZABILIDADES NÃO RELATIVÍSTICAS PARA O CÁTION MONOVALENTE DE BÁRIO	48

1 OBJETIVOS

Desenvolver cálculos para a determinação das polarizabilidades dinâmicas multipolares de sistemas hidrogenoides H e Ba^+ , partindo de um método variacional-perturbativo de segunda ordem na obtenção dos comprimentos de onda de desligamento e das transições de dipolo $ns \rightarrow np$ e $ns \rightarrow np_j$ dos sistemas em estudo.

2 INTRODUÇÃO

2.1 LANTANÍDEOS

Cátions metálicos da série dos lantanídeos são protagonistas no desenvolvimento de materiais magnéticos e luminescentes. Suas propriedades espectroscópicas e fenomenológicas conferem a estes íons uma vasta gama de aplicações tecnológicas, que vão desde fibras ópticas até detectores de radiação (Huang et al., 2025)(Sigoli; Junior; Filho, 2022).

A origem dessas propriedades são descritas por meio de cálculos provenientes da teoria do campo cristalino e campo ligante, nas quais os efeitos do ambiente químico ao redor do átomo central são tratados como perturbações e expandidos em séries de campos multipolares. Assim, uma vez conhecida a disposição dos ligantes e simetria do cátion central, torna-se possível determinar as diferentes componentes do campo multipolar, possibilitando fazer previsões de propriedades espectroscópicas e magnéticas por meio de cálculos perturbativos.

Os métodos de cálculo envolvendo campos ligantes/cristalinos utilizam funções de onda monoelétrônicas como base, dessa forma, tanto a estrutura eletrônica quanto as probabilidades de transição estão diretamente relacionadas à interação do campo multipolar com as configurações hidrogenóides. Portanto, a qualidade da função de onda irá determinar a exatidão e precisão dos cálculos, onde a utilização de potenciais efetivos se torna uma alternativa eficiente para simplificar configurações eletrônicas de íons ou átomos pesados.

Um exemplo de fácil aplicação são os metais alcalinos, em que o elétron localizado no orbital "ns" pode ser descrito como o de um átomo hidrogenóide ao agrupar os elétrons internos à uma única região denominada caroço. Devido a energia dos orbitais 5s e 5p a mesma aproximação pode ser feita com os íons dos metais da família dos lantanídeos ao agrupá-los na região do caroço, porém, o mesmo não pode ser feito para os elétrons localizados nos orbitais 4f, pois estes são opticamente ativos no UV-Vis.

Partindo dessas prerrogativas, modelos de metais alcalinos e íons de metais alcalinos terrosos servem como modelo físico para sistemas tão pesados quanto os lantanídeos, com a ressalva de que os íons dos metais alcalinos terrosos são mais próximos estruturalmente do sistema em questão.

2.2 POLARIZABILIDADE DINÂMICA

Polarizabilidade é um fenômeno de grande relevância em diversas áreas da química e da física, como a espectroscopia, estudo da matéria condensada e óptica, devido ao grande número de propriedades e fenômenos à qual está relacionada, como índices de refração (n) (Bonin; Kresin, 1997),

$$\alpha_0 = \frac{3}{4\pi n} \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \right) \quad (1)$$

interações entre átomos e moléculas, fenômenos estes atribuídos aos coeficientes de dispersão de van der Waals (C_{2n}),

$$C_{2n} = (2n - 1)! \sum_{L=1}^{n=2} \frac{1}{2\pi(2L_1)!(2L_2)!} \int \alpha_{L1}(i\omega)\alpha_{L2}(i\omega)d\omega \quad (2)$$

e espalhamento de luz (κ).

$$\kappa^2 = \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_0)^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_0)^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_0)^2}{6\alpha_0^2} \quad (3)$$

A polarizabilidade descreve a distorção e redistribuição da nuvem eletrônica ao interagir com um campo elétrico fraco.

Figura 1 – Deformação da densidade eletrônica por um campo elétrico fraco \vec{E} .



Fonte: Elaborada pelo autor.

A interação com o campo induz um momento multipolar (p) de intensidade proporcional à energia do campo, em que a polarizabilidade (α) é a constante de proporcionalidade.

$$p_i = \alpha_{ij} E_j \quad (4)$$

O estudo desse fenômeno se divide em função da frequência de oscilação do campo elétrico (ω), sendo denominada polarizabilidade estática quando o sistema está submetido a um campo elétrico estático ($\omega \rightarrow 0$) e polarizabilidade dinâmica para sistemas em campos elétricos oscilantes ($\omega > 0$).

Essa nova abordagem permite identificar regiões em que a energia do campo se iguala a energia de transição eletrônica, onde as séries espectroscópicas do sistema em estudo podem ser obtidas.

Há também a possibilidade da polarizabilidade dinâmica apresentar valores nulos, e portanto as interações da nuvem com campos elétricos se tornam inexistentes. O comprimento de onda em que esse efeito ocorre se chama comprimento de onda de desligamento (tune-out wavelenght, cutoff wavelenght, shutdown wavelenght), sendo relacionado à supressão de luminescência e problemas de transmissão em redes ópticas, pois a mesma possui forte relação com os índices de refração do material (Villar et al., 2017). Não se limitando a estas aplicações, esses comprimentos de onda também possuem influência em fenômenos mais abrangentes da química e da física,

possuindo relação direta com a diferença da energia entre a banda de valência e de condução em um semicondutor (Cao et al., 2024).

3 MÉTODOS

3.1 A FUNÇÃO DE SCHRÖDINGER

Em 1900 o físico Max Planck deu início à teoria quântica ao dividir a energia em pacotes denominados quanta para solucionar o problema do corpo negro. Além dele, outros físicos como de Broglie e Heisenberg fizeram descobertas significativas na área, como a dualidade onda-partícula e o princípio da incerteza.

Junto a esses avanços, tornou-se necessário criar um modelo matemático capaz de descrever o comportamento dual das partículas. Em 1926 Erwin Schrödinger desenvolveu uma equação de onda que continha termos de momento linear e energia cinética, algo característico de corpos, sendo essa a famosa equação de Schrödinger (Paung;Wilson,1985):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Em que ∇^2 é o laplaciano, e a solução da equação (1) para o átomo de hidrogênio:

$$R_{nl}(r) = N_R \left[\exp\left(\frac{-Zr}{n}\right) \right] \left[\sum_{x=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^x (n+l)!}{(n-l-1-x)!(2l+1+x)!x!} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^{x+l} \right] \quad (2)$$

$$\Theta_{l,m} = N_\theta P_l^{m_l}(\cos\theta) \quad (3)$$

$$\Phi(\phi) = N_\phi e^{im\phi} \quad (4)$$

Apesar do átomo de hidrogênio apresentar uma solução exata, o mesmo não é válido para átomos polieletrônicos devido ao termo de repulsão eletrônica $\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)$ presente no hamiltoniano.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

Além disso, sistemas complexos ou sob influência de campos externos também apresentam equações de difícil resolução ou sem solução exata. Para contornar tais problemas, são utilizados métodos de aproximação como o Método Variacional, Teoria das Perturbações, Método de Hartree-Fock, Density Function Theory (DFT), Coupled-Cluster entre outros (Silva,2022).

3.2 MÉTODOS DE CÁLCULO

3.2.1 Potencial efetivo e sistemas hidrogenóides

Devido à dificuldade em lidar com sistemas com múltiplos elétrons, este trabalho utiliza uma aproximação na qual os elétrons mais internos do átomo/íon são agrupados em uma região interna denominada caroço, e o elétron de valência é isolado em uma região mais externa. Dessa forma o sistema passa a se assemelhar a um átomo de hidrogênio, facilitando os cálculos e simplificando-o a modelos já atribuídos a este átomo.

Por conta da divisão da configuração eletrônica, se torna necessário fazer a divisão dos potenciais em pseudopotenciais que irão atribuir as interações caroço-valência aos cálculos. O potencial de curto alcance V_{SR} ("short range") está relacionado às interações semi locais, devido a dependência com o número quântico l do elétron de valência, sendo atribuído às interações de atração entre o caroço e o elétron de valência (Lim; Stoll; Schwerdtfeger, 2006).

$$V_l^{SR}(r) = (a_l + b_l r + c_l r^2) \frac{e^{-\beta_l r^p}}{r^{q_i}} \quad (6)$$

Em que a_l , b_l , c_l e β_l , são coeficientes semi-empíricos para cada valor de l , sendo também dependentes dos momentos de spin m_s e momento angular total J . Os valores adotados para os coeficientes nesse trabalho são respectivamente (Cebim, 2008): $a_l = 9,23423025$; $b_l = -29225112$; $c_l = 0,4535069$; $\beta_l = 0,324$.

Apesar dos termos p e q_i também serem atribuídos ao número quântico l , estes assumem apenas dois valores para as condições $l = L$ e $l \neq L$ sendo L o valor máximo para o número quântico azimutal dos estados ocupados pelo caroço, onde os valores possíveis para p e q_i são respectivamente 2;1 e 0;1.

Já o potencial de longo alcance ("long range") trata das interações locais e de retro polarização, em que a distribuição de carga do elétron de valência polariza o caroço, fazendo com que a variação da distribuição de carga desta região afete o elétron de valência.

$$V_l^{LR}(r) = -\frac{\alpha_c}{2r^{2k+2}} f(r)^2 \quad (7)$$

$$f(r) = \frac{r^3}{r^3 + r_c^3} \quad (8)$$

Em que α_c é a polarizabilidade do caroço (para o Ba^+ : $\alpha_c = 10,61$), k a simetria do campo elétrico incidente e $f(r)$ a função de corte, que delimita a região ocupada pelo caroço.

3.2.2 Método variacional

O método variacional de Rayleigh-Ritz parte de dois conceitos fundamentais para obter resultados aproximados de sistemas sem solução exata. O primeiro estabelece que toda função de onda pode ser expandida em uma combinação linear de outras funções que abrangem o mesmo

espaço funcional, sendo alguns exemplos as funções exponenciais complexas de Euler (Morgon; Coutinho, 2007):

$$f(x) = e^{ikx} = \cos(kx) + i\text{sen}(kx) \quad (9)$$

E a expansão de funções da série de Taylor:

$$f(x) = e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} \quad (10)$$

O segundo conceito afirma que a energia total pode ser expressa pela média ponderada dos autovalores de energia associados às funções da base. Considerando a função de onda:

$$\Psi = N_1\psi_1 + N_2\psi_2 \quad (11)$$

Em que:

$$\hat{h}_1\psi_1 = e_1\psi_1 \quad (12)$$

$$\hat{h}_2\psi_2 = e_2\psi_2 \quad (13)$$

Com $e_1 \neq e_2$, a energia média é dada por:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (14)$$

Dessa forma, a energia passa a ser um funcional, pois, assumindo que ψ não é exata, o autovalor depende diretamente da autofunção. Sob essas condições, torna-se necessário introduzir um parâmetro ajustável no funcional, sendo esse o parâmetro variacional (ζ), variando numericamente o termo até que se atinja a solução de menor energia considerando a condição de extremo:

$$\frac{\partial E}{\partial \zeta} = 0 \quad (15)$$

Mesmo sob essas condições, não é possível chegar na energia exata (E_0) devido ao limite de Hartree, onde (E) é o autovalor de energia média.

$$E > E_0 \quad (16)$$

Porém, ainda é possível obter resultados muito próximos aos dados experimentais, como no caso da energia do estado fundamental do átomo de hélio, onde a energia experimental é -2,904 a.u., e a prevista -2,848 a.u. (Fazzio; Canuto; Vianna, 2004).

3.2.3 Teoria das perturbações de Rayleigh Schrödinger

A teoria das perturbações de Rayleigh Schrödinger consiste no uso de um hamiltoniano conhecido ($\hat{H}^{(0)}$), com autovalores ($E^{(0)}$) e um segundo hamiltoniano ligeiramente diferente ($\hat{H}^{(1)}$), denominado hamiltoniano perturbado (o parâmetro λ é o termo perturbativo, e atribui o grau de perturbação ao sistema, variando de 0 a 1), não possuindo autofunção exata (Lowe; Peterson, 2006).

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (17)$$

E portanto o operador real (\hat{H}) é desconhecido para valores de λ diferentes de 0, contudo, expande-se os autovalores em diferentes ordens de perturbação.

$$E = \lambda^0 E^{(0)} + \lambda^1 E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots + \lambda^n E^{(n)} \quad (18)$$

Assim como as autofunções:

$$\psi = \lambda^0 \psi^{(0)} + \lambda^1 \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots + \lambda^n \psi^{(n)} \quad (19)$$

Ou seja:

$$(\hat{H}_i^{(0)} - \hat{1}E_i^{(0)}) |\psi_i^{(0)}\rangle + (\hat{H}_i^{(1)} - \hat{1}E_i^{(1)}) |\psi_i^{(n-1)}\rangle + \dots - E_i^{(n)} |\psi_i^0\rangle \quad (20)$$

O objetivo dessas expansões é expressar a energia em termos de parcelas que dependam de $\hat{H}^{(1)}$ em uma base de funções $|\psi_i^{(n)}\rangle$, permitindo a resolução gradativa dos graus superiores de perturbação.

Utilizando as equações(18) e (19), defini-se as equações das energias de primeira e segunda ordem,

$$E^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (21)$$

$$E^{(2)} = \sum \frac{\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (22)$$

Assim, o operador $\hat{H}^{(0)}$ pode ser expresso de forma equivalente ao momento dipolar e campo elétrico $-\alpha^{(0)} F$,

$$E = E^{(0)} - \langle i | \alpha^{(0)} | i \rangle F + \left[\sum \frac{\langle i | \alpha^{(0)} | f \rangle \langle f | \alpha^{(0)} | i \rangle}{E_i + \omega - E_f} \right] \quad (23)$$

Com essa relação a polarizabilidade pode ser definida como a segunda derivada da energia em função da energia do campo:

$$\alpha = - \left(\frac{d^2 E}{dF^2} \right) = 2 \left[\sum \frac{\langle i | \alpha^{(0)} | f \rangle \langle f | \alpha^{(0)} | i \rangle}{E_i + \omega - E_f} \right] \quad (24)$$

Dessa forma, a polarizabilidade adquire uma relação direta com a energia e será utilizada como base no desenvolvimento dos cálculos posteriores.

3.2.4 Método variacional-perturbativo de Gao e Sterace

O método utilizado consiste no uso de uma matriz de transição $T_{f \rightarrow i}^{(2)}$, proveniente da teoria das perturbações para descrever a transição de dois fótons sobre estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ (Gao; Starace, 1989).

$$T_{f \rightarrow i}^{(2)} = \langle f | \frac{1}{E_i + \omega - \hat{H}} | i \rangle \quad (25)$$

Onde E_i representa a energia inicial, ω a frequência de oscilação do campo elétrico e \hat{H} o operador hamiltoniano.

Para que a equação (25) assuma uma forma variacionalmente estável, ou seja, que apenas os erros quadráticos e superiores sejam considerados, são introduzidos estados intermediários de transição, relacionados às perturbações do sistema:

$$\langle \chi | = \frac{1}{E_i + \omega - \hat{H}} \hat{M} | i \rangle \quad (26)$$

$$| \chi' \rangle = \langle f | \hat{M} \frac{1}{E_i + \omega - \hat{H}} \quad (27)$$

Substituindo as equações (26) e (27) em (25), obtém-se:

$$T_{f \rightarrow i}^{(2)} = \langle i | \hat{M} | \chi' \rangle + \langle \chi | \hat{M} | f \rangle - \langle \chi | E + \omega - \hat{H} | \chi' \rangle \quad (28)$$

Esta nova equação considera a transição passando por estados perturbados, no entanto, para este caso os estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são equivalentes, dessa forma simplifica-se a equação (28) (Cebim; Masili; Groote, 2009):

$$T_{i \rightarrow i}^{(2)} = \langle i | \hat{M} | \chi' \rangle - \langle \chi | E + \omega - \hat{H} | \chi' \rangle \quad (29)$$

onde os estados perturbados são descritos por:

$$| \chi \rangle \equiv \sum_{\mu}^N | a_{\mu} \frac{\Phi_{\mu}(r)}{r} Y_{m_i}^{\nu}(\theta, \phi) \rangle \quad (30)$$

com:

$$\Phi_{\mu}(r) = N_{\mu} r^{\mu+\nu} e^{-\zeta r} \quad (31)$$

A função $\Phi_\mu(r)$ representa os orbitais de Slater (STO), utilizados como aproximação para o estado perturbado. Já os operadores \hat{H} e \hat{M} correspondem respectivamente, ao hamiltoniano hidrogenóide e ao operador multipolar. Este último caracteriza a simetria (k) e sentido (q) do campo elétrico aplicado:

$$\hat{M} = d_0^k \frac{Y_q^k(\theta, \phi)}{N_{kq}} r^k F \quad (32)$$

O operador hidrogenoide não relativístico é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Z}{r} \right) \quad (33)$$

Nesse sistema, o parâmetro perturbativo F será considerado igual a 1, onde a_μ são os coeficiente indeterminados de Lagrange, $Y_{m_l}^{l'}(\theta, \phi)$ os harmônicos esféricos associados aos STOs, ζ o parâmetro variacional e E o autovalor de energia do estado.

Substituindo as equações 32, 30 e 33 em 29 obtém-se a expressão final para a solução do método (Oliveira,2023):

$$\begin{aligned} T_{i \rightarrow i}^{(2)}(\omega) = & \sum_{\mu}^N a_\mu N_{nl} N_{\mu l'} (-1)^m \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ m_l & q & m_l' \end{pmatrix} (n+l')! \\ & \left\{ \sum_{x=0}^{n-l-1} \left(\frac{2Z}{n} \right)^{x+l} \left[\frac{(-1)^x}{(n-l-1-x)!(2l+1+x)!} \frac{(l+k+\mu+l'+1)!}{\left(\frac{Z}{n} + \zeta \right)^{l+k+\mu+l'+2}} \right] \right\} - \sum_{\mu, \mu'}^N a_\mu a_{\mu'} N_{nl} N_{\mu l'} \\ & \left\{ \left(E + \omega + \frac{\zeta^2}{2} \right) \frac{(\mu + \mu' + 2l')!}{(2\zeta)^{\mu + \mu' + 2l' + 1}} + \frac{1}{2} \left[(\mu' + l')(\mu' + l' - 1) - l'(l' + 1) \right] \frac{(\mu + \mu' + 2l' - 2)!}{(2\zeta)^{\mu + \mu' + 2l' - 1}} + \right. \\ & \left. [-2\zeta(\mu' + l') + 2Z] \frac{(\mu + \mu' + 2l' - 1)!}{(2\zeta)^{\mu + \mu' + 2l'}} \right\} \end{aligned} \quad (34)$$

Os termos em parenteses não são matrizes, mas sim os símbolos $3j$ de Wigner, resultantes da integração de três harmônicos esféricos. A equação (34) é empregada para determinar os valores de polarizabilidade conforme a seguinte relação:

$$\alpha = -2E \quad (35)$$

De forma equivalente, considerando as duas fases de um campo oscilante:

$$\alpha = T_{i \rightarrow i}^{(2)}(+\omega) + T_{i \rightarrow i}^{(2)}(-\omega) \quad (36)$$

A solução linear da expressão (36) permite calcular as polarizabilidades estáticas e dinâmicas não relativísticas para diferentes estados de energia n para um determinado valor de ω , utilizando uma base de orbitais de Slater de tamanho N , podendo ser ajustada de acordo com a necessidade

e convergência dos cálculos.

Para o átomo de hidrogênio relativístico, são introduzidas as correções associadas à energia cinética, representada pelo operador \hat{H}_{rel} :

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{\hat{p}^4}{8m_e^3c^2} \quad (37)$$

Considerando o operador de momento como:

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r) \right] \psi = E_0 \psi \quad (38)$$

$$\hat{p}^2 \psi = 2m_e [E_0 - V(r)] \psi \quad (39)$$

Ao substituir (39) em (37), chega-se na forma alternativa do operador:

$$\hat{H}_{rel} \equiv -\frac{1}{2m_e c^2} \left[E_0^2 - 2E_0 \left(-\frac{Z}{r} \right) + \left(-\frac{Z}{r} \right)^2 \right] \quad (40)$$

Também considera-se a correção associada ao acoplamento spin-orbital \hat{H}_{LS} :

$$\hat{H}_{LS} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (41)$$

Outra contribuição relevante é a correção de Darwin \hat{H}_{darwin} , que surge da imposição de que a para que não tenha incerteza no momento, o elétron como uma partícula não deve ser localizado com maior precisão que o seu comprimento de onda de Compton, esse efeito é conhecido como efeito Zitterbewegung. Dessa forma, este operador é definido como:

$$\hat{H}_{darwin} \equiv -\frac{\hbar^2}{4m_e^2} \frac{dV}{dr} \frac{d}{dr} \quad (42)$$

Considerando todas as correções, o hamiltoniano total do sistema pode ser expresso como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{rel} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{darwin} \quad (43)$$

Na parte angular, empregam-se os harmônicos esféricos tensoriais $\mathcal{Y}_{ls}^{jm_j}(\theta, \phi, \xi)$, que implementam o momento angular total aos cálculos por meio dos coeficientes de Clebsch-Gordan $\langle lm_l sm_s | jm_j \rangle$:

$$\mathcal{Y}_{ls}^{jm_j}(\theta, \phi, \xi) = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-s}^s \langle lm_l sm_s | jm_j \rangle Y_{lm_l}(\theta, \phi) Y_{sm_s}(\xi) \quad (44)$$

$$\langle lm_l sm_s | jm_j \rangle \equiv (-1)^{m_j+l-s} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} l & s & j \\ m_l & m_s & m_j \end{pmatrix} \quad (45)$$

Esses coeficientes também são utilizados na correção do da energia, onde $E^{(1)}$ representa uma correção de primeira ordem de perturbação:

$$E = E_0 + E_0^{(1)} \quad (46)$$

Cuja forma analítica é conhecida na literatura:

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2n^4 c^2 m_e} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \quad (47)$$

Dessa forma, as correções relativísticas são atribuídas à matriz de transição:

$$\begin{aligned} T_{i \rightarrow i}^{(2)}(\omega) = & \sum_{\mu}^N a_{\mu} N_{nl} N_{\mu l'} (-1)^m \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & s & j \\ m_l & m_s & m_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & s' & j' \\ m_l & m_s & m_j \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ m_l & q & m_l' \end{pmatrix} (n+l')! \\ & \left\{ \sum_{x=0}^{n-l-1} \left(\frac{2Z}{n} \right)^{x+l} \left[\frac{(-1)^x}{(n-l-1-x)!(2l+1+x)!} \frac{(l+k+\mu+l'+1)!}{\left(\frac{Z}{n} + \zeta \right)^{l+k+\mu+l'+2}} \right] \right\} - \sum_{\mu, \mu'}^N a_{\mu} a_{\mu'} N_{nl} N_{\mu l'} \\ & \left\{ \left(E_0 + \omega + \frac{\zeta^2}{2} + E_0^{(1)} - \frac{E_0^2}{2c^2} \right) \frac{(\mu + \mu' + 2l')!}{(2\zeta)^{\mu + \mu' + 2l' + 1}} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z}{4c^2} [j'(j'+1) - l'(l'+1) - s'(s'+1) \right. \right. \\ & \left. \left. - (\mu' + l' - 1)] \frac{(\mu + \mu' + 2l' - 3)!}{(2\zeta)^{\mu + \mu' + 2l' - 2}} + \left[(\mu' + l')(\mu' + l' - 1) - l'(l'+1) - \frac{Z^2}{c^2} + \frac{Z\zeta}{2c^2} \right] \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{(\mu + \mu' + 2l' - 2)!}{(2\zeta)^{\mu + \mu' + 2l' - 1}} + \left[-2\zeta(\mu' + l') + 2Z - \frac{E_0 Z}{c^2} \right] \frac{(\mu + \mu' + 2l' - 1)!}{(2\zeta)^{\mu + \mu' + 2l'}} \right\} \right\} \quad (48) \end{aligned}$$

3.3 MATRIZ DE TRANSIÇÃO PARA O CÁTION MONOVALENTE DE BÁRIO

Após a validação para o átomo de hidrogênio, utilizou-se o modelo estabelecido anteriormente na obtenção das polarizabilidades para o cátion monovalente de bário, atribuindo um potencial efetivo (Iskrenova-Tchoukova; Safronova, 2008):

$$U_{Ba^+} = -\frac{Z - N_i}{r} + V^{LR}(r) + \sum_{l=0} V_l^{SR}(r) \sum_{m_l=-l}^l |lm_l\rangle \langle lm_l| \quad (49)$$

Onde o primeiro termo é o potencial coulombiano, sendo Z o número atômico e N_i o número de elétrons internos. Também se torna necessário utilizar de funções obtidas numericamente devido a impossibilidade de se obter a função δs de forma analítica. Para atribuir a região do caroço ao modelo, utiliza-se de uma correção no operador multipolar, acionando uma função arbitrária para delimitá-lo junto a parâmetros relacionados às interações elétricas, como a polarizabilidade do caroço (α_c^k):

$$\tilde{M}_{kq} = \hat{M}_{kq} \left\{ 1 - \frac{\alpha_c^k}{r^{2k+1}} f(r)^{2k+1} \right\} \quad (50)$$

Este novo operador é o operador multipolar associado. Considerando estes novos termos e mantendo o hamiltoniano hidrogenoide na matriz de transição, chega-se na seguinte expressão (Oliveira, 2023):

$$T_{Ba^+} = \langle \psi_{600} | \tilde{M} | \chi' \rangle - \langle \chi | E_{Ba^+} + \omega - (\hat{H} + U_{Ba^+}) | \chi' \rangle \quad (51)$$

Resolvendo os termos obtém-se a solução final:

$$\begin{aligned} T_{Ba^+}(\omega) = & \int R_{600}(r) \tilde{M} r^{\mu+\mu'+2l'} e^{-2\zeta r} dr \sum_{\mu} a_{\mu} N_{\mu} (-1)^{m_l} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \begin{pmatrix} l & k & l' \\ m_l & q & m_l' \end{pmatrix} - \sum_{\mu, \mu'}^N a_{\mu} a_{\mu'} N_{nl} N_{\mu l'} \left\{ \left(E + \omega + \frac{\zeta^2}{2} \right) \frac{(\mu + \mu' + 2l')!}{(2\zeta)^{\mu+\mu'+2l'+1}} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left[(\mu' + l')(\mu' + l' - 1) - l'(l' + 1) \right] \frac{(\mu + \mu' + 2l' - 2)!}{(2\zeta)^{\mu+\mu'+2l'-1}} + \right. \\ & \left. [-2\zeta(\mu' + l') + 2Z] \frac{(\mu + \mu' + 2l' - 1)!}{(2\zeta)^{\mu+\mu'+2l'}} \right\} - \int V_l^{SR}(r) r^{\mu+\mu'+2l'} e^{-2\zeta r} dr + \int V^{LR}(r) r^{\mu+\mu'+2l'} e^{-2\zeta r} dr \quad (52) \end{aligned}$$

As integrais foram mantidas em evidência pois serão resolvidas numericamente com o método dos trapézios.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

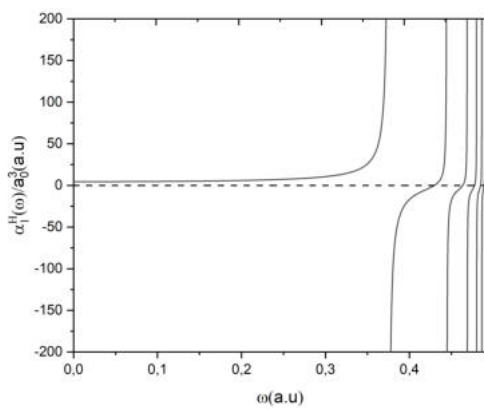
4.1 POLARIZABILIDADES DINÂMICAS DE DIPOLO PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO NÃO RELATIVÍSTICO

A polarizabilidade está diretamente relacionada à matriz de transição (29), conforme descrito na seção (3.2.4). Variando a frequência ω e resolvendo a matriz computacionalmente foram obtidos os gráficos das polarizabilidades dinâmicas de dipolo para os diferentes estados de energia n .

O número de STOs (N) foi ajustado de acordo com a velocidade de convergência dos cálculos, pois, à medida que ω aumenta, se torna necessário aumentar a base de orbitais para garantir a precisão dos resultados, sendo utilizados até 83 STOs.

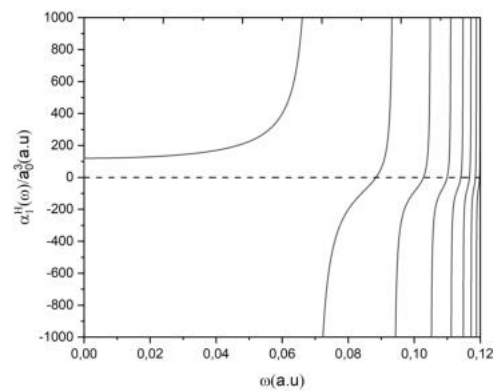
Nas figuras (Figura 2 a-b) e (Figura 3 a-b) há duas regiões principais, a primeira se refere aos pontos em que a função $\alpha_1^H(\omega) = 0$, os quais definem os comprimentos de onda de desligamento.

Figura 2 – Polarizabilidades dinâmicas de dipolo não relativísticas para o hidrogênio ($n = 1$ e $n = 2$).



(a) Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio não relativístico no estado fundamental ($n = 1$).

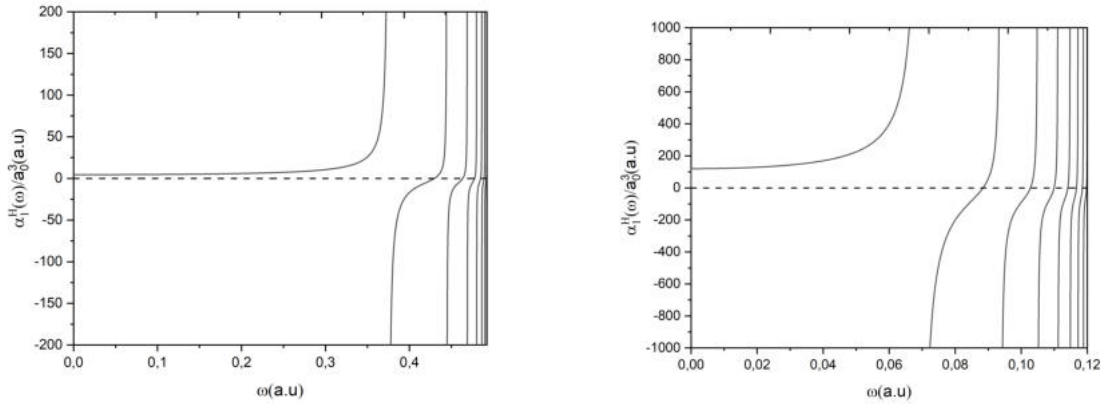
Fonte: Elaborada pelo autor.



(b) Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio não relativístico no primeiro estado excitado ($n = 2$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3 – Polarizabilidades dinâmicas de dipolo não relativísticas para o hidrogênio ($n = 3$ e $n = 4$).



(a) Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio não relativístico no segundo estado excitado ($n = 3$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

(b) Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio não relativístico no terceiro estado excitado ($n = 2$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A segunda região são os pontos onde há a descontinuidade da função, nos quais a função muda de sinal ($+\infty \rightarrow -\infty$), essas descontinuidades indicam ressonâncias com o campo elétrico, que ocorrem quando a energia do campo se iguala à energia de transição eletrônica, permitindo obter a série espectroscópica do estado n correspondente.

As transições associadas a essas regiões seguem as regras de seleção para um campo dipolar ($k = 1$), sendo do tipo $ns \rightarrow n'p$ (Roberts et al., 2023). Os três primeiros valores de λ_{TW} se encontram na tabela (1), enquanto as primeiras transições se encontram na tabela (2) junto a valores obtidos pela equação de Rydberg (λ_R), para fins de comparação.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1)$$

Considerando a constante de Rydberg $R_H = 10973731,568539 \text{ m}^{-1}$ (Faria, 2025).

Tabela 1 – Comprimentos de onda de desligamento em nanômetros para os estados de $n = 1 \dots 4$.

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$\lambda_{TW}^{(1)}$	106,0753401	515,2910171	1371,522890	2811,431824
$\lambda_{TW}^{(2)}$	98,31604337	443,3557542	1122,131812	2217,005630
$\lambda_{TW}^{(3)}$	95,42713085	414,4602975	1017,982069	1959,259276

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2 – Comprimentos de onda em nanômetros para as transições de dipolo do tipo $ns \rightarrow n'p$

Transições	$\lambda_{ns \rightarrow n'p}$	λ_R	Transições	$\lambda_{ns \rightarrow n'p}$	λ_R
$1s \rightarrow 2p$	121,5022734	121,5022734	$3s \rightarrow 4p$	1874,606504	1874,606504
$1s \rightarrow 3p$	102,5175431	102,5175431	$3s \rightarrow 5p$	1281,469289	1281,469289
$2s \rightarrow 3p$	656,1122764	656,1122764	$4s \rightarrow 5p$	4050,075780	4050,075780
$2s \rightarrow 4p$	486,0090936	486,0090936	$4s \rightarrow 6p$	2624,449105	2624,449105

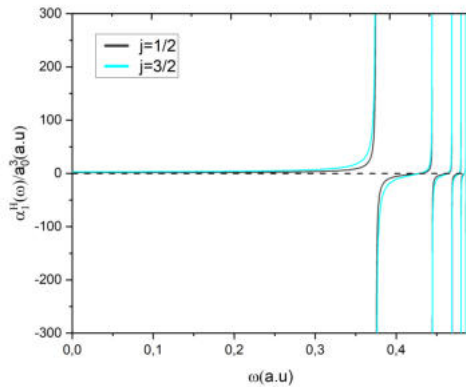
Fonte: Elaborada pelo autor.

As transições descritas na tabela (2) coincidem com as obtidas pela equação de Rydberg com exatidão, evidenciando a fidelidade do modelo proposto com dados já conhecidos, gerando uma base confiável para os cálculos seguintes (Slack, 1928).

4.2 POLARIZABILIDADES DINÂMICAS DE DIPOLO PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO RELATIVÍSTICO

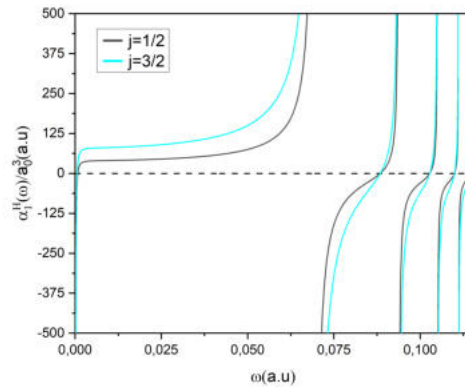
Partindo da equação (48) foram obtidas as polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o hidrogênio relativístico. Diferentemente dos cálculos não relativísticos, cada nível principal de energia (n) apresenta subníveis associados ao momento angular total (j). Dessa forma, as funções de polarizabilidade $\alpha_1^H(\omega)$ dividem-se para $j = 1/2$ e $j = 3/2$, como ilustrado nas figuras (Figura 4 a-b) e (Figura 5 a-b).

Figura 4 – Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o hidrogênio relativístico ($n = 1$ e $n = 2$).



(a) Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio relativístico no estado fundamental ($n = 1$).

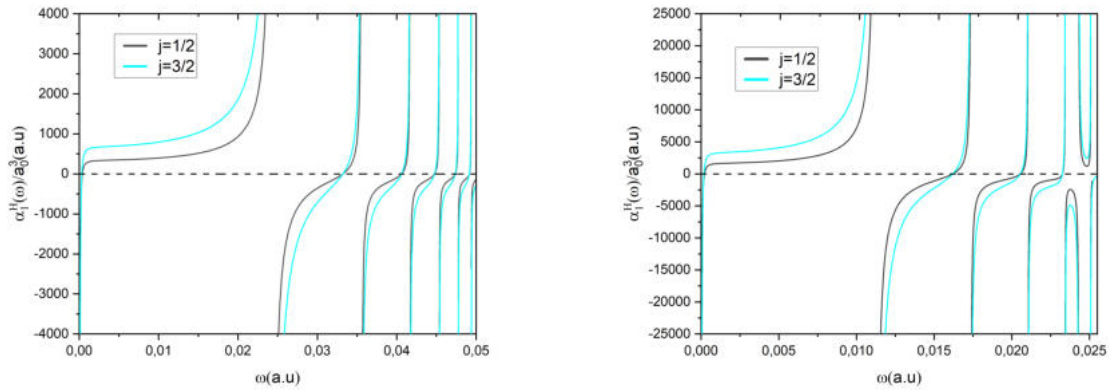
Fonte: Elaborada pelo autor.



(b) Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio relativístico no primeiro estado excitado ($n = 2$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5 – Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o hidrogênio relativístico ($n = 3$ e $n = 4$).



(a) Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio relativístico no segundo estado excitado ($n = 4$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

(b) Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o átomo de hidrogênio relativístico no terceiro estado excitado ($n = 4$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um ponto relevante a ser destacado é a mudança de comportamento da função relativística em regiões de baixa frequência ($\omega \rightarrow 0$) quando comparadas à não relativística. Nesse sistema, as transições eletrônicas deixam de ser do tipo $ns \rightarrow n'p$ e passam a ser do tipo $ns \rightarrow n'p_j$, com os valores apresentados na tabela (4) junto a valores de referência do NIST ASD (National Institute of Standards and Technology Atomic Spectra Database, 2024) que serão apresentados na coluna λ_{ASD} .

Tabela 3 – Comprimentos de onda de desligamento em nanômetros para os estados de $n = 1 \dots 4$.

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$\lambda_{TW}^{(1)}(j = 1/2)$	106,0726381	515,2752982	1371,473992	2811,314466
$\lambda_{TW}^{(1)}(j = 3/2)$	106,0726859	515,2766047	1371,481323	2811,337849
$\lambda_{TW}^{(2)}(j = 1/2)$	98,31352168	443,3449135	1122,104733	2216,946785
$\lambda_{TW}^{(2)}(j = 3/2)$	98,31353738	443,3453579	1122,107137	2216,955910
$\lambda_{TW}^{(3)}(j = 1/2)$	95,42465937	414,4509957	1017,961514	1959,210325
$\lambda_{TW}^{(3)}(j = 3/2)$	95,42466666	414,4512102	1017,962708	1959,218503

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4 – Comprimentos de onda em nanômetros para as transições de dipolo do tipo $ns \rightarrow n'p_j$

Transições	$\lambda_{ns \rightarrow n'p_j}$	λ_{ASD}	transições	$\lambda_{ns \rightarrow n'p_j}$	λ_{ASD}
$1s \rightarrow 2p_{1/2}$	121,4990384	121,5673644	$3s \rightarrow 4p_{1/2}$	1874,525302	1875,088135
$1s \rightarrow 2p_{3/2}$	121,4995776	121,5668237	$3s \rightarrow 4p_{3/2}$	1874,541377	1875,072050
$1s \rightarrow 3p_{1/2}$	102,5149274	102,5722965	$3s \rightarrow 5p_{1/2}$	1281,436264	1281,798135
$1s \rightarrow 3p_{3/2}$	102,5150411	102,5721825	$3s \rightarrow 5p_{3/2}$	1281,440099	1281,794286
$2s \rightarrow 3p_{1/2}$	656,0863647	656,277153	$4s \rightarrow 5p_{1/2}$	4049,892041	4052,23222
$2s \rightarrow 3p_{3/2}$	656,0910227	656,272483	$4s \rightarrow 5p_{3/2}$	4049,930357	4052,19376
$2s \rightarrow 4p_{1/2}$	485,9961537	486,1297761	$4s \rightarrow 6p_{1/2}$	2624,390319	2625,846653
$2s \rightarrow 4p_{3/2}$	485,9972319	486,1286949	$4s \rightarrow 6p_{3/2}$	2624,391830	2625,8373091

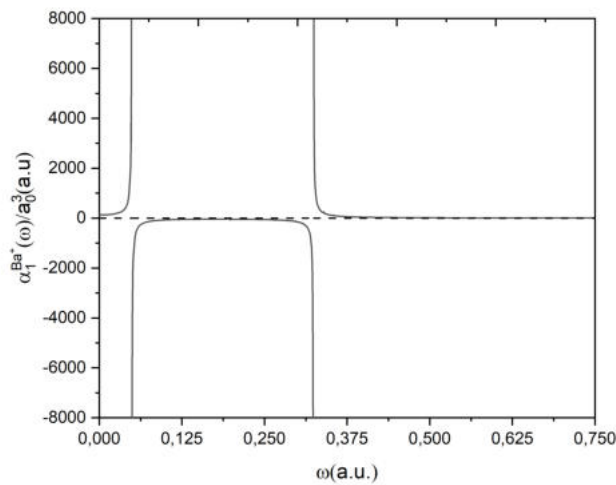
Fonte: Elaborada pelo autor.

Há uma alta concordância entre os cálculos obtidos pelo método e os dados experimentais, porém não foram observadas variações significativas nos comprimentos de onda associados às transições eletrônicas assim como nos valores de λ_{TW} em relação aos cálculos não relativísticos e os dados experimentais. A ausência de disparidades ao comparar ambos os modelos se justifica pelo número de partículas no sistema atômico, pois com apenas um elétron as correções não possuem grande contribuição, como ocorre em sistemas atômicos pesados.

4.3 POLARIZABILIDADES DINÂMICAS DE DIPOLO PARA O CÁTION MONOVALENTE DE BÁRIO

Após solucionar os sistemas lineares da equação (52) obteve-se as polarizabilidades dinâmicas para o cátion monovalente de bário não relativístico, representadas na figura (Figura 6).

Figura 6 – Polarizabilidades dinâmicas de dipolo para o Ba^+ no estado fundamental ($n = 6$)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5 – Comprimentos de onda em nanômetros para as transições de dipolo do tipo $ns \rightarrow n'p$ para o Ba^+

Transições	$\lambda_{6s \rightarrow n'p}$
$6s \rightarrow 6p$	925,24
$6s \rightarrow 7p$	140,61

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 – Comprimentos de onda de desligamento aproximados em nanômetros para o Ba^+

$n = 6$	
$\lambda_{TW}^{\alpha \rightarrow 0}$	232,76
$\lambda_{TW}^{\alpha < 1}$	32,087

Fonte: Elaborada pelo autor.

Sendo possível observar as transições do tipo $6s \rightarrow 6p$ e $6s \rightarrow 7p$ decorrente da descontinuidade da função de polarizabilidade, com os respectivos valores de comprimento de onda apresentados na tabela (5). Diferentemente do que ocorre no átomo de hidrogênio, não se observa um único comprimento de onda de desligamento, mas sim, uma ampla faixa de comprimentos de onda na qual $\alpha_1^{Ba^+} \rightarrow 0$.

Embora esse comportamento pareça incomum, ele começa a surgir de forma menos evidente nos estados de maior energia do átomo de hidrogênio, acompanhado da inversão da polarização. Dessa forma, é possível atribuir tais padrões aos estados de maior energia.

5 CONCLUSÃO

Foram desenvolvidos os cálculos assim como os códigos computacionais em python para determinar as polarizabilidades dinâmicas de dipolo dos estados fundamentais dos sistemas H e Ba^+ e excitados para H, partindo de um método variacional perturbativo de segunda ordem.

Com os resultados, foram previstos os comprimentos de onda de desligamento e transições eletrônicas de ambos os sistemas, obtendo também as transições correspondentes às séries espectroscópicas do hidrogênio, com a ressalva de que não há variações consideráveis de λ_{TW} ou para os valores das transições $ns \rightarrow n'p$ considerando ou não as correções relativísticas. No entanto, para valores de ω próximos a 0 no hidrogênio relativístico, foram observadas regiões de divergência em relação ao comportamento da função de polarizabilidade para $n \neq 1$.

Outro comportamento interessante foi a mudança de sinal de polarização em estados excitados com $n > 3$ para H e para o estado fundamental do íon Ba^+ , esse tipo de fenômeno é comum em cálculos perturbativos, porém não havia sido visto em trabalhos anteriores, como na determinação de polarizabilidades dinâmicas para diferentes números de polos elétricos partindo também do método utilizado neste trabalho (Oliveira, 2023). Essa mudança no sinal de polarização conferiu ao estado fundamental do Ba^+ uma faixa ampla de comprimentos de onda de desligamento, diferente do hidrogênio em que foram encontrados valores únicos para tal fenômeno.

REFERÊNCIAS

- BONIN, K. D.; KRESIN, V. V. **Electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules, and clusters**. Singapore: World Scientific, 1997.
- CAO, F. et al. Wide bandgap semiconductors for ultraviolet photodetectors: Approaches, applications, and prospects. **Research**, apr 2024.
- CEBIM, M. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺**. 2008. Tese (Tese (Doutorado em Química)) — Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista– UNESP, Araraquara, 2008.
- CEBIM, M. A.; MASILI, M.; GROOTE, J. J. D. High precision calculation of multipolar dynamic polarizabilities and two- and three-body dispersion coefficients of atomic hydrogen. **Few-Body Systems**, v. 46, n. 2, p. 75–85, mar. 2009.
- FARIA, Roberto de Barros. **Diferentes formas da Equação de Rydberg e os valores teóricos da Constante de Rydberg**. 2025. Disponível em: <<https://pessoas.iq.ufrj.br/faria/Rydberg.pdf>>. Acesso em: 07 dez. 2025.
- FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, D. M. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**. São Paulo: LF Editorial, 2004.
- GAO, B.; STARACE, A. F. Variational principle for high-order perturbations with application to multiphoton processes for the h atom. **Physical Review A**, v. 39, n. 9, p. 4550–4560, maio 1989.
- HUANG, K.; et al. **Lanthanide-Based Quantum Optical Materials**. *Advanced Functional Materials*, 14 nov. 2025.
- ISKRENOVA-TCHOUKOVA, E.; SAFRONOVA, M. S. Theoretical study of lifetimes and polarizabilities in ba⁺. **Physical Review A- Atomic, Molecular, and Optical Physics**, v. 78, 2008. ISSN 1050-2947.
- LIM, I. S.; STOLL, H.; SCHWERDTFEGGER, P. Relativistic small-core energy-consistent pseudopotentials for the alkaline-earth elements from ca to ra. **Journal of Chemical Physics**, v. 124, 2006. ISSN 0021-9606.
- LOWE, J. P.; PETERSON, K. A. **Quantum Chemistry**. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2006.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST Atomic Spectra Database: Version 5.12**. Gaithersburg, MD, 2024. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/asd>>.

Acesso em: 07 dez. 2025. DOI: 10.18434/T4W30F.

OLIVEIRA, L. F. **Polarizabilidades dinâmicas multipolares de sistemas hidrogenoides: utilização de um método variacional-perturbativo de 2ª ordem na descrição do cátion Ba⁺**. 2023. Dissertação (Dissertação (Mestrado em Química)) — Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2023.

PAUING, L.; WILSON, E. B. **Introduction to Quantum Mechanics: With Applications to Chemistry**. New York, N.Y.: Dover Publications, 1985.

ROBERTS, N. et al. Electric-dipole transition amplitudes for atoms and ions with one valence electron. **Physical Review A**, v. 107, n. 5, p. 052812, 2023.

SIGOLI, F. A.; JUNIOR, A. G. B.; FILHO, P. C. S. **Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações**. 1. ed. Campinas, SP: Átomo, 2022.

SILVA, M. H. S. d. **Estudo de propriedades de átomos frios via cálculos de DFT**. 2022. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)) — Universidade Estadual Paulista UNESP, Araraquara, 2022.

SLACK, F. G. Intensities in the hydrogen spectral series. **Physical Review**, v. 31, n. 4, p. 527–539, apr 1928.

VILLAR, I. D. et al. Sensitivity enhancement in low cutoff wavelength long-period fiber gratings by cladding diameter reduction. **Sensors**, v. 17, n. 9, p. 2094, sep 2017.

APÊNDICE A – CÓDIGO UTILIZADO NA OBTENÇÃO DAS POLARIZABILIDADES NÃO RELATIVÍSTICAS PARA O ÁTOMO DE HIDRÓGENIO

```

import math
import numpy as np
import sympy as sp
import scipy.special as op
import time
import pandas as pd
from multiprocessing import Pool, cpu_count

inicio = time.time()
def Delta(a, b, c):
    return (math.factorial(a+b-c) * math.factorial(c+a-b) * math.
            factorial(b+c-a) / math.factorial(a+b+c+1))
def f(a, b, c, alpha, beta, gamma, t):
    return ((-1) ** (a-b-gamma) *
            math.sqrt(Delta(a, b, c)) *
            math.sqrt(math.factorial(a+alpha) *
                      math.factorial(a-alpha) *
                      math.factorial(b+beta) *
                      math.factorial(b-beta) *
                      math.factorial(c+gamma) *
                      math.factorial(c-gamma)) *
            (-1) ** t /
            (math.factorial(t) *
            math.factorial(c-b+t+alpha) *
            math.factorial(c-a+t-beta) *
            math.factorial(a+b-c-t) *
            math.factorial(a-t-alpha) *
            math.factorial(b-t+beta)))
def main(a, b, c, alpha, beta, gamma):
    if (alpha+beta+gamma) == 0 and \
        abs(a-b) <= c <= a+b and \
        abs(a-c) <= b <= a+c and \
        abs(b-c) <= a <= b+c:
        N = [a+alpha, a-alpha, b+beta, b-beta, c+gamma, c-gamma, a+b-
             c, b+c-a, c+a-b]
        Nmin = min(N)
        Nm = Nmin + 1

```

```

ft = 0
aux = 0
t = 0
while aux < Nm:
    if (c-b+t+alpha >= 0 and
        c-a+t-beta >= 0 and
        a+b-c-t >= 0 and
        a-t-alpha >= 0 and
        b-t+beta >= 0):

        ft += f(a, b, c, alpha, beta, gamma, t)
        aux += 1
        t += 1
    return ft
else:
    return 0
def Nr(n,l1,Z):
    return math.sqrt(((2*Z)/n)**3*(math.factorial(n-l1-1)/(2*n*(
        math.factorial(n+l1))**3)))
def Ns(mu, l2, zeta):
    return math.sqrt(((2 * zeta) ** (2 * mu + 2 * l2 + 3)) / math.
        factorial((2 * mu + 2 * l2 + 2)))
def H1(n,mu,nu,l2,omega,zeta,Z):
    return (-((1/2)*((Z**2)/(n**2)))) + omega + (zeta**2)/2*(math.
        factorial(mu+nu+(2*l2)))/((2*zeta)**(mu+nu+2*l2+1))
def H2(mu,nu,l2,zeta):
    return (1/2)*((nu+l2-1)*(nu+l2)-l2*(l2+1))*(math.factorial(mu+nu
        +2*l2-2)/((2*zeta)**(mu+nu+2*l2-1)))
def H3(mu,nu,l2,zeta,Z):
    return -(zeta*(nu+l2)-Z)*(math.factorial(mu+nu+2*l2-1)/((2*zeta)
        ** (mu+nu+2*l2)))
def Ht(n,mu,nu,l2,omega,zeta,Z):
    return (H1(n,mu,nu,l2,omega,zeta,Z) + H2(mu,nu,l2,zeta) + H3(mu,
        nu,l2,zeta,Z))*Ns(nu, l2, zeta)*Ns(mu, l2, zeta)
def R1(l1, k, l2, m11, q, m12):
    return ((-1)**(m11))*math.sqrt((2*l1+1)*(2*l2+1))*main(l1,k,l2
        ,0,0,0)*main(l1,k,l2,-m11,q,m12)
def R2(n,mu,l1,k,l2,Z,zeta):
    soma=0
    for x in range (n-l1):

```

```

        soma += (((-1)**(x+1))*math.factorial(n+l1)**2)/((math.
            factorial(n-l1-1-x))*math.factorial(2*l1+1+x))*math.
            factorial(x)))*(((2*Z)/n)**(x+1))*((math.factorial(mu+k+
            x+l1+l2+1))/((zeta+(Z/n))**(mu+k+x+l1+l2+2)))
    return soma
def R(n, mu, l1, k, l2, ml1, q, ml2, zeta, Z):
    return Nr(n,l1,Z)*R1(l1, k, l2, ml1, q, ml2)*Ns(mu, l2, zeta)*R2(
        n,mu,l1,k,l2,Z,zeta)
def salvar_no_excel(omegas, alphas, Nm, lim, passo, inicio):
    try:
        df_resultados = pd.DataFrame({"Omega": omegas, "Alpha":
            alphas})
        df_resultados["Nm"] = Nm
        df_resultados["Limite"] = lim
        df_resultados["Passo"] = passo
        df_resultados["Tempo de execucao"] = round(time.time() -
            inicio, 2)
        df_resultados["Alpha corrigido"] = df_resultados["Alpha"].
            apply(lambda x: 0 if x == 1 else x)
        df_resultados = df_resultados[["Omega", "Alpha corrigido", "
            Alpha", "Nm", "Limite", "Passo", "Tempo de execucao"]]
        df_resultados.to_excel(f"resultados, n={n}; N={Nm}.xlsx",
            index=False, engine='openpyxl')
        print("Dados salvos")
    except Exception as e:
        print(f"Erro ao salvar dados: {e}")

Nm = 50
n = 1
l1 = 0
k = 1
l2 = 1
ml1 = 0
q = 0
ml2 = 0
zeta = 0.5
Z = 1

omega_inicial = 0.0
lim = 0.5
passo = 0.001
omegas_range = np.arange(omega_inicial, lim + passo, passo)

```

```

def worker(omega):
    A = np.zeros(Nm)
    Bp = np.zeros((Nm, Nm))
    Bn = np.zeros((Nm, Nm))
    alpp = np.zeros(Nm)
    alp = np.zeros(Nm)
    alp = np.ones(Nm)
    try:
        for mu in range(1, Nm + 1):
            A[mu - 1] = R(n, mu, l1, k, l2, ml1, q, ml2, zeta, Z)
            for nu in range(1, Nm + 1):
                Bp[mu - 1, nu - 1] = Ht(n, mu, nu, l2, omega, zeta, Z)
                Bn[mu - 1, nu - 1] = Ht(n, mu, nu, l2, -omega, zeta, Z)

            ap = np.linalg.solve(Bp, A)
            an = np.linalg.solve(Bn, A)

            def fa():
                return sum(A[w] * ap[w] for w in range(Nm))

            def fb():
                return sum(A[w] * an[w] for w in range(Nm))

            alpha = -((fa() + fb()))
            print(f"omega = {omega:.10f}, alpha = {alpha}")
            return (omega, alpha)

    except Exception as e:
        print(f"Erro em omega = {omega}: {e}")
        return (omega, 1)

if __name__ == '__main__':
    omegas = []
    alphas = []

    with Pool(processes=cpu_count()) as pool:
        resultados = pool.map(worker, omegas_range)

    for omega, alpha in resultados:

```

```
omegas.append(omega)
alphas.append(alpha)

salvar_no_excel(omegas, alphas, Nm, lim, passo, inicio)
```

APÊNDICE B – CÓDIGO UTILIZADO NA OBTENÇÃO DAS POLARIZABILIDADES RELATIVÍSTICAS PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

```

import math
import numpy as np
import pandas as pd
import time
import multiprocessing as mp

inicio = time.time()

def Delta(a, b, c):
    return (math.gamma(a+b-c+1) * math.gamma(c+a-b+1) * math.gamma(b+
        c-a+1) / math.gamma(a+b+c+2))

def f(a, b, c, alpha, beta, gamma, t):
    return ((-1) ** (a-b-gamma) *
        math.sqrt(Delta(a, b, c)) *
        math.sqrt(math.gamma(a+alpha+1) *
            math.gamma(a-alpha+1) *
            math.gamma(b+beta+1) *
            math.gamma(b-beta+1) *
            math.gamma(c+gamma+1) *
            math.gamma(c-gamma+1)) *
        (-1) ** t /
        (math.gamma(t+1) *
            math.gamma(c-b+t+alpha+1) *
            math.gamma(c-a+t-beta+1) *
            math.gamma(a+b-c-t+1) *
            math.gamma(a-t-alpha+1) *
            math.gamma(b-t+beta+1)))

def main(a, b, c, alpha, beta, gamma):
    if (alpha+beta+gamma) == 0 and \
        abs(a-b) <= c <= a+b and \
        abs(a-c) <= b <= a+c and \
        abs(b-c) <= a <= b+c:

        N = [a+alpha, a-alpha, b+beta, b-beta, c+gamma, c-gamma, a+b-
            c, b+c-a, c+a-b]

```

```

Nmin = min(N)
Nm = Nmin + 1

ft = 0
aux = 0

t = 0
while aux < Nm:
    if (c-b+t+alpha >= 0 and
        c-a+t-beta >= 0 and
        a+b-c-t >= 0 and
        a-t-alpha >= 0 and
        b-t+beta >= 0):

        ft += f(a, b, c, alpha, beta, gamma, t)
        aux += 1
        t += 1

    return ft
else:
    return 0

def Nr(n, l1, Z):
    Nr = math.sqrt((4*(Z**3)*math.factorial(n-l1-1)/((n**4)*math.
        factorial(n+l1)**3)))
    return Nr

def Ns(mu, l2, zeta):
    Ns = math.sqrt(((2*zeta)**(2*mu+2*l2+3)) / math.factorial((2*mu
        +2*l2+2)))
    return Ns

def H1(n, mu, nu, l2, omega, zeta, Z):

    H1 = (-((1/2)*((Z**2)/(n**2)))) + omega + (zeta**2)/2)*((math.
        factorial(mu+nu+(2*l2)))/((2*zeta)**(mu+nu+2*l2+1)))

    return H1

def H2(mu, nu, l2, zeta):

```

```

H2 = (1/2)*((nu+l2-1)*(nu+l2)-l2*(l2+1))*(math.factorial(mu+nu
+2*l2-2)/((2*zeta)**(mu+nu+2*l2-1)))

return H2

def H3(mu, nu, l2, zeta, Z):

H3 = -(zeta*(nu+l2)-Z)*(math.factorial(mu+nu+2*l2-1)/((2*zeta)
** (mu+nu+2*l2)))

return H3

def Ht(n, mu, nu, l2, omega, zeta, Z):

Ht = (H1(n, mu, nu, l2, omega, zeta, Z) + H2(mu, nu, l2, zeta) + H3(mu, nu,
l2, zeta, Z))*Ns(nu, l2, zeta)*Ns(mu, l2, zeta)

return Ht

def H4(mu, nu, l2, s2, j2, zeta, Z, c):

H4 = (Z/(4*c**2))*(j2*(j2+1)-l2*(l2+1)-s2*(s2+1)-(nu+l2-1))*((
math.factorial(mu+nu+2*l2-3)/((2*zeta)**(mu+nu+2*l2-2))))

return H4

def H5(mu, nu, l2, zeta, Z, c):

H5 = (-1/(2*c**2))*(Z**2)-(Z*zeta)/2)*(math.factorial(mu+nu+2*
l2-2)/((2*zeta)**(mu+nu+2*l2-1)))

return H5

def H6(n, mu, nu, l2, zeta, Z, c):

H6 = -(-1/(2*c**2))*(Z**2)/n**2)*Z*(math.factorial(mu+nu+2*l2
-1)/((2*zeta)**(mu+nu+2*l2)))

return H6

def H7(n, mu, nu, j1, l2, zeta, Z, c):

```

```

H7 = (1/c**2)*((( -1/(2))*((-1/2)*((Z**2)/n**2))**2) - (1/(2*n**4)
) * (n/(j1+(1/2)) - (3/4))) * ((math.factorial(mu+nu+2*l2)/((2*zeta)
** (mu+nu+2*l2+1))))

return H7

def Hc(n ,mu, nu, j1, j2, l2, s2, zeta, Z,c):

Hc = (H4(mu, nu, l2, s2, j2, zeta, Z,c) + H5(mu, nu, l2, zeta, Z,
c) + H6(n, mu, nu, l2, zeta, Z,c) +
      H7(n,mu,nu, j1, l2,zeta,Z,c))*Ns(nu, l2, zeta)*Ns(mu, l2
, zeta)

return Hc

def Hcor(n ,mu, nu, j1, j2, l2, s2, omega, zeta, Z, c):

Hcor = Ht(n,mu,nu,l2,omega,zeta,Z) + Hc(n ,mu, nu, j1, j2, l2, s2
, zeta, Z,c)

return Hcor

def R1(l1, k, l2, m11, q, m12):

R1 = ((-1)**(m11))*math.sqrt((2*l1+1)*(2*l2+1))*main(l1,k,l2
,0,0,0)*main(l1,k,l2,-m11,q,m12)

return R1

def R2(n,mu,l1,k,l2,Z,zeta):
soma=0
for x in range (n-l1):
soma += (((-1)**(x+1))*math.factorial(n+l1)**2)/((math.
factorial(n-l1-1-x))*math.factorial(2*l1+1+x))*math.
factorial(x)))*(((2*Z)/n)**(x+1))*((math.factorial(mu+k+
x+l1+l2+1))/((zeta+(Z/n))**(mu+k+x+l1+l2+2)))
return soma

def Rrel(l1,l2,s1,s2,j1,j2,m11,ms1,mj1,mj2):

```

```

Rrel = ((-1)**(mj1+l1-s1+mj2+l2-s2))*math.sqrt((2*j1+1)*(2*j2+1))
        *main(l1,s1,j1,m11,ms1,-mj1)*main(l2,s2,j2,m11,ms1,-mj1)
return Rrel

def R(n, mu, l1, k, l2, m11, q, m12, zeta, s1, s2, j1, j2, mj1, mj2,
ms1, Z):

    R = Nr(n,l1,Z)*R1(l1, k, l2, m11, q, m12)*Rrel(l1,l2,s1,s2,j1,j2,
        m11,ms1,mj1,mj2)*Ns(mu, l2, zeta)*R2(n,mu,l1,k,l2,Z,zeta)

    return R

from functools import partial

def processar_omega(omega, Nm, n, j1, j2, l1, k, l2, s1, s2, mj1, mj2
, m11, q, m12, ms1, zeta, Z,c):
    try:
        for N in range(1, Nm + 1):
            A = np.zeros(N)
            Bp = np.zeros((N, N))
            Bn = np.zeros((N, N))
            alpp = np.zeros(N)
            alp = np.zeros(N)
            alp = np.ones(N)

            for mu in range(1, N + 1):
                A[mu - 1] = R(n, mu, l1, k, l2, m11, q, m12, zeta,
                    s1, s2, j1, j2, mj1, mj2, ms1, Z)
                for nu in range(1, N + 1):
                    Bp[mu - 1, nu - 1] = Hcor(n, mu, nu, j1, j2, l2,
                        s2, omega, zeta, Z,c)
                    Bn[mu - 1, nu - 1] = Hcor(n, mu, nu, j1, j2, l2,
                        s2, -omega, zeta, Z,c)

            ap = np.linalg.solve(Bp, A)
            an = np.linalg.solve(Bn, A)

            soma1 = sum(A[w] * ap[w] for w in range(N))
            soma2 = sum(A[w] * an[w] for w in range(N))

            alp[N - 1] = -((soma1 + soma2))

```

```

        if N == Nm:
            cd = (10**9)*(6.62607015*10**(-34))*299792458/(omega
                *(4.359744722206*10**(-18)))
            print(f"[PID {mp.current_process().pid}] alpha = {alp
                [N - 1]}, omega = {omega}, j2 = {j2}")
            return (omega, alp[N - 1], cd)

    except Exception as e:
        print(f"[PID {mp.current_process().pid}] Erro com omega = {
            omega}: {e}")
        return (omega, 1, 0)

def salvar_no_excel(omegas, alphas, cd, Nm, lim, passo, inicio):
    try:
        df_resultados = pd.DataFrame({"Omega": omegas, "Alpha":
            alphas, "CD": cd})
        df_resultados["Nm"] = Nm
        df_resultados["Limite"] = lim
        df_resultados["Passo"] = passo
        df_resultados["Tempo de execucao"] = round(time.time() -
            inicio, 2)
        df_resultados["Alpha corrigido"] = df_resultados["Alpha"].
            apply(lambda x: 0 if x == 1 else x)

        df_resultados = df_resultados[["Omega", "Alpha corrigido", "
            Alpha", "CD", "Nm", "Limite", "Passo", "Tempo de execucao"
            ]]

        df_resultados.to_excel(f"resultados, lim={lim}, N={Nm}, j2={
            j2}, n={n}.xlsx", index=False, engine='openpyxl')
        print("Dados salvos")
    except Exception as e:
        print(f"Erro ao salvar dados: {e}")

if __name__ == "__main__":
    inicio = time.time()

Nm = 80

```

```
n = 1
j1 = 0.5
mj1 = -0.5
s1 = s2 = 0.5
ms1 = -0.5
ms2 = 0.5
l1 = 0
k = 1
l2 = 1
ml1 = 0
q = 0
ml2 = 0
c = 137.035999083695801114154891488
zeta = 0.5
Z = 1

omega_ini = 0.0
lim = 0.1
passo = (lim-omega_ini)/10000

omegas = np.arange(omega_ini, lim + passo, passo)

for j2 in [0.5, 1.5]:
    mj2=j2
    func = partial(
        processar_omega,
        Nm=Nm, n=n, j1=j1, j2=j2, l1=l1, k=k, l2=l2,
        s1=s1, s2=s2, mj1=mj1, mj2=mj2, ml1=ml1, q=q,
        ml2=ml2, ms1=ms1, zeta=zeta, Z=Z, c=c
    )

    with mp.Pool(mp.cpu_count()) as pool:
        resultados = pool.map(func, omegas)

    omegas_result, alphas_result, cds_result = zip(*resultados)
    salvar_no_excel(omegas_result, alphas_result, cds_result, Nm,
        lim, passo, inicio)
```

APÊNDICE C – CÓDIGO UTILIZADO NA OBTENÇÃO DAS POLARIZABILIDADES NÃO RELATIVÍSTICAS PARA O CÁTION MONOVALENTE DE BÁRIO

```

import math
import numpy as np
import sympy as sp
import scipy.special as sp
import pandas as pd
import time
from multiprocessing import Pool, cpu_count

inicio = time.time()

def Delta(a, b, c):
    return (math.gamma(a+b-c+1) * math.gamma(c+a-b+1) * math.gamma(b+
        c-a+1) / math.gamma(a+b+c+2))

def f(a, b, c, alpha, beta, gamma, t):
    return ((-1) ** (a-b-gamma) *
        math.sqrt(Delta(a, b, c)) *
        math.sqrt(math.gamma(a+alpha+1) *
            math.gamma(a-alpha+1) *
            math.gamma(b+beta+1) *
            math.gamma(b-beta+1) *
            math.gamma(c+gamma+1) *
            math.gamma(c-gamma+1)) *
        (-1) ** t /
        (math.gamma(t+1) *
            math.gamma(c-b+t+alpha+1) *
            math.gamma(c-a+t-beta+1) *
            math.gamma(a+b-c-t+1) *
            math.gamma(a-t-alpha+1) *
            math.gamma(b-t+beta+1)))

def main(a, b, c, alpha, beta, gamma):
    if (alpha+beta+gamma) == 0 and \
        abs(a-b) <= c <= a+b and \
        abs(a-c) <= b <= a+c and \
        abs(b-c) <= a <= b+c:

```

```

    N = [a+alpha, a-alpha, b+beta, b-beta, c+gamma, c-gamma, a+b-
        c, b+c-a, c+a-b]
    Nmin = min(N)
    Nm = Nmin + 1

    ft = 0
    aux = 0
    t = 0

    while aux < Nm:
        if (c-b+t+alpha >= 0 and
            c-a+t-beta >= 0 and
            a+b-c-t >= 0 and
            a-t-alpha >= 0 and
            b-t+beta >= 0):
            ft += f(a, b, c, alpha, beta, gamma, t)
            aux += 1
            t += 1

        return ft
    else:
        return 0

Nm = 30
n = 1
l1 = 0
k = 1
l2 = 1
m11 = q = m12 = 0
Z = 56
Ni = 54
zeta = 1.5
#####
omega = 0.5
limite_omega = 0.6
passo_omega = (limite_omega-omega)/40
#####

a1 = 9.23423025
b1 = -2.9225112

```

```

c1 = 0.4535069
beta = 0.324
alpha = 10.61
qi = 0
p = 2
rc = 1.924

def Nr(n, l1, Z):
    return math.sqrt(((2*Z)/n)**3 * ((math.factorial(n-l1-1)) / (2*
        n*(math.factorial(n+l1))**3)))

def Ns(mu, l2, zeta):
    Ns = math.sqrt(((2*zeta)**(2*mu+2*l2+3)) / math.factorial((2*mu
        +2*l2+2)))
    return Ns

x = []
y = []
with open('6sBa100.dat', 'r') as arquivo:
    for linha in arquivo:
        valores = linha.strip().split()
        if len(valores) == 2:
            x.append(float(valores[0]))
            y.append(float(valores[1]))

def S(mu, l2, zeta, r):
    return Ns(mu, l2, zeta) * math.exp(-zeta*r) * r**(mu+l2-1)

def H1(mu, nu, l2, omega, zeta):
    return (-0.367635041 + omega + (zeta**2)/2) * ((math.factorial(mu
        +nu+(2*l2))) / ((2*zeta)**(mu+nu+2*l2+1)))

def H2(mu, nu, l2, zeta):
    return 0.5 * ((nu+l2-1)*(nu+l2) - l2*(l2+1)) * (math.factorial(mu
        +nu+2*l2-2) / ((2*zeta)**(mu+nu+2*l2-1)))

def H3(mu, nu, l2, zeta, Ni, Z):
    return ((Z-Ni) - zeta*(nu+l2)) * (math.factorial(mu+nu+2*l2-1) /
        ((2*zeta)**(mu+nu+2*l2)))

```

```

def Hba2(mu, nu, l2, k, zeta, r):
    return 0.5 * alpha * (r**(mu+nu+2*l2+2)) * math.exp(-2*zeta*r) *
        (1/((rc**3)+r**3))**2

def Hba1(mu, nu, l2, zeta, r):
    return -(a1 + b1*r + c1*r**2) * (r*(mu+nu+2*l2)) * math.exp(-beta
        *(r**p)-2*zeta*r) * math.exp(-2*zeta*r)

lim = 10002
passo = 0.01

def salvar_no_excel(omegas, alphas, cds, Nm, limite_omega,
    passo_omega, inicio, arquivo):
    try:
        df_resultados = pd.DataFrame({"Omega": omegas, "Alpha":
            alphas, "cd": cds})
        df_resultados["Nm"] = Nm
        df_resultados["Limite"] = limite_omega
        df_resultados["Passo"] = passo_omega
        df_resultados["Tempo de execucao"] = round(time.time() -
            inicio, 2)
        df_resultados["Alpha corrigido"] = df_resultados["Alpha"].
            apply(lambda x: 0 if x == 1 else x)

        df_resultados = df_resultados[["Omega", "Alpha corrigido", "
            cd", "Alpha", "Nm", "Limite", "Passo", "Tempo de execucao"
            ]]
        df_resultados.to_excel(arquivo, index=False, engine='openpyxl
            ')
        print(f"Dados salvos em {arquivo}.")
    except Exception as e:
        print(f"Erro ao salvar dados: {e}")

def calcula_para_omega(args):
    omega, Nm, x, y, l2, zeta, k, rc, alpha, ml1, l1, q, Ni, Z, lim =
        args

    for N in range(1, Nm + 1):
        A = np.zeros(N)
        Bp = np.zeros((N, N))

```

```

Bn = np.zeros((N, N))
alpp = np.zeros(N)
alpn = np.zeros(N)
alp = np.ones(N)

try:
    for mu in range(1, N + 1):
        for nu in range(1, N + 1):
            vet = np.zeros(10003)
            i = 0
            for r in x:
                if r == 0:
                    vet[i] = 0
                    continue
                vet[i] = S(mu, l2, zeta, r) * (r**k) * y[i] *
                    (1 - (r**6)/(((rc**3)+r**3)**(3))) * alpha
                    / (r**2*k+1)) * r**2
                i += 1

            soma = 0
            for a in range(10002):
                soma += (vet[a] + vet[a+1]) * 0.01 / 2
            result = soma * ((-1)**(ml1)) * math.sqrt((2*l1
                +1)*(2*l2+1)) * main(l1,k,l2,0,0,0) * main(l1,
                k,l2,-ml1,q,ml2)
            A[mu-1] = result

            vet1 = np.zeros(lim+2)
            passo = 0.01
            for r in range(1, lim):
                i = r * passo
                vet1[r] = Hba1(mu, nu, l2, zeta, i) * i**2 +
                    Hba2(mu, nu, l2, k, zeta, i) * i**2

            somaH = 0
            for j in range(lim):
                somaH += (vet1[j] + vet1[j+1]) * passo / 2

            def Ht(mu, nu, l2, omega, zeta, Z):
                return (H1(mu, nu, l2, omega, zeta) +
                    H2(mu, nu, l2, zeta) +

```

```

        H3(mu, nu, l2, zeta, Ni, Z) + somaH)
        * Ns(nu, l2, zeta) * Ns(mu, l2,
            zeta)

        Bp[mu-1, nu-1] = Ht(mu, nu, l2, omega, zeta, Z)
        Bn[mu-1, nu-1] = Ht(mu, nu, l2, -omega, zeta, Z)

    ap = np.linalg.solve(Bp, A)
    an = np.linalg.solve(Bn, A)

    def fa():
        return sum(A[w-1]*ap[w-1] for w in range(1, N+1))

    def fb():
        return sum(A[w-1]*an[w-1] for w in range(1, N+1))

    alp[N-1] = -((fa() + fb()))

    except (np.linalg.LinAlgError, Exception) as e:
        print(f"Erro durante o calculo para omega = {omega}: {e}")
        return (omega, None)
    if N == Nm:
        cd = (10**9)*(6.62607015*10**(-34))*299792458/(omega
            *(4.359744722206*10**(-18)))
        print(f"alpha = {alp[N - 1]}, omega = {omega}")
        return (omega, alp[N - 1], cd)

    return (omega, None)

if __name__ == "__main__":
    inicio = time.time()

    lista_omegas = np.arange(omega, limite_omega + passo_omega,
        passo_omega)
    num_processos = 8

    omegas = []
    alphas = []

```

```
cds = []

args_list = [(omega, Nm, x, y, l2, zeta, k, rc, alpha, ml1, l1, q
             , Ni, Z, lim) for omega in lista_omegas]

print(f"Iniciando processamento com {num_processos} processos")

with Pool(processes=num_processos) as pool:
    for i, resultado in enumerate(pool.imap(calcula_para_omega,
                                             args_list), 1):
        omega, alpha_val, cd_val = resultado
        if alpha_val is not None:
            omegas.append(omega)
            alphas.append(alpha_val)
            cds.append(cd_val)

        if i % 5 == 0:
            salvar_no_excel(omegas, alphas, cds, Nm, limite_omega
                           , passo_omega, inicio, "resultados_parciais.xlsx")

salvar_no_excel(omegas, alphas, cds, Nm, limite_omega,
                passo_omega, inicio, f"resultados_Ba+_N={Nm}_lim={limite_omega}
                }.xlsx")
```