



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

O Ajuste Direto de Curvas de Energia Potencial de Moléculas
Alcalinas

Marcos Melo de Almeida



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

Agosto de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**O Ajuste Direto de Curvas de Energia Potencial de Moléculas
Alcalinas**

Marcos Melo de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows

Co-orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal Fluminense para a
obtenção do título de Doutor em Física.

Niterói - Agosto de 2012

O Ajuste Direto de Curvas de Energia Potencial de Moléculas Alcalinas

Copyright Agosto de 2012

by

Marcos Melo de Almeida

Resumo

Neste trabalho realizamos os ajustes das Curvas de Energia Potencial (CEP's) das moléculas diatômicas alcalinas heteronucleares de NaLi e RbCs, respectivamente a mais leve e a mais pesada deste grupo de moléculas. Para a realização do ajuste, utilizamos o método do Algoritmo Genético na busca dos parâmetros que melhor ajustam as formas funcionais analíticas que atribuímos as CEP's. Os dados de entrada deste ajuste são CEP's obtidas através de metodologias *ab initio*, níveis vibracionais ou números de onda associadas as linhas espectrais obtidas através do espectro de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) pela técnica espectroscópica da Transformada de Fourier.

Abstract

In this work, we have fitted Potential Energy Curves (PECs) of alkaline heteronuclear diatomic molecules of NaLi and RbCs, respectively the lightest and the heaviest one of this group of molecules. To perform the fitting, we had employed Genetic Algorithm for searching best parameters which fit the analytical functional form that we had supposed for PECs. The input data were obtained from theoretical PECs built by *ab initio* methodologies, vibrational levels or wave numbers related to spectroscopic lines from spectrum of Laser Induced Fluorescence obtained by Fourier Transforms technique.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família, pela insistência em que eu apresentasse a tese. Acho que sem esta cobrança não a teria apresentado. Meus pais, Dora e Nilton, que mesmo a distância sempre se fizeram presentes; meus irmãos Mateus e Lucas, pelos momentos de descontração vividos; e minha esposa, Mariana, pelo apoio e carinho durante estes dez anos juntos.

A Fred, por ter aceitado a dura tarefa de me co-orientar a distância durante todo este tempo. Também pela compreensão e amizade que demonstrou nos períodos mais turbulentos do trabalho.

A Fellows, por ter me orientado nos trabalhos como espectroscopistas e acreditar sempre que este trabalho daria certo. Agradeço também a ele o pouquíssimo conhecimento de laboratório que tenho e consegui neste período trabalhando com ele. Algumas vezes destruindo alguma coisa e outras tantas tentando fazê-las funcionar.

Aos novos amigos que fiz aqui no laboratório, e que tornaram a estadia nesta terra longe de casa mais tranqüila. Obrigado a Bárbara Kelly, Luiz, Reginaldo e Andreia.

Aos camaradas Antônio Arapiraca e Érico Figueiredo por compartilharem comigo as angústias e esperanças enquanto fazíamos os nossos trabalhos de doutorado.

(Este trabalho foi financiado pela CAPES)

Pensar, pensar

“Acho que na sociedade actual nos falta filosofia. Filosofia como espaço, lugar, método de reflexão, que pode não ter um objectivo determinado, como a ciência, que avança para satisfazer objectivos. Faltam-nos reflexão, pensar, precisamos de trabalho de pensar, e parece-me que, sem ideias, não vamos a parte nenhuma.”

José Saramago (1922-2010)

Último post de José Saramago em seu blog, no dia de sua morte, 18 de Junho de 2010.

Dedico este trabalho à
minha família.

Sumário

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
1 Introdução	1
2 O problema molecular	5
2.1 Definição do problema	5
2.2 A teoria de Born-Huang e a aproximação adiabática	7
2.3 Aproximação semi-clássica ou de Wentzel-Kramers-Brillouin para a função de estado vibracional	11
2.4 O espectro de moléculas diatômicas e ordens de grandeza	17
2.5 Redução de dados espectroscópicos	19
3 Metodologias	24
3.1 Ajuste de Dunham	25
3.2 O método de Rydberg-Klein-Rees ou RKR	27
3.3 O método da Abordagem Perturbativa Inversa ou IPA	29
3.4 O Ajuste Direto	31
3.4.1 O Algoritmo Genético Híbrido	33
4 Resultados	40
4.1 A molécula de NaLi	40
4.2 A molécula de RbCs	48
5 Conclusões	61
A Hamiltoniano no sistema de referência do centro de massa	63
B Método da Representação da Variável Discreta	65
B.1 Metodologia	65
B.2 DVR igualmente espaçada	67
C Tabelas	69

Referências Bibliográficas**104**

Lista de Figuras

2.1	Curva de energia potencial de uma molécula diatômica	14
2.2	Bandas das moléculas de CN e C ₂ . A figura foi retirada de Ref. [69].	20
2.3	Representação gráfica das transições permitidas entre dois estados eletrônicos.	21
3.1	Diferença entre os níveis vibracionais RKR e IPA para o estado fundamental da molécula de RbCs.	30
3.2	Esquema diferenciando o ajuste direto das metodologias mediadas por constantes experimentais	33
3.3	Diagrama esquemático de funcionamento do Algoritmo Genético	35
3.4	Esquema da atuação dos operadores genéticos sobre o conjunto de parâmetros.	37
4.1	O melhor ajuste médio da função objetiva em função das gerações. Em a) a taxa de convergência da função objetiva com relação aos diferentes operadores de cruzamento e mutação. em b) a taxa de convergência com os operadores sigma e SBX para diferentes taxas de mutação e cruzamento. As legendas “mut” e “cx” designam a mutação e o cruzamento, respectivamente. Os números são as taxas de mutação e cruzamento.	42
4.2	Diferenças entre o ajuste direto e os níveis de energia vibracionais. (a) ajustes com 5 parâmetros, (b) ajuste com 7 parâmetros, (c) ajuste com 9 parâmetros e (d) ajuste com 11 parâmetros.	48
4.3	Desvio quadrático médio em função do número de gerações. Neste ajuste foram utilizadas 35 diferenças entre as linhas do espectro determinado por Fellows e colaboradores	49
4.4	Desvio quadrático médio em função do número de gerações. Neste ajuste foram utilizadas 2152 diferenças entre as linhas do espectro determinado por Fellows e colaboradores	51
4.5	Comparação entre as CEP's teóricas e a CEP IPA (Parte superior). Discrepância entre os níveis vibracionais calculados e os níveis IPA utilizados como referência (Parte inferior).	52
4.6	A CEP teórica e IPA (parte superior) e a diferença entre elas (parte inferior).	55
4.7	Diferença entre os níveis vibracionais teóricos e os níveis experimentais.	57

Lista de Tabelas

4.1	Pontos MCQDPT usados para o ajuste da CEP do estado eletrônico $X^1\Sigma^+$ da molécula de NaLi.	41
4.2	Testes realizados para diferentes tipos de operadores de mutação e cruzamento. Os valores da função objetiva χ^2 apresentados na tabela ^{a)} estão em cm^{-2}	43
4.3	Testes realizados para diferentes taxas dos operadores cruzamento SBX e mutação <i>sigma</i> . Os valores da função objetiva χ^2 são apresetados na tabela ^{a)} em unidades de cm^{-2}	44
4.4	Parâmetros e desvio quadrático médio dos quatro ajustes da função de Rydberg estendida para os dados <i>ab initio</i> e espectrocópicos obtidos para a molécula de NaLi.	45
4.5	Comparação entre os valores experimentais e os determinados no ajuste para a distância de equilíbrio e a energia de dissociação. Os valores são dados em unidades atômicas e os números em parêntesis são as incertezas experimentais.	45
4.6	Comparação entre os níveis de energia vibracional ^{a)} (em cm^{-1}) para o NaLi obtidos do ajuste 4 ($E(teo)$) e os correspondentes valores experimentais ($E(exp)$) usados no ajuste.	47
4.7	Parâmetros para 4 cálculos com 35 diferenças entre níveis de energia.	50
4.8	Parâmetros para 4 cálculos com 2152 diferenças entre níveis de energia.	53
4.9	Faixas dos dados experimentais para o ajuste direto. As faixas são definidas pelo valores de J'' e faixa de v'' para cada progressão- v'' empregada	54
4.10	Parâmetros obtidos pelo ajuste direto. a_i são dados em unidades atômicas, onde as distâncias são dadas em unidades de bohrs e a energia em unidades de hartrees.	56
4.11	Constantes espectroscópicas	56
4.12	Comparando os coeficientes da expansão multipolar. Fellows ¹ foram obtidos pelo ajuste da Equação (4.1), Fellows ² adicionando-se a Equação (4.1) uma representação analítica para a energia de troca e Fellows ³ adicionando a Equação (4.1) uma representação analítica para a energia de troca e funções de amortecimento.	58
4.13	Comparação entre os níveis vibracionais teóricos e experimentais. Os últimos seis níveis experimentais foram extrapolados por Fellows [76]. Unidades em cm^{-1}	60

Capítulo 1

Introdução

O estudo das moléculas diatômicas alcalinas tem aumentado nas últimas décadas com o aparecimento de novas técnicas de produção de moléculas frias e ultrafrias (ver as referências [1–3] e a bibliografia inclusa). O estudo destes sistemas abriram portas para a investigação de um novo regime químico. Além disto, a manipulação destas moléculas tem sido tratada como um possível dispositivo em um novo estágio da indústria dos computadores. Particularmente, a molécula heteronuclear mais pesada, RbCs, que possui o maior momento de dipolo permanente entre as moléculas diatômicas alcalinas, é um candidato especial na produção de moléculas ultrafrias. Um cálculo de estrutura eletrônica *ab initio* é uma tarefa difícil para os pesquisadores nesta área, considerando que o grande número de elétrons na molécula de RbCs introduz a necessidade de cálculos de correlação eletrônica incluindo efeitos relativísticos, no sentido de descrever a Curva de Energia Potencial (CEP) da melhor maneira possível. Uma das tentativas para contornar este problema incômodo é realizar um procedimento de ajuste direto da CEP a partir das informações espectroscópicas da molécula. O ajuste é realizado visando a minimização de uma função objetiva associada ao desvio quadrático das quantidades experimentais e as determinadas numericamente pelo ajuste, utilizando-se uma função analítica com parâmetros livres para representar a CEP.

Nas últimas duas décadas tem crescido o interesse na aplicação de procedimentos de ajuste de mínimos quadrados para a obtenção de curvas de energia potencial de moléculas diatômicas a partir de um grande número de dados espectroscópicos. Este aumento de interesse tem origem na necessidade de ultrapassar as dificuldades que surgem da utilização de métodos *ab initio*. De uma maneira simples, esses procedimentos consistem do ajuste de parâmetros do Hamiltoniano radial associado com o estado eletrônico de interesse de modo que a posição das linhas espectrais experimentais (linhas associadas a rotação-vibração e

rotação pura) ou qualquer outra informação do espectro, como os quanta de energia, sejam precisamente reproduzidos pelos autovalores correspondentes do Hamiltoniano. A partir deste procedimento de ajuste direto podemos obter também as funções radiais associadas a correção Born-Oppenheimer dependente da massa atômica dos núcleos, desde que os dados estejam disponíveis para os vários isotópicos. Uma outra grande vantagem deste procedimento com relação aos procedimentos utilizando cálculos *ab initio* vem das CEP's serem representadas por funções analíticas, diferentemente das tradicionais tabelas numéricas que precisam ser interpoladas e/ou extrapoladas para sua utilização em outros procedimentos nos quais são solicitadas como entradas. Vale ressaltar neste contexto os trabalhos pioneiros de Coxon e Hajigeorgiou [4–6] e Zimmermann e colaboradores [7] que desenvolveram primeiro metodologias numéricas para realização dos ajustes diretos. Desde então, muitos outros grupos [8–18] têm explorado e expandido a utilização de tais métodos. Uma abordagem algébrica foi proposta por Ogilvie [19,20] para tratar com a redução dos dados espectroscópicos diatômicos com um conjunto compacto de parâmetros definindo as CEP's e as funções radiais da correção Bohr-Oppenheimer. Com o passar dos anos, pareceu existir uma discrepância entre as abordagens numérica e algébrica: Le Roy [13] mostrou recentemente que a fonte do desacordo é simplesmente devido a convenção de truncamento adotada por Ogilvie para a expansão de Dunham como é implementada no programa RADIATOM [19–26].

Uma inspiração dos métodos de ajuste direto vem do método Rydberg-Klein-Rees (RKR) [27–29] que, durante a segunda metade do século XX, tem sido utilizado para construir potenciais numéricos para o estudo dos níveis rovibracionais ou da dinâmica da molécula. O método RKR utiliza um procedimento direto de inversão semi-clássico. Estes potenciais numéricos podem ser usados para descrever a dinâmica nuclear de moléculas diatômicas. Apesar da grande precisão destes potenciais, a abordagem semi-clássica limita a exatidão do potencial. Adicionalmente, correções perturbativas de segunda ordem ou maiores são consideradas. Com o objetivo de ultrapassar as limitações, uma abordagem da perturbação inversa conhecida por IPA (do inglês, Inverse Perturbative Approach) foi desenvolvida por Kosman e Hinze [30] e por Vidal e Scheingraber [31]. Em oposição ao método semi-clássico RKR, o IPA foi estabelecido como uma abordagem completamente quantum-mecânica para obtenção das CEP's de moléculas diatômicas. Entretanto, ambos RKR e IPA são limitados pelas regiões onde níveis vibracionais são espectroscopicamente observados. Desde que estes níveis para estados dissociativos são quase nunca determinados, a descrição da região de dissociação é um problema para estas metodologias.

Para a implementação da busca dos parâmetros da função analítica que melhor

ajustam as CEP's utilizamos o Algoritmo Genético (AG) como metodologia. Nos últimos vinte anos, o AG tem se revelado uma poderosa ferramenta para pesquisa de estruturas de aglomerados atômicos e moleculares associados a mínimos globais (ver na Ref. [32] e referências contidas), tanto quanto para estudos de otimização envolvidos na dobra de proteínas [33,34], entre outros. Embora a maioria dos trabalhos esteja focada no desenvolvimento de AG efetivos para a otimização de geometria global [35–44], existem também aplicações para tratar com os processos de ajuste de dados experimentais (ver as Refs. [45, 46] e bibliografia inclusa). Desde que a atribuição as linhas espectrais é um problema bastante complicado, existem vantagens na aplicação de AG's para automatizar este processo tedioso [47–50] que era tradicionalmente feito pela identificação visual de padrões. Algoritmos Genéticos também têm sido aplicados com sucesso para ajustar dados espectroscópicos como, por exemplo: Ressonância Magnética Nuclear [51], espectros de fluorescência/absorção em moléculas poliatômicas [52], espectroscopia Mössbauer [53], análise espectroscópica de raio-X multi-objectiva [54] e determinação espectroscópica do infra-vermelho próximo de parâmetros de diesel combustível [55].

Nesta tese faremos a apresentação da metodologia que estamos empregando para o ajuste de curvas de energia potencial e apresentaremos os resultados para os ajustes dos estados fundamentais das moléculas diatômicas de NaLi e RbCs. O ajuste da CEP da molécula de NaLi é baseado na utilização de uma CEP construída a partir da metodologia *ab initio* conhecida como Teoria da Perturbação Quase Degenerada Multiconfiguracional (mais conhecida pela sigla MCQDPT, do inglês) e de níveis vibracionais determinados experimentalmente por Fellows e colaboradores [56] para o estado eletrônico fundamental. A CEP *ab initio* faz parte do trabalho desenvolvido pelo autor durante o mestrado [57] na Universidade Federal da Bahia sob a orientação do prof. Frederico Vasconcellos Prudente e consta de um cálculo da energia eletrônica do estado fundamental $1^1\Sigma^+$ para 22 diferentes distâncias internucleares. Os níveis vibracionais determinados experimentalmente por Fellows são ao todo 48, sendo os quatro mais energéticos determinados a partir da extrapolação dos dados. Por este motivo só utilizamos os primeiros 44 níveis para o ajuste direto, totalizando um dado de entrada para o ajuste com 66 informações sobre o estado eletrônico. Os resultados encontrados no ajuste direto do estado fundamental da molécula de NaLi encontram-se disponíveis na revista *Journal Physics B* em um artigo publicado no ano de 2008 [58].

Para a realização do ajuste direto do estado eletrônico fundamental $1^1\Sigma^+$ da molécula de RbCs utilizamos quantidades obtidas diretamente do espectro de fluorescência registrado por Fellows e colaboradores. Estas quantidades não encontram-se publicados

na literatura e são os quanta de energia obtidos através da separação entre as diferentes posições de linhas associadas as transições rovibracionais entre um estado eletrônico excitado e o estado fundamental. Organizando as linhas do espectro em progressões- v'' as diferenças entre as linhas destas progressões nos fornece os quanta de energia associados a níveis rovibracionais do estado eletrônico fundamental. O desafio de realizar este segundo ajuste é maior do que o primeiro, visto que a quantidade de informação no dado de entrada totaliza 2152 quanta, uma quantidade bem maior de informação precisando ser ajustada. Em outro artigo publicado em 2011 [59], também na revista *Journal Physics B*, estão os resultados encontrados nesta tese para o estado fundamental da molécula de RbCs. Mais recentemente, o mesmo AG foi utilizado no ajuste da função potencial para Ar – C₆H₁₂ [60] e para obter um modelo analítico para a interação dos íons SiNCS⁺ e (CH₃)₂SiNCS⁺ com monocamadas [61].

A tese é dividida em capítulos e no seu final são encontrados alguns apêndices sobre temas relacionados ao desenvolvimento do trabalho. No Capítulo 2 tratamos do problema teórico de sistemas moleculares, discutindo aproximações para a determinação de soluções. No Capítulo 3 tratamos das metodologias mais importantes empregadas para a redução de dados e apresentamos a metodologia do Algoritmo Genético que empregamos na realização deste trabalho. No Capítulo 4 apresentamos os resultados encontrados para as moléculas diatômicas de NaLi e RbCs e comparamos os nossos resultados com os encontrados previamente na literatura. Por fim, apresentamos no Capítulo 5 as conclusões deste trabalho. No Apêndice A apresentamos os cálculos para a transformação entre sistema de referência utilizados na descrição da molécula, a transformação de um sistema de referência fixo no laboratório para um fixo no centro de massa da molécula. No Apêndice B discutiremos o Método da Representação da Variável Discreta ou método RVD (em inglês, DVR), que utilizaremos para solução da equação de Schrödinger, determinando os autovalores associados aos estados eletrônicos em cujo ajuste estamos interessados. Finalizando a tese, apresentamos o Apêndice C, no qual são encontradas as tabelas com todos os dados de entrada utilizados no ajuste da molécula de RbCs, juntamente com os dados encontrados no ajuste e uma comparação entre eles.

Capítulo 2

O problema molecular

2.1 Definição do problema

Escrevendo a equação de Schrödinger dependente do tempo para um sistema molecular temos que

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{r}}, t)}{\partial t} = \hat{\mathbf{H}}_{mol}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{r}}) \Psi(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{r}}, t),$$

sendo $\bar{\mathbf{R}}$ o vetor posição dos núcleos e $\bar{\mathbf{r}}$ o vetor posição dos elétrons com relação a um referencial fixo no laboratório, onde o hamiltoniano molecular para N núcleos e n elétrons, na ausência de campos externos e de acoplamentos spin-órbita e spin-spin, é dado por

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol} = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\bar{\mathbf{r}}_i}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{A=1 \\ B \neq A}}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}.$$

Aqui, M_A é a massa e Z_A é o número atômico do A -ésimo núcleo, m é a massa e e é a carga elétrica do elétron, r_{iA} é a distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo, r_{ij} é a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron e R_{AB} é a distância entre os A -ésimo e B -ésimo núcleos. O índice A sob os laplacianos indicam que as derivadas são tomadas com respeito às coordenadas do A -ésimo núcleo e o índice i que as derivadas são tomadas com respeito às coordenadas do i -ésimo elétron.

Para o caso de uma molécula diatômica podemos ao invés de escrever os vetores posição dos núcleos com relação a um sistema de referência cartesiano qualquer, escrever as coordenadas dos núcleos em função de outros dois vetores linearmente independentes: o vetor posição do centro de massa dos núcleos \mathbf{R}_{CM} e o vetor posição relativa $\mathbf{R}_{rel} = \bar{\mathbf{R}}_2 - \bar{\mathbf{R}}_1$. Além disso, pode-se escrever os vetores posição dos elétrons em função do centro de massa dos núcleos, $\mathbf{r}_i = \bar{\mathbf{r}}_i - \bar{\mathbf{R}}_{CM}$. Admitindo que o centro de massa dos núcleos está em repouso,

podemos eliminar as coordenadas necessárias para a descrição da translação da molécula e reescrever o Hamiltoniano molecular como¹

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{R}_{rel}}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{R_{rel}},$$

onde o fator μ é a massa reduzida dos núcleos. Os cálculos para esta transformação são apresentados no Apêndice A.

Como $\hat{\mathbf{H}}_{mol}$ não depende do tempo, a solução da equação de Schrödinger pode ser escrita a partir do produto

$$\Psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r})T(t).$$

Assim sendo, podemos escrever

$$\frac{i\hbar}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r})} \hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r})\psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r}).$$

Para que isto seja verdade, é necessário que os dois lados da equação sejam iguais a uma constante C . A parte temporal da solução é dada por,

$$i\hbar \frac{\partial T(t)}{\partial t} = CT(t) \Rightarrow T(t) = e^{-iCt/\hbar},$$

e a solução da parte espacial é encontrada resolvendo-se o problema de autovetor e autovalor abaixo:

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r})\psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r}) = C\psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r})$$

Nesta equação, o autovalor associado ao operador \mathbf{H}_{mol} é a energia molecular E_{mol} . Logo, as equações acima são reescritas como

$$T(t) = e^{-iE_{mol}t/\hbar}$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r})\psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r}) = E_{mol}\psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

e a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser escrita como

$$\Psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r})e^{-iE_{mol}t/\hbar},$$

onde $\psi(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r})$ é chamada de solução estacionária para o sistema molecular e a equação (2.1) é a equação de Schrödinger independente do tempo.

¹Este resultado é uma aproximação, pois desconsideramos um termo chamado de *polarização de massa*, que no caso de uma molécula diatômica é dado por $-\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j / 2M$, sendo M a massa total dos núcleos [62].

A resolução do problema molecular passa então por encontrar as soluções estacionárias da equação de Schrödinger independente do tempo. Para facilitar a compreensão do problema molecular, reescrevemos o hamiltoniano molecular da seguinte forma:

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r}) = \hat{\mathbf{T}}_{nu} + \hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r}) \quad (2.2)$$

onde $\hat{\mathbf{T}}_{nu}$ é o operador energia cinética do movimento relativo dos núcleos dado por

$$\hat{\mathbf{T}}_{nu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}_{rel}}^2,$$

e $\hat{\mathbf{H}}_{ele}$ é o hamiltoniano eletrônico dado por

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{ele} &= -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{R_{rel}} = \\ &= \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{h}}(i) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{r_{ij}} + P_{nuc}(R_{rel}). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Aqui, $\hat{\mathbf{h}}(i)$ é o operador hamiltoniano de uma partícula para o i -ésimo elétron movendo-se no campo elétrico dos núcleos dado por

$$\hat{\mathbf{h}}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A}{r_{iA}},$$

e $P_{nuc}(\mathbf{R}_{rel})$ é o potencial de interação coulombiana entre os núcleos dado por

$$P_{nuc}(\mathbf{R}_{rel}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{R_{rel}}.$$

O problema de resolver a equação (2.1) a partir da equação (2.2) é bastante complicado, já que o movimento dos elétrons é influenciado pela posição dos núcleos e vice-versa. Este acoplamento entre os movimentos nucleares e eletrônicos pode ser contornado quando consideramos o fato da inércia eletrônica ser bem menor que a nuclear.

2.2 A teoria de Born-Huang e a aproximação adiabática

Devido ao núcleo ser muito mais massivo que os elétrons podemos assumir que uma pequena variação da posição relativa entre os núcleos reajustará instantaneamente a “nuvem eletrônica”, rebalanceando a energia total nuclear com a energia total eletrônica. Fenomenologicamente, podemos imaginar que o estado desta “nuvem eletrônica” dependerá

da posição dos núcleos, de tal forma que o estado eletrônico depende do vetor posição relativa dos núcleos, que a partir de agora chamaremos apenas por \mathbf{R} . Em um trabalho em 1927 [63], Max Born e Robert Oppenheimer propõem a solução do problema eletrônico desconsiderando o movimento dos núcleos. Neste trabalho, utilizando uma abordagem perturbativa onde a razão entre as massas eletrônica e nuclear m/M é um parâmetro muito pequeno, eles mostram que a energia cinética nuclear é ordens de grandeza menor que a energia eletrônica, podendo então ser desconsiderada em primeira aproximação. Esta aproximação passou a ser então conhecida como a *aproximação de Born-Oppenheimer*. Uma consequência direta desta aproximação é a possibilidade de poder escrever a função de onda total da molécula como o produto entre uma função nuclear e outra eletrônica, na qual existe uma dependência paramétrica das coordenadas dos núcleos.

Para tratar o problema molecular, empregamos o formalismo variacional desenvolvido por Max Born e Kerson Huang [64]. Neste formalismo, a função de estado é expandida por um conjunto de funções de base eletrônica, como as funções de Born e Oppenheimer, e os coeficientes desta expansão são funções das coordenadas dos núcleos.

Assumimos inicialmente que o conjunto das funções $\{\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$ são autofunções do operador hamiltoniano eletrônico $\hat{\mathbf{H}}_{ele}$, isto é,

$$\hat{\mathbf{H}}_{ele}\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_\alpha^{ele}(\mathbf{R})\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

e que formam uma base no espaço de Hilbert para as coordenadas eletrônicas independente do valor de \mathbf{R} .

Desta maneira podemos expandir a função de estado molecular da seguinte forma:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_\alpha \xi_\alpha(\mathbf{R})\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.5)$$

onde as funções $\xi_\alpha(\mathbf{R})$ são coeficientes da expansão da função de estado $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ que dependem da posição relativa dos núcleos. A existência de tal conjunto de funções de base é possível já que $[\hat{\mathbf{H}}_{ele}, \hat{\mathbf{R}}] = 0$. Podemos então determinar estados que sejam autoestados de ambos os operadores.

Substituindo a equação (2.5) na equação (2.1), obtemos

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_\alpha \left[(\nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_\alpha(\mathbf{R})) \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + 2 \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \xi_\alpha(\mathbf{R}) \right) \cdot \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) + \xi_\alpha(\mathbf{R}) (\nabla_{\mathbf{R}}^2 \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R})) \right] + \\ + \sum_\alpha E_\alpha^{ele}(\mathbf{R}) \xi_\alpha(\mathbf{R}) \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{mol} \sum_\alpha \xi_\alpha(\mathbf{R}) \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \end{aligned}$$

onde E_α^{ele} representa a energia eletrônica associada ao α -ésimo estado do operador $\hat{\mathbf{H}}_{ele}$. Multiplicando a expressão acima pela esquerda por $\zeta_\beta^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e integrando nas coordenadas eletrônicas, temos que

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_\alpha \left[(\nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_\alpha(\mathbf{R})) \delta_{\beta\alpha} + 2 \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \xi_\alpha(\mathbf{R}) \right) \cdot \left(\vec{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} \right) + \xi_\alpha(\mathbf{R}) \tau_{\beta\alpha}^{(2)} + E_\alpha^{ele}(\mathbf{R}) \xi_\alpha(\mathbf{R}) \delta_{\beta\alpha} \right] = \\ = E_{mol} \sum_\alpha \xi_\alpha(\mathbf{R}) \delta_{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde fizemos uso da ortonormalidade entre as diferentes autofunções eletrônicas e definimos

$$\vec{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} := \int \zeta_\beta^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

$$\tau_{\beta\alpha}^{(2)} := \int \zeta_\beta^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \quad (2.8)$$

Podemos escrever a equação (2.6) na forma matricial:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla_{\mathbf{R}}^2 + 2\vec{\tau}^{(1)} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} + \tau^{(2)} \right) + \mathbf{E}^{ele}(\mathbf{R}) \right] \xi(\mathbf{R}) = E_{mol} \xi(\mathbf{R}), \quad (2.9)$$

onde a matriz $\mathbf{E}^{ele}(\mathbf{R})$ é diagonal e os seus elementos são as energias eletrônicas $E_\alpha^{ele}(\mathbf{R})$ e $\xi(\mathbf{R})$ é um vetor coluna cujos elementos são os coeficientes da expansão da função de estado $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$.

É fácil mostrar que a matriz $\vec{\tau}^{(1)}$ é anti-hermitiana usando a ortonormalidade entre as diferentes funções eletrônicas. E se estas funções eletrônicas forem reais, os elementos de sua diagonal são nulos. Os elementos fora de sua diagonal são conhecidos como acoplamentos não-adiabáticos de primeira ordem. Os elementos fora da diagonal da matriz $\tau^{(2)}$ representam os acoplamentos não-adiabáticos de segunda ordem.

Quando os acoplamentos não-adiabáticos puderem ser desprezados, os vários estados eletrônicos da molécula estarão desacoplados. A esta aproximação damos o nome de *aproximação adiabática*. Faremos uma pequena digressão para analisar quando será possível desprezar tais termos.

Como vemos na Equação (2.4), empregamos autofunções do operador hamiltoniano eletrônico como funções de base para expandir a função de estado estacionária. Assim, da equação (2.4), temos que

$$\begin{aligned} \langle \zeta_\beta | \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} (\mathbf{H}_{ele} | \zeta_\alpha) \rangle = \langle \zeta_\beta | \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \left(E_\alpha^{ele}(R) | \zeta_\alpha \right) \rangle \Rightarrow \\ \langle \zeta_\beta | \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \mathbf{H}_{ele} \right) | \zeta_\alpha \rangle + E_\beta^{ele}(R) \vec{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} = \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} E_\alpha^{ele}(R) \right) \langle \zeta_\beta | \zeta_\alpha \rangle + E_\alpha^{ele}(R) \vec{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \zeta_\beta \left| \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \mathbf{H}_{ele} \right) \right| \zeta_\alpha \right\rangle + E_\beta^{ele}(R) \bar{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} &= E_\alpha^{ele}(R) \bar{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} \Rightarrow \\ \bar{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} &= \frac{\left\langle \zeta_\beta \left| \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \mathbf{H}_{ele} \right) \right| \zeta_\alpha \right\rangle}{E_\alpha^{ele}(R) - E_\beta^{ele}(R)}, \end{aligned}$$

onde assumimos que $\alpha \neq \beta$. Com este resultado concluímos que quanto maior a diferença de energia entre os dois estados eletrônicos, menor será o valor do acoplamento não-adiabático entre eles. Quando estes termos se tornarem muito pequenos podemos considerá-los nulos. Assim, os diferentes estados eletrônicos que são autofunções do hamiltoniano eletrônico são considerados desacoplados, isto é, cada estado molecular é bem resolvido por uma função produto do tipo $\psi_\alpha(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \xi_\alpha(\mathbf{R})\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R})$. Quando dois níveis de energia eletrônica se aproximam muito, esta aproximação deixa de ser válida pois o denominador torna-se pequeno e o acoplamento não pode mais ser desprezado.

Voltemos à equação (2.8), que poderá ser escrita de uma outra forma, pois

$$\begin{aligned} \int \zeta_\beta^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} &= \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \int \zeta_\beta^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} + \\ + \sum_{\gamma} \left[\int \zeta_\beta^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \zeta_\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) d\mathbf{r} \right] \cdot \left[\int \zeta_\gamma^*(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \zeta_\alpha(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) \right) d\mathbf{r}' \right], \end{aligned}$$

onde fizemos uso da anti-hermiticidade da matriz $\bar{\tau}^{(1)}$ e da relação de completeza das funções eletrônicas $\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R})$. Da relação acima, temos que

$$\tau_{\beta\alpha}^{(2)} = \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \bar{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} + \sum_{\gamma} \bar{\tau}_{\beta\gamma}^{(1)} \cdot \bar{\tau}_{\gamma\alpha}^{(1)}. \quad (2.10)$$

Assumindo a expressão (2.10) e substituindo na equação (2.9), podemos reescrevê-la como

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi(\mathbf{R}) + 2\bar{\tau}^{(1)} \cdot \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \xi(\mathbf{R}) \right) + \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \bar{\tau}^{(1)} \right) \xi(\mathbf{R}) + \bar{\tau}^{(1)} \cdot \bar{\tau}^{(1)} \xi(\mathbf{R}) \right] + \\ + \mathbf{E}^{ele}(\mathbf{R}) \xi(\mathbf{R}) = E_{mol} \xi(\mathbf{R}) \Rightarrow \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \bar{\tau}^{(1)} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} + \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \bar{\tau}^{(1)} + \bar{\tau}^{(1)} \cdot \bar{\tau}^{(1)} \right\} \xi(\mathbf{R}) + \\ + \mathbf{E}^{ele}(\mathbf{R}) \xi(\mathbf{R}) = E_{mol} \xi(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde escrevemos

$$\bar{\tau}^{(1)} \cdot \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \xi(\mathbf{R}) \right) + \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \bar{\tau}^{(1)} \right) \xi(\mathbf{R}) = \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \left(\bar{\tau}^{(1)} \xi(\mathbf{R}) \right).$$

Note que podemos associar o termo entre chaves da equação (2.11) a um operador energia cinética generalizado

$$\frac{\mathcal{P} \cdot \mathcal{P}}{2\mu},$$

onde $\mathcal{P} = -i\hbar \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} + \vec{\tau}^{(1)} \right)$ é o operador *momentum linear generalizado*, de forma que a equação (2.11) pode ser escrita como

$$\frac{\mathcal{P} \cdot \mathcal{P}}{2\mu} \xi(\mathbf{R}) + \mathbf{E}^{ele}(\mathbf{R}) \xi(\mathbf{R}) = E_{mol} \xi(\mathbf{R}), \quad (2.12)$$

No caso da aproximação adiabática, ou seja, quando consideramos nulos os acoplamentos entre os estados eletrônicos, a equação (2.12), para cada estado eletrônico, pode então ser escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_{\alpha}(\mathbf{R}) + E_{\alpha}^{ele}(\mathbf{R}) \xi_{\alpha}(\mathbf{R}) = E_{mol} \xi_{\alpha}(\mathbf{R}), \quad (2.13)$$

que é uma equação para o movimento dos núcleos sob a influência de um potencial efetivo $E_{\alpha}^{ele}(\mathbf{R})$. As autofunções que satisfazem à equação acima são associadas aos estados vibracionais da molécula. A Equação (2.13) é conhecida como a equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos de uma molécula. Como a energia potencial $E_{\alpha}^{ele}(\mathbf{R})$ não deve depender da orientação espacial da molécula com relação ao sistema de referência, E_{α}^{ele} deve ser função unicamente de R para o caso diatômico. Por causa disto, ela é também chamada de curva de energia potencial (CEP). Quando mais graus de liberdade tomam conta na determinação do potencial, no caso de moléculas poliatômicas, ela é chamada de superfície de energia potencial (SEP).

2.3 Aproximação semi-clássica ou de Wentzel-Kramers-Brillouin para a função de estado vibracional

Podemos escrever o vetor posição relativa dos núcleos em coordenadas esféricas que, em função das coordenadas cartesianas, são descritas por

$$\begin{aligned} R &= (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}, \\ \theta &= \operatorname{arccot} \left[z / (x^2 + y^2)^{1/2} \right] \text{ e} \\ \phi &= \operatorname{arccos} \left[x / (x^2 + y^2)^{1/2} \right]. \end{aligned}$$

Assim, a equação (2.13) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \xi_{\alpha}(R, \theta, \phi) + \\ + E_{\alpha}^{ele}(R) \xi_{\alpha}(R, \theta, \phi) = E_{mol} \xi_{\alpha}(R, \theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Como a energia potencial E_{α}^{ele} depende somente do módulo do vetor \mathbf{R} , então podemos empregar o método de separação das variáveis para escrever a autofunção da equação de Schrödinger para os núcleos como, $\xi_{\alpha}(R, \theta, \phi) = \varphi(R)\Theta(\theta)\Phi(\phi)/R$. O produto de funções $\Theta(\theta)\Phi(\phi) = Y_{LM}(\theta, \phi)$ são as funções conhecidas como harmônicos esféricos que satisfazem à equação

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_{lm}(\theta, \phi) = J(J+1)Y_{JM}(\theta, \phi), \quad (2.15)$$

onde, na Equação (2.15), o operador

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

é o operador momento angular orbital total dos núcleos ao quadrado, \mathbf{L}^2 , e $\hbar^2 J(J+1)$ é o autovalor associado a este operador. Os harmônicos esféricos, que são autofunções associadas a este operador, descrevem os estados rotacionais da molécula diatômica. Logo, podemos escrever a Equação (2.14) como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\varphi(R)}{dR^2} + V_{\alpha,J}(R)\varphi(R) = E_{mol}\varphi(R). \quad (2.16)$$

onde as soluções $\varphi(R)$ são as autofunções da equação de Schrödinger radial (2.16) que, divididas por R , descrevem os estados vibracionais associados a um determinado estado eletrônico $E_{\alpha}^{ele}(R)$ com um momento angular orbital dos núcleos total igual a $\hbar\sqrt{J(J+1)}$ e $V_{\alpha,J}(R) = \hbar^2 J(J+1)/2\mu R^2 + E_{\alpha}^{ele}(R)$ é um potencial efetivo. As energias encontradas pela solução da Equação (2.16) serão as energias rovibracionais de um determinado estado eletrônico do sistema molecular em questão.

Supondo que a função de estado vibracional da molécula diatômica seja dada por

$$\varphi(R) = A(R)\exp[iS(R)/\hbar], \quad (2.17)$$

onde $A(R)$ e $S(R)$ são quantidades reais que representam respectivamente a amplitude de probabilidade real e uma ação, podemos substituí-la na Equação (2.16), encontrando

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2A(R)}{dR^2} - i\frac{\hbar}{2\mu}\left[2\frac{dA(R)}{dR}\frac{dS(R)}{dR} + A(R)\frac{d^2S(R)}{dR^2}\right] + \frac{A(R)}{2\mu}\left(\frac{dS(R)}{dR}\right)^2 - (E_{mol} - V_{\alpha,J}(R))A(R) \right\} \exp[iS(R)/\hbar] = 0.$$

A equação acima pode ser separada por ordens de grandeza em potências de \hbar , onde consideramos o seu valor muito pequeno. O limite imposto a \hbar é o que caracteriza-se em

algumas literaturas como o limite clássico ao qual a teoria quântica determinaria as leis da teoria clássica. Por este motivo é que chamamos a aproximação acima de *semi-clássica*. Esta aproximação é também chamada de Wentzel-Kramers-Brillouin, ou simplesmente WKB, em homenagem aos físicos que trabalharam primeiramente com tal aproximação [65–67].

Se considerarmos somente termos até a primeira ordem em \hbar , o primeiro termo da equação anterior pode ser desprezado, de tal forma que para a igualdade ser verdadeira, temos que

$$\frac{A(R)}{2\mu} \left(\frac{dS(R)}{dR} \right)^2 - (E_{mol} - V_{\alpha,J}(R)) A(R) = i \frac{\hbar}{2\mu} \left[2 \frac{dA(R)}{dR} \frac{dS(R)}{dR} + A(R) \frac{d^2S(R)}{dR^2} \right], \quad (2.18)$$

e como a ordem de grandeza dos membros da igualdade são diferentes, devemos afirmar que ambos são nulos. Além disso, um lado é real e o outro é complexo.

Analisando o segundo membro da igualdade (2.18), podemos determinar que:

$$\frac{1}{A(R)} \frac{dA(R)}{dR} = -\frac{1}{2} \left(\frac{dS(R)}{dR} \right)^{-1} \frac{d^2S(R)}{dR^2}.$$

Integrando ambos os membros da equação acima encontramos

$$A(R) = C \left(\frac{dS(R)}{dR} \right)^{-1/2}, \quad (2.19)$$

onde C é uma constante arbitrária. Analisando o primeiro membro de (2.18), temos que

$$\left(\frac{dS(R)}{dR} \right)^2 = 2\mu (E_{mol} - V_{\alpha,J}(R)),$$

o que implica que $S(R)$ será igual a

$$\pm \int_{R_0}^R \sqrt{2\mu (E_{mol} - V_{\alpha,J}(R'))} dR' \quad \text{ou} \quad \pm \int_R^{R_0} \sqrt{2\mu (E_{mol} - V_{\alpha,J}(R'))} dR', \quad (2.20)$$

dependendo se R_0 for maior ou menor que o ponto R , respectivamente. R_0 é um ponto qualquer a ser definido de maneira conveniente.

Vamos admitir que o potencial efetivo sobre os núcleos tem apenas um poço, assim como o da Figura 2.1. Representamos a energia E_{mol} desta molécula pela linha horizontal cortando a curva em dois pontos diferentes que denotaremos por R_1 e R_2 .

A região dentro do poço, limitada pelos pontos R_1 e R_2 , define a região classicamente permitida para o movimento dos núcleos. Nesta região o potencial $V_{\alpha,J}(R)$ nunca é maior que a energia E_{mol} , de forma que a função $S(R)$ é dada por

$$S_C(R) = \pm 2\pi\hbar \int_{R_0}^R \frac{dR'}{\lambda(R')}.$$

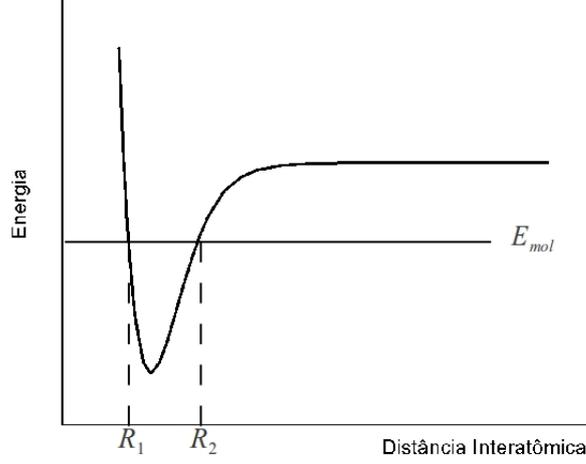


Figura 2.1: Curva de energia potencial de uma molécula diatômica

onde assumimos que $1/\lambda(R) = \sqrt{2\mu(E_{mol} - V_{\alpha,J}(R))}/2\pi\hbar$ é uma função real e não-negativa.

Na região em que o movimento não é permitido classicamente, o valor do potencial $V_{\alpha,J}(R)$ é sempre maior que o da energia da molécula, de tal forma que a função $S(R)$ é dada por

$$S_{NC}(R) = \pm i2\pi\hbar \int_{R_0}^R \frac{dR'}{l(R')} \text{ ou } \pm i2\pi\hbar \int_R^{R_0} \frac{dR'}{l(R')},$$

novamente dependendo da posição relativa entre os pontos R_0 e R , e onde assumimos que $1/l(R) = \sqrt{2\mu(V_{\alpha,J}(R) - E)}/2\pi\hbar$ também é uma função real e não-negativa.

Em primeira aproximação, escrevemos as soluções para a equação de Schrödinger (2.16) como:

$$\varphi_C(R) = k_C^+ \sqrt{\frac{\lambda(R)}{2\pi}} \exp \left[i2\pi \int_{R_0}^R \frac{dR'}{\lambda(R')} \right] + k_C^- \sqrt{\frac{\lambda(R)}{2\pi}} \exp \left[-i2\pi \int_{R_0}^R \frac{dR'}{\lambda(R')} \right] \quad (2.21)$$

$$\varphi_{NC}(R) = k_{NC}^+ \sqrt{\frac{l(R)}{2\pi}} \exp \left[2\pi \int_{R_0}^R \frac{dR'}{l(R')} \right] + k_{NC}^- \sqrt{\frac{l(R)}{2\pi}} \exp \left[-2\pi \int_{R_0}^R \frac{dR'}{l(R')} \right] \quad (2.22)$$

As constantes k_C^+ , k_C^- , k_{NC}^+ e k_{NC}^- são constantes arbitrárias que devem ser determinadas pelas condições de contorno do problema e obedecendo as restrições físicas a que devem satisfazer qualquer função de estado.

Fórmulas de Conexão

Para que as funções (2.21) e (2.22) descrevam uma função de estado, elas devem ser contínuas nos pontos de conexão entre as regiões classicamente permitida e proibida. Além disto a função (2.22) deve tender a zero para as regiões assintóticas do problema.

Devemos determinar então os valores das constantes arbitrárias k_C^+ , k_C^- , k_{NC}^+ e k_{NC}^- para que as funções satisfaçam as condições acima. Para isto vamos assumir uma região muito próxima do ponto de retorno R_2 do potencial efetivo sobre os núcleos representado na Figura 2.1. Nesta região podemos descrever o potencial como

$$V_{\alpha,J}(R) = E + (R - R_2) \left. \frac{dV_{\alpha,J}}{dR} \right|_{R=R_2},$$

linearizando-o.

Desta forma a equação de Shrödinger nesta região é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\varphi(R)}{dR^2} + \left(E + (R - R_2) \frac{dV_{\alpha,J}}{dR} \right) \varphi(R) = E\varphi(R) \Rightarrow$$

$$\frac{d^2\varphi(R)}{dR^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} |f_0| (R - R_2) \varphi(R) = 0,$$

onde $f_0 = -dV_{\alpha,J}/dR|_{R=R_2} < 0$, que é a força que age classicamente sobre a partícula. Realizando a mudança de variável $y = (2\mu|f_0|/\hbar^2)^{1/3}(R - R_2)$, encontramos a equação

$$\frac{d^2\varphi(y)}{dy^2} - y\varphi(y) = 0, \quad (2.23)$$

que é a equação cuja solução são as funções de Airy [68].

Como a variável y para pequenos desvios de R do ponto R_2 deve ter valores muito grandes, já que ela é inversamente proporcional a $\hbar^{2/3}$, podemos tomar os valores assintóticos das funções de Airy, que são dados por

$$\varphi(y \rightarrow +\infty) = \frac{c}{2} y^{-1/4} \exp\left(-\frac{2}{3}y^{3/2}\right) \text{ e} \quad (2.24)$$

$$\varphi(y \rightarrow -\infty) = c \sin\left(\frac{2}{3}y^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right), \quad (2.25)$$

onde desprezamos os termos de ordem superior ou igual a $-7/4$.

Utilizando a aproximação linear do potencial para escrever a função de estado encontrada com a aproximação semi-clássica, mostramos que

$$\lambda(R) = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\mu(E - V_{\alpha,J}(R))}} \simeq \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{-2\mu(R - R_2)|f_0|}} = 2\pi \left(\frac{\hbar^2}{2\mu|f_0|} \right)^{1/3} y^{-1/2},$$

de modo que

$$2\pi \int_R^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} = \int_y^0 dy' y'^{1/2} = -\frac{2}{3} y^{3/2},$$

O mesmo pode ser mostrado para a função real $l(R)$.

Desta maneira as funções (2.21) e (2.22) são dadas por:

$$\begin{aligned} \varphi^C(y) &= k_C^+ \left(\frac{\hbar^2}{2\mu f_0} \right)^{1/6} y^{-1/4} \exp\left(-i\frac{2}{3}y^{3/2}\right) + k_C^- \left(\frac{\hbar^2}{2\mu f_0} \right)^{1/6} y^{-1/4} \exp\left(i\frac{2}{3}y^{3/2}\right) \\ \varphi^{NC}(y) &= k_{NC}^+ \left(\frac{\hbar^2}{2\mu f_0} \right)^{1/6} y^{-1/4} \exp\left(-\frac{2}{3}y^{3/2}\right) + k_{NC}^- \left(\frac{\hbar^2}{2\mu f_0} \right)^{1/6} y^{-1/4} \exp\left(\frac{2}{3}y^{3/2}\right) \end{aligned}$$

Comparando a equação (2.25) com a primeira equação acima, percebemos que para as duas serem iguais basta que $k_C^- e^{i\pi/4} = -k_C^+ e^{-i\pi/4} = c'/2i$, onde $c' = c(\hbar^2/2\mu f_0)^{-1/6}$. Agora, comparando a equação (2.24) com a última das equações acima encontramos que $k_{NC}^+ = c'/2$ e $k_{NC}^- = 0$.

Um procedimento idêntico ao realizado agora, pode ser realizado para o ponto R_1 , basta para isto ter em mente que o valor da força que atua classicamente sobre os núcleos agora tem um sentido contrário e a nova variável deve ser escrita como $y = (2\mu f_0/\hbar^2)^{1/3}(R - R_1)$, onde $f_0 = -dV_{\alpha,J}/dR > 0$.

Por fim, temos que a função de estado para a equação de Schrödinger radial de uma molécula diatômica em um poço potencial pode ser escrita para as regiões permitida e proibida classicamente como

$$\varphi^C(R) = c' \sqrt{\frac{\lambda(R)}{2\pi}} \sin\left(2\pi \int_{R_0}^R \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{4}\right), \text{ para } R_1 < r < R_2 \quad (2.26)$$

$$\varphi^{NC}(R) = \frac{c'}{2} \sqrt{\frac{l(R)}{2\pi}} \exp\left[-2\pi \int_{R_2}^R \frac{dR'}{l(R')}\right], \text{ para } r > R_2 \quad (2.27)$$

$$\varphi^{NC}(R) = \frac{c'}{2} \sqrt{\frac{l(R)}{2\pi}} \exp\left[2\pi \int_R^{R_1} \frac{dR'}{l(R')}\right], \text{ para } r < R_1 \quad (2.28)$$

Regras de quantização de Bohr-Sommerfeld

Para que possa existir um estado estacionário dado pelas equações (2.26), (2.27), (2.28) é necessário que a função (2.26) independa do valor de R_0 sendo ele R_1 ou R_2 . Para

determinados valores de energia que possuem um estado estacionário, temos que

$$\begin{aligned} c'_2 \sqrt{\frac{\lambda(R)}{2\pi}} \sin \left(2\pi \int_R^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{4} \right) &= c'_1 \sqrt{\frac{\lambda(R)}{2\pi}} \sin \left(2\pi \int_{R_1}^R \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{4} \right) = \\ &= c'_1 \sqrt{\frac{\lambda(R)}{2\pi}} \sin \left[2\pi \int_{R_1}^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{2} - \left(2\pi \int_R^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{4} \right) \right] = \\ &= c'_1 \sqrt{\frac{\lambda(R)}{2\pi}} \left[\sin \left(2\pi \int_{R_1}^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{2} \right) \cos \left(2\pi \int_R^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{4} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \cos \left(2\pi \int_{R_1}^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{2} \right) \sin \left(2\pi \int_R^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{4} \right) \right] \end{aligned}$$

Para que a igualdade acima seja verdadeira, temos que

$$\sin \left(2\pi \int_{R_1}^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{2} \right) = 0 \quad \text{e} \quad -\frac{c'_1}{c'_2} \cos \left(2\pi \int_{R_1}^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} + \frac{\pi}{2} \right) = 1,$$

isto significa que

$$2\pi \int_{R_1}^{R_2} \frac{dR'}{\lambda(R')} = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{R_1}^{R_2} dR' \sqrt{E - V_{\alpha,J}(R')} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad \text{e} \quad \frac{c'_1}{c'_2} = (-1)^n,$$

onde $n \geq 0$, já de $\int_{R_1}^{R_2} dR'/\lambda(R')$ é uma função positiva. A primeira condição diz respeito a regra de quantização de Bohr-Sommerfeld.

2.4 O espectro de moléculas diatômicas e ordens de grandeza

Born e Oppenheimer [63], por meio de métodos perturbativos, mostraram que o termo associado a energia cinética dos núcleos da equação (2.2) é duas ordens de grandeza menor que a do termo associado a energia eletrônica. Além do mais, a energia associada com a rotação de uma molécula diatômica, quando comparada com a energia vibracional, também é cerca de duas ordens de grandeza menor.

Esta diferença entre as ordens de grandeza é experimentalmente evidenciada pelo fato da espectroscopia óptica molecular poder ser dividida em três tipos [69]:

1. Espectroscopia rotacional: transições exclusivas dentro de um mesmo nível vibracional, mas entre níveis rotacionais diferentes, tomam parte em uma faixa de energia associada as microondas e a rádio frequência.
2. Espectroscopia vibracional: quando as transições se dão entre níveis vibracionais distintos, as energias associadas encontram-se na faixa do infravermelho.

3. Espectroscopia eletrônica: a transição entre dois diferentes níveis eletrônicos em uma molécula diatômica são estudados na faixa do espectro visível e do ultravioleta.

Baseados nestas evidências experimentais, afirmamos que a energia molecular pode ser escrita como

$$E_{mol} = E^{ele} + E^{vib} + E^{rot}, \quad (2.29)$$

onde E^{ele} , E^{vib} e E^{rot} são, respectivamente, as energias eletrônica, vibracional e rotacional da molécula. É importante ressaltar que apesar de escrevermos a energia como a soma de três parcelas distintas, os diferentes níveis de energia estão acoplados, já que o estado vibracional é diretamente influenciado pelo estado eletrônico da molécula e o estado rotacional também é influenciado pelo modo como a molécula vibra.

De acordo com a teoria quântica, a absorção ou emissão de um fóton pela molécula é dada realizando-se uma transição entre possíveis estados moleculares. A diferença de energia entre estes dois estados tem a mesma energia do fóton absorvido ou emitido de tal maneira que a energia total do sistema se conserve. A relação de Einstein é válida

$$\Delta E_{mol} = hc\sigma,$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade de propagação da luz no vácuo e σ é o número de onda associada ao fóton.

Seguiremos a convenção adotada por Herzberg [69], em que o estado mais excitado é denotado por um primo e o estado menos excitado por dois, e desta forma escreveremos o número de onda do fóton como

$$\sigma = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc}$$

Por conveniência, vamos escrever a equação (2.29) em unidades de número de ondas (ou inverso do comprimento de onda). Para isto dividimos a expressão (2.29) por hc obtendo

$$T = T_{ele} + G + F, \quad (2.30)$$

onde cada um destes termos é conhecido como o *valor de termo*. Os termos do lado direito são os termos eletrônico, vibracional e rotacional, respectivamente.

A conveniência na utilização dos valores de termos para o conhecimento dos níveis de energia deve-se ao fato do comprimento de onda da radiação absorvida ou emitida, ou o número de onda associada a ela, serem as grandezas medidas experimentalmente para a determinação dos espectros moleculares.

A separação entre estas diferentes regiões espectroscópicas para definição do tipo de transições ocorrendo na molécula não é simplesmente uma definição baseada na diferença entre ordens de grandeza dos diferentes valores de termos em (2.30). O espectro das moléculas diatômicas apresenta em cada uma destas regiões características distintas, padrões distintos de arranjo das posições das linhas. A identificação destes padrões e o ajuste das posições por meio de expressões simples é um dos primeiros passos para a determinação do espectro, atribuindo às linhas experimentais quais estados que tomaram parte durante a emissão ou absorção do fóton relacionado a elas. Como uma quantidade muito grande de linhas é observada no espectro, o ajuste das suas posições por meio de expressões mais simples pode ser imaginado como uma redução dos dados obtidos a uma pequena quantidade de parâmetros livres das expressões utilizadas.

2.5 Redução de dados espectroscópicos

No espectro atômico, são observadas linhas simples e finas, cujas posições destas no espectro óptico são descritas por expressões bastantes simples conhecidas como as séries de Rydberg

$$\sigma = \frac{A}{(n_1 + a)^2} - \frac{B}{(n_2 + b)^2},$$

onde A , B , a e b são parâmetros a serem ajustados para as transições em um estado atômico e que determinam com precisão os números de onda associados a estas transições. Os números inteiros n_1 e n_2 são chamados de números quânticos principais utilizados na descrição dos estados.

Já no espectro molecular, diferentemente do espectro atômico, é observado um espectro formado por bandas. Bandas são regiões de comprimento de onda mais ou menos alongadas, que se observadas com um espectroscópio de alta resolução, perceber-se-á que estas bandas são compostas por uma quantidade muito grande de linhas espectroscópicas. Chamamos de *cabeça da banda* a extremidade da banda cuja intensidade cai repentinamente a zero, enquanto o outro lado cai mais vagarosamente. De acordo com o lugar onde esta queda mais vagarosa é tomada, se para maiores ou menores comprimentos de onda de uma banda, dizemos que a banda é sombreada para o vermelho ou violeta. A Figura 2.2 mostra um espectro de bandas típico.

Os espectros moleculares na região do visível e do ultravioleta próximo consistem de séries de bandas cuja separação entre os números de onda diminui muito vagarosamente com a diminuição do número de onda das bandas; estas séries são chamadas progressões. Podemos

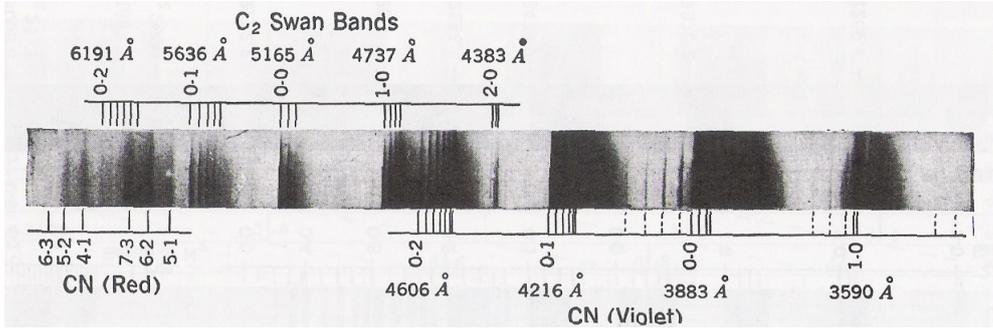


Figura 2.2: Bandas das moléculas de CN e C₂. A figura foi retirada de Ref. [69].

representar os números de onda das bandas de cada uma das progressões aproximadamente pela fórmula

$$\sigma = \nu_{v'} - (a''v'' - b''v''^2), \quad (2.31)$$

onde $\nu_{v'}$, a'' e b'' ($b'' \ll a''$) são constantes positivas a serem encontradas de forma a melhor ajustar a representação matemática das bandas descritas pela Equação (2.31) e v'' é um número inteiro e não-negativo. Como as constantes são sempre positivas, $\nu_{v'}$ é o maior número de onda associado a uma banda da progressão $-v''$. Pode ser necessária a introdução de potências mais altas de v'' na expressão acima. Progressões como estas são conhecidas como progressões $-v''$.

As progressões $-v''$ estão associadas as transições eletrônicas entre um determinado estado vibracional do estado superior e os estados vibracionais do estado eletrônico de energia mais baixa, que são identificados pelo número inteiro v'' . Podemos verificar algumas transições na Figura 2.3, onde é representada uma parte de uma progressão deste tipo, indicada pelas setas verdes; as setas para baixo indicam que supomos um decaimento radiativo para o estado eletrônico mais baixo.

Analisando esta representação, vemos que o termo $\nu_{v'}$ é o número de onda associado a transição entre um determinado estado vibracional do estado eletrônico superior e o vibracional menos energético do estado eletrônico inferior. Este número de onda é determinado pela Equação (2.31) para o valor de $v'' = 0$.

Se $b'' = 0$, a equação 2.31 forneceria uma série de bandas equidistantes com uma separação igual a a'' . Um resultado idêntico é encontrado para um potencial hârmônico, onde a separação entre os consecutivos níveis de energia é constante. Se b'' for diferente de 0, mas muito menor que a'' , então a separação entre duas bandas consecutivas diminui gradu-

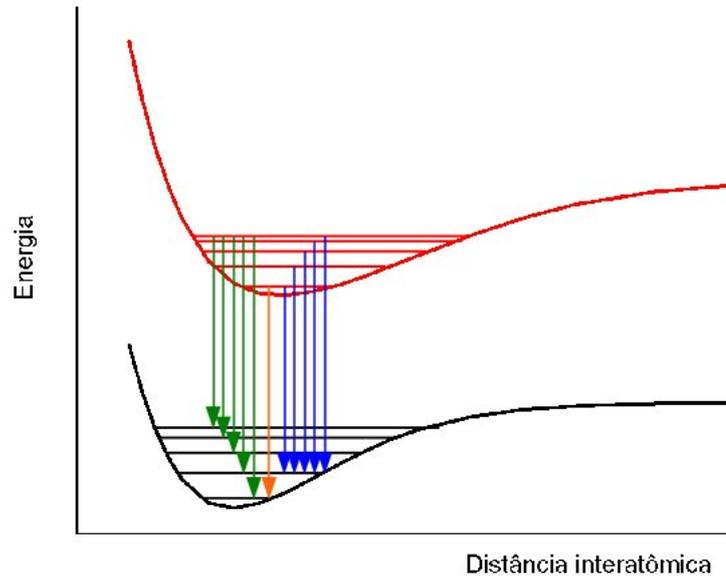


Figura 2.3: Representação gráfica das transições permitidas entre dois estados eletrônicos.

almente, e o b'' pode ser pensado como uma constante associada a uma correção anarmônica do potencial efetivo sobre os núcleos associado ao estado eletrônico menos energético.

Tomando os números de onda associados as bandas com maior número de onda de cada progressão— v'' , as bandas $\nu_{v'}$, obtemos uma outra progressão, com outras constantes. Nesta progressão, a separação entre as bandas diminuem para números de onda maiores. Estes números de onda podem ser representados por

$$\nu_{v'} = \nu_{00} + (a'v' - b'v'^2), \quad (2.32)$$

onde v' assume valores inteiros e não-negativos e ν_{00} , a' e b' são constantes positivas, onde ν_{00} está associado ao menor número de onda da progressão. Esta progressão é conhecida como uma progressão— v' .

As progressões— v' são progressões associadas a transições entre um determinado estado vibracional do estado eletrônico menos energético e os estados vibracionais do estado eletrônico mais energético, não precisando necessariamente ser o estado vibracional fundamental do estado eletrônico menos energético como afirmamos acima, tomando somente os $\nu_{v'}$ como constituintes desta progressão. O número inteiro v'' caracteriza o estado vibracional do estado eletrônico superior. As setas em azul na Figura 2.3 indicam uma progressão deste tipo.

Analisando novamente a representação gráfica na Figura 2.3, a seta laranja, representa o número de onda ν_{00} , que está associado a transição entre os estados vibracionais fundamentais dos dois estados eletrônicos.

As constantes a' e b' têm interpretações idênticas as constantes a'' e b'' , só que dizendo respeito ao potencial efetivo sobre os núcleos associado ao estado eletrônico mais energético.

Assim, substituindo a expressão (2.32) em (2.31), obtemos

$$\sigma = \nu_{00} + (a'v' - b'v'^2) - (a''v'' - b''v''^2), \quad (2.33)$$

que representa a totalidade de bandas associadas as transições vibracionais entre dois estados eletrônicos.

Em uma análise mais fina, com uma resolução maior das linhas que formam as bandas, podemos observar também que elas obedecem um determinado padrão e que podemos, a partir de uma expressão empírica representada por polinômios, descrever os números de onda associadas a estas linhas. Esta expressão é dada por uma função do segundo grau

$$\sigma = c + dm - em^2,$$

onde c , d e e são constantes positivas a serem ajustadas para cada uma das bandas e m é um número inteiro. Algumas vezes, termos de ordem maior que dois no polinômio são necessários para ajustar os números de onda dentro da precisão associada as medidas destes. Estas linhas que formam as bandas são devidas a transições entre os diferentes níveis rotacionais dos estados vibracionais associados a banda.

Como podemos notar, a quantidade de linhas que podem surgir em um espectro de um molécula diatômica é enorme e a redução destes dados espectroscópicos torna-se uma necessidade. Assim como o ajuste dos parâmetros da expressão de Rydberg para descrever as linhas espectroscópicas de um átomo pode ser pensada como uma maneira compacta de escrever os dados espectroscópicos, o ajuste dos parâmetros das expressões empíricas para descrever as bandas e as linhas de uma banda no espectro de uma molécula diatômica também o será.

Algumas formas de redução partindo de primeiros princípios têm sido propostas na literatura no último século. Uma das formas mais populares é o ajuste dos parâmetros das expressões determinadas por Dunham em seus trabalhos [70,71], onde partindo da equação de Schrödinger radial, ele determinar expressões polinomiais, semelhante as empíricas descritas acima, para descrever os níveis de energia em um determinado estado eletrônico.

Outras formas partem da construção de um potenciais efetivo sobre os núcleos. Conhecendo-se este potencial poderíamos resolver a equação de Schrödinger radial (2.16) e determinar os níveis de energia e outras quantidades de interesse. Aqui destacam-se duas metodologias diferentes: a primeira associada a determinação de potenciais numéricos e a segunda ao ajuste de parâmetros de uma forma analítica atribuída ao potencial.

Dentre as metodologias associadas a determinação de potenciais numéricos podemos citar o método proposto por Rees [29], que derivou expressões analíticas equivalentes ao método de construção gráfica para as curvas de energia potencial desenvolvido por Rydberg [27] e Klein [28], que posteriormente ficou conhecido como método Rydberg-Klein-Rees ou simplesmente RKR, em homenagem as pessoas que desenvolveram a metodologia. Um outro método é o da Abordagem Perturbativa Inversa ou, do acrônimo em inglês, IPA, proposto por Kosman e Hinze [30] e Vidal e Scheingraber [31], que partindo de um potencial inicial, geralmente um potencial RKR, atribuído a um hamiltoniano não perturbado, tenta determinar correções perturbativas ao potencial de forma que minimize o desvio entre as energias determinadas experimentalmente e as encontradas resolvendo-se a equação de Schrödinger para este novo potencial com correções perturbativas.

Um dos inconvenientes da metodologia proposta por Rees é o de conhecer uma expressão para as energias da moléculas em função dos números quânticos que designam o estado vibracional e rotacional e o da metodologia IPA o conhecimento de um potencial inicial.

As metodologias de ajuste de parâmetros de uma forma analítica atribuída a um determinada curva de energia potencial tem ganhado grande força nas últimas duas décadas, a partir dos trabalhos de Coxon e Hajigeorgiou [4–6] e de Zimmermann e colaboradores [7]. Estas metodologias têm recebido o nome genérico de *Ajuste Direto*, já que *a priori* a única informação necessária para o ajuste da curva de energia potencial é fornecida pelo próprio espectro, com as transições associadas a cada uma das linhas já atribuídas. Em particular, nesta tese estamos interessados em estudar o Ajuste Direto das Curvas de Energia Potencial de moléculas diatômicas alcalinas utilizando o Algoritmo Genético como procedimento de busca dos melhores parâmetros que ajustam o potencial.

Capítulo 3

Metodologias

Neste capítulo vamos tratar de algumas metodologias utilizadas na redução de dados espectroscópicos. Estas metodologias se diferenciam basicamente por dois aspectos. O primeiro aspecto diz respeito a expressão que será ajustada com os dados experimentais, enquanto o segundo aspecto é quanto a forma de expressar as quantidades que serão ajustadas, ou seja, como descrevê-las.

Os primeiros ajustes realizados de dados experimentais determinaram coeficientes associados a polinômios que ajustariam os números ou comprimentos de onda das linhas do espectro. Eram polinômios de baixo grau, dependendo da região espectroscópica, podendo ser acrescentados monômios de 3^a ordem ou 4^a ordem para correções no ajuste, permitindo descrever a posição das linhas dentro da precisão em que o espectro foi medido. Estas expressões, puramente empíricas, sem nenhum fundamento teórico, foram utilizadas por um longo tempo para a redução de dados. A estranha aparência destes espectros, em especial os espectros atômicos, com suas linhas que não conseguiam ser descritas pela teoria clássica da Física em voga durante o final do século XIX foi o grande motivador de alguns cientistas como Niels Bohr e Arnold Sommerfeld para quebrarem paradigmas e proporem um novo modelo atômico, regido por outras leis mecânicas, diferentes das clássicas.

Com o avanço da Teoria Quântica, metodologias baseadas em seus primeiros princípios começaram a ser utilizadas e expressões mais elaboradas, porém ainda baseadas em polinômios, foram sendo introduzidas na redução dos dados para descreverem os valores de termos do espectro. Uma das mais importantes metodologias deste tipo é a utilizada por Dunham [70, 71] como veremos abaixo.

Em meados do século XX, novas metodologias foram sendo desenvolvidas de forma a construir Curvas de Energia Potencial de uma maneira que pudessem ser utilizadas em

cálculos numéricos com interesse no estudo do movimento dos núcleos. Tais CEPs numéricas baseiam-se em tabelas de distância internuclear versus energia. Os métodos mais conhecidos desta classe são os método RKR e IPA.

No final do século XX e começo do século XXI, novas metodologias puderam ser trabalhadas com maior eficiência devido ao aumento do poder dos computadores, dando origem ao que conhecemos hoje de maneira genérica como métodos de ajuste direto. Estes métodos tem em comum o fato de atribuir a uma CEP uma forma funcional analítica, e os parâmetros desta forma funcional devem ser ajustados de forma a minimizar o erro entre os dados espectroscópicos obtidos do espectro e os dados encontrados resolvendo-se a equação de Schrödinger radial.

As grandes diferenças entre os métodos de ajuste direto estão na metodologia utilizada para a determinação do conjunto otimizado de parâmetros da forma analítica empregada na descrição da CEP e na própria forma analítica empregada. Uma das metodologias de busca mais utilizada pelos pesquisadores é o método de Levenberg-Maquardt. Neste trabalho, utilizamos uma metodologia baseada no Algoritmo Genético (AG), uma ferramenta de busca poderosa na solução de problemas não-lineares. Algumas expressões tem sido propostas e estudadas por Leroy e colaboradores [72], na Universidade de Waterloo, no Canadá, empregando modificações na expressão do potencial de Morse e de Lennard-Jones para a descrição de CEPs. Um outro trabalho realizado por Varandas e colaboradores [73], da Universidade de Coimbra, tem proposto uma função modelo chamada por eles de EHFACE2U¹ para a descrição do estado fundamental das moléculas de Cs₂ e HF. Neste trabalho empregamos como formas funcionais a função de Rydberg estendida, para o ajuste da molécula de NaLi, e uma segunda forma baseada em um trabalho realizado por Patkowski e colaboradores [74] para o dímero de Ar₂.

Passaremos então a descrição dos métodos mais utilizados pela comunidade nas próximas seções e finalizaremos o capítulo com uma descrição da metodologia de ajuste direto usando o Algoritmo Genético que desenvolvemos neste trabalho.

3.1 Ajuste de Dunham

Em 1932, Dunham [70, 71] utilizando o método WKB para determinar a solução da equação de Schrödinger radial, mostrou que para uma função potencial efetivo genérica

¹acrônimo para Extended Hartree-Fock Approximate Correlation Energy, o 2 significando que é para uma molécula diatômica e o U indicando um comportamento assintótico correto para o limite do átomo unido quando da dissociação da molécula.

como

$$V_J = hca_0\xi^2 (1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots) + B_e (1 - 2\xi + 3\xi^2 + \dots),$$

onde ξ é a separação nuclear com relação a posição de equilíbrio, as energias associadas aos autoestados podem ser descritas como uma série de potências em $v + 1/2$ e em $J(J + 1)$:

$$F_{vJ} = \sum_{i,j} Y_{ij}(v + 1/2)^i [J(J + 1)]^j,$$

sendo as constantes Y_{ij} dependentes das constantes $\{a_k\}$ que descrevem o potencial.

O potencial de Dunham, como pode ser visto, é a combinação de um potencial anarmônico, onde a constante a_0 é uma constante associada a frequência de oscilação para pequenos deslocamentos com relação a posição de equilíbrio, e a energia de rotação de um rotor não rígido, onde B_e é o momento de inércia da molécula para a separação de equilíbrio.

Os resultados encontrados por Dunham apresentam uma justificativa teórica para as expressões empíricas de ajuste das linhas espectroscópicas que constituem as bandas. Ele conseguiu associar estas novas constantes teóricas às antigas, que são determinadas experimentalmente, de tal forma que

$$\begin{array}{lll} Y_{10} \sim \omega_e & Y_{20} \sim -\omega_e x & Y_{30} \sim \omega_e y \\ Y_{01} \sim B_e & Y_{11} \sim -\alpha_e & Y_{21} \sim \gamma_e \\ Y_{02} \sim -D_e & Y_{12} \sim -\beta_e & Y_{40} \sim \omega_e z \end{array}$$

Os valores de termos vibracionais e rotacionais podem ser expandidos pelas expressões [75]:

$$G(v) = Y_{10} \left(v + \frac{1}{2}\right) + Y_{20} x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + Y_{30} \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (3.1)$$

$$F_v(J) = Y_{v1} J(J + 1) + Y_{v2} [J(J + 1)]^2 + Y_{v3} [J(J + 1)]^3 + \dots, \quad (3.2)$$

onde

$$Y_{v1} = Y_{01} + Y_{11} \left(v + \frac{1}{2}\right) + Y_{21} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (3.3)$$

$$Y_{v2} = Y_{02} + Y_{12} \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots,$$

que juntas descrevem os diversos níveis de energia de uma molécula diatômica. As expressões (3.1) e (3.2) são encontradas como soluções do oscilador anarmônico e do rotor não rígido. Explicitamos nas equações (3.1) e (3.2) a dependência destes com os números quânticos de vibração e rotação que caracterizam o estado molecular.

A partir das expressões de Dunham para os valores de termos, podemos determinar quais os parâmetros que melhor ajustariam estes valores. Para determinar os parâmetros de Dunham é necessário primeiramente atribuir aos diferentes valores de termo os números quânticos do estado superior e inferior da transição correspondente. Uma atribuição ruim pode implicar em um ajuste com uma variância não desejada entre os valores de termos calculados e os determinados experimentalmente. Depois de atribuídas as transições, é possível montar um sistema linear de equações onde para cada valor de termo, ou a cada nível de energia de um estado eletrônico, teremos uma equação que terá como variáveis os parâmetros de Dunham.

O sistema de equações a ser resolvido dependerá da escolha das expressões e parâmetros que descreverão os dados experimentais. Um número finito dos parâmetros de Dunham é escolhido, e este número definirá o sistema de equações. Métodos de minimização de desvios quadráticos são então aplicados às equações com o objetivo de determinar o melhor conjunto de parâmetros de Dunham.

3.2 O método de Rydberg-Klein-Rees ou RKR

O método RKR consiste na construção de uma curva de energia potencial para um determinado estado eletrônico de uma molécula diatômica a partir de uma expressão conhecida dos níveis de energia vibracionais e rotacionais de um estado eletrônico. Conhecendo os níveis de energia, poderíamos determinar os pontos de retorno clássicos associados a cada nível e assim construir a CEP desejada na forma de uma tabela de distância internuclear versus valor numérico do potencial associado àquela distância. Potenciais deste tipo recebem a designação de potenciais numéricos.

Seja a CEP dada por

$$V_J(R) = V_0(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1),$$

onde V_0 é o potencial efetivo para uma molécula diatômica sem rotação e o outro termo é a energia cinética de rotação. Assumindo uma função como

$$A(E, J) = \frac{\sqrt{2\mu\pi}}{2\hbar} \int_{R_1}^{R_2} dR (E - V_J(R)),$$

podemos demonstrar que esta função possui algumas propriedades como, por exemplo,

$$\frac{\partial A}{\partial E} = \frac{\sqrt{2\mu\pi}}{2\hbar} \int_{R_1}^{R_2} 1 dR = \frac{\sqrt{2\mu\pi}}{2\hbar} (R_2 - R_1) \quad (3.4)$$

e

$$\frac{\partial A}{\partial J} = \frac{\hbar\pi}{\sqrt{2\mu}} \int_{R_1}^{R_2} \left(-\frac{(2J+1)}{R^2} \right) dR = \frac{(2J+1)\hbar\pi}{\sqrt{2\mu}} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right). \quad (3.5)$$

Assim podemos determinar os pontos de retorno clássicos do potencial associados a um determinado nível de energia da molécula conhecendo as derivadas da função $A(E, J)$. Mas para isto precisaríamos conhecer o potencial $V_J(R)$, o que *a priori* não conhecemos; a CEP que representa este potencial efetivo sobre os núcleos é o que tentamos determinar.

Para contornar este problema, vamos usar a identidade

$$\int_a^b \left(\frac{x-a}{b-x} \right)^{1/2} dx = \int_a^b \left(\frac{b-x}{x-a} \right)^{1/2} dx = \frac{\pi}{2}(b-a),$$

de forma que poderemos reescrever a função $A(E, J)$ de outra maneira,

$$\begin{aligned} A(E, J) &= \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{R_1}^{R_2} \int_{E_{min}}^E dR dE' \frac{(E-E')^{1/2}}{(E'-V_J(R))^{1/2}} = \\ &= \int_{E_{min}}^E dE' \left[\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{R_1}^{R_2} dR (E'-V_J(R))^{-1/2} \right] (E-E')^{1/2}, \end{aligned}$$

e reescrevendo a equação dentro dos colchetes temos

$$A(E, J) = 2 \int_{E_{min}}^E dE' \frac{\partial}{\partial E'} \left[\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{R_1}^{R_2} dR (E'-V_J(R))^{1/2} \right] (E-E')^{1/2}.$$

Assumindo que a variável E' é a energia do sistema e observando que a expressão entre colchetes tem o seu valor definido pela regra de quantização de Bohr-Sommerfeld, a função $A(E, J)$ passa a ser dada por

$$A(E, J) = 2\pi \int_{E_{min}}^E dE' \frac{\partial(v+1/2)}{\partial E'} (E-E'(v, J))^{1/2} = 2\pi \int_0^{v(E)} dv (E-E'(v, J))^{1/2},$$

onde a expressão da energia em função dos números quânticos vibracional e rotacional é uma expressão conhecida, que pode ser dada, por exemplo, pela expansão de Dunham para os níveis de energia de um estado eletrônico. Para isto basta determinarmos quais são os melhores parâmetros de Dunham para ajustar esta expressão.

Agora que conhecemos uma forma para determinar a expressão $A(E, J)$ a partir de uma expressão para a energia em função dos números quânticos, podemos determinar os pontos de retorno clássicos utilizando as derivadas da função $A(E, J)$ dadas nas Equações (3.4) e (3.5). Como estamos interessados na construção da CEP, tomaremos $J = 0$. Resolvendo o sistema formado por estas duas equações, temos que

$$R_{1,2} = \left(f^2 + \frac{f}{g} \right)^{1/2} \mp f, \quad (3.6)$$

onde tomamos as soluções positivas do sistema devido as restrições impostas a distância internuclear. Aqui f e g são funções positivas dadas por

$$f = \lim_{J \rightarrow 0} \left(\frac{\hbar}{\sqrt{2\mu\pi}} \frac{\partial A(E, J)}{\partial E} \right)$$

$$g = \lim_{J \rightarrow 0} \left(-\frac{1}{\hbar\pi} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{\partial A(E, J)}{\partial J} \right)$$

3.3 O método da Abordagem Perturbativa Inversa ou IPA

O método IPA parte de um potencial efetivo inicial para os núcleos de uma molécula diatômica com o intuito de construir um novo potencial onde correções perturbativas quânticas são realizadas de forma a minimizar a discrepância entre os níveis de energia experimentais tomados como referência e os valores calculados a partir deste potencial corrigido, quando da resolução da equação de Schrödinger radial.

Tomando a equação de Schrödinger radial não perturbada, temos que

$$H_0 \varphi_{vJ}^0(R) = E_{vJ}^0 \varphi_{vJ}^0(R).$$

Assumindo uma perturbação no potencial, podemos escrever a equação acima como

$$(H^0 + \Delta V(R)) \varphi_{vJ}(R) = E_{vJ} \varphi_{vJ}(R),$$

onde a correção de primeira ordem na energia é dada por

$$\Delta E_{vJ} = \langle \varphi_{vJ}^0(R) | \Delta V(R) | \varphi_{vJ}^0(R) \rangle,$$

Ao contrário da teoria de perturbação comum que é aplicada a este tipo de problema, não estamos interessados em calcular correções nos níveis de energia do sistema, e sim em determinar a correção perturbativa do potencial sobre o sistema, ou seja $\Delta V(R)$, invertendo a abordagem perturbativa, já que determinamos

$$\Delta E_{vJ} = E_{vJ} - E_{vJ}^0,$$

onde E_{vJ} é o valor experimental e E_{vJ}^0 é o autovalor calculado de equação de Schrödinger radial.

Podemos assim, assumindo que

$$\Delta V(R) = \sum_i c_i f_i(R),$$

onde $f_i(R)$ é um conjunto de funções de base, e escrever a correção perturbativa de primeira ordem na energia como

$$\Delta E_{vJ} = \sum_i c_i \langle \varphi_{vJ}^0(R) | f_i(R) | \varphi_{vJ}^0(R) \rangle. \quad (3.7)$$

A partir da determinação dos coeficientes c_i podemos escrever a correção na CEP inicial, que geralmente é uma CEP obtida de uma construção utilizando o método RKR, e construir uma curva de energia potencial que descreva os níveis de energia com uma precisão mais próxima da experimental.

Na Figura 3.1, grafamos a discrepância entre os níveis de energia determinados pelo método RKR e os níveis determinados utilizando o método IPA para a molécula diatômica de RbCs, a partir dos resultados obtidos por Fellows e colaboradores na Ref. [76].

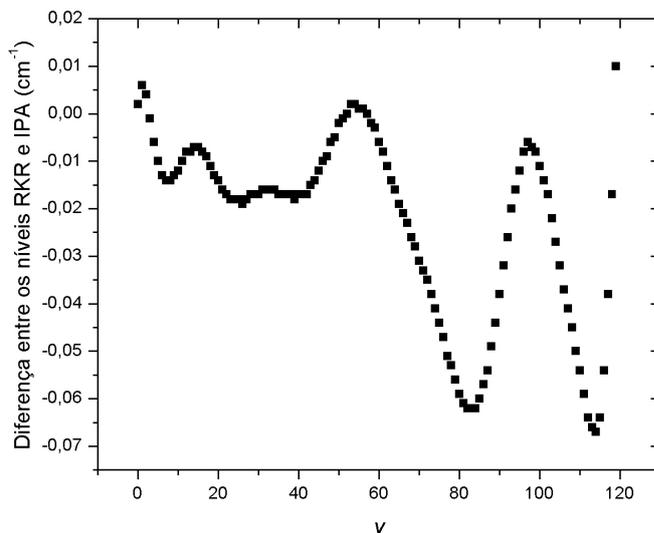


Figura 3.1: Diferença entre os níveis vibracionais RKR e IPA para o estado fundamental da molécula de RbCs.

Esta discrepância deve-se as correções perturbativas realizadas empregando-se o método IPA ao potencial inicial RKR. Como podemos perceber, estes níveis de energia diferem uns dos outros por até centésimos de cm^{-1} . Os níveis de energia IPA e RKR foram conseguidos resolvendo-se a equação de Schrödinger radial para os respectivos potenciais numéricos, empregando o método da representação da variável discreta (DVR) para a realização das integrais necessárias para a resolução do problema (ver Apêndice B).

3.4 O Ajuste Direto

Curvas de Energia Potencial são quantidades essenciais para o estudo teórico e compreensão da dinâmica de uma molécula diatômica. A partir destas é possível determinar os vários estados de energia e autofunções associados a estes. Com esta determinação é possível encontrar tempos de vida de um estado excitado, momentos dipolares ² e outras quantidades de interesse tanto teórico quanto experimental no estudo destes sistemas.

Por muito tempo duas abordagens se sobressaíram para a construção destas curvas. Uma abordagem desenvolvida a partir dos primeiros princípios, que consiste em, a partir da aproximação de Bohr-Oppenheimer, resolver o problema do Hamiltoniano eletrônico e uma segunda que constrói as curvas a partir de constantes experimentais obtidas, por exemplo, através do ajuste dos parâmetros de Dunham.

A metodologia de primeiros princípios baseia-se em determinar as energias eletrônicas e as autofunções associadas para diferentes configurações nucleares (distância entre os dois núcleos de uma molécula diatômica) do Hamiltoniano eletrônico construindo assim potenciais numéricos que representem as CEPs de interesse. A resolução do Hamiltoniano é realizada supondo-se uma função de estado para descrever o estado eletrônico. Esta função de estado deve ser tal que minimize a energia do sistema, ou o valor médio do operador Hamiltoniano. O problema básico dos cálculos de estrutura eletrônica via primeiros princípios pode ser resumido a um problema de minimização do funcional energia. A solução que minimiza este funcional é dada por um problema de autovalor e autovetor do operador Hamiltoniano eletrônico, onde os autovalores são os valores de energia eletrônica para uma determinada configuração nuclear e os autovetores são coeficientes que expandem a função de estado em um conjunto de funções de base determinados preliminarmente. Uma maior discussão sobre algumas metodologias de primeiros princípios para cálculos de estrutura eletrônica pode ser encontrada na Ref. [57].

Estas metodologias tem tido grande sucesso na descrição dos sistemas moleculares. Porém a precisão obtida na determinação dos níveis de energia não são as melhores possíveis e podem desviar algumas ordens de grandeza da precisão da medida obtida no laboratório para as energias vibracionais do sistema. Para diminuir estes desvios algumas correções são realizadas no Hamiltoniano, incluindo termos que em um primeiro momento foram desprezados pela sua pequeníssima ordem de grandeza em comparação com a energia cinética e potencial associada aos elétrons. Apesar da melhora nos resultados a introdução destes

²Para determinar o momento de dipolo precisa-se, além da CEP, do conhecimento da função momento de dipolo de transição eletrônico. Para mais informações sobre o cálculo desta quantidade ver [57, 77]

termos no Hamiltoniano eletrônico torna a resolução do problema mais complexa e custosa computacionalmente. Um outro inconveniente destas metodologias é fornecer como resultado um potencial numérico, isto é, uma tabela para algumas distâncias internucleares versus a energia eletrônica associada a essa distância. Desta forma, para conhecermos a energia eletrônica para uma configuração que se encontra entre outras duas, é necessário realizar uma interpolação, e para conhecermos a energia para distâncias muito pequenas ou perto da dissociação, realizamos uma extrapolação, aproximando o resultado dos valores esperados para esta energia e introduzindo cada vez mais erros na determinação das CEPs. Um outro procedimento seria ajustar uma função analítica aos pontos deste potencial numérico.

Por outro lado, metodologias de construção das curvas a partir de constantes determinadas experimentalmente consistem em saber escrever as energias vibracionais associadas a um estado eletrônico em função destas constantes obtidas experimentalmente, como os parâmetros de Dunham. Conhecendo as energias em função das constantes é possível determinar os pontos de retorno clássico para este “oscilador anarmônico” e construir novamente um potencial numérico. As curvas determinadas por esta metodologia descrevem muito bem as energias eletrônicas e a determinação dos níveis vibracionais a partir delas, como não poderia deixar de ser, encontram-se em excelente acordo com as medidas experimentais. O inconveniente deste tipo de metodologia é que a curva de energia potencial só é conhecida para regiões nas quais estes níveis de energia experimental são conhecidos. Se a quantidade de níveis conhecidos de um determinado estado eletrônico não preencher uma boa parte do poço do potencial, a descrição da dissociação pode ser mal realizada, introduzindo grandes erros nas extrapolações para a determinação da curva nesta região. Isto deve-se ao fato do ajuste das constantes experimentais ter sido realizado com os níveis determinados experimentalmente. Um bom ajuste das constantes para estes níveis não assegura um bom ajuste para os outros não determinados.

A partir da década de 1990, com o aumento do poder computacional, uma nova abordagem para a construção de curvas de energia potencial começou a ser desenvolvida. Nesta abordagem os dados obtidos experimentalmente são ajustados a uma forma analítica proposta para descrição da curva de energia potencial. Neste ajuste, os parâmetros da forma analítica são pesquisados de maneira tal que reduzam a variância entre os dados experimentais e os respectivos resultados teóricos obtidos resolvendo-se a equação de Schrödinger radial a partir da CEP ajustada. Por causa desta característica, estas metodologias receberam o nome genérico de *Ajuste Direto*, já que não é mais necessário a determinação de constantes experimentais a partir do espectro para realizar a construção das CEPs de interesse. A Fi-

gura 3.2 mostra um esquema onde diferenciamos o ajuste direto das metodologias mediadas por constantes experimentais.

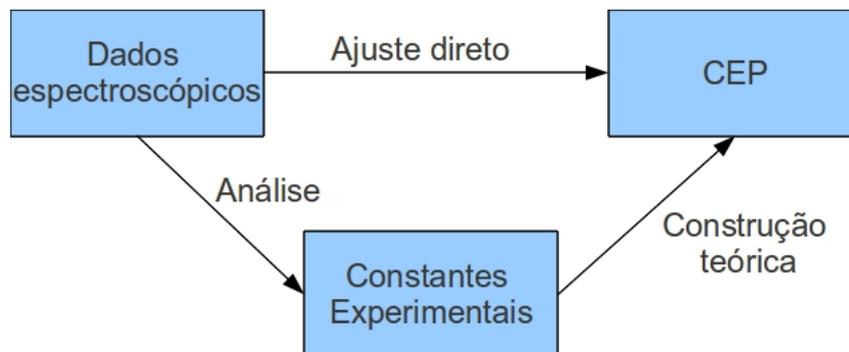


Figura 3.2: Esquema diferenciando o ajuste direto das metodologias mediadas por constantes experimentais

Algumas metodologias tem sido desenvolvidas por diferentes grupos ao redor do mundo. As diferenças essenciais entre elas estão na escolha da melhor representação analítica para as CEP e no método utilizado para a pesquisa do conjunto otimizado de parâmetros da função que melhor ajusta os dados de entrada que deverão ser reproduzidos. Para realizar a busca dos parâmetros nós utilizamos um algoritmo conhecido na literatura como Algoritmo Genético Híbrido. O adjetivo híbrido é dado porque utilizamos um algoritmo de otimização local juntamente com o Algoritmo Genético. No nosso caso este algoritmo de otimização local é baseado no método L-BFGS (acrônimo para Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno limited memory quasi-Newton) [78, 79]. Passamos agora a uma discussão com mais detalhes sobre a metodologia empregada na procura do conjunto otimizado de parâmetros utilizados na representação analítica da Curva de Energia Potencial.

3.4.1 O Algoritmo Genético Híbrido

Para a pesquisa do melhor conjunto de parâmetros implementamos uma metodologia baseada no Algoritmo Genético Híbrido. Chamamos de Algoritmo Genético a uma classe de algoritmos de busca, cujo processo é inspirado nas regras de seleção natural que explicam a evolução natural da população de uma determinada espécie [80].

O conjunto de parâmetros que utilizamos é empregado na construção de uma forma funcional analítica que representará o estado fundamental da molécula diatômica. No caso da molécula de NaLi utilizamos a função de Rydberg estendida, de forma que o potencial é

dado por

$$V(R) = -D_e \left(1 + \sum_{k=1}^p a_k \rho^k \right) \exp(-a_1 \rho), \quad (3.8)$$

onde $\rho = R - R_e$ é a separação internuclear da distância de equilíbrio R_e .

Utilizamos, para a molécula de RbCs, uma forma funcional analítica inspirada no trabalho de ajuste do potencial de interação entre dois átomos de argônio, realizado por Patkowski e colaboradores [74], sendo que retiramos algumas constantes utilizadas por ele e introduzimos outras. O potencial é dado pela expressão

$$V(R) = \left(a_1 + a_2 R + \frac{a_3}{R} + a_4 R^2 + a_5 R^3 \right) e^{-(a_6 R + a_7 R^2)} - \sum_{k=3}^5 f_{2k}(a_8 R) \frac{C_{2k}}{R^{2k}}, \quad (3.9)$$

onde R é a separação internuclear e $f_{2k}(\rho) = 1 - e^{-\rho} \sum_{i=0}^{2k} \rho^i / i!$.

A partir de agora denotaremos o conjunto dos parâmetros a_i, D_e, R_e e a_i, C_{2k} pelo vetor \mathbf{z} ³ e o potencial será dado parametricamente em função deste:

$$V(R) \equiv V(R; \mathbf{z}).$$

Nesta classe de algoritmos, cada conjunto de parâmetros \mathbf{z} que é proposto ser solução do problema é considerado um indivíduo, e os parâmetros são considerados genes.

Durante cada iteração, uma população de indivíduos é criada. Dentro desta população, os indivíduos mais bem adaptados, isto é, o conjunto de parâmetros que melhor descrevem a solução do problema são selecionados. Estes indivíduos selecionados darão origem a uma nova geração após sofrerem ação de operadores genéticos como o *operador cruzamento* e o *operador mutação*. Estes operadores simulam fenômenos ocorridos com os cromossomos em um nível celular, possibilitando o aparecimento de indivíduos mais bem adaptados ao ambiente em que vivem. Por causa disto, os conjuntos de parâmetros são também chamados cromossomos.

Para medir o nível de adaptação de um indivíduo, nós estimamos o valor de uma função objetiva, que deve nos inferir o quão bom é um conjunto de parâmetros no ajuste de uma determinada CEP. Esta função objetiva, pelo seu caráter é também chamada na literatura de *fitness function*. Geralmente, os dados experimentais utilizados como referência para o ajuste tem precisões e incertezas diferentes e por isto não podem ser levados em um mesmo pé de igualdade. Para dar conta desta diferença, a função objetiva deve levar em maior consideração dados com maior precisão do que os dados com uma maior incerteza.

³ $\mathbf{z} \equiv [a_1, \dots, a_n, D_e, R_e]$ ou $\mathbf{z} \equiv [a_1, \dots, a_8, C_6, C_8, C_{10}]$

No programa desenvolvido para o trabalho, além dos operadores e processos de seleção que caracterizam o Algoritmo Genético, também implementamos uma rotina de otimização local sobre os indivíduos selecionados em uma iteração. Essa implementação é realizada tendo em vista evitar que uma solução convirja para mínimos locais, possibilitando a pesquisa por um mínimo global e melhorando a convergência do cálculo. A Figura 3.3 mostra um esquema da rotina desenvolvida neste trabalho com o objetivo de construir uma CEP que descrevesse os níveis de energia molecular com uma grande precisão.

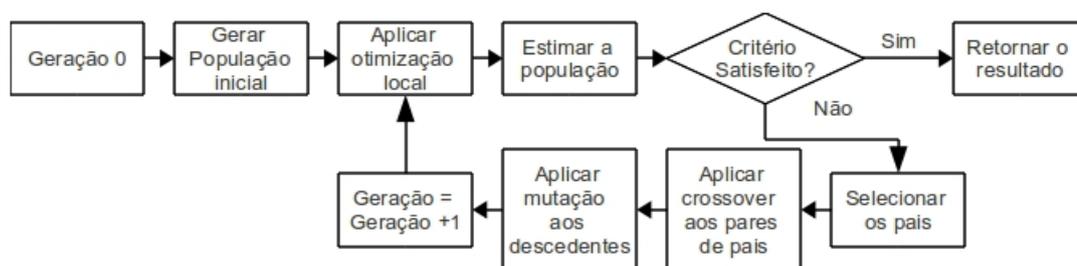


Figura 3.3: Diagrama esquemático de funcionamento do Algoritmo Genético

Após uma visão geral do funcionamento desta metodologia, passamos a discutir estas operações em mais detalhes separadamente.

Otimização local da população

Após a criação de uma geração, os indivíduos desta sofrem um processo de otimização local realizada utilizando o método L-BFGS [78, 79]. Este método é um processo iterativo que requer somente o conhecimento da função $V(R; \mathbf{z})$ e das derivadas desta com relação aos parâmetros. É uma extensão de baixa memória do método BFGS, daí a letra L iniciando o acrônimo.

Os métodos quasi-Newton são caracterizados por uma modificação ao método de Newton para a obtenção de mínimos ou máximos locais de uma função através da minimização da matriz Hessiana (matriz com as derivadas segundas com relação aos parâmetros) da função para qual desejamos encontrar esses extremos locais.

Neste trabalho implementamos o cálculo da derivada de duas formas diferentes. No ajuste da molécula de NaLi implementamos o cálculo da primeira derivada utilizando a razão entre as diferenças finitas. Após sugestões feitas por um dos árbitros do artigo na Ref. [58], no qual publicamos os resultados para a molécula de NaLi, implementamos o

cálculo da primeira derivada aplicando o teorema de Hellmann-Feynman [81]. Desta forma, no ajuste da molécula de RbCs, o cálculo das derivadas primeiras para a otimização local da população foi realizada utilizando-se uma expressão analítica. De acordo com o teorema:

$$\frac{\partial V}{\partial z_j} = \left\langle \frac{\partial \hat{\mathbf{H}}_{mol}}{\partial z_j} \right\rangle_{\text{médio}}, \quad (3.10)$$

onde o termo do lado direito da Equação 3.10 é o valor médio da derivada do operador Hamiltoniano com relação ao parâmetro z_j no estado rovibracional que estamos interessados. Desta maneira o cálculo das derivadas torna-se mais rápido e preciso devido a sua representação.

O número máximo de iterações é limitado pelo parâmetro LSL (local search length), porém se for alcançado um mínimo, o processo de otimização é interrompido e o número de iterações é menor que o valor especificado para LSL.

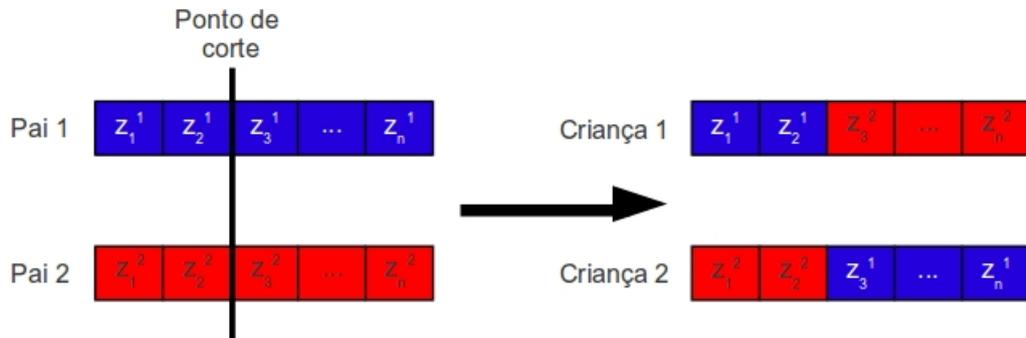
Estimativa da população com relação aos dados experimentais

Depois da otimização local ter sido realizada sobre os indivíduos, uma estimativa da adequação deles como solução para o problema é realizada utilizando para esta finalidade a função objetiva. A função objetiva estima a adaptação de um indivíduo comparando quantidades acessíveis experimentalmente obtidas no laboratório com as mesmas quantidades calculadas a partir da CEP obtida com o conjunto de parâmetros ou genes. A função que nós utilizamos é dada por

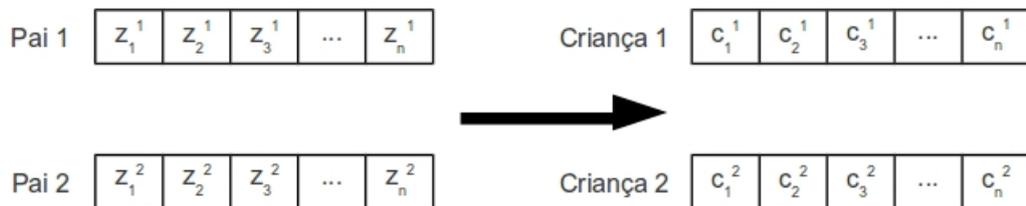
$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{N_{exp}} \omega_j^{exp} [E_j^{calc}(\mathbf{z}) - E_j^{exp}]^2 + \sum_{j=1}^{N_{ab}} \omega_j^{ab} [V^{fit}(R_j; \mathbf{z}) - V^{ab}(R_j)]^2, \quad (3.11)$$

onde N_{exp} e N_{ab} são as quantidade de dados experimentais e *ab initio* utilizados no ajuste, $E_j^{calc}(\mathbf{z})$ é a quantidade acessível experimentalmente calculada a partir do indivíduo \mathbf{z} e $V^{fit}(R_j; \mathbf{z})$ o valor do potencial ajustado par um ponto R_j . ω_j^{exp} e ω_j^{ab} são os pesos dados aos desvios quadráticos na expressão (3.11) para as quantidades experimetais e *ab initio*, respectivamente. Geralmente este peso é igual ao inverso da incerteza ao quadrado da medida, mas para o caso do NaLi fizemos $\omega_j^{exp} = 100$ e $\omega_j^{ab} = 1$ e para o RbCs fizemos $\omega_j^{exp} = 1/N_{exo}$. Este peso é maior quanto menor for a incerteza de uma medida, de forma a levar em maior consideração as medidas obtidas com maior precisão, como é esperado de uma função construída com o objetivo de medir o quão boa é uma solução que deve representar dados espectroscópicos com a precisão que eles são determinados. Desta maneira o nosso problema torna-se um problema de minimização da função (3.11) via a obtenção de um conjunto de parâmetros otimizado.

a) Cruzamento em um ponto



b) Cruzamento binário simulado



c) Mutação



Figura 3.4: Esquema da atuação dos operadores genéticos sobre o conjunto de parâmetros.

Operadores de cruzamento ou *crossover*

Após a estimativa de adequação dos indivíduos, os mais adaptados serão selecionados e serão os pais da nova geração que aparecerá. Porém antes disto estes pais ainda sofrerão a ação dos operadores de cruzamento. O operador de cruzamento ou *crossover* simula um fenômeno que ocorre em nível do núcleo celular, quando da divisão da célula por meiose (processo em que o material genético da célula mãe é dividida entre duas células filhas, reduzindo o número de cromossomos pela metade). No processo de meiose, dois cromossomos trocam entre si partes deles antes de gerar as células filhas. Esse processo é chamado de cruzamento cromossômico e toma lugar no início da meiose.

Algumas propostas tem sido colocadas na literatura e implementadas para simular o cruzamento entre dois indivíduos de uma geração, que aqui serão chamados de pais. Tais operadores são o *cruzamento em um ponto* e *cruzamento binário simulado* (conhecido como SBX).

O operador cruzamento em um ponto, como sugere o próprio nome, um algoritmo muito simples para a implementação do cruzamento entre dois pais. Ele seleciona aleatoriamente um ponto de corte no cromossomo de dois pais e troca a parte final dos cromossomos entre eles. Este processo está representado na letra a) da Figura 3.4. Devido a sua forma de operar, o operador cruzamento em um ponto é também chamado de operador recombinação discreta. Uma das desvantagens deste operador é que ele somente recombina cromossomos, sem levar em consideração a melhor carga genética de um dos pais para a formação de uma criança mais bem adaptada. Para contornar estes inconvenientes foram desenvolvidos operadores de cruzamento alternativos, que levem esta questão em consideração.

Um operador bem conhecido que realiza este tipo de operação é o operador SBX. A letra b) da Figura 3.4 representa esquematicamente a sua operação. Os valores dos parâmetros que formarão o cromossomo da Criança 1 e Criança 2 são obtidos dos valores dos parâmetros do Pai 1 e Pai 2 a partir das seguintes operações:

1. Selecione um número aleatório $\mu \in [0, 1]$,
2. Calcule

$$\begin{aligned}\beta &= (2\mu)^{1/(\eta+1)}, & \text{se } \mu \leq 0,5 \\ \beta &= (1/2(1-\mu))^{1/(\eta+1)}, & \text{se } \mu > 0,5,\end{aligned}$$

3. Obter as crianças

$$\begin{aligned}\text{Criança 1} &= 0,5[(1+\beta) \times \text{Pai 1} - (1-\beta) \times \text{Pai 2}] \\ \text{Criança 2} &= 0,5[(1-\beta) \times \text{Pai 1} + (1+\beta) \times \text{Pai 2}],\end{aligned}$$

onde o η é um número real não negativo. Números grandes de η aumentam a probabilidade de criar descendentes que são parecidos com os pais. Para valores pequenos as soluções são muito diferentes para serem selecionadas como filhos. Bons resultados foram obtidos em problemas de valores reais de dimensionalidades e dificuldades variadas [82, 83].

Operadores mutação

Após a nova geração ter sido criada pela operação de crossover sobre os pais, estes novos sujeitos sofrem a operação de mutação. A operação de mutação é realizada fazendo-se

uma mudança no valor dos genes de um indivíduo. O fenômeno de mutação é um fenômeno também comum em nível celular e é caracterizado pela modificação de mudança da sequência das unidades de material genético encontradas nos cromossomos. Existem diversas causas para esta mudança como, por exemplo, um erro de cópia dos cromossomos durante o processo de divisão celular, a exposição a radiação ionizante, um agente químico ou biológico, como um vírus, entre outros.

Na letra c) da Figura 3.4 está representando uma mutação sofrida no segundo gene do indivíduo i . No estudo realizado nesta tese sobre o NaLi, dois operadores de mutação foram avaliados com relação ao seu desempenho: *mutação aleatória* e o *mutação sigma*.

O operador *mutação aleatória* realiza um operação muito simples. Como o próprio nome dele sugere, ele seleciona um novo valor para um determinado gene aleatoriamente dentro de um intervalo de pesquisa previamente definido.

Já o operador *mutação sigma* obtém o novo valor a partir da expressão

$$z_2^m = z_2^1 + \sigma \times (z_2^{max} - z_2^{min}) \times N(0, 1),$$

onde $N(0, 1)$ representa um valor aleatório amostrado de uma distribuição normal, z_2^{max} e z_2^{min} são respectivamente os limites superior e inferior do intervalo de pesquisa para o segundo gene e σ é um parâmetro do algoritmo.

No próximo capítulo apresentamos os resultados obtidos para o ajuste direto das moléculas diatômicas alcalinas heteronucleares de NaLi e RbCs e comparamos estes com resultados previamente encontrados na literatura.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados para o ajuste direto das curvas de energia potencial associadas ao estado fundamental de duas moléculas diatômicas alcalinas heteronucleares. A primeira é a mais leve delas, a molécula de NaLi, cujo ajuste será realizado utilizando como entrada uma CEP construída através de um cálculo *ab initio* utilizando a metodologia MCQDPT (para maiores detalhes, ver [57]) e os níveis vibracionais determinados por Fellows [56] utilizando a técnica espectroscópica de transformada de Fourier para um espectro de Fluorescência Induzida por Laser (FIL). A segunda molécula é a mais pesada delas, a molécula de RbCs, onde utilizamos como dado de entrada o espectro também obtido por Fellows [76] utilizando as mesmas técnicas empregadas no estudo da molécula de NaLi. A técnica da transformada de Fourier possibilita obter um espectro de alta resolução, definindo linhas espectroscópicas com larguras a meia altura de ordem de grandeza de centésimos de cm^{-1} , determinando nesta ordem de grandeza a precisão da posição de uma determinada linha.

4.1 A molécula de NaLi

Para realizar o estudo da molécula de NaLi utilizamos uma CEP *ab initio* construída por 22 pontos, como pode ser visto na Tabela 4.1, e os 44 níveis vibracionais obtidos experimentalmente por Fellows, totalizando um número de 66 dados para a entrada do ajuste direto do estado fundamental da molécula heteronuclear alcalina mais leve. O ajuste foi dividido em dois passos sendo o primeiro um ajuste utilizando como dado de entrada apenas a CEP *ab initio*. Em um segundo passo realizaremos o ajuste incluindo os níveis de energia vibracional, onde cada dado será ponderado: um peso de valor 1 é dado aos pontos

R/a_0	energia/ $10^{-6} E_h$
3,5	17804
3,75	3318
4,0	-8062
4,25	-16746
4,5	-23115
5,0	-30292
5,5	-32177
6,0	-30767
6,5	-27525
7,0	-23445
7,5	-19189
8,0	-15178
8,5	-11657
9,0	-8735
10,0	-4634
11,0	-2362
12,0	-1194
13,5	-445
15,0	-184
17,0	-69
20,0	-14
30,0	-1

Tabela 4.1: Pontos MCQDPT usados para o ajuste da CEP do estado eletrônico $X^1\Sigma^+$ da molécula de NaLi.

da CEP e um peso igual a 100 é dado aos níveis vibracionais. Com isto esperamos que os resultados do ajuste representem mais fielmente os resultados experimentais.

A inclusão da CEP justifica-se pelo fato dos níveis vibracionais não cobrirem todo o poço do potencial e a utilização destes apenas realizaria uma descrição pobre da região de dissociação da molécula. Mesmo não sendo a CEP uma das melhores publicadas na literatura, o fato dela conter informações sobre a região assintótica do potencial auxilia o ajuste na descrição desta região. É importante salientar que estes pontos não são os resultados encontrados na dissertação de mestrado desenvolvida por mim [57] e sim resultados prévios obtidos no desenvolvimento daquele trabalho.

Antes de partir para o ajuste em si, determinando a CEP que melhor ajusta os dados de entrada, realizamos um estudo sobre os operadores utilizados no cálculo do Algoritmo Genético para determinar qual destes melhor se adapta aos cálculos que pretendemos

realizar. A primeira parte do estudo diz respeito a performance destes operadores quanto a taxa de convergência e quanto a solução encontrada.

Para isto fizemos diversos cálculos utilizando diferentes combinações dos operadores. Os cálculos foram realizados utilizando a seguinte configuração: número de cálculos por combinação = 10; número de cálculos da função objetiva = 8000; tamanho da população = 12; tamanho da competição entre indivíduos = 2; operadores de cruzamento = em um ponto e SBX, onde fizemos $\eta = 3,0$; operadores de mutação = aleatória e sigma, onde fizemos $\sigma = 0,1$; LSL = 1000; taxa de mutação = 0,05; taxa de cruzamento = 0,75. Utilizamos como função analítica a ser ajustada a função de Rydberg estendida [Eq. (3.8)] com nove parâmetros. Um gráfico com os melhores ajustes médios dos 10 cálculos para as diferentes combinações de operadores em função das gerações é visto na Figura 4.1(a). Podemos analisar que o melhor resultado para a taxa de convergência da função objetiva é obtida com a combinação do operador de mutação sigma e o operador de cruzamento SBX. A Tabela 4.2 mostra alguns valores correspondente a estes testes.

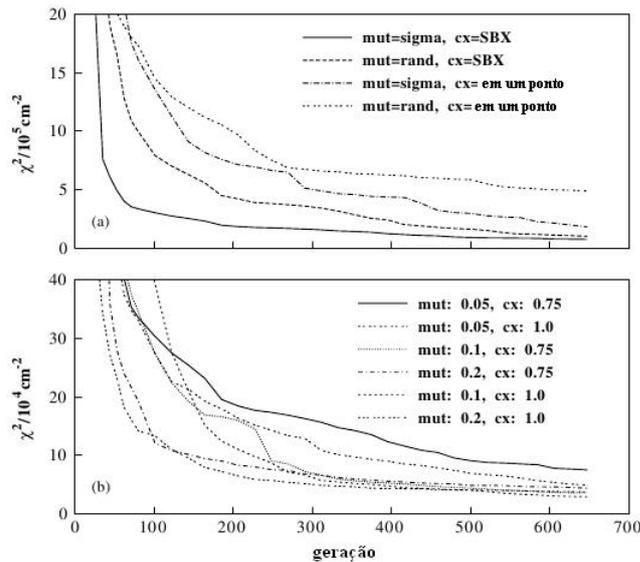


Figura 4.1: O melhor ajuste médio da função objetiva em função das gerações. Em a) a taxa de convergência da função objetiva com relação aos diferentes operadores de cruzamento e mutação. em b) a taxa de convergência com os operadores sigma e SBX para diferentes taxas de mutação e cruzamento. As legendas “mut” e “cx” designam a mutação e o cruzamento, respectivamente. Os números são as taxas de mutação e cruzamento.

O pior resultado foi encontrado quando combinamos o operador de mutação aleatória com o operador de cruzamento em um ponto. Um aspecto que vale a pena ressaltar

operadores de cruzamento	operadores de mutação	
	aleatória	sigma
em um ponto	488431	182308
	21262	20772
SBX	102616	75146
	17329	17122

^{a)} O melhor ajuste médio e o melhor ajuste dos 10 cálculos da função objetiva χ^2 são dados na primeira e segunda linhas, respectivamente.

Tabela 4.2: Testes realizados para diferentes tipos de operadores de mutação e cruzamento. Os valores da função objetiva χ^2 apresentados na tabela ^{a)} estão em cm^{-2} .

é a capacidade do operador SBX de encontrar a melhor solução. Note que sempre que o usamos a função objetiva diminui mais rapidamente. Já o operador *sigma* apresenta apenas uma pequena melhora na convergência quando trocamos o operador de mutação aleatória por ele. Com os resultados obtidos neste teste, passaremos a utilizar nos cálculos seguintes apenas os operadores sigma e SBX.

Após o teste com os diferentes operadores, realizamos uma análise das taxas de mutação e cruzamento e como elas influenciam os resultados. Fizemos cálculos semelhantes aos do teste anterior para diferentes valores destas taxas. Os resultados para a convergência da função objetiva em função das gerações pode ser visto na Figura 4.1(b). A Tabela 4.3 apresenta também alguns resultados para este teste.

Uma primeira observação é sobre a importância das taxas nos cálculos. Como podemos notar na Figura 4.1(b), a ordem de grandeza da variação entre as curvas na segunda parte do estudo é uma ordem de grandeza menor do que quando alteramos os operadores, sugerindo que a escolha dos operadores é mais importante na convergência do cálculo que as taxas de cruzamento e mutação. Uma segunda observação é com relação aos valores do melhor ajuste médio e do melhor ajuste dos cálculos. Utilizando as taxas do teste anterior com os operadores *sigma* e SBX como referência, podemos observar que todos os resultados para o melhor ajuste médio foram menores com as outras taxas. Podemos dizer o mesmo para o melhor ajuste dos cálculos, excetuando os resultados para uma taxa de mutação igual a 0,2, que foram maiores do que o valor encontrado para as taxas de referência. O melhor dos resultados foi encontrado para uma taxa de cruzamento de 1,0 e uma taxa de mutação

taxa de cruzamento	taxa de mutação		
	0,05	0,1	0,2
0,75	75146	36120	43861
	17122	14360	26013
1,0	49201	29469	37581
	13831	13394	21635

^{a)} O melhor ajuste médio e o melhor ajuste dos 10 cálculos da função objetiva χ^2 são dados na primeira e segunda linhas, respectivamente.

Tabela 4.3: Testes realizados para diferentes taxas dos operadores cruzamento SBX e mutação *sigma*. Os valores da função objetiva χ^2 são apresetados na tabela ^{a)} em unidades de cm^{-2} .

de 0,1. A partir de agora usaremos estas taxas como padrão em todos os cálculos que se seguirão ajustes das CEPs propriamente ditos.

Realizamos 4 cálculos nos quais os números dos parâmetros dos potenciais dados pela expressão (3.8) diferem. Começamos com um cálculo onde utilizamos apenas 5 parâmetros, seguidos por cálculos com 7, 9 e 11 parâmetros. Os valores destes, juntamente com o valor do desvio quadrático médio para cada um dos ajustes, encontram-se na Tabela 4.4.

Os parâmetros D_e e R_e não são impostos *a priori* nos cálculos. Uma análise para testar a qualidade do cálculo é comparar os valores destes parâmetros no ajuste com os seus valores determinados experimentalmente por Fellows [56,84]. Note que o potencial apresenta um mínimo para $\rho = 0$ o que implica em $R = R_e$, onde R_e é a posição de equilíbrio, e que o valor mínimo deste potencial é $-D_e$, sendo o simétrico da energia de dissociação, já que o valor assintótico deste potencial é zero. Os valores destas constantes espectroscópicas são apresentados na Tabela 4.5.

Como podemos observar na Tabela 4.5, os resultados que mais se aproximam do valor experimental foram os do ajuste 4, o ajuste que apresenta o maior número de parâmetros. A discrepância entre os nossos resultados e os experimentais são $1,513 \times 10^{-5}$ hartrees para a energia de dissociação e 0,0272 bohrs para a distância de equilíbrio. A energia de dissociação dada por Fellows [56] é igual a $7105,5 (1,0) cm^{-1}$ e convertendo a nossa melhor estimativa, feita no ajuste 4, para unidades de cm^{-1} , encontramos um valor de $7103,4 cm^{-1}$, sendo a discrepância igual a $2 cm^{-1}$ e da mesma ordem de grandeza que a incerteza

	ajustes ^{a)}			
	1	2	3	4
	parâmetros ^{b)}			
D_e	0,032413373	0,032272999	0,032399123	-0,032365540
R_e	5,5003617	5,5139121	5,4982039	5,4865604
a_1	1,0572296	0,8774290	1,0952386	0,98528874
a_2	0,34938679	0,17800140	0,39374455	0,27844397
a_3	$4,3826194 \times 10^{-2}$	$-4,7391504 \times 10^{-3}$	$6,3610957 \times 10^{-2}$	$3,0010578 \times 10^{-2}$
a_4		$-4,5880738 \times 10^{-3}$	$2,5608268 \times 10^{-3}$	$-1,0316092 \times 10^{-3}$
a_5		$4,2315415 \times 10^{-4}$	$-1,0756819 \times 10^{-3}$	$-1,8915786 \times 10^{-3}$
a_6			$-1,1644694 \times 10^{-4}$	$-8,6376274 \times 10^{-5}$
a_7			$4,2330714 \times 10^{-5}$	$1,3545263 \times 10^{-4}$
a_8				$-1,7618077 \times 10^{-5}$
a_9				$7,2158300 \times 10^{-7}$
	desvios quadráticos médios ^{c)}			
<i>ab initio</i>	30,792 (18,058)	44,265 (8,489)	22,327 (0,941)	22,634 (0,733)
vibracionais	10,474 (28,181)	2,265 (36,631)	0,573 (47,221)	0,184 (38,409)

^{a)} Os ajustes 1, 2, 3, e 4 incluem 5, 7, 9, and 11 parâmetros de ajuste. na Eq. (3.8), respectivamente.

^{b)} Valores estão em unidades atômicas.

^{c)} Valores estão em cm^{-1} ; valores em parêntesis são os desvios calculados para os dados *ab initio* apenas.

Tabela 4.4: Parâmetros e desvio quadrático médio dos quatro ajustes da função de Rydberg estendida para os dados *ab initio* e espectrocópicos obtidos para a molécula de NaLi.

	Experimental	Ajuste 1	Ajuste 2	Ajuste 3	Ajuste 4
D_e	0,032375041(456)	0,032413373	0,032272999	0,032399123	0,032365540
R_e	5,4594(38)	5,5003617	5,5139121	5,4982039	5,4865604

Tabela 4.5: Comparação entre os valores experimentais e os determinados no ajuste para a distância de equilíbrio e a energia de dissociação. Os valores são dados em unidades atômicas e os números em parêntesis são as incertezas experimentais.

experimental.

Os desvios quadráticos médios apresentados na Tabela 4.4 mostram um resultados interessante. Na primeira linha são apresentados os desvios quadráticos médios dos resultados obtidos com o primeiro passo do ajuste, onde apenas a CEP MCQDPT foi utilizada como dado de entrada. O resultado do desvio quadrático médio entre os níveis vibracionais e entre parêntesis o desvio quadrático médio entre os pontos da CEP ajustada e a de entrada. Na segunda linha apresentamos os mesmos desvios quadrático médio, porém utilizando a CEP ajustada no segundo passo, utilizando os níveis vibracionais e a CEP MCQDPT.

Notamos um melhor ajuste sendo realizado com o aumento de parâmetros na forma funcional da CEP no primeiro passo, uma melhora tanto no desvio dos níveis quanto no desvio da CEP. Porém no segundo passo, o desvio da CEP aumenta com o aumento de parâmetros. Uma melhora do ajuste dos níveis ocorre em detrimento do ajuste da CEP MCQDPT. Este fato deve-se a pouca precisão na determinação da CEP MCQDPT, porém a sua inclusão no cálculo é fundamental. Um teste feito utilizando somente os níveis vibracionais como entrada mostram uma CEP ajustada com um profundidade menor que a encontrada experimentalmente. Neste teste, devido a menor energia de dissociação apenas os 44 estados vibracionais determinados experimentalmente por Fellows foram encontrados. Os outros 4 estados não determinados experimentalmente, mas preditos por extrapolação dos resultados de Fellows [56], só foram obtidos no ajuste conjunto dos níveis vibracionais e da CEP, descrevendo muito bem o valor para energia de dissociação como vimos na Tabela 4.5.

Com os parâmetros dos ajustes fizemos alguns cálculos para comparar os níveis vibracionais calculados a partir da função analítica e os determinados experimentalmente. A Figura 4.2 apresenta as diferenças entre os níveis calculados pelos quatro ajustes e os 44 níveis experimentais determinados em ordem decrescente do número de parâmetros do potencial. Podemos ver que com o aumento do número de parâmetros do potencial, a ordem de grandeza da diferença diminui. No ajuste 1 ela chega a ser de algumas dezenas de cm^{-1} , enquanto no ajuste 4 ela passa a ser de décimos de cm^{-1} .

Por fim, na Tabela 4.6 apresentamos os valores dos níveis vibracionais obtidos no ajuste 4, entre parêntesis encontram-se os valores determinados no ajuste dos dados *ab initio* somente, o primeiro passo do ajuste. Na terceira coluna da tabela temos os valores determinados experimentalmente por Fellows. Na última coluna a diferença entre os resultados teóricos e experimentais.

v	$E(teo)$	$E(exp)$	$\Delta E = E(exp) - E(teo)$
0	127,846 (126,061)	127,832	-0,014 (1,771)
1	381,162 (375,918)	381,122	-0,040 (5,204)
2	631,167 (622,619)	631,115	-0,052 (8,496)
3	877,845 (866,128)	877,788	-0,057 (11,660)
4	1121,170 (1106,408)	1121,117	-0,053 (14,709)
5	1361,114 (1343,417)	1361,068	-0,046 (17,651)
6	1597,644 (1577,111)	1597,603	-0,041 (20,492)
7	1830,720 (1807,442)	1830,678	-0,042 (23,236)
8	2060,301 (2034,361)	2060,250	-0,051 (25,889)
9	2286,337 (2257,813)	2286,274	-0,063 (28,461)
10	2508,777 (2477,741)	2508,699	-0,078 (30,958)
11	2727,563 (2694,084)	2727,472	-0,091 (33,388)
12	2942,633 (2906,777)	2942,532	-0,101 (35,754)
13	3153,920 (3115,753)	3153,812	-0,108 (38,059)
14	3361,349 (3320,939)	3361,239	-0,110 (40,300)
15	3564,844 (3522,257)	3564,735	-0,109 (42,478)
16	3764,320 (3719,627)	3764,218	-0,102 (44,591)
17	3959,687 (3912,961)	3959,599	-0,088 (46,638)
18	4150,848 (4102,169)	4150,783	-0,065 (48,614)
19	4337,700 (4287,151)	4337,668	-0,032 (50,517)
20	4520,130 (4467,806)	4520,143	0,013 (52,337)
21	4698,021 (4644,021)	4698,088	0,067 (54,067)
22	4871,245 (4815,680)	4871,372	0,127 (55,692)
23	5039,663 (4982,656)	5039,856	0,193 (57,200)
24	5203,130 (5144,815)	5203,386	0,256 (58,570)
25	5361,486 (5302,013)	5361,800	0,314 (59,786)
26	5514,561 (5454,096)	5514,924	0,363 (60,828)
27	5662,171 (5600,895)	5662,570	0,399 (61,675)
28	5804,119 (5742,232)	5804,537	0,418 (62,305)
29	5940,190 (5877,913)	5940,608	0,418 (62,695)
30	6070,154 (6007,726)	6070,551	0,397 (62,825)
31	6193,760 (6131,444)	6194,117	0,357 (62,673)
32	6310,741 (6248,819)	6311,039	0,298 (62,220)
33	6420,806 (6359,578)	6421,035	0,230 (61,457)
34	6523,645 (6463,428)	6523,801	0,156 (60,373)
35	6618,931 (6560,047)	6619,022	0,091 (58,974)
36	6706,321 (6649,088)	6706,364	0,043 (57,276)
37	6785,467 (6730,178)	6785,485	0,018 (55,307)
38	6856,028 (6802,925)	6856,042	0,014 (53,117)
39	6917,697 (6866,933)	6917,706	0,008 (50,773)
40	6970,228 (6921,836)	6970,192	-0,036 (48,356)
41	7013,454 (6967,348)	7013,318	-0,136 (45,970)
42	7047,278 (7003,353)	7047,079	-0,199 (43,726)
43	7071,578 (7029,984)	7071,644	0,066 (41,660)

^{a)} Os valores em parêntesis referem-se ao ajuste dos dados *ab initio* apenas, (*i.e.*, o primeiro passo do ajuste AG).

Tabela 4.6: Comparação entre os níveis de energia vibracional^{a)} (em cm^{-1}) para o NaLi obtidos do ajuste 4 ($E(teo)$) e os correspondentes valores experimentais ($E(exp)$) usados no ajuste.

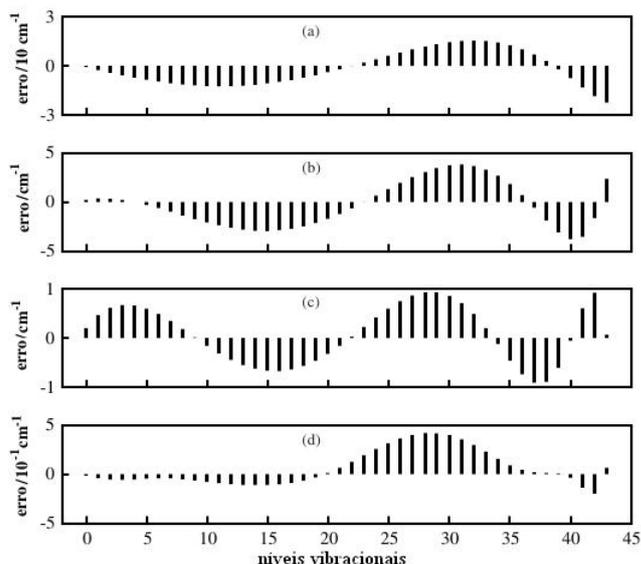


Figura 4.2: Diferenças entre o ajuste direto e os níveis de energia vibracionais. (a) ajustes com 5 parâmetros, (b) ajuste com 7 parâmetros, (c) ajuste com 9 parâmetros e (d) ajuste com 11 parâmetros.

4.2 A molécula de RbCs

As linhas de transição que utilizamos para ajustar os dados partem de estados ro-vibracionais do estado eletrônico $A^1\Sigma^+$, cujo os valores dos números quânticos vibracionais não conhecemos para estados vibracionais e rotacionais conhecidos do estado eletrônico fundamental. Devido a esta característica do espectro, agrupamos as linhas em progressões- v'' e tomamos as diferenças entre as diferentes posições das linhas dentro das progressões, determinando os quanta de energia do estado fundamental. Estes quanta de energia referentes a estados vibracionais e rotacionais bem definidos do estado fundamental são a informação básica extraída do espectro da molécula de RbCs.

Para estimar a qualidade de nossa solução, é necessário que determinemos, a partir da CEP que estamos ajustando a esta informação, os quanta de energia entre os estados ro-vibracionais do estado eletrônico fundamental. Com o intuito de obter uma melhor descrição da região de dissociação da molécula, implementamos na rotina que os quanta de energia são sempre tomados com relação ao nível vibracional mais alto dentro da progressão, de tal maneira que os estados vibracionais mais energéticos tenham um maior peso dentro da função objetiva.

Para resolvermos a equação de Schrödinger radial (2.13), cuja curva de energia potencial efetiva sobre os núcleos é dada pela função analítica (3.9) mais o termo associado a energia cinética de rotação dos núcleos. O número quântico de rotação J é definido para cada progressão e utilizamos o método da Representação da Variável Discreta (DVR) que foi proposto por Harris [87] e generalizado por Light e colaboradores [88]. Este método é de um baixíssimo custo computacional e tem como grande vantagem, o fato da matriz energia potencial descrita nas funções de base DVR ser diagonal. Para mais detalhes ver o Apêndice B.

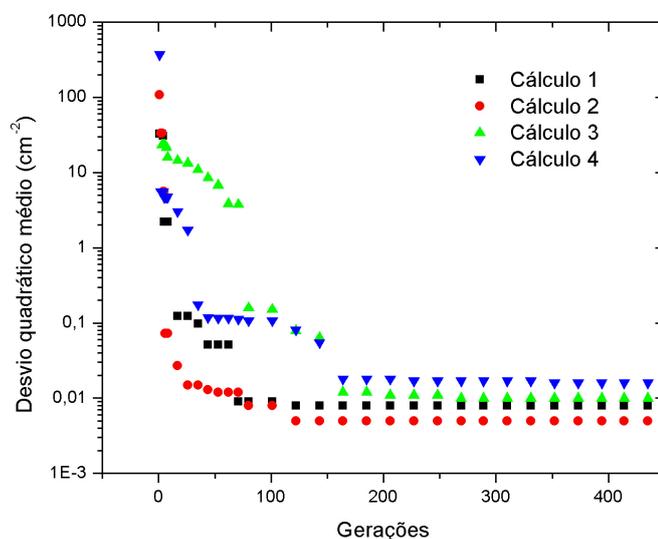


Figura 4.3: Desvio quadrático médio em função do número de gerações. Neste ajuste foram utilizadas 35 diferenças entre as linhas do espectro determinado por Fellows e colaboradores

Na Figura 4.3 apresentamos a evolução da função objetiva em função das gerações criadas em quatro cálculos idênticos utilizando apenas 35 quanta de energia obtidos de duas progressões- v'' . Uma convergência é obtida para valores da função objetiva menores que $0,01\text{cm}^{-2}$, especialmente para o cálculo 2. Funções objetivas com este valor de desvio padrão médio entre os nossos quanta calculados e os obtidos do espectro, fornecem resultados que diferem dentro da ordem de grandeza da precisão experimental da posição das linhas espectroscópicas.

Na Tabela 4.7 apresentamos os genes dos indivíduos melhores adaptados em cada um dos quatro cálculos, isto é, as melhores soluções encontradas para o ajuste. Observemos

PARÂMETROS	CÁLCULO 1	CÁLCULO 2	CÁLCULO 3	CÁLCULO 4
a_1 (<i>u.a.</i>)	-1,9390	-1,8352	-1,8875	-1,9768
a_2 (<i>u.a.</i>)	0,3854	0,3642	0,3782	0,3768
a_3 (<i>u.a.</i>)	8,2726	8,4927	7,7708	8,6984
a_4 (<i>u.a.</i>)	0,1117	0,1204	0,1316	0,1359
a_5 (<i>u.a.</i>)	0,0335	0,0312	0,0328	0,0333
a_6 (<i>u.a.</i>)	0,8820	0,8840	0,8452	0,8768
a_7 (<i>u.a.</i>)	-0,0242	-0,0234	-0,0240	-0,0230
a_8 (10^{-3} <i>u.a.</i>)	-0,4381	-0,4565	-0,3973	-0,4203
$C_6(10^6 cm^{-1} \text{Å}^6)$	24,56	26,23	28,60	23,91
$C_8(10^8 cm^{-1} \text{Å}^8)$	11,43	12,62	11,43	11,49
$C_{10}(10^{10} cm^{-1} \text{Å}^{10})$	4,498	4,004	4,678	4,299
$\sigma^2(10^{-3} cm^{-2})$	8,29	5,29	9,40	14,46

Tabela 4.7: Parâmetros para 4 cálculos com 35 diferenças entre níveis de energia.

que o menor valor encontrado para a função objetiva equivale a $5,29 \times 10^{-3} cm^{-2}$, obtendo um desvio padrão entre resultados teóricos e experimentais de $0,0707 cm^{-1}$.

Na Figura 4.4 encontramos o gráfico indicando a tendência da função objetiva em função das gerações de parâmetros para um ajuste mais audacioso e custoso que fizemos para a molécula de RbCs. Neste cálculo realizamos o ajuste de 2152 quanta associados a níveis rovibracionais variados e que cobriam toda a faixa de energia do estado eletrônico fundamental da molécula diatômica.

A mesma tendência notada para o primeiro ajuste é verificada aqui, porém os valores da função objetiva para os diferentes cálculos são maiores em duas ordens de grandeza se comparados ao ajuste anterior. Isto é consequência direta do aumento de quanta a serem ajustados. O cálculo que melhor ajustou, como visto na Tabela 4.8, foi o cálculo 2, apresentando uma função objetiva igual a $2,61 \times 10^{-1} cm^{-2}$, obtendo um desvio padrão entre resultados teóricos e experimentais de $0,511 cm^{-1}$.

Uma comparação entre os ajustes nos mostram características interessantes. Na Figura 4.5 mostramos as curvas de energia potencial entre os melhores cálculos de cada um dos ajustes e a diferença entre os níveis de energia RKR e os calculados com as respectivas CEP's para estados com o número quântico rotacional $J = 0$ com relação aos níveis vibracionais IPA. Por se tratar de uma metodologia mais precisa que o RKR, tomamos o IPA como referência também na comparação entre os níveis calculados com as CEP's.

Podemos notar que o cálculo para o segundo ajuste apresenta um acordo melhor

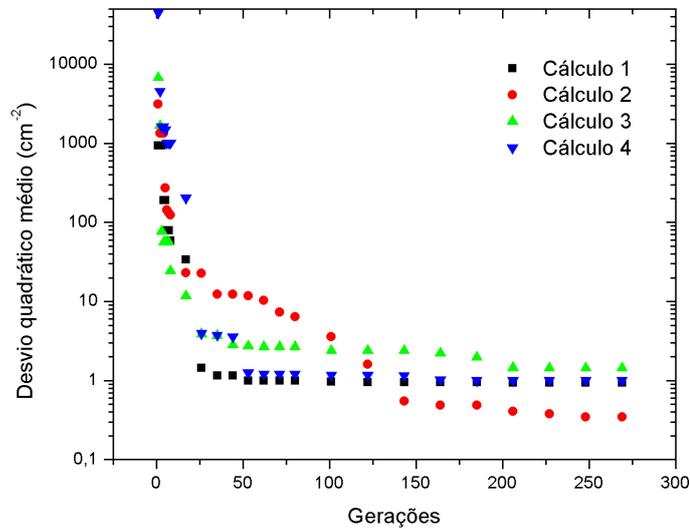


Figura 4.4: Desvio quadrático médio em função do número de gerações. Neste ajuste foram utilizadas 2152 diferenças entre as linhas do espectro determinado por Fellows e colaboradores

com a curva obtida de um ajuste IPA. A curva do primeiro ajuste apresenta um valor de separação interatômica maior que o encontrado para a curva IPA, além de apresentarem os pontos de retorno clássicos para os movimentos de oscilação dos núcleos maiores do que os calculados na determinação de potenciais como IPA e RKR. O maior número de quanta e a maior faixa de variação dos números quânticos vibracionais, cobrindo praticamente toda a faixa energética do estado eletrônico fundamental, são a causa do melhor ajuste conseguido no segundo cálculo.

Para mostrar isto podemos observar na Figura 4.5, onde é mostrado a diferença entre os níveis vibracionais calculados nos dois ajuste e no RKR com relação aos níveis vibracionais IPA. No primeiro ajuste utilizamos apenas uma v'' -progressão em que o maior número quântico vibracional não ultrapassava $v = 40$. Como resultado os níveis vibracionais calculados para esta curva apresentam um grande desvio comparado com os níveis de referência IPA para valores de números quânticos vibracionais que não estão representados na progressão utilizada no ajuste.

O mesmo já não ocorre com os níveis calculados pela CEP do segundo ajuste, onde 61 v'' -progressões foram utilizadas com níveis vibracionais que variavam desde o menor

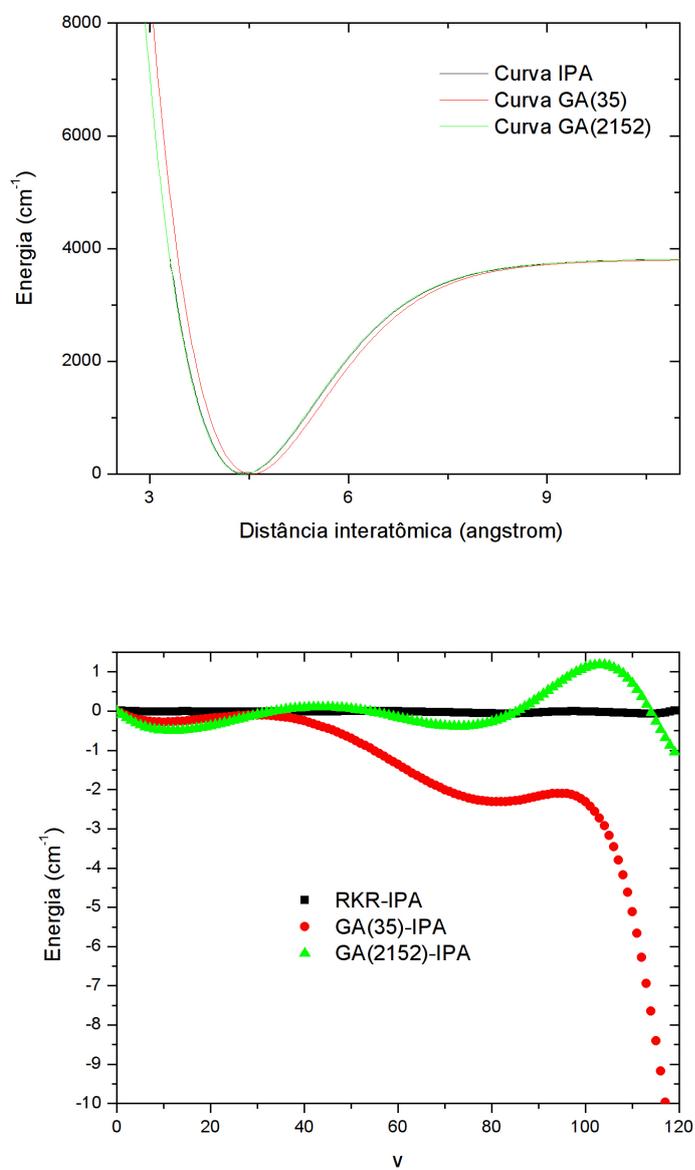


Figura 4.5: Comparação entre as CEP's teóricas e a CEP IPA (Parte superior). Discrepância entre os níveis vibracionais calculados e os níveis IPA utilizados como referência (Parte inferior).

PARÂMETROS	CÁLCULO 1	CÁLCULO 2	CÁLCULO 3	CÁLCULO 4
a_1 (u.a.)	-1,8817	-1,9305	-1,9792	-2,0537
a_2 (u.a.)	0,3728	0,3965	0,3868	0,3646
a_3 (u.a.)	8,6787	8,4831	8,5038	8,8029
a_4 (u.a.)	0,1389	0,1186	0,1218	0,1139
a_5 (u.a.)	0,0309	0,0330	0,0326	0,0316
a_6 (u.a.)	0,8711	0,8822	0,8660	0,8484
a_7 (u.a.)	-0,0243	-0,0263	-0,0241	-0,0225
a_8 (10^{-3} u.a.)	-0,4173	-0,3169	-0,4215	-0,3459
C_6 ($10^6 cm^{-1} \text{Å}^6$)	26,91	28,60	28,38	28,80
C_8 ($10^8 cm^{-1} \text{Å}^8$)	11,22	11,35	11,89	12,80
C_{10} ($10^{10} cm^{-1} \text{Å}^{10}$)	4,804	4,760	4,733	4,692
σ^2 ($10^{-1} cm^{-2}$)	9,38	2,61	4,22	9,93

Tabela 4.8: Parâmetros para 4 cálculos com 2152 diferenças entre níveis de energia.

deles até os mais próximos dos estados vizinhos aos estados dissociativos. Na tabela 4.9 encontramos a faixas de v'' e o valor de J'' para cada progressão- v''

A discrepância entre os níveis vibracionais calculados pelo segundo ajuste e os valores de referência não ultrapassam $0,5 cm^{-1}$, exceto em regiões próximas a dissociação, onde a variação deste níveis se torna maior.

Na Figura 4.6 vemos a diferença entre as curvas de energia potencial teórica determinada no segundo ajuste e a curva IPA determinada por Fellows [76]. Notamos que na região próxima ao mínimo do potencial e na região assintótica da CEP do ajuste encontra-se em bom acordo com relação a curva IPA. As maiores diferenças ocorrem na região em que a distância internuclear é pequena. Neste ponto o método IPA já não possui precisão para a determinação dos pontos de retorno clássico e pode ocorrer do potencial numérico apresentar comportamentos não físicos, como determinar um mesmo ponto de retorno para dois níveis energéticos distintos, o que implicaria uma força repulsiva de valor infinito para o potencial naquela região. Problemas como este podem ser evitados com o ajuste de um potencial analítico.

Porém, depois de realizados todos os testes, observamos um erro nas massas reduzidas encontradas no cálculo DVR para a solução da equação de Schrödinger. Um fator de conversão calculado erroneamente deixou as massas reduzidas menores do que elas realmente eram. A diferença entre as massas eram pequenas, mas como estamos tratando com cálculos de precisão refizemos os ajustes com as massas corrigidas e o melhor resultado en-

n	J''	faixa v''	n	J''	faixa v''	n	J''	faixa v''
1	4	2-26	21	83	12-58	41	123	3-78
2	4	5-20	22	83	27-81	42	123	37-99
3	24	14-38	23	97	1-111	43	129	0-39
4	24	94-114	24	97	42-98	44	129	12-68
5	24	5-19	25	97	13-56	45	135	0-53
6	39	12-119	26	101	40-104	46	135	24-85
7	39	2-37	27	101	0-42	47	143	8-58
8	44	0-118	28	104	2-54	48	143	25-75
9	44	1-36	29	104	0-44	49	148	0-48
10	52	37-54	30	104	44-109	50	148	29-85
11	52	1-115	31	107	20-65	51	152	13-71
12	68	0-43	32	107	3-46	52	152	3-47
13	68	37-90	33	107	2-81	53	160	7-78
14	68	36-108	34	107	0-46	54	169	8-61
15	71	2-116	35	113	21-80	55	169	0-36
16	71	12-58	36	113	29-85	56	174	8-61
17	79	1-119	37	113	3-47	57	174	1-37
18	79	25-63	38	113	14-57	58	186	24-73
19	79	5-50	39	118	0-47	59	206	1-47
20	79	13-44	40	118	14-64	60	237	0-44
						61	259	0-42

Tabela 4.9: Faixas dos dados experimentais para o ajuste direto. As faixas são definidas pelo valores de J'' e faixa de v'' para cada progressão- v'' empregada

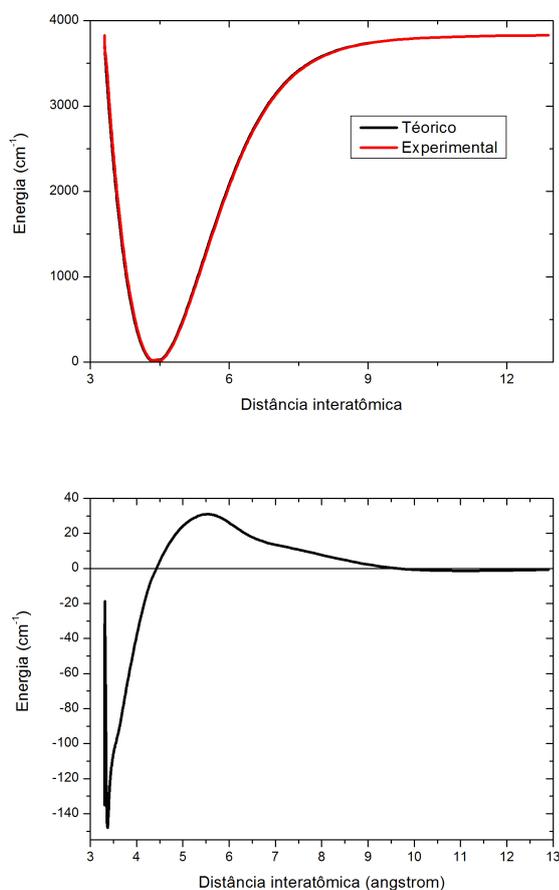


Figura 4.6: A CEP teórica e IPA (parte superior) e a diferença entre elas (parte inferior).

contrado para os parâmetros são apresentados na Tabela 4.10. A partir deste ponto, todos os resultados que apresentaremos do ajuste dizem respeito a este último.

Na Tabela 4.11 encontramos algumas constantes espectroscópicas calculadas com os resultados do ajuste e comparamos com resultados previamente publicados na literatura. Os resultados encontrados por nós está em excelente acordo com os resultados experimentais determinados por Fellows [76] e Gustavsson [86] e mais próximos destes do que os resultados teóricos encontrados por Pavolini [89] e Allouchet [90]. O resultado para o R_e foi estabelecido pela identificação do mínimo da CEP e concorda com os resultados experimentais nos centésimos de angstroms, enquanto outros resultados teóricos apresentam acordo na ordem de décimos da unidade.

a_1	-1,9504268
a_2	0,39593461
a_3	8,2933763
a_4	-0,025994820
a_5	$-0,30692011 \times 10^{-3}$
a_6	0,11351898
a_7	0,033213600
a_8	0,87509116
$C_6(10^6 cm^{-1} \text{Å}^6)$	29,783746
$C_8(10^8 cm^{-1} \text{Å}^8)$	11,085596
$C_{10}(10^{10} cm^{-1} \text{Å}^{10})$	4,8508464
$\sigma(cm^{-1})$	0,56

Tabela 4.10: Parâmetros obtidos pelo ajuste direto. a_i são dados em unidades atômicas, onde as distâncias são dadas em unidades de bohrs e a energia em unidades de hartrees.

	R_e (Å)	$D_e(cm^{-1})$	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$B_e(10^2 cm^{-1})$
Presente	4,410	3836,1	50,33	0,1241	1,6730185
Fellows <i>et al</i> [76]	4,4272	3836,1	50,0137	0,109529	1,660059
Gustavsson <i>et al</i> [86]	4,418	3845	50,01358	0,10983	1,660092
Pavolini <i>et al</i> [89]	4,385	4183	45,60		
Allouchet <i>et al</i> [90]	4,379	3873	51,35		1,690

Tabela 4.11: Constantes espectroscópicas

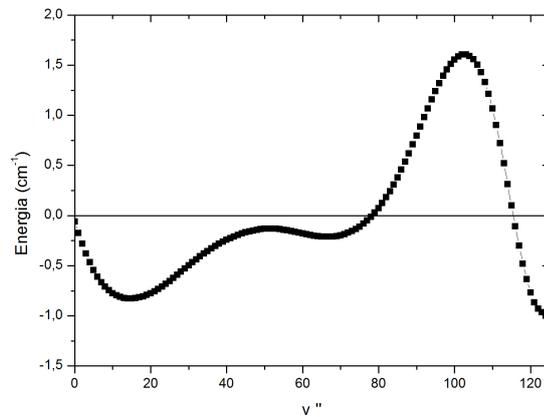


Figura 4.7: Diferença entre os níveis vibracionais teóricos e os níveis experimentais.

A energia de dissociação foi determinada pelo ajuste da expressão

$$V(R) = D_e - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}}, \quad (4.1)$$

onde o valor do potencial é tomado próximo à região assintótica e os coeficientes utilizados foram os encontrados no ajuste. Esta expressão é uma aproximação na descrição do potencial para grandes distâncias internucleares. Esta aproximação pode ser feita já que para grandes distâncias a superposição entre as nuvens eletrônicas dos dois átomos é pequena e a interação elétrica entre os átomos pode ser considerada como a interação entre dois dipolos. Este é o significado da Eq. (4.1) (para maiores detalhes ver Margenau [91]). A energia de dissociação determinada pela metodologia apresenta uma discrepância com os resultados experimentais mais recentes de Fellows de uma unidade de cm^{-1} e uma dezena de cm^{-1} com o resultado experimental mais antigo de Gustavsson. Enquanto que o melhor resultado teórico, obtido por Allouchet, apresenta uma diferença de algumas dezenas de unidade de energia.

Os valores de ω_e e $\omega_e x_e$ são determinados por um ajuste de uma função quadrática, inspirado na expansão de Dunham para os termos de valor vibracionais dado na Eq. (3.1). As duas quantidades apresentam um acordo de três algarismos significativos com os resultados experimentais, sendo a diferença entre os dois valores de ω_e nos décimos de unidade e de $\omega_e x_e$ nos milésimos de unidade. Não encontramos valores de $\omega_e x_e$ teóricos na literatura, porém os valores teóricos de ω_e não apresentam um resultado melhor do que os obtidos por nós. O mais próximo dos valores experimentais é o determinado por Allouchet, cuja diferença entre os valores é da ordem de grandeza da unidade de energia.

	$C_6(10^6 \text{cm}^{-1} \text{\AA}^6)$	$C_8(10^8 \text{cm}^{-1} \text{\AA}^8)$	$C_{10}(10^{10} \text{cm}^{-1} \text{\AA}^{10})$	χ_4
Presente	29,78	11,08	4,851	1,18
Marinescu <i>et. al.</i> [92]	25,466	9,859	4,0932	1,07
Patil <i>et. al.</i> [93]	26,42	9,597	3,629	1,04
Bussery <i>et. al.</i> [94]	35,44	11,97		
Dalgarno <i>et. al.</i> [95]	25,88			
Fellows ¹ [76]	26,403	11,57	4,3	0,85
Fellows ² [76]	26,377	11,62	4,3	0,84
Fellows ³ [76]	26,241	11,66	4,4	0,85

Tabela 4.12: Comparando os coeficientes da expansão multipolar. Fellows¹ foram obtidos pelo ajuste da Equação (4.1), Fellows² adicionando-se a Equação (4.1) uma representação analítica para a energia de troca e Fellows³ adicionando a Equação (4.1) uma representação analítica para a energia de troca e funções de amortecimento.

O valor da constante espectroscópica B_e foi obtida a partir da expressão

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2},$$

que determina o valor da constante em primeira aproximação. Utilizando-se o valor da distância internuclear de equilíbrio R_e determinada a partir da curva de energia potencial do ajuste encontramos o valor indicado na Tabela 4.11. O resultado obtido encontra-se em perfeito acordo com os determinados experimentalmente e apresenta o melhor resultado entre os valores teóricos. A discrepância entre o nosso resultado e os experimentais se confunde com a própria incerteza na determinação do nosso resultado.

Apresentamos na Tabela 4.12 os valores dos coeficientes da expansão multipolar utilizados no potencial com o intuito de melhorar a descrição do potencial na região assintótica. Como pode ser visto na Figura 4.7, a descrição da região assintótica é excelente comparado com a curva IPA. Como pode ser visto na expressão da função analítica da CEP, os coeficientes da expansão multipolar são parâmetros livres para o ajuste. Nossos resultados diferem de outros teóricos numa faixa de 10% a 15%, porém estão mais próximos dos resultados experimentais obtidos por Fellows, diferindo destes por menos de 10% do valor dos coeficientes.

Vale ressaltar que os vários valores determinados por Fellows são do ajuste da Eq. (4.1) e variações dela para o potencial IPA determinado no mesmo trabalho. Um outro resultado interessante com respeito a determinação dos coeficientes da expansão multipolar é o valor encontrado para uma estimativa experimental de $\chi_4 = C_6 C_{10} / C_8^2$ sugerida por LeRoy [96] baseado na observação dos coeficientes para estados eletrônicos de simetria Σ .

Em particular, o estudo foi feito para o estado fundamental de moléculas diatômicas de gases inertes e estado fundamental e excitados da molécula de H_2 . O sugerido por Le Roy foi que o valor para χ_4 seria próximo a $4/3$. Em trabalhos mais recentes que o de Le Roy e baseados em uma análise *ab initio*, Thakkar [97] e Mulder [98] sugerem que o valor para χ_4 seja maior que 1,2. O nosso resultado está muito próximo da margem estimada para este valor de χ_4 , onde os resultados teóricos são semelhantes aos que obtivemos e melhores do que os coeficientes experimentais encontrados.

Por fim, apresentamos na Tabela 4.13 os valores dos níveis vibracionais teóricos calculados a partir da solução da equação de Schrödinger radial, onde empregamos o método DVR (ver Apêndice B) para determinação dos autovalores, e os valores experimentais determinados por Fellows. Estes resultados podem ser encontrados na referência [59]. Como pode ser visto, os valores para os níveis vibracionais diferem por menos que uma unidade de energia dos valores experimentais, exceto pelos níveis de energia mais altos, nos quais as diferenças chegam a duas unidades de cm^{-1} . Vale ressaltar que os 6 últimos níveis experimentais não foram determinados experimentalmente e sim a partir de uma extrapolação dos resultados determinados a partir do espectro. A CEP calculada neste trabalho está sendo utilizada em um trabalho de doutorado desenvolvido pelo estudante Marcílio Nunes Guimarães e o professor Frederico Vasconcellos Prudente na Universidade Federal da Bahia e os resultados estão sendo preparados para publicação em breve. Neste trabalho estão sendo desenvolvidas algumas metodologias para o estudo de espalhamento em sistemas moleculares.

v	$G_v(teo)$	$G_v(exp)$	v	$G_v(teo)$	$G_v(exp)$	v	$G_v(teo)$	$G_v(exp)$
0	24,883	24,970	42	1913,757	1913,741	84	3284,115	3284,288
1	74,588	74,761	43	1953,206	1953,187	85	3308,356	3308,468
2	124,084	124,337	44	1992,365	1992,346	86	3332,129	3332,175
3	173,369	173,695	45	2031,232	2031,215	87	3355,428	3355,402
4	222,441	222,830	46	2069,805	2069,792	88	3378,245	3378,144
5	271,300	271,742	47	2108,080	2108,074	89	3400,575	3400,393
6	319,944	320,429	48	2146,055	2146,057	90	3422,409	3422,144
7	368,371	368,890	49	2183,727	2183,740	91	3443,740	3443,389
8	416,580	417,125	50	2221,093	2221,118	92	3464,560	3464,122
9	464,569	465,132	51	2258,150	2258,191	93	3484,861	3484,335
10	512,337	512,912	52	2294,895	2294,953	94	3504,636	3504,024
11	559,883	560,462	53	2331,326	2331,402	95	3523,875	3523,180
12	607,204	607,784	54	2367,438	2367,535	96	3542,572	3541,796
13	654,300	654,876	55	2403,229	2403,349	97	3560,717	3559,867
14	701,168	701,736	56	2438,695	2438,839	98	3578,301	3577,384
15	747,807	748,364	57	2473,833	2474,003	99	3595,318	3594,341
16	794,215	794,758	58	2508,640	2508,836	100	3611,757	3610,731
17	840,390	840,917	59	2543,112	2543,335	101	3627,610	3626,546
18	886,332	886,840	60	2577,246	2577,496	102	3642,870	3641,781
19	932,038	932,524	61	2611,038	2611,315	103	3657,528	3656,429
20	977,506	977,968	62	2644,484	2644,788	104	3671,576	3670,484
21	1022,734	1023,172	63	2677,581	2677,911	105	3685,007	3683,940
22	1067,722	1068,132	64	2710,324	2710,679	106	3697,814	3696,792
23	1112,466	1112,848	65	2742,710	2743,088	107	3709,993	3709,036
24	1156,966	1157,318	66	2774,734	2775,134	108	3721,537	3720,668
25	1201,218	1201,541	67	2806,393	2806,812	109	3732,443	3731,687
26	1245,222	1245,515	68	2837,682	2838,118	110	3742,711	3742,090
27	1288,975	1289,238	69	2868,597	2869,047	111	3752,339	3751,877
28	1332,476	1332,708	70	2899,134	2899,595	112	3761,331	3761,049
29	1375,721	1375,925	71	2929,287	2929,756	113	3769,692	3769,606
30	1418,710	1418,886	72	2959,052	2959,526	114	3777,429	3777,554
31	1461,440	1461,589	73	2988,425	2988,900	115	3784,555	3784,896
32	1503,910	1504,033	74	3017,400	3017,872	116	3791,083	3791,640
33	1546,116	1546,216	75	3045,973	3046,438	117	3797,033	3797,796
34	1588,056	1588,135	76	3074,138	3074,591	118	3802,424	3803,381
35	1629,730	1629,789	77	3101,890	3102,327	119	3807,281	3808,412
36	1671,133	1671,175	78	3129,224	3129,639	120	3811,630	3812,914
37	1712,264	1712,291	79	3156,133	3156,522	121	3815,499	3816,907
38	1753,121	1753,135	80	3182,613	3182,970	122	3818,915	3820,413
39	1793,702	1793,705	81	3208,657	3208,977	123	3821,908	3823,468
40	1834,003	1833,997	82	3234,260	3234,536	124	3824,506	3826,132
41	1874,022	1874,010	83	3259,415	3259,642	125	3826,739	3828,667

Tabela 4.13: Comparação entre os níveis vibracionais teóricos e experimentais. Os últimos seis níveis experimentais foram extrapolados por Fellows [76]. Unidades em cm^{-1}

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho propusemos um procedimento de ajuste direto utilizando um Algoritmo Genético Híbrido para obtenção de curvas de energia potencial com precisão espectroscópica. O método foi aplicado as moléculas diatômicas de NaLi, a heteronuclear alcalina mais leve, e RbCs, a heteronuclear mais pesada. Este último caso representa um sistema complicado de tratar por metodologias *ab initio* devido ao enorme número de elétrons na sua configuração. Esta grande quantidade de elétrons introduz uma complexa correlação eletrônica, o que torna cálculos de energia eletrônica muito custosos do ponto de vista computacional. Especificamente, nós ajustamos uma forma funcional de CEP aos dados espectroscópicos. O ajuste realizado por este método mostrou-se preciso na busca dos melhores parâmetros que ajustam a informação do espectro e estável no que diz respeito a convergência da solução.

Esta metodologia pode ser estendida para outros potenciais analíticos, resultando em melhores ajustes do que os apresentados aqui. A utilização da função de Rydberg estendida para o ajuste do estado fundamental da molécula de NaLi, apesar da utilização de quase todos os níveis vibracionais que o estado fundamental possui, não foi capaz de descrever adequadamente a região assintótica do potencial. Para contornar este problema precisamos introduzir a CEP teórica baseada na metodologia MCQDPT. A informação da região assintótica contida na CEP MCQDPT permitiu melhorar o ajuste da função de Rydberg estendida para o estado fundamental da molécula de NaLi

Já a forma funcional utilizada para o ajuste da molécula de RbCs apresenta um comportamento mais satisfatório na descrição da região de dissociação, isto deve-se a introdução dos coeficientes da expansão multipolar do sistema molecular diatômico. A introdução destes coeficientes no potencial torna a descrição da CEP nesta região mais próxima das in-

terações físicas relevantes para este domínio de separação interatômica. Um estudo sobre as formas analíticas que melhor se adaptam ao ajuste das curvas de energia potencial é um passo importante na obtenção de melhores resultados. Um compromisso entre a exatidão e a simplicidade das curvas deve ser levada em conta neste estudo por questões de facilidade na implementação destas curvas em pesquisas futuras.

Além disto, a aplicação do método do AG para ajustar as CEP's diretamente das posições das linhas espectrais resultante das transições entre os níveis rovibracionais do estado eletrônico excitado e os níveis correspondentes ao estado eletrônico fundamental é direta, permitindo-nos fazer um ajuste direto da informação espectral primária, sem a ajuda de outras quantidades obtidas do espectro, como os potenciais RKR ou níveis de energia rovibracionais obtidos pelo ajuste de Dunham. A importância disto vem do fato de outras informações derivadas do espectro ou de cálculos *ab initio* já contêm alguma espécie de aproximação que pode atrapalhar na determinação das curvas com a maior precisão que o método permite.

A perspectiva de ajustar ambos os estados eletrônicos analisados do sistema de bandas aqui é um tarefa desafiadora e os resultados deste trabalho nos encoraja na sua busca. Porém, a realização desta tarefa necessita de um estudo do estado eletrônico excitado para a atribuição dos níveis vibracionais do estado superior. A análise para a atribuição não é trivial, visto que o estado eletrônico superior pode ser formado por um estado $^1\Sigma^+$ acoplado com um estado $^3\Pi$ e cujo os efeitos desta perturbação dificulta enormemente a determinação das transições associadas a linha espectral devido a deslocamento destas posições e variações das suas intensidade.

Apêndice A

Hamiltoniano no sistema de referência do centro de massa

Dado o operador energia cinética para uma molécula diatômica com n elétrons por

$$-\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_{\mathbf{R}_2}^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^n\nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (\text{A.1})$$

onde M_1 é a massa do núcleo 1, M_2 é a massa do núcleo 2 e m a massa eletrônica, e os índices $\overline{\mathbf{R}}_1$, $\overline{\mathbf{R}}_2$ e $\overline{\mathbf{r}}_i$ sob os laplacianos dizem que as derivadas são tomadas respectivamente com respeito as coordenadas espaciais do núcleo 1, do núcleo 2 e do i -ésimo elétron.

Podemos escrever as posições nucleares em função de dois outros vetores linearmente independentes dados por

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1\overline{\mathbf{R}}_1 + M_2\overline{\mathbf{R}}_2}{M} \text{ e } \mathbf{R}_{rel} = \overline{\mathbf{R}}_1 - \overline{\mathbf{R}}_2, \quad (\text{A.2})$$

e as coordenadas eletrônicas pelos vetores

$$\mathbf{r}_i = \overline{\mathbf{r}}_i - \mathbf{R}_{CM}. \quad (\text{A.3})$$

Escrevendo a derivada primeira da coordenada \overline{X}_1 do vetor $\overline{\mathbf{R}}_1$, encontramos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \overline{X}_1} &= \frac{\partial X_{CM}}{\partial \overline{X}_1} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial X_{rel}}{\partial \overline{X}_1} \frac{\partial}{\partial X_{rel}} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial x_i}{\partial \overline{X}_1} \frac{\partial}{\partial x_i} = \\ &= \frac{M_1}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial}{\partial X_{rel}} - \frac{M_1}{M} \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \end{aligned}$$

Tomando a derivada segunda com relação a coordenada \bar{X}_1 encontramos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \bar{X}_1^2} &= \frac{M_1}{M} \left(\frac{\partial X_{CM}}{\partial \bar{X}_1} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + \frac{\partial X_{rel}}{\partial \bar{X}_1} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM} \partial X_{rel}} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial x_i}{\partial \bar{X}_1} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM} \partial x_i} \right) + \\ &+ \left(\frac{\partial X_{CM}}{\partial \bar{X}_1} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM} \partial X_{rel}} + \frac{\partial X_{rel}}{\partial \bar{X}_1} \frac{\partial^2}{\partial X_{rel}^2} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial x_i}{\partial \bar{X}_1} \frac{\partial^2}{\partial X_{rel} \partial x_i} \right) - \\ &- \frac{M_1}{M} \left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial X_{CM}}{\partial \bar{X}_1} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM} \partial x_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial X_{rel}}{\partial \bar{X}_1} \frac{\partial^2}{\partial X_{rel} \partial x_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial x_j}{\partial \bar{X}_1} \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_i} \right) \end{aligned}$$

Rearrmando os termos, obtemos a expressão

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \bar{X}_1^2} &= \frac{M_1^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + 2 \frac{M_1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM} \partial X_{rel}} - 2 \frac{M_1^2}{M^2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial X_{CM} \partial x_i} + \frac{\partial^2}{\partial X_{rel}^2} - \\ &- 2 \frac{M_1}{M} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial X_{rel} \partial x_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{M_1^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \end{aligned}$$

Fazendo o mesmo para as variáveis \bar{X}_2 e \bar{x}_i encontramos que suas derivadas segunda em função das novas variáveis são dadas por

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \bar{X}_2^2} &= \frac{M_2^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} - 2 \frac{M_2}{M} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM} \partial X_{rel}} - 2 \frac{M_2^2}{M^2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial X_{CM} \partial x_i} + \frac{\partial^2}{\partial X_{rel}^2} + \\ &+ 2 \frac{M_2}{M} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial X_{rel} \partial x_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{M_2^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \text{ e} \\ \frac{\partial^2}{\partial \bar{x}_i^2} &= \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \end{aligned}$$

Reescrevendo o operador hamiltoniano a partir dos resultados acima temos

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{rel}^2 + \frac{\hbar^2}{M} \vec{\nabla}_{CM} \cdot \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j + V(\mathbf{R}_{rel}, \mathbf{r}_i), \quad (\text{A.4})$$

onde a quarta parcela do operador é conhecida como termo de “polarização de massa”.

Apêndice B

Método da Representação da Variável Discreta

O método da Representação da Variável Discreta (ou o acrônimo em inglês DVR) foi originalmente proposto por Harris *et al.* [87] para calcular elementos de matriz do operador energia potencial em problemas unidimensionais, especificamente de potenciais de osciladores anarmônicos. Mais tarde, Dickinson e Certain [99] mostraram que o método proposto por Harris *et al.* é equivalente a uma quadratura gaussiana quando o conjunto de funções de base é construída por polinômios ortogonais.

A idéia principal deste método é transformar um espaço das coordenadas infinito e contínuo em um finito e discreto. Com este propósito é útil limitar a expansão infinita de funções de estado em um conjunto de funções de base finito. O erro introduzido pelo truncamento pode ser feito pequeno por uma boa escolha de funções de base. Para calcular os elementos de matriz do operador energia potencial, Harris transformou o conjunto de vetores base primitivos $|g\rangle$ em um conjunto de vetores base $|f\rangle$ cujo a matriz energia potencial é diagonal.

Em 1985, Light e colaboradores [88] generalizaram este método para calcular os elementos de matrizes do operador hamiltoniano de problemas unidimensionais, além disso eles discutiram a extensão deste método para problemas multidimensionais.

B.1 Metodologia

O estado de um sistema é definido pelo vetor $|\psi\rangle$ que pode ser descrito como uma combinação linear de um conjunto de vetores base $|f\rangle$ do espaço de Hilbert. Para propósitos

de cálculo, nós podemos limitar este conjunto e, desta forma, introduzir um erro na descrição do estado, que pode ser pequeno.

Seja este estado definido agora por

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha} |f_{\alpha}\rangle .$$

Nesta representação finita, os operadores são representados por matrizes $N \times N$ e seus elementos são dados por

$$O_{\alpha\beta} = \langle f_{\alpha} | \hat{O} | f_{\beta} \rangle ,$$

onde \hat{O} pode ser qualquer operador.

No método DVR, o conjunto de funções de base $\{|f\rangle\}$ deve diagonalizar o operador energia potencial $\hat{V}(\hat{X})$, de modo que os vetores base $|f_{\alpha}\rangle$ devem ser múltiplos de um autovetor $|x_{\alpha}\rangle$ do operador coordenada \hat{X} :

$$|f_{\alpha}\rangle = a_{\alpha} |x_{\alpha}\rangle .$$

Este conjunto de funções de base é chamado de conjunto de funções de base DVR.

O conjunto de funções de base $|f\rangle$ é descrito por um conjunto de vetores de base primitivo DVR $|g\rangle$:

$$|f_{\alpha}\rangle = \sum_{i=1}^N U_{\alpha i} |g_i\rangle ,$$

onde \hat{U} é uma matriz hermiteana que transforma as funções de base. Os dois conjuntos serão ortonormalizados e o operador \hat{U} é unitário.

Porque nós estamos descrevendo os estados de um sistema por um conjunto de funções de base finito, o operador posição será representado por uma matriz finita e seus autovalores agora serão finitos e discretos. Seus autovetores obedecerão a estas relações de ortogonalidade e completeza, respectivamente:

$$\langle x_{\beta} | x_{\alpha} \rangle = \frac{\langle x_{\beta} | x_{\alpha} \rangle}{a_{\alpha} a_{\beta}^*} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{w_{\alpha}} \quad \text{and} \quad (\text{B.1})$$

$$\hat{1} = \sum_{\alpha}^N |f_{\alpha}\rangle \langle f_{\alpha}| = \sum_{\alpha}^N w_{\alpha} |x_{\alpha}\rangle \langle x_{\alpha}| , \quad (\text{B.2})$$

onde $w_{\alpha} = |a_{\alpha}|^2$.

As constantes positivas $\{w_{\alpha}\}$ são chamados pesos e podem ser descritos por vetores de base primitivos DVR:

$$w_{\alpha} = (\langle x_{\alpha} | x_{\alpha} \rangle)^{-1} = \sum_{i=1}^N (\langle x_{\alpha} | g_i \rangle \langle g_i | x_{\alpha} \rangle)^{-1} = \left(\sum_{i=1}^N g_i^*(x_{\alpha}) g_i(x_{\alpha}) \right)^{-1} \quad (\text{B.3})$$

E finalmente, para calcular os elementos da matriz hamiltoniana, nós precisamos descobrir os elementos da matriz transformação $U_{\alpha i}$ entre os conjuntos de funções de base ortonormalizados $|g\rangle$ e $|f\rangle$:

$$\begin{aligned} U_{\alpha i} &= \langle g_i | f_\alpha \rangle = \sum_{\beta}^N w_\alpha \langle g_i | x_\beta \rangle \langle x_\beta | f_\alpha \rangle \\ &= \sum_{\beta}^N w_\alpha g_i(x_\beta) w_\beta^{-1/2} \delta_{\beta\alpha} = w_\alpha^{1/2} g_i(x_\alpha) . \end{aligned}$$

Então os elementos das matrizes energia cinética e potencial são, respectivamente:

$$T_{\alpha\beta} = \sqrt{w_\alpha w_\beta} \sum_{k,l}^N g_k^*(x_\alpha) g_l(x_\beta) \langle g_k | \hat{T} | g_l \rangle \quad \text{e} \quad (\text{B.4})$$

$$V_{\alpha\beta} = V(x_\alpha) \langle f_\alpha | f_\beta \rangle = V(x_\alpha) \delta_{\alpha\beta} . \quad (\text{B.5})$$

B.2 DVR igualmente espaçada

Na prática, os autovalores do operador coordenada não são usados no cálculo dos elementos de matriz como pontos da quadratura. Em substituição são usados as raízes das $N + 1$ funções de base DVR primitivas. Em um trabalho [100], o uso das funções de base DVR primitivas abaixo:

$$g_i(x) = \left(\frac{2}{b-a} \right)^{1/2} \sin \left[\frac{i\pi(x-a)}{b-a} \right], \quad i = 1, \dots, N,$$

sendo (a, b) o intervalo onde a partícula esta limitada. Estas funções de base são ortonormalizadas na região de integração e além diso cada uma satisfaz as condições que são desejadas a uma função de estado $\Psi(x)$, eles se anulam sobre os limites do intervalo.

Como os pontos usados na quadratura são as raízes da função $g_{N+1}(r)$, nós temos que eles são dados por

$$x_\alpha = a + \alpha \frac{b-a}{N+1}, \quad \alpha = 1, \dots, N.$$

Porque os pontos da quadratura formam uma quadratura onde os pontos são uniformemente distribuídos dentro de um intervalo, este procedimento de integração é chamado de DVR igualmente espaçada.

Usando a Eq. (B.3), os pesos são dados por

$$w_\alpha \equiv w = \frac{b-a}{N+1}.$$

Com esta escolha, os elementos da matriz energia cinética da Eq. (B.5) tornam-se

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta} &= -\frac{w}{2\mu} \sum_{k,l}^N g_k^*(x_\alpha) g_l(x_\beta) \frac{2}{b-a} \int_a^b dx \sin \left[\frac{k\pi(x-a)}{b-a} \right] \frac{d^2}{dx^2} \sin \left[\frac{l\pi(x-a)}{b-a} \right] \\ &= \frac{w}{2\mu} \left(\frac{k\pi}{b-a} \right)^2 \sum_k^N g_k^*(x_\alpha) g_k(x_\beta) , \end{aligned}$$

onde nós usamos o fato de

$$\frac{2}{b-a} \int_a^b dx \sin \left[\frac{k\pi(x-a)}{b-a} \right] \sin \left[\frac{l\pi(x-a)}{b-a} \right] = \delta_{kl} .$$

Apêndice C

Tabelas

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 1^a v'' -progressão, com um $J'' = 4$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
26	25	43,970	44,002	-0,032
26	24	88,189	88,253	-0,064
26	21	222,324	222,471	-0,147
26	20	267,523	267,693	-0,170
26	19	312,963	313,154	-0,191
26	18	358,643	358,851	-0,208
26	17	404,561	404,784	-0,223
26	15	497,105	497,346	-0,241
26	14	543,732	543,972	-0,240
26	13	590,589	590,826	-0,237
26	11	685,001	685,213	-0,212
26	10	732,551	732,741	-0,190
26	9	780,331	780,491	-0,160
26	8	828,336	828,461	-0,125
26	6	925,028	925,055	-0,027
26	5	973,715	973,676	0,039
26	4	1022,620	1022,511	0,109
26	3	1071,749	1071,558	0,191
26	2	1121,100	1120,816	0,284

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 2^a v'' -progressão, com um $J'' = 4$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
20	19	45,441	45,461	-0,020
20	18	91,123	91,158	-0,035
20	17	137,043	137,090	-0,047
20	16	183,200	183,256	-0,056
20	15	229,592	229,652	-0,060
20	13	323,078	323,133	-0,055
20	12	370,169	370,214	-0,045
20	11	417,491	417,519	-0,028
20	10	465,043	465,048	-0,005
20	7	609,066	608,957	0,109
20	6	657,527	657,362	0,165
20	5	706,210	705,983	0,227

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 3^a v'' -progressão, com um $J'' = 24$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
36	34	82,979	83,026	-0,047
36	33	124,866	124,941	-0,075
36	18	783,813	784,275	-0,462

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 4^a v'' -progressão, com um $J'' = 24$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
114	107	67,560	66,433	1,127
114	106	79,677	78,476	1,201
114	105	92,409	91,152	1,257
114	103	119,686	118,378	1,308
114	102	134,222	132,915	1,307
114	101	149,347	148,058	1,289
114	100	165,055	163,799	1,256
114	99	181,341	180,129	1,212
114	98	198,197	197,040	1,157
114	96	233,592	232,570	1,022
114	95	252,117	251,172	0,945
114	94	271,188	270,321	0,867

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 5ª v'' -progressão, com um $J'' = 24$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
19	18	45,654	45,671	-0,017
19	17	91,549	91,578	-0,029
19	16	137,682	137,718	-0,036
19	15	184,049	184,090	-0,041
19	12	324,555	324,578	-0,023
19	11	371,852	371,860	-0,008
19	5	660,431	660,186	0,245

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 6ª v'' -progressão, com um $J'' = 39$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
119	118	4,626	4,473	0,153
119	117	9,794	9,478	0,316
119	114	28,881	27,920	0,961
119	110	62,867	61,127	1,740
119	109	72,939	71,032	1,907
119	78	667,660	666,836	0,824
119	76	722,375	721,630	0,745
119	55	1390,789	1390,130	0,659
119	53	1462,516	1461,847	0,669
119	52	1498,857	1498,186	0,671
119	50	1572,482	1571,809	0,673
119	48	1647,349	1646,673	0,676
119	46	1723,416	1722,752	0,664
119	45	1761,908	1761,240	0,668
119	44	1800,677	1800,024	0,653
119	43	1839,742	1839,101	0,641
119	41	1918,738	1918,121	0,617
119	39	1998,862	1998,281	0,581
119	36	2121,132	2120,612	0,520
119	34	2204,001	2203,532	0,469
119	32	2287,940	2287,523	0,417
119	30	2372,931	2372,568	0,363
119	29	2415,816	2415,480	0,336
119	27	2502,345	2502,073	0,272
119	25	2589,891	2589,677	0,214
119	23	2678,438	2678,275	0,163
119	21	2767,969	2767,854	0,115
119	20	2813,101	2813,005	0,096
119	18	2904,085	2904,025	0,060
119	16	2996,031	2995,987	0,044
119	14	3088,918	3088,878	0,040
119	12	3182,739	3182,684	0,055

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 7^a v'' -progressão, com um $J'' = 39$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
37	36	41,028	41,053	-0,025
37	35	82,328	82,378	-0,050
37	34	123,897	123,973	-0,076
37	30	292,829	293,009	-0,180
37	22	642,980	643,384	-0,404
37	20	732,995	733,446	-0,451
37	17	869,833	870,330	-0,497
37	13	1055,607	1056,109	-0,502
37	11	1149,893	1150,368	-0,475
37	10	1197,381	1197,834	-0,453
37	3	1536,164	1536,234	-0,070
37	2	1585,456	1585,435	0,021

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 8^a v'' -progressão, com um $J'' = 44$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
118	114	23,816	23,011	0,805
118	113	31,283	30,258	1,025
118	112	39,359	38,134	1,225
118	110	57,419	55,806	1,613
118	106	101,031	98,925	2,106
118	102	154,524	152,269	2,255
118	100	184,875	182,650	2,225
118	99	200,919	198,739	2,180
118	97	234,738	232,670	2,068
118	96	252,492	250,495	1,997
118	94	289,675	287,819	1,856
118	91	349,460	347,860	1,600
118	89	391,932	390,495	1,437
118	87	436,414	435,141	1,273
118	86	459,391	458,199	1,192
118	84	506,797	505,750	1,047
118	82	556,084	555,166	0,918
118	78	660,118	659,388	0,730
118	76	714,748	714,094	0,654
118	74	771,064	770,469	0,595
118	72	829,020	828,471	0,549
118	70	888,580	888,058	0,522
118	68	949,695	949,191	0,504
118	66	1012,341	1011,833	0,508
118	64	1076,457	1075,949	0,508
118	62	1142,023	1141,504	0,519
118	60	1209,001	1208,468	0,533
118	58	1277,360	1276,809	0,551
118	56	1347,054	1346,497	0,557
118	55	1382,403	1381,837	0,566
118	54	1418,077	1417,504	0,573
118	53	1454,075	1453,494	0,581
118	51	1527,012	1526,430	0,582

Continuação da tabela associada a 8ª v'' -
progressão

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
118	49	1601,206	1600,620	0,586
118	47	1676,619	1676,039	0,580
118	45	1753,237	1752,665	0,572
118	44	1791,991	1791,422	0,569
118	43	1831,020	1830,473	0,547
118	42	1870,354	1869,814	0,540
118	41	1909,970	1909,442	0,528
118	40	1949,873	1949,356	0,517
118	38	2030,505	2030,029	0,476
118	36	2112,243	2111,812	0,431
118	34	2195,072	2194,685	0,387
118	33	2236,885	2236,526	0,359
118	32	2278,966	2278,632	0,334
118	31	2321,308	2321,002	0,306
118	30	2363,911	2363,633	0,278
118	29	2406,775	2406,523	0,252
118	27	2493,266	2493,073	0,193
118	25	2580,774	2580,636	0,138
118	23	2669,279	2669,194	0,085
118	21	2758,778	2758,733	0,045
118	20	2803,874	2803,866	0,008
118	19	2849,238	2849,238	0,000
118	18	2894,834	2894,847	-0,013
118	17	2940,664	2940,693	-0,029
118	16	2986,735	2986,773	-0,038
118	15	3033,047	3033,085	-0,038
118	14	3079,589	3079,627	-0,038
118	13	3126,366	3126,399	-0,033
118	12	3173,381	3173,398	-0,017
118	11	3220,617	3220,623	-0,006
118	9	3315,784	3315,744	0,040
118	7	3411,871	3411,748	0,123
118	5	3508,864	3508,623	0,241
118	4	3557,694	3557,384	0,310
118	1	3705,530	3704,941	0,589
118	0	3755,247	3754,547	0,700

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 9ª v'' -progressão, com um $J'' = 44$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
36	35	41,279	41,302	-0,023
36	34	82,827	82,874	-0,047
36	33	124,642	124,714	-0,072
36	30	251,665	251,821	-0,156
36	29	294,528	294,712	-0,184
36	25	468,527	468,824	-0,297
36	23	557,033	557,383	-0,350
36	22	601,657	602,031	-0,374
36	21	646,525	646,922	-0,397
36	20	691,637	692,054	-0,417
36	18	782,588	783,036	-0,448
36	17	828,420	828,881	-0,461
36	16	874,491	874,961	-0,470
36	14	967,344	967,816	-0,472
36	13	1014,120	1014,588	-0,468
36	11	1108,373	1108,812	-0,439
36	7	1299,633	1299,936	-0,303
36	6	1348,020	1348,266	-0,246
36	4	1445,456	1445,573	-0,117
36	3	1494,511	1494,547	-0,036
36	2	1543,790	1543,733	0,057
36	1	1593,293	1593,130	0,163

Quantas de energia experimentais e teóricas

para a 10^a v'' -progressão, com um $J'' = 52$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
54	53	35,939	35,935	0,004
54	52	72,200	72,190	0,010
54	51	108,774	108,763	0,011
54	48	220,365	220,355	0,010
54	47	258,182	258,166	0,016
54	44	373,397	373,401	-0,004
54	38	611,653	611,729	-0,076
54	37	652,338	652,439	-0,101

Quantas de energia experimentais e teóricas

para a 11^a v'' -progressão, com um $J'' = 52$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
115	114	6,651	6,431	0,220
115	111	30,352	29,485	0,867
115	110	39,512	38,458	1,054
115	103	121,209	119,473	1,736
115	102	135,342	133,598	1,744
115	99	181,323	179,644	1,679
115	97	214,895	213,312	1,583
115	94	269,459	268,092	1,367
115	89	371,161	370,212	0,949
115	87	415,454	414,654	0,800
115	85	461,695	461,056	0,639
115	83	509,859	509,359	0,500
115	81	559,903	559,510	0,393
115	76	692,793	692,628	0,165
115	72	806,762	806,699	0,063
115	61	1152,342	1152,298	0,044
115	59	1219,892	1219,832	0,060
115	57	1288,806	1288,733	0,073
115	55	1359,056	1358,970	0,086
115	54	1394,685	1394,581	0,104
115	53	1430,616	1430,516	0,100
115	51	1503,452	1503,344	0,108
115	50	1540,334	1540,231	0,103
115	48	1615,049	1614,936	0,113
115	46	1690,973	1690,860	0,113
115	44	1768,077	1767,982	0,095
115	42	1846,350	1846,278	0,072
115	41	1885,926	1885,860	0,066
115	40	1925,778	1925,728	0,050
115	39	1965,915	1965,879	0,036
115	37	2047,017	2047,020	-0,003
115	35	2129,219	2129,264	-0,045
115	33	2212,499	2212,592	-0,093
115	31	2296,837	2296,985	-0,148
115	28	2425,303	2425,534	-0,231
115	26	2512,218	2512,515	-0,297
115	24	2600,164	2600,502	-0,338
115	23	2644,503	2644,868	-0,365
115	22	2689,089	2689,479	-0,390
115	21	2733,926	2734,334	-0,408

Continuação da tabela associada a 11^a v'' -
progressão

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
115	20	2779,001	2779,431	-0,430
115	19	2824,323	2824,767	-0,444
115	18	2869,976	2870,342	-0,366
115	17	2915,679	2916,153	-0,474
115	15	3007,993	3008,478	-0,485
115	13	3101,248	3101,726	-0,478
115	11	3195,436	3195,886	-0,450
115	9	3290,537	3290,943	-0,406
115	7	3386,563	3386,886	-0,323
115	5	3483,503	3483,702	-0,199
115	4	3532,297	3532,433	-0,136
115	2	3630,570	3630,536	0,034
115	1	3680,040	3679,904	0,136

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 12^a v'' -progressão, com um $J'' = 68$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
43	42	39,160	39,175	-0,015
43	41	78,615	78,641	-0,026
43	40	118,354	118,393	-0,039
43	39	158,379	158,430	-0,051
43	38	198,675	198,750	-0,075
43	37	239,263	239,348	-0,085
43	36	280,120	280,224	-0,104
43	34	362,652	362,798	-0,146
43	33	404,324	404,491	-0,167
43	32	446,265	446,452	-0,187
43	31	488,474	488,678	-0,204
43	29	573,652	573,918	-0,266
43	28	616,633	616,928	-0,295
43	25	747,119	747,488	-0,369
43	24	791,121	791,513	-0,392
43	22	879,868	880,305	-0,437
43	21	924,612	925,070	-0,458
43	19	1014,821	1015,325	-0,504
43	18	1060,302	1060,813	-0,511
43	15	1198,154	1198,693	-0,539
43	12	1338,146	1338,662	-0,516
43	7	1576,100	1576,465	-0,365
43	4	1721,607	1721,788	-0,181
43	1	1869,138	1869,044	0,094
43	0	1918,750	1918,552	0,198

Quantas de energia experimentais e teóricas

para a 13^a v'' -progressão, com um $J'' = 68$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
90	89	21,114	21,200	-0,086
90	88	42,748	42,912	-0,164
90	87	64,885	65,127	-0,242
90	86	87,518	87,838	-0,320
90	85	110,644	111,038	-0,394
90	84	134,254	134,717	-0,463
90	83	158,341	158,871	-0,530
90	82	182,899	183,491	-0,592
90	79	259,331	260,083	-0,752
90	78	285,707	286,503	-0,796
90	76	339,768	340,640	-0,872
90	75	367,443	368,345	-0,902
90	74	395,530	396,468	-0,938
90	72	452,970	453,941	-0,971
90	70	512,014	513,018	-1,004
90	67	603,536	604,553	-1,017
90	66	634,807	635,824	-1,017
90	64	698,468	699,479	-1,011
90	61	796,682	797,679	-0,997
90	59	863,936	864,910	-0,974
90	57	932,557	933,515	-0,958
90	56	967,376	968,324	-0,948
90	55	1002,528	1003,466	-0,938
90	54	1038,006	1038,937	-0,931
90	52	1109,937	1110,854	-0,917
90	51	1146,383	1147,293	-0,910
90	50	1183,141	1184,048	-0,907
90	45	1371,550	1372,455	-0,905
90	42	1488,176	1489,101	-0,925
90	40	1567,371	1568,319	-0,948
90	39	1607,393	1608,356	-0,963
90	37	1688,280	1689,274	-0,994

Quantas de energia experimentais e teóricas

para a 14^a v'' -progressão, com um $J'' = 68$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
108	107	10,636	10,493	0,143
108	106	21,906	21,648	0,258
108	104	46,342	45,926	0,416
108	103	59,495	59,036	0,459
108	102	73,265	72,782	0,483
108	100	102,624	102,150	0,474
108	99	118,205	117,754	0,451
108	98	134,371	133,960	0,411
108	96	168,437	168,136	0,301
108	95	186,323	186,087	0,236
108	93	223,758	223,673	0,085
108	91	263,363	263,441	-0,078
108	89	305,080	305,322	-0,242
108	88	326,711	327,034	-0,323
108	87	348,846	349,249	-0,403
108	86	371,482	371,960	-0,478
108	84	418,217	418,839	-0,622
108	83	442,305	442,992	-0,687
108	82	466,863	467,613	-0,750
108	81	491,884	492,692	-0,808
108	79	543,288	544,205	-0,917
108	76	623,732	624,762	-1,030
108	74	679,504	680,589	-1,085
108	73	708,012	709,123	-1,111
108	71	766,257	767,403	-1,146
108	70	795,983	797,139	-1,156
108	67	887,501	888,674	-1,173
108	65	950,420	951,589	-1,169
108	64	982,431	983,601	-1,170
108	63	1014,812	1015,976	-1,164
108	62	1047,553	1048,711	-1,158
108	60	1114,100	1115,242	-1,142
108	59	1147,899	1149,031	-1,132
108	57	1216,522	1217,637	-1,115
108	56	1251,340	1252,446	-1,106
108	55	1286,491	1287,588	-1,097
108	54	1321,971	1323,059	-1,088
108	52	1393,903	1394,975	-1,072
108	51	1430,346	1431,414	-1,068
108	50	1467,106	1468,169	-1,063

Continuação da tabela associada a 14^a v'' -
progressão

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
108	49	1504,176	1505,237	-1,061
108	48	1541,557	1542,615	-1,058
108	46	1617,228	1618,287	-1,059
108	44	1694,096	1695,164	-1,068
108	43	1732,972	1734,047	-1,075
108	42	1772,142	1773,222	-1,080
108	41	1811,593	1812,688	-1,095
108	39	1891,358	1892,477	-1,119
108	38	1931,659	1932,797	-1,138
108	36	2013,100	2014,271	-1,171

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 15^a v'' -progressão, com um $J'' = 71$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
116	115	5,393	5,188	0,205
116	114	11,430	10,988	0,442
116	112	25,406	24,490	0,916
116	111	33,364	32,218	1,146
116	109	51,219	49,668	1,551
116	105	94,652	92,574	2,078
116	102	133,855	131,636	2,219
116	99	178,564	176,373	2,191
116	98	194,656	192,504	2,152
116	96	228,587	226,537	2,050
116	93	283,715	281,876	1,839
116	90	343,732	342,140	1,592
116	88	386,363	384,937	1,426
116	85	454,099	452,899	1,200
116	83	501,692	500,630	1,062
116	81	551,186	550,231	0,955
116	77	655,592	654,833	0,759
116	75	710,424	709,734	0,690
116	73	766,952	766,305	0,647
116	71	825,116	824,505	0,611
116	65	1009,041	1008,465	0,576
116	63	1073,369	1072,781	0,588
116	62	1106,071	1105,481	0,590
116	61	1139,139	1138,537	0,602
116	59	1206,325	1205,701	0,624
116	57	1274,885	1274,243	0,642
116	55	1344,789	1344,131	0,658
116	53	1416,013	1415,339	0,674
116	51	1488,527	1487,838	0,689
116	49	1562,302	1561,604	0,698
116	48	1599,652	1598,954	0,698
116	47	1637,310	1636,611	0,699
116	46	1675,273	1674,572	0,701
116	45	1713,521	1712,835	0,686
116	42	1830,080	1829,402	0,678
116	40	1909,225	1908,569	0,656
116	38	1989,505	1988,876	0,629
116	37	2030,063	2029,451	0,612
116	36	2070,897	2070,303	0,594
116	35	2112,004	2111,431	0,573
116	34	2153,383	2152,830	0,553

Continuação da tabela associada a 15^a v'' -
progressão

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
116	33	2195,031	2194,501	0,530
116	31	2279,123	2278,643	0,480
116	29	2364,272	2363,839	0,433
116	27	2450,456	2450,072	0,384
116	25	2537,654	2537,325	0,329
116	24	2581,630	2581,329	0,301
116	23	2625,864	2625,581	0,283
116	21	2715,067	2714,826	0,241
116	19	2805,251	2805,043	0,208
116	17	2896,392	2896,218	0,174
116	13	3081,560	3081,384	0,176
116	11	3175,559	3175,347	0,212
116	7	3366,299	3365,969	0,330
116	5	3463,046	3462,602	0,444
116	4	3511,755	3511,244	0,511
116	2	3609,851	3609,171	0,680

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 16^a v'' -progressão, com um $J'' = 71$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
58	57	34,450	34,441	0,009
58	56	69,238	69,218	0,020
58	55	104,358	104,329	0,029
58	54	139,808	139,770	0,038
58	53	175,581	175,537	0,044
58	52	211,680	211,627	0,053
58	50	284,826	284,763	0,063
58	49	321,869	321,802	0,067
58	47	396,879	396,809	0,070
58	45	473,099	473,033	0,066
58	44	511,658	511,594	0,064
58	43	550,506	550,450	0,056
58	42	589,648	589,600	0,048
58	41	629,077	629,040	0,037
58	39	708,792	708,780	0,012
58	37	789,630	789,649	-0,019
58	36	830,464	830,502	-0,038
58	35	871,571	871,629	-0,058
58	34	912,950	913,029	-0,079
58	32	996,514	996,637	-0,123
58	31	1038,694	1038,841	-0,147
58	30	1081,136	1081,308	-0,172
58	29	1123,840	1124,037	-0,197
58	28	1166,802	1167,025	-0,223
58	27	1210,021	1210,270	-0,249
58	25	1297,224	1297,523	-0,299
58	23	1385,433	1385,780	-0,347
58	21	1474,634	1475,024	-0,390
58	20	1519,605	1520,012	-0,407
58	19	1564,817	1565,241	-0,424
58	18	1610,273	1610,710	-0,437
58	17	1655,969	1656,416	-0,447
58	16	1701,903	1702,358	-0,455
58	15	1748,076	1748,534	-0,458
58	14	1794,487	1794,943	-0,456
58	12	1888,010	1888,450	-0,440

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 17^a v'' -progressão, com um $J'' = 79$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
113	111	14,645	14,161	0,484
113	110	22,957	22,244	0,713
113	109	31,912	31,002	0,910
113	105	74,283	72,791	1,492
113	98	172,692	171,066	1,626
113	93	260,770	259,448	1,322
113	91	299,889	298,732	1,157
113	88	362,561	361,642	0,919
113	86	406,906	406,140	0,766
113	83	477,124	476,567	0,557
113	77	630,203	629,951	0,252
113	75	684,785	684,599	0,186
113	73	741,060	740,929	0,131
113	69	858,534	858,454	0,080
113	67	919,634	919,569	0,065
113	65	982,275	982,201	0,074
113	63	1046,393	1046,313	0,080
113	61	1111,976	1111,873	0,103
113	59	1178,958	1178,846	0,112
113	57	1247,341	1247,202	0,139
113	56	1282,039	1281,889	0,150
113	54	1352,433	1352,263	0,170
113	52	1424,135	1423,948	0,187
113	48	1571,353	1571,144	0,209
113	46	1646,817	1646,604	0,213
113	45	1684,995	1684,789	0,206
113	44	1723,474	1723,274	0,200
113	43	1762,255	1762,056	0,199
113	41	1840,686	1840,498	0,188
113	39	1920,257	1920,094	0,163
113	37	2000,960	2000,824	0,136
113	36	2041,726	2041,607	0,119
113	34	2124,080	2124,000	0,080
113	33	2165,666	2165,604	0,062
113	32	2207,516	2207,477	0,039
113	30	2292,013	2292,021	-0,008

Continuação da tabela associada a 17^a v'' -
progressão

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
113	28	2377,556	2377,613	-0,057
113	26	2464,129	2464,236	-0,107
113	25	2507,798	2507,930	-0,132
113	24	2551,720	2551,875	-0,155
113	23	2595,892	2596,069	-0,177
113	22	2640,311	2640,512	-0,201
113	21	2684,983	2685,200	-0,217
113	19	2775,053	2775,305	-0,252
113	15	2958,101	2958,384	-0,283
113	13	3051,051	3051,328	-0,277
113	11	3144,943	3145,190	-0,247
113	9	3239,755	3239,958	-0,203
113	7	3335,495	3335,618	-0,123
113	5	3432,145	3432,157	-0,012
113	4	3480,807	3480,753	0,054
113	2	3578,811	3578,589	0,222
113	1	3628,145	3627,827	0,318

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 18^a v'' -progressão, com um $J'' = 79$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
63	61	65,574	65,559	0,015
63	60	98,895	98,871	0,024
63	59	132,566	132,532	0,034
63	58	166,583	166,539	0,044
63	56	235,641	235,575	0,066
63	55	270,673	270,597	0,076
63	54	306,035	305,950	0,085
63	53	341,725	341,630	0,095
63	52	377,738	377,635	0,103
63	51	414,070	413,960	0,110
63	49	487,682	487,561	0,121
63	47	562,534	562,408	0,126
63	46	600,417	600,291	0,126
63	45	638,601	638,476	0,125
63	44	677,084	676,961	0,123
63	43	715,859	715,742	0,117
63	42	754,929	754,818	0,111
63	40	833,932	833,839	0,093
63	38	914,072	914,005	0,067
63	36	995,328	995,294	0,034
63	33	1119,267	1119,291	-0,024
63	31	1203,235	1203,303	-0,068
63	29	1288,258	1288,374	-0,116
63	27	1374,318	1374,484	-0,166
63	25	1461,402	1461,616	-0,214

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 19^a v'' -progressão, com um $J'' = 79$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
50	49	36,962	36,958	0,004
50	48	74,234	74,227	0,007
50	47	111,814	111,804	0,010
50	46	149,697	149,687	0,010
50	45	187,881	187,872	0,009
50	44	226,362	226,357	0,005
50	43	265,139	265,139	0,000
50	42	304,208	304,214	-0,006
50	41	343,566	343,581	-0,015
50	39	423,141	423,177	-0,036
50	38	463,352	463,401	-0,049
50	37	503,841	503,907	-0,066
50	36	544,608	544,690	-0,082
50	34	626,963	627,083	-0,120
50	33	668,547	668,687	-0,140
50	31	752,515	752,700	-0,185
50	30	794,896	795,104	-0,208
50	29	837,537	837,770	-0,233
50	28	880,438	880,696	-0,258
50	27	923,598	923,880	-0,282
50	26	967,014	967,319	-0,305
50	25	1010,682	1011,013	-0,331
50	24	1054,603	1054,958	-0,355
50	23	1098,775	1099,152	-0,377
50	22	1143,196	1143,595	-0,399
50	20	1232,779	1233,214	-0,435
50	19	1277,939	1278,388	-0,449
50	18	1323,332	1323,802	-0,470
50	15	1460,984	1461,467	-0,483
50	13	1553,937	1554,411	-0,474
50	12	1600,764	1601,228	-0,464
50	9	1742,646	1743,041	-0,395
50	8	1790,405	1790,760	-0,355
50	7	1838,384	1838,701	-0,317
50	5	1935,033	1935,240	-0,207

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 20^a v'' -progressão, com um $J'' = 79$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
44	43	38,777	38,781	-0,004
44	42	77,846	77,857	-0,011
44	41	117,205	117,223	-0,018
44	40	156,849	156,879	-0,030
44	39	196,779	196,820	-0,041
44	38	236,990	237,044	-0,054
44	37	277,480	277,549	-0,069
44	36	318,247	318,333	-0,086
44	35	359,287	359,393	-0,106
44	34	400,608	400,726	-0,118
44	33	442,182	442,330	-0,148
44	32	484,036	484,203	-0,167
44	29	611,174	611,413	-0,239
44	28	654,076	654,339	-0,263
44	26	740,652	740,962	-0,310
44	25	784,320	784,656	-0,336
44	24	828,243	828,601	-0,358
44	22	916,834	917,237	-0,403
44	21	961,501	961,925	-0,424
44	19	1051,576	1052,031	-0,455
44	18	1096,975	1097,445	-0,470
44	16	1188,499	1188,986	-0,487
44	15	1234,622	1235,110	-0,488
44	13	1327,574	1328,054	-0,480

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 21^a v'' -progressão, com um $J'' = 83$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
58	57	34,308	34,299	0,009
58	54	139,256	139,216	0,040
58	53	174,904	174,849	0,055
58	51	247,157	247,088	0,069
58	49	320,680	320,600	0,080
58	47	395,455	395,360	0,095
58	42	587,638	587,563	0,075
58	40	666,565	666,506	0,059
58	38	746,630	746,595	0,035
58	37	787,086	787,063	0,023
58	35	868,818	868,832	-0,014
58	33	951,648	951,698	-0,050
58	31	1035,545	1035,640	-0,095
58	30	1077,891	1078,010	-0,119
58	29	1120,501	1120,642	-0,141
58	28	1163,370	1163,535	-0,165
58	26	1249,878	1250,093	-0,215
58	22	1425,940	1426,241	-0,301
58	20	1515,457	1515,800	-0,343
58	18	1605,961	1606,328	-0,367
58	14	1789,850	1790,234	-0,384
58	12	1883,216	1883,584	-0,368

Quantas de energia experimentais e teóricos

para a 22^a v'' -progressão, com um $J'' = 83$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
81	79	50,893	50,997	-0,104
81	78	77,020	77,168	-0,148
81	77	103,587	103,777	-0,190
81	76	130,597	130,820	-0,223
81	75	158,033	158,289	-0,256
81	73	214,181	214,487	-0,306
81	72	242,878	243,204	-0,326
81	71	271,986	272,326	-0,340
81	70	301,496	301,848	-0,352
81	69	331,404	331,764	-0,360
81	67	392,392	392,761	-0,369
81	66	423,462	423,832	-0,370
81	65	454,910	455,278	-0,368
81	64	486,734	487,096	-0,362
81	63	518,921	519,281	-0,360
81	62	551,478	551,828	-0,350
81	60	617,662	617,993	-0,331
81	58	685,250	685,559	-0,309
81	57	719,560	719,858	-0,298
81	56	754,209	754,497	-0,288
81	55	789,194	789,470	-0,276
81	54	824,509	824,775	-0,266
81	53	860,153	860,409	-0,256
81	52	896,117	896,367	-0,250
81	51	932,408	932,647	-0,239
81	49	1005,932	1006,159	-0,227
81	47	1080,699	1080,919	-0,220
81	45	1156,682	1156,903	-0,221
81	44	1195,124	1195,346	-0,222
81	43	1233,861	1234,087	-0,226
81	42	1272,891	1273,122	-0,231
81	41	1312,209	1312,449	-0,240
81	40	1351,817	1352,065	-0,248
81	39	1391,707	1391,968	-0,261
81	38	1431,881	1432,154	-0,273
81	36	1513,066	1513,368	-0,302
81	35	1554,071	1554,391	-0,320
81	34	1595,349	1595,688	-0,339
81	33	1636,898	1637,257	-0,359
81	32	1678,713	1679,095	-0,382
81	31	1720,796	1721,200	-0,404
81	29	1805,752	1806,201	-0,449
81	27	1891,748	1892,245	-0,497

Quantas de energia experimentais e teóricos

para a 23^a v'' -progressão, com um $J'' = 97$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
111	110	7,487	7,228	0,259
111	109	15,656	15,157	0,499
111	106	44,222	43,154	1,068
111	99	133,854	132,325	1,529
111	98	149,168	147,658	1,510
111	96	181,608	180,164	1,444
111	93	234,628	233,370	1,258
111	90	292,706	291,668	1,038
111	88	334,109	333,235	0,874
111	87	355,600	354,802	0,798
111	78	571,206	570,963	0,243
111	77	597,494	597,297	0,197
111	74	679,017	678,905	0,112
111	70	793,615	793,581	0,034
111	68	853,355	853,333	0,022
111	62	1041,819	1041,775	0,044
111	60	1107,600	1107,529	0,071
111	58	1174,793	1174,697	0,096
111	56	1243,366	1243,249	0,117
111	55	1278,166	1278,034	0,132
111	54	1313,298	1313,153	0,145
111	53	1348,766	1348,603	0,163
111	52	1384,547	1384,382	0,165
111	51	1420,662	1420,484	0,178
111	49	1493,854	1493,648	0,206
111	47	1568,278	1568,069	0,209
111	45	1643,940	1643,724	0,216
111	43	1720,802	1720,588	0,214
111	42	1759,673	1759,467	0,206
111	41	1798,844	1798,639	0,205
111	40	1838,304	1838,103	0,201
111	39	1878,053	1877,855	0,198
111	38	1918,074	1917,892	0,182
111	36	1998,975	1998,815	0,160
111	34	2080,979	2080,851	0,128
111	32	2164,074	2163,981	0,093
111	30	2248,238	2248,186	0,052

Continuação da tabela associada a 23^a v'' -
progressão

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
111	29	2290,715	2290,686	0,029
111	28	2333,454	2333,448	0,006
111	27	2376,460	2376,470	-0,010
111	25	2463,232	2463,285	-0,053
111	23	2551,021	2551,114	-0,093
111	21	2639,810	2639,942	-0,132
111	19	2729,591	2729,752	-0,161
111	17	2820,349	2820,531	-0,182
111	15	2912,075	2912,262	-0,187
111	13	3004,756	3004,932	-0,176
111	11	3098,372	3098,526	-0,154
111	9	3192,925	3193,033	-0,108
111	7	3288,406	3288,438	-0,032
111	5	3384,803	3384,728	0,075
111	4	3433,345	3433,202	0,143
111	2	3531,100	3530,798	0,302
111	1	3580,316	3579,918	0,398

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 24^a v'' -progressão, com um $J'' = 97$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
98	97	15,916	15,950	-0,034
98	94	67,207	67,398	-0,191
98	91	123,621	124,027	-0,406
98	87	206,427	207,144	-0,717
98	84	273,943	274,880	-0,937
98	82	321,419	322,485	-1,066
98	81	345,872	346,999	-1,127
98	80	370,799	371,979	-1,180
98	79	396,186	397,416	-1,230
98	70	644,443	645,923	-1,480
98	68	704,180	705,675	-1,495
98	63	860,301	861,780	-1,479
98	61	925,358	926,815	-1,457
98	60	958,421	959,871	-1,450
98	58	1025,615	1027,040	-1,425
98	55	1128,991	1130,376	-1,385
98	53	1199,585	1200,946	-1,361
98	52	1235,376	1236,724	-1,348
98	50	1307,920	1309,249	-1,329
98	47	1419,103	1420,411	-1,308
98	45	1494,763	1496,066	-1,303
98	42	1610,504	1611,809	-1,305

Quantas de energia experimentais e teóricos

para a 25^a v'' -progressão, com um $J'' = 97$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
56	55	34,789	34,785	0,004
56	54	69,930	69,904	0,026
56	53	105,387	105,355	0,032
56	51	177,287	177,235	0,052
56	50	213,723	213,658	0,065
56	48	287,534	287,454	0,080
56	46	362,586	362,495	0,091
56	43	477,430	477,340	0,090
56	41	555,477	555,390	0,087
56	40	594,930	594,854	0,076
56	38	674,704	674,644	0,060
56	36	755,602	755,567	0,035
56	35	796,467	796,447	0,020
56	34	837,607	837,603	0,004
56	33	879,021	879,032	-0,011
56	32	920,704	920,732	-0,028
56	31	962,651	962,702	-0,051
56	30	1004,868	1004,937	-0,069
56	29	1047,344	1047,437	-0,093
56	28	1090,085	1090,199	-0,114
56	26	1176,344	1176,501	-0,157
56	24	1263,626	1263,825	-0,199
56	22	1351,920	1352,155	-0,235
56	21	1396,437	1396,693	-0,256
56	19	1486,219	1486,504	-0,285
56	17	1576,976	1577,282	-0,306
56	15	1668,703	1669,013	-0,310
56	13	1761,380	1761,683	-0,303

Quantas de energia experimentais e teóricos

para a 26^a v'' -progressão, com um $J'' = 101$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
104	103	12,007	11,913	0,094
104	102	24,662	24,501	0,161
104	100	51,889	51,660	0,229
104	99	66,444	66,211	0,233
104	96	113,769	113,615	0,154
104	95	130,735	130,632	0,103
104	93	166,402	166,424	-0,022
104	92	185,087	185,179	-0,092
104	91	204,327	204,494	-0,167
104	90	224,114	224,358	-0,244
104	88	265,299	265,698	-0,399
104	87	286,680	287,155	-0,475
104	86	308,578	309,127	-0,549
104	85	330,979	331,604	-0,625
104	84	353,883	354,578	-0,695
104	83	377,280	378,041	-0,761
104	82	401,162	401,986	-0,824
104	81	425,522	426,406	-0,884
104	80	450,354	451,292	-0,938
104	78	501,404	502,438	-1,034
104	77	527,610	528,685	-1,075
104	74	608,871	610,041	-1,170
104	72	665,187	666,400	-1,213
104	71	693,971	695,199	-1,228
104	69	752,760	754,007	-1,247
104	68	782,755	784,007	-1,252
104	66	843,919	845,172	-1,253
104	64	906,614	907,859	-1,245
104	62	970,805	972,032	-1,227
104	61	1003,448	1004,665	-1,217
104	59	1069,808	1071,003	-1,195
104	57	1137,561	1138,743	-1,182
104	56	1171,976	1173,129	-1,153
104	55	1206,716	1207,854	-1,138
104	54	1241,790	1242,915	-1,125
104	51	1348,985	1350,075	-1,090
104	49	1422,060	1423,129	-1,069
104	48	1459,068	1460,130	-1,062
104	46	1534,016	1535,066	-1,050
104	43	1648,712	1649,758	-1,046
104	41	1726,659	1727,710	-1,051
104	40	1766,069	1767,126	-1,057

Quantas de energia experimentais e teóricos

para a 27^a v'' -progressão, com um $J'' = 101$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
42	41	39,119	39,124	-0,005
42	40	78,529	78,539	-0,010
42	39	118,228	118,243	-0,015
42	37	198,473	198,509	-0,036
42	36	239,019	239,065	-0,046
42	35	279,842	279,900	-0,058
42	33	362,305	362,397	-0,092
42	32	403,946	404,054	-0,108
42	31	445,853	445,981	-0,128
42	30	488,026	488,174	-0,148
42	28	573,163	573,353	-0,190
42	27	616,125	616,334	-0,209
42	26	659,344	659,574	-0,230
42	25	702,818	703,069	-0,251
42	24	746,548	746,819	-0,271
42	23	790,530	790,821	-0,291
42	22	834,765	835,073	-0,308
42	21	879,247	879,573	-0,326
42	20	923,979	924,319	-0,340
42	19	968,955	969,309	-0,354
42	18	1014,177	1014,542	-0,365
42	17	1059,642	1060,015	-0,373
42	16	1105,348	1105,727	-0,379
42	15	1151,296	1151,676	-0,380
42	14	1197,480	1197,860	-0,380
42	13	1243,904	1244,277	-0,373
42	12	1290,565	1290,926	-0,361
42	10	1384,589	1384,912	-0,323
42	9	1431,950	1432,245	-0,295
42	7	1527,368	1527,586	-0,218
42	6	1575,424	1575,590	-0,166
42	5	1623,701	1623,814	-0,113
42	4	1672,210	1672,257	-0,047
42	2	1769,903	1769,794	0,109
42	1	1819,091	1818,884	0,207
42	0	1868,497	1868,187	0,310

Quantas de energia experimentais e teóricos

para a 28^a v'' -progressão, com um $J'' = 104$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
54	53	35,361	35,348	0,013
54	52	71,051	71,024	0,027
54	51	107,065	107,027	0,038
54	50	143,401	143,352	0,049
54	48	217,021	216,955	0,066
54	47	254,302	254,227	0,075
54	46	291,889	291,809	0,080
54	45	329,780	329,698	0,082
54	44	367,974	367,890	0,084
54	43	406,469	406,382	0,087
54	42	445,259	445,173	0,086
54	40	523,714	523,636	0,078
54	39	563,375	563,304	0,071
54	38	603,321	603,258	0,063
54	37	643,552	643,497	0,055
54	36	684,061	684,018	0,043
54	35	724,845	724,818	0,027
54	34	765,909	765,895	0,014
54	33	807,246	807,246	0,000
54	32	848,853	848,869	-0,016
54	30	932,869	932,923	-0,054
54	29	975,274	975,349	-0,075
54	27	1060,873	1060,987	-0,114
54	26	1104,064	1104,195	-0,131
54	25	1147,505	1147,660	-0,155
54	24	1191,205	1191,379	-0,174
54	22	1279,363	1279,573	-0,210
54	21	1323,817	1324,044	-0,227
54	19	1413,467	1413,723	-0,256
54	18	1458,661	1458,927	-0,266
54	16	1549,778	1550,057	-0,279
54	14	1641,858	1642,135	-0,277
54	13	1688,254	1688,526	-0,272
54	11	1781,757	1782,001	-0,244
54	10	1828,854	1829,083	-0,229
54	9	1876,197	1876,391	-0,194
54	8	1923,766	1923,925	-0,159
54	6	2019,591	2019,662	-0,071
54	4	2116,333	2116,281	0,052
54	3	2165,047	2164,918	0,129
54	2	2213,980	2213,770	0,210

Quantas de energia experimentais e teóricos para a 29^a v'' -progressão, com um $J'' = 104$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
44	43	38,490	38,493	-0,003
44	42	77,282	77,283	-0,001
44	41	116,363	116,369	-0,006
44	40	155,737	155,747	-0,010
44	39	195,397	195,414	-0,017
44	37	275,572	275,608	-0,036
44	36	316,080	316,128	-0,048
44	35	356,870	356,928	-0,058
44	34	397,930	398,005	-0,075
44	33	439,267	439,356	-0,089
44	32	480,874	480,980	-0,106
44	31	522,748	522,873	-0,125
44	30	564,890	565,033	-0,143
44	28	649,966	650,148	-0,182
44	27	692,894	693,097	-0,203
44	26	736,083	736,306	-0,223
44	25	779,527	779,771	-0,244
44	24	823,227	823,490	-0,263
44	23	867,181	867,462	-0,281
44	22	911,383	911,684	-0,301
44	21	955,838	956,154	-0,316
44	20	1000,541	1000,871	-0,330
44	19	1045,488	1045,833	-0,345
44	18	1090,685	1091,038	-0,353
44	17	1136,120	1136,483	-0,363
44	16	1181,798	1182,167	-0,369
44	15	1227,720	1228,089	-0,369
44	14	1273,877	1274,246	-0,369
44	13	1320,276	1320,636	-0,360
44	12	1366,910	1367,259	-0,349
44	10	1460,881	1461,193	-0,312
44	9	1508,219	1508,502	-0,283
44	7	1603,585	1603,793	-0,208
44	6	1651,615	1651,772	-0,157
44	5	1699,869	1699,972	-0,103
44	4	1748,354	1748,392	-0,038
44	2	1846,004	1845,881	0,123
44	1	1895,162	1894,948	0,214
44	0	1944,547	1944,228	0,319

Quantas de energia experimentais e teóricos para a 30^a v'' -progressão, com um $J'' = 104$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
109	108	8,492	8,257	0,235
109	105	38,083	37,298	0,785
109	104	49,297	48,383	0,914
109	103	61,170	60,158	1,012
109	100	100,681	99,517	1,164
109	99	115,118	113,947	1,171
109	97	145,843	144,705	1,138
109	96	162,113	161,012	1,101
109	95	178,974	177,922	1,052
109	94	196,419	195,425	0,994
109	93	214,442	213,510	0,932
109	91	252,174	251,387	0,787
109	90	271,871	271,159	0,712
109	88	312,879	312,321	0,558
109	87	334,175	333,694	0,481
109	86	355,988	355,582	0,406
109	85	378,305	377,978	0,327
109	83	424,454	424,258	0,196
109	82	448,260	448,127	0,133
109	81	472,547	472,472	0,075
109	80	497,306	497,286	0,020
109	79	522,532	522,562	-0,030
109	77	574,353	574,470	-0,117
109	76	600,934	601,090	-0,156
109	75	627,960	628,146	-0,186
109	73	683,297	683,539	-0,242
109	63	984,441	984,719	-0,278
109	58	1149,184	1149,405	-0,221
109	55	1252,240	1252,419	-0,179
109	50	1430,671	1430,786	-0,115
109	44	1655,248	1655,324	-0,076

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 31^a v'' -progressão, com um $J'' = 107$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
65	64	31,430	31,423	0,007
65	62	95,407	95,384	0,023
65	61	127,948	127,914	0,034
65	60	160,851	160,803	0,048
65	58	227,722	227,647	0,075
65	56	295,988	295,884	0,104
65	55	330,634	330,515	0,119
65	54	365,615	365,483	0,132
65	53	400,931	400,784	0,147
65	52	436,575	436,415	0,160
65	51	472,545	472,373	0,172
65	50	508,837	508,653	0,184
65	49	545,447	545,253	0,194
65	47	619,610	619,400	0,210
65	45	695,009	694,787	0,222
65	43	771,617	771,390	0,227
65	42	810,367	810,141	0,226
65	41	849,412	849,188	0,224
65	40	888,747	888,527	0,220
65	38	968,278	968,073	0,205
65	36	1048,947	1048,759	0,188
65	34	1130,726	1130,564	0,162
65	32	1213,599	1213,469	0,130
65	30	1297,549	1297,454	0,095
65	28	1382,560	1382,502	0,058
65	24	1555,695	1555,716	-0,021
65	22	1643,791	1643,849	-0,058
65	20	1732,888	1732,976	-0,088

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 32^a v'' -progressão, com um $J'' = 107$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
46	45	37,854	37,847	0,007
46	44	76,007	75,998	0,009
46	43	114,462	114,451	0,011
46	41	192,255	192,248	0,007
46	40	231,591	231,587	0,004
46	39	271,213	271,217	-0,004
46	37	351,317	351,336	-0,019
46	36	391,792	391,820	-0,028
46	34	473,570	473,625	-0,055
46	32	556,444	556,529	-0,085
46	30	640,394	640,515	-0,121
46	29	682,767	682,907	-0,140
46	28	725,404	725,563	-0,159
46	27	768,301	768,480	-0,179
46	26	811,457	811,656	-0,199
46	25	854,873	855,089	-0,216
46	24	898,539	898,777	-0,238
46	23	942,462	942,718	-0,256
46	21	1031,060	1031,350	-0,290
46	20	1075,733	1076,037	-0,304
46	19	1120,652	1120,969	-0,317
46	18	1165,817	1166,144	-0,327
46	17	1211,228	1211,561	-0,333
46	16	1256,877	1257,217	-0,340
46	15	1302,769	1303,110	-0,341
46	13	1395,270	1395,603	-0,333
46	12	1441,877	1442,198	-0,321
46	11	1488,723	1489,024	-0,301
46	10	1535,797	1536,079	-0,282
46	8	1630,649	1630,869	-0,220
46	7	1678,422	1678,601	-0,179
46	6	1726,424	1726,556	-0,132
46	5	1774,655	1774,731	-0,076
46	3	1871,802	1871,738	0,064

Quantas de energia experimentais e teóricos para a 33^a v'' -progressão, com um $J'' = 107$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
81	79	49,847	49,941	-0,094
81	77	101,525	101,708	-0,183
81	75	154,996	155,247	-0,251
81	74	182,387	182,665	-0,278
81	73	210,207	210,509	-0,302
81	72	238,450	238,771	-0,321
81	71	267,110	267,446	-0,336
81	70	296,182	296,530	-0,348
81	68	355,538	355,898	-0,360
81	67	385,813	386,174	-0,361
81	65	447,525	447,881	-0,356
81	63	510,758	511,100	-0,342
81	62	542,934	543,265	-0,331
81	61	575,474	575,795	-0,321
81	60	608,376	608,685	-0,309
81	59	641,635	641,931	-0,296
81	58	675,247	675,529	-0,282
81	56	743,514	743,765	-0,251
81	55	778,159	778,396	-0,237
81	54	813,143	813,364	-0,221
81	53	848,456	848,666	-0,210
81	52	884,102	884,297	-0,195
81	51	920,071	920,254	-0,183
81	50	956,363	956,535	-0,172
81	49	992,974	993,135	-0,161
81	47	1067,137	1067,281	-0,144
81	46	1104,683	1104,821	-0,138
81	45	1142,535	1142,668	-0,133
81	44	1180,686	1180,819	-0,133
81	43	1219,144	1219,272	-0,128
81	42	1257,894	1258,023	-0,129
81	41	1296,938	1297,069	-0,131
81	40	1336,274	1336,408	-0,134
81	38	1415,807	1415,955	-0,148
81	37	1456,000	1456,156	-0,156
81	36	1496,473	1496,640	-0,167
81	35	1537,225	1537,404	-0,179

Continuação da tabela associada a 33^a v'' -progressão

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
81	34	1578,252	1578,445	-0,193
81	33	1619,553	1619,761	-0,208
81	31	1702,967	1703,209	-0,242
81	30	1745,115	1745,336	-0,221
81	29	1787,449	1787,728	-0,279
81	28	1830,086	1830,384	-0,298
81	26	1916,140	1916,477	-0,337
81	25	1959,553	1959,910	-0,357
81	24	2003,222	2003,598	-0,376
81	23	2047,145	2047,538	-0,393
81	22	2091,322	2091,730	-0,408
81	21	2135,742	2136,170	-0,428
81	20	2180,415	2180,858	-0,443
81	19	2225,334	2225,790	-0,456
81	18	2270,500	2270,965	-0,465
81	16	2361,560	2362,037	-0,477
81	15	2407,451	2407,931	-0,480
81	13	2499,953	2500,423	-0,470
81	12	2546,560	2547,019	-0,459
81	11	2593,382	2593,845	-0,463
81	10	2640,479	2640,900	-0,421
81	9	2687,789	2688,182	-0,393
81	7	2783,105	2783,422	-0,317
81	6	2831,107	2831,377	-0,270
81	4	2927,797	2927,946	-0,149
81	3	2976,483	2976,559	-0,076
81	2	3025,395	3025,388	0,007

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 34^a v'' -progressão, com um $J'' = 107$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
46	45	37,853	37,847	0,006
46	44	76,007	75,998	0,009
46	43	114,461	114,451	0,010
46	42	153,212	153,202	0,010
46	41	192,256	192,248	0,008
46	40	231,592	231,587	0,005
46	39	271,215	271,217	-0,002
46	37	351,318	351,336	-0,018
46	36	391,791	391,820	-0,029
46	35	432,543	432,583	-0,040
46	34	473,570	473,625	-0,055
46	33	514,872	514,941	-0,069
46	32	556,444	556,529	-0,085
46	31	598,287	598,388	-0,101
46	30	640,394	640,515	-0,121
46	29	682,768	682,907	-0,139
46	28	725,404	725,563	-0,159
46	27	768,301	768,480	-0,179
46	26	811,458	811,656	-0,198
46	25	854,871	855,089	-0,218
46	24	898,540	898,777	-0,237
46	23	942,462	942,718	-0,256
46	22	986,636	986,909	-0,273
46	21	1031,060	1031,350	-0,290
46	20	1075,733	1076,037	-0,304
46	19	1120,653	1120,969	-0,316
46	18	1165,818	1166,144	-0,326
46	17	1211,227	1211,561	-0,334
46	16	1256,877	1257,217	-0,340
46	15	1302,769	1303,110	-0,341
46	14	1348,902	1349,239	-0,337
46	13	1395,271	1395,603	-0,332
46	12	1441,877	1442,198	-0,321
46	10	1535,796	1536,079	-0,283
46	9	1583,107	1583,362	-0,255
46	8	1630,649	1630,869	-0,220
46	7	1678,422	1678,601	-0,179
46	6	1726,425	1726,556	-0,131
46	5	1774,657	1774,731	-0,074
46	4	1823,116	1823,126	-0,010
46	3	1871,802	1871,738	0,064
46	2	1920,714	1920,567	0,147
46	1	1969,850	1969,610	0,240
46	0	2019,211	2018,867	0,344

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 35^a v'' -progressão, com um $J'' = 113$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
80	78	50,461	50,556	-0,095
80	76	102,750	102,924	-0,174
80	74	156,816	157,050	-0,234
80	73	184,500	184,757	-0,257
80	72	212,609	212,886	-0,277
80	71	241,138	241,431	-0,293
80	70	270,081	270,386	-0,305
80	69	299,433	299,745	-0,312
80	68	329,188	329,504	-0,316
80	67	359,341	359,658	-0,317
80	66	389,886	390,201	-0,315
80	64	452,132	452,436	-0,304
80	62	515,886	516,171	-0,285
80	61	548,317	548,591	-0,274
80	60	581,112	581,373	-0,261
80	59	614,266	614,512	-0,246
80	58	647,774	648,005	-0,231
80	57	681,634	681,849	-0,215
80	55	750,386	750,569	-0,183
80	54	785,270	785,438	-0,168
80	53	820,490	820,642	-0,152
80	52	856,040	856,178	-0,138
80	51	891,917	892,041	-0,124
80	50	928,117	928,229	-0,112
80	49	964,637	964,737	-0,100
80	48	1001,474	1001,564	-0,090
80	47	1038,625	1038,705	-0,080
80	46	1076,085	1076,157	-0,072
80	45	1113,852	1113,918	-0,066
80	44	1151,923	1151,984	-0,061
80	42	1228,963	1229,020	-0,057
80	40	1307,183	1307,243	-0,060
80	39	1346,729	1346,793	-0,064
80	38	1386,561	1386,631	-0,070
80	37	1426,679	1426,756	-0,077
80	36	1467,077	1467,163	-0,086
80	35	1507,755	1507,852	-0,097
80	34	1548,709	1548,818	-0,109
80	33	1589,938	1590,061	-0,123
80	31	1673,211	1673,364	-0,153
80	30	1715,250	1715,420	-0,170
80	29	1757,555	1757,742	-0,187
80	28	1800,124	1800,329	-0,205
80	27	1842,955	1843,178	-0,223
80	26	1886,045	1886,287	-0,242
80	24	1972,997	1973,276	-0,279
80	22	2060,967	2061,279	-0,312
80	21	2105,329	2105,656	-0,327

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 36^a v'' -progressão, com um $J'' = 113$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
85	84	22,570	22,640	-0,070
85	82	69,204	69,404	-0,200
85	80	117,779	118,094	-0,315
85	78	168,239	168,650	-0,411
85	76	220,528	221,017	-0,489
85	74	274,595	275,144	-0,549
85	73	302,278	302,851	-0,573
85	72	330,389	330,980	-0,591
85	71	358,918	359,524	-0,606
85	70	387,861	388,479	-0,618
85	69	417,213	417,839	-0,626
85	68	446,967	447,598	-0,631
85	66	507,664	508,294	-0,630
85	65	538,598	539,222	-0,624
85	64	569,910	570,529	-0,619
85	63	601,602	602,212	-0,610
85	62	633,665	634,265	-0,600
85	61	666,097	666,685	-0,588
85	59	732,046	732,606	-0,560
85	55	868,165	868,662	-0,497
85	52	973,818	974,271	-0,453
85	51	1009,695	1010,135	-0,440
85	47	1156,404	1156,798	-0,394
85	46	1193,864	1194,250	-0,386
85	45	1231,631	1232,011	-0,380
85	44	1269,701	1270,077	-0,376
85	43	1308,072	1308,446	-0,374
85	39	1464,509	1464,887	-0,378
85	38	1504,340	1504,725	-0,385
85	36	1584,856	1585,257	-0,401
85	34	1666,488	1666,912	-0,424
85	32	1749,218	1749,670	-0,452
85	31	1790,989	1791,457	-0,468
85	29	1875,334	1875,836	-0,502

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 37^a v'' -progressão, com um $J'' = 113$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
47	46	37,460	37,452	0,008
47	45	75,227	75,213	0,014
47	44	113,297	113,279	0,018
47	43	151,670	151,647	0,023
47	41	229,302	229,280	0,022
47	40	268,559	268,539	0,020
47	39	308,103	308,088	0,015
47	37	388,054	388,051	0,003
47	36	428,455	428,459	-0,004
47	35	469,130	469,147	-0,017
47	34	510,083	510,114	-0,031
47	32	592,814	592,872	-0,058
47	30	676,625	676,715	-0,090
47	29	718,931	719,038	-0,107
47	28	761,499	761,625	-0,126
47	27	804,329	804,473	-0,144
47	26	847,419	847,582	-0,163
47	25	890,768	890,949	-0,181
47	24	934,372	934,571	-0,199
47	23	978,230	978,447	-0,217
47	21	1066,704	1066,952	-0,248
47	20	1111,315	1111,577	-0,262
47	19	1156,172	1156,447	-0,275
47	18	1201,278	1201,562	-0,284
47	17	1246,627	1246,918	-0,291
47	16	1292,219	1292,514	-0,295
47	15	1338,052	1338,349	-0,297
47	13	1430,440	1430,726	-0,286
47	12	1476,991	1477,265	-0,274
47	11	1523,776	1524,036	-0,260
47	10	1570,797	1571,035	-0,238
47	8	1665,541	1665,717	-0,176
47	6	1761,209	1761,298	-0,089
47	5	1809,388	1809,421	-0,033
47	3	1906,430	1906,326	0,104

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 38^a v'' -progressão, com um $J'' = 113$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
57	56	34,203	34,189	0,014
57	55	68,753	68,720	0,033
57	54	103,636	103,590	0,046
57	53	138,858	138,794	0,064
57	52	174,405	174,329	0,076
57	50	246,484	246,380	0,104
57	49	283,002	282,889	0,113
57	48	319,841	319,715	0,126
57	47	356,990	356,856	0,134
57	45	432,217	432,069	0,148
57	43	508,658	508,503	0,155
57	42	547,330	547,171	0,159
57	41	586,292	586,136	0,156
57	40	625,548	625,395	0,153
57	39	665,094	664,945	0,149
57	38	704,929	704,783	0,146
57	37	745,046	744,907	0,139
57	36	785,442	785,315	0,127
57	34	867,075	866,970	0,105
57	33	908,304	908,212	0,092
57	32	949,806	949,728	0,078
57	31	991,575	991,515	0,060
57	29	1075,922	1075,894	0,028
57	27	1161,319	1161,329	-0,010
57	25	1247,759	1247,805	-0,046
57	24	1291,361	1291,427	-0,066
57	23	1335,221	1335,303	-0,082
57	22	1379,332	1379,431	-0,099
57	21	1423,696	1423,808	-0,112
57	18	1558,268	1558,418	-0,150
57	14	1741,117	1741,276	-0,159

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 39^a v'' -progressão, com um $J'' = 118$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
47	46	37,386	37,375	0,011
47	45	75,078	75,060	0,018
47	44	113,073	113,051	0,022
47	43	151,374	151,346	0,028
47	42	189,989	189,941	0,048
47	41	228,864	228,834	0,030
47	39	307,527	307,502	0,025
47	38	347,294	347,271	0,023
47	37	387,343	387,327	0,016
47	36	427,672	427,668	0,004
47	34	509,179	509,191	-0,012
47	33	550,344	550,369	-0,025
47	32	591,787	591,822	-0,035
47	30	675,468	675,540	-0,072
47	29	717,718	717,801	-0,083
47	28	760,231	760,327	-0,096
47	26	846,032	846,166	-0,134
47	25	889,322	889,474	-0,152
47	22	1020,714	1020,930	-0,216
47	19	1154,400	1154,638	-0,238
47	18	1199,451	1199,699	-0,248
47	16	1290,283	1290,547	-0,264
47	15	1336,068	1336,330	-0,262
47	13	1428,358	1428,606	-0,248
47	12	1474,861	1475,096	-0,235
47	9	1615,767	1615,948	-0,181
47	7	1710,888	1710,987	-0,099
47	6	1758,799	1758,843	-0,044
47	3	1903,868	1903,736	0,132
47	1	2001,728	2001,421	0,307
47	0	2050,995	2050,586	0,409

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 40^a v'' -progressão, com um $J'' = 118$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
64	63	31,593	31,583	0,010
64	61	95,895	95,861	0,034
64	60	128,596	128,547	0,049
64	59	161,656	161,593	0,063
64	58	195,073	194,995	0,078
64	57	228,843	228,747	0,096
64	56	262,959	262,847	0,112
64	55	297,419	297,290	0,129
64	54	332,219	332,073	0,146
64	53	367,355	367,192	0,163
64	52	402,822	402,644	0,178
64	50	474,738	474,530	0,208
64	48	547,938	547,706	0,232
64	47	585,012	584,769	0,243
64	46	622,396	622,144	0,252
64	45	660,088	659,829	0,259
64	44	698,085	697,820	0,265
64	43	736,385	736,115	0,270
64	42	774,983	774,710	0,273
64	41	813,876	813,603	0,273
64	40	853,063	852,791	0,272
64	39	892,540	892,271	0,269
64	37	972,356	972,096	0,260
64	36	1012,688	1012,437	0,251
64	35	1053,301	1053,059	0,242
64	34	1094,191	1093,960	0,231
64	33	1135,357	1135,138	0,219
64	32	1176,795	1176,590	0,205
64	31	1218,505	1218,314	0,191
64	30	1260,484	1260,308	0,176
64	29	1302,729	1302,570	0,159
64	28	1345,238	1345,096	0,142
64	27	1388,010	1387,885	0,125
64	26	1431,042	1430,935	0,107
64	25	1474,333	1474,243	0,090
64	24	1517,881	1517,808	0,073
64	23	1561,684	1561,627	0,057
64	22	1605,739	1605,698	0,041
64	21	1650,046	1650,020	0,026
64	20	1694,604	1694,590	0,014
64	19	1739,409	1739,407	0,002
64	18	1784,461	1784,468	-0,007
64	17	1829,758	1829,771	-0,013
64	16	1875,298	1875,316	-0,018
64	15	1921,080	1921,099	-0,019
64	14	1967,105	1967,119	-0,014

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 41^a v'' -progressão, com um $J'' = 123$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
78	77	25,649	25,694	-0,045
78	74	105,323	105,461	-0,138
78	72	160,630	160,811	-0,181
78	71	188,923	189,120	-0,197
78	69	246,759	246,975	-0,216
78	66	336,555	336,773	-0,218
78	64	398,382	398,588	-0,206
78	63	429,871	430,066	-0,195
78	61	493,969	494,140	-0,171
78	59	559,535	559,675	-0,140
78	58	592,856	592,980	-0,124
78	56	660,552	660,644	-0,092
78	54	729,635	729,688	-0,053
78	52	800,063	800,081	-0,018
78	51	835,774	835,775	-0,001
78	49	908,168	908,140	0,028
78	48	944,840	944,804	0,036
78	47	981,838	981,786	0,052
78	46	1019,143	1019,080	0,063
78	45	1056,758	1056,686	0,072
78	44	1094,679	1094,599	0,080
78	42	1171,425	1171,335	0,090
78	41	1210,246	1210,153	0,093
78	40	1249,360	1249,267	0,093
78	39	1288,765	1288,674	0,091
78	37	1368,440	1368,356	0,084
78	36	1408,704	1408,626	0,078
78	35	1449,249	1449,179	0,070
78	34	1490,073	1490,012	0,061
78	33	1531,170	1531,122	0,048
78	32	1572,545	1572,508	0,037
78	31	1614,191	1614,166	0,025
78	29	1698,288	1698,292	-0,004
78	28	1740,735	1740,755	-0,020
78	27	1783,445	1783,482	-0,037
78	26	1826,417	1826,470	-0,053
78	24	1913,136	1913,222	-0,086
78	23	1956,880	1956,981	-0,101
78	22	2000,878	2000,994	-0,116
78	21	2045,128	2045,258	-0,130
78	20	2089,628	2089,771	-0,143

Continuação da tabela associada a $41^a v''$ -
progressão

78	19	2134,382	2134,531	-0,149
78	18	2179,374	2179,536	-0,162
78	17	2224,616	2224,784	-0,168
78	16	2270,103	2270,274	-0,171
78	15	2315,831	2316,003	-0,172
78	14	2361,802	2361,971	-0,169
78	13	2408,012	2408,174	-0,162
78	11	2501,147	2501,281	-0,134
78	10	2548,069	2548,182	-0,113
78	9	2595,226	2595,312	-0,086
78	8	2642,616	2642,669	-0,053
78	7	2690,239	2690,252	-0,013
78	6	2738,093	2738,060	0,033
78	4	2834,490	2834,341	0,149
78	3	2883,035	2882,812	0,223

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a $42^a v''$ -progressão, com um $J'' = 123$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
99	89	169,750	170,146	-0,396
99	88	189,898	190,367	-0,469
99	87	210,586	211,128	-0,542
99	86	231,806	232,421	-0,615
99	85	253,549	254,236	-0,687
99	83	298,574	299,397	-0,823
99	82	321,839	322,726	-0,887
99	81	345,598	346,543	-0,945
99	80	369,840	370,840	-1,000
99	77	445,402	446,541	-1,139
99	75	498,071	499,278	-1,207
99	74	525,071	526,308	-1,237
99	73	552,510	553,770	-1,260
99	72	580,378	581,658	-1,280
99	70	637,378	638,690	-1,312
99	69	666,509	667,822	-1,313
99	67	725,973	727,292	-1,319
99	66	756,303	757,620	-1,317
99	65	787,023	788,335	-1,312
99	64	818,131	819,435	-1,304
99	62	881,483	882,765	-1,282
99	61	913,716	914,987	-1,271
99	60	946,320	947,574	-1,254
99	59	979,283	980,522	-1,239
99	58	1012,604	1013,827	-1,223
99	56	1080,304	1081,491	-1,187
99	54	1149,390	1150,534	-1,144
99	53	1184,432	1185,564	-1,132
99	51	1255,522	1256,622	-1,100
99	50	1291,558	1292,643	-1,085
99	48	1364,596	1365,651	-1,055
99	47	1401,586	1402,632	-1,046
99	46	1438,892	1439,927	-1,035
99	45	1476,507	1477,533	-1,026
99	43	1552,650	1553,663	-1,013
99	42	1591,174	1592,182	-1,008
99	40	1669,106	1670,113	-1,007
99	39	1708,513	1709,520	-1,007
99	37	1788,192	1789,202	-1,010

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 43^a v'' -progressão, com um $J'' = 129$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
39	38	39,600	39,606	-0,006
39	37	79,498	79,502	-0,004
39	36	119,676	119,684	-0,008
39	35	160,135	160,149	-0,014
39	34	200,874	200,896	-0,022
39	33	241,891	241,921	-0,030
39	31	324,745	324,799	-0,054
39	30	366,581	366,646	-0,065
39	29	408,684	408,762	-0,078
39	27	493,686	493,793	-0,107
39	26	536,581	536,704	-0,123
39	25	579,738	579,874	-0,136
39	24	623,151	623,303	-0,152
39	22	710,746	710,927	-0,181
39	21	754,924	755,118	-0,194
39	20	799,354	799,559	-0,205
39	19	844,032	844,247	-0,215
39	18	888,959	889,182	-0,223
39	17	934,133	934,361	-0,228
39	16	979,551	979,782	-0,231
39	15	1025,213	1025,444	-0,231
39	14	1071,117	1071,344	-0,227
39	13	1117,261	1117,481	-0,220
39	12	1163,644	1163,853	-0,209
39	11	1210,267	1210,459	-0,192
39	10	1257,124	1257,296	-0,172
39	9	1304,217	1304,363	-0,146
39	7	1399,106	1399,180	-0,074
39	6	1446,898	1446,926	-0,028
39	5	1494,921	1494,896	0,025
39	4	1543,174	1543,088	0,086
39	3	1591,656	1591,500	0,156
39	2	1640,365	1640,131	0,234
39	1	1689,300	1688,979	0,321
39	0	1738,462	1738,043	0,419

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 44^a v'' -progressão, com um $J'' = 129$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
68	67	29,793	29,793	0,000
68	65	90,567	90,560	0,007
68	64	121,541	121,525	0,016
68	62	184,633	184,594	0,039
68	61	216,740	216,688	0,052
68	60	249,218	249,149	0,069
68	59	282,058	281,974	0,084
68	58	315,260	315,157	0,103
68	57	348,816	348,695	0,121
68	56	382,724	382,584	0,140
68	54	451,576	451,397	0,179
68	53	486,515	486,315	0,200
68	52	521,784	521,568	0,216
68	51	557,388	557,153	0,235
68	50	593,317	593,066	0,251
68	49	629,571	629,304	0,267
68	48	666,146	665,864	0,282
68	47	703,038	702,742	0,296
68	46	740,244	739,936	0,308
68	44	815,583	815,256	0,327
68	42	892,140	891,799	0,341
68	40	969,890	969,543	0,347
68	39	1009,206	1008,857	0,349
68	38	1048,810	1048,464	0,346
68	37	1088,703	1088,359	0,344
68	36	1128,881	1128,541	0,340
68	35	1169,340	1169,006	0,334
68	34	1210,079	1209,753	0,326
68	33	1251,096	1250,779	0,317
68	32	1292,388	1292,080	0,308
68	31	1333,951	1333,656	0,295
68	30	1375,786	1375,503	0,283
68	29	1417,889	1417,620	0,269
68	28	1460,258	1460,003	0,255
68	27	1502,890	1502,651	0,239
68	26	1545,786	1545,561	0,225
68	25	1588,941	1588,732	0,209

Continuação da tabela associada a 44^a v'' -
progressão

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
68	24	1632,355	1632,161	0,194
68	23	1676,026	1675,845	0,181
68	22	1719,951	1719,784	0,167
68	21	1764,130	1763,975	0,155
68	20	1808,558	1808,416	0,142
68	19	1853,238	1853,105	0,133
68	18	1898,164	1898,039	0,125
68	17	1943,338	1943,218	0,120
68	16	1988,756	1988,640	0,116
68	15	2034,417	2034,301	0,116
68	14	2080,321	2080,202	0,119
68	12	2172,849	2172,711	0,138

Quantas de energia experimentais e teóricas
para a 45^a v'' -progressão, com um $J'' = 135$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
53	52	35,166	35,136	0,030
53	51	70,648	70,606	0,042
53	50	106,466	106,407	0,059
53	49	142,611	142,533	0,078
53	48	179,079	178,984	0,095
53	46	252,966	252,840	0,126
53	45	290,375	290,240	0,135
53	44	328,102	327,951	0,151
53	42	404,454	404,291	0,163
53	41	443,088	442,915	0,173
53	39	521,235	521,055	0,180
53	38	560,748	560,566	0,182
53	35	681,000	680,830	0,170
53	33	762,579	762,422	0,157
53	32	803,785	803,636	0,149
53	30	887,020	886,885	0,135
53	27	1013,874	1013,782	0,092
53	25	1099,769	1099,700	0,069
53	22	1230,542	1230,517	0,025
53	19	1363,600	1363,610	-0,010
53	17	1453,560	1453,577	-0,017
53	15	1544,494	1544,516	-0,022
53	10	1776,069	1776,025	0,044
53	8	1870,349	1870,256	0,093
53	4	2061,728	2061,432	0,296
53	2	2158,793	2158,353	0,440
53	0	2256,769	2256,145	0,624

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 46^a v'' -progressão, com um $J'' = 135$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
85	84	21,842	21,910	-0,068
85	83	44,206	44,336	-0,130
85	82	67,070	67,267	-0,197
85	80	114,302	114,614	-0,312
85	78	163,477	163,887	-0,410
85	76	214,535	215,025	-0,490
85	75	240,754	241,276	-0,522
85	74	267,422	267,973	-0,551
85	73	294,533	295,109	-0,576
85	70	378,467	379,087	-0,620
85	68	436,526	437,157	-0,631
85	67	466,169	466,800	-0,631
85	66	496,214	496,842	-0,628
85	65	526,655	527,277	-0,622
85	63	588,705	589,307	-0,602
85	62	620,304	620,893	-0,589
85	61	652,278	652,853	-0,575
85	60	684,624	685,182	-0,558
85	58	750,411	750,932	-0,521
85	57	783,843	784,344	-0,501
85	56	817,628	818,108	-0,480
85	55	851,762	852,222	-0,460
85	53	921,060	921,479	-0,419
85	51	991,706	992,085	-0,379
85	49	1063,670	1064,012	-0,342
85	48	1100,136	1100,463	-0,327
85	46	1174,023	1174,319	-0,296
85	44	1249,158	1249,430	-0,272
85	43	1287,185	1287,448	-0,263
85	42	1325,515	1325,770	-0,255
85	41	1364,145	1364,394	-0,249
85	40	1403,071	1403,316	-0,245
85	39	1442,291	1442,534	-0,243
85	37	1521,604	1521,846	-0,242
85	36	1561,690	1561,935	-0,245
85	35	1602,060	1602,309	-0,249
85	34	1642,710	1642,965	-0,255
85	32	1724,844	1725,115	-0,271
85	31	1766,321	1766,603	-0,282
85	30	1808,072	1808,364	-0,292
85	29	1850,091	1850,396	-0,305
85	27	1934,931	1935,261	-0,330
85	25	2020,821	2021,179	-0,358
85	24	2064,158	2064,528	-0,370

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 47^a v'' -progressão, com um $J'' = 143$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
58	57	33,255	33,234	0,021
58	56	66,867	66,824	0,043
58	54	135,142	135,053	0,089
58	53	169,796	169,685	0,111
58	52	204,790	204,657	0,133
58	51	240,121	239,964	0,157
58	49	311,770	311,574	0,196
58	47	384,719	384,487	0,232
58	46	421,673	421,423	0,250
58	45	458,939	458,674	0,265
58	43	534,403	534,112	0,291
58	41	611,085	610,775	0,310
58	39	688,963	688,640	0,323
58	37	768,013	767,685	0,328
58	36	807,970	807,642	0,328
58	35	848,213	847,887	0,326
58	34	888,739	888,415	0,324
58	33	929,542	929,225	0,317
58	32	970,626	970,314	0,312
58	30	1053,617	1053,320	0,297
58	28	1137,690	1137,413	0,277
58	27	1180,127	1179,862	0,265
58	26	1222,829	1222,575	0,254
58	25	1265,793	1265,552	0,241
58	24	1309,019	1308,789	0,230
58	23	1352,502	1352,284	0,218
58	22	1396,244	1396,036	0,208
58	21	1440,239	1440,042	0,197
58	20	1484,489	1484,300	0,189
58	19	1528,989	1528,808	0,181
58	18	1573,740	1573,565	0,175
58	17	1618,739	1618,568	0,171
58	16	1663,985	1663,816	0,169
58	15	1709,476	1709,306	0,170
58	14	1755,210	1755,036	0,174
58	13	1801,187	1801,006	0,181
58	12	1847,406	1847,213	0,193
58	11	1893,864	1893,655	0,209
58	10	1940,559	1940,330	0,229
58	8	2034,662	2034,375	0,287

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 48^a v'' -progressão, com um $J'' = 143$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
75	73	53,299	53,352	-0,053
75	72	80,614	80,687	-0,073
75	71	108,366	108,454	-0,088
75	69	165,152	165,256	-0,104
75	68	194,172	194,280	-0,108
75	65	283,681	283,778	-0,097
75	64	314,313	314,401	-0,088
75	63	345,334	345,411	-0,077
75	61	408,527	408,572	-0,045
75	59	473,218	473,225	-0,007
75	57	539,368	539,333	0,035
75	56	572,981	572,923	0,058
75	55	606,943	606,864	0,079
75	54	641,254	641,152	0,102
75	53	675,908	675,784	0,124
75	52	710,902	710,756	0,146
75	51	746,233	746,064	0,169
75	50	781,894	781,704	0,190
75	49	817,883	817,674	0,209
75	48	854,197	853,969	0,228
75	46	927,786	927,522	0,264
75	45	965,052	964,774	0,278
75	44	1002,630	1002,338	0,292
75	43	1040,518	1040,211	0,307
75	42	1078,706	1078,391	0,315
75	40	1155,989	1155,658	0,331
75	38	1234,455	1234,116	0,339
75	36	1314,084	1313,742	0,342
75	34	1394,852	1394,515	0,337
75	33	1435,656	1435,325	0,331
75	32	1476,734	1476,414	0,320
75	31	1518,098	1517,780	0,318
75	29	1601,632	1601,331	0,301
75	27	1686,240	1685,961	0,279
75	25	1771,906	1771,651	0,255

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 49^a v'' -progressão, com um $J'' = 148$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
48	47	36,536	36,517	0,019
48	46	73,391	73,354	0,037
48	45	110,562	110,508	0,054
48	44	148,046	147,976	0,070
48	43	185,839	185,754	0,085
48	41	262,339	262,232	0,107
48	40	301,040	300,924	0,116
48	39	340,039	339,916	0,123
48	38	379,332	379,203	0,129
48	37	418,916	418,784	0,132
48	36	458,789	458,656	0,133
48	35	498,949	498,815	0,134
48	34	539,391	539,260	0,131
48	32	621,119	620,994	0,125
48	31	662,397	662,279	0,118
48	30	703,951	703,840	0,111
48	29	745,777	745,673	0,104
48	28	787,871	787,776	0,095
48	27	830,233	830,148	0,085
48	26	872,861	872,786	0,075
48	25	915,752	915,688	0,064
48	24	958,905	958,851	0,054
48	23	1002,316	1002,273	0,043
48	22	1045,986	1045,953	0,033
48	21	1089,913	1089,888	0,025
48	20	1134,091	1134,076	0,015
48	18	1223,207	1223,204	0,003
48	17	1268,139	1268,139	0,000
48	16	1313,318	1313,320	-0,002
48	15	1358,744	1358,744	0,000
48	13	1450,327	1450,315	0,012
48	12	1496,481	1496,458	0,023
48	11	1542,877	1542,837	0,040
48	10	1589,510	1589,451	0,059
48	8	1683,489	1683,374	0,115
48	7	1730,832	1730,680	0,152
48	6	1778,409	1778,214	0,195
48	5	1826,219	1825,974	0,245
48	3	1922,531	1922,165	0,366
48	2	1971,033	1970,593	0,440
48	0	2068,719	2068,107	0,612

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 50^a v'' -progressão, com um $J'' = 148$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
85	84	21,333	21,401	-0,068
85	83	43,198	43,329	-0,131
85	81	88,480	88,733	-0,253
85	80	111,882	112,190	-0,308
85	79	135,780	136,140	-0,360
85	77	185,034	185,483	-0,449
85	76	210,374	210,861	-0,487
85	75	236,181	236,701	-0,520
85	74	262,445	262,994	-0,549
85	72	316,325	316,917	-0,592
85	71	343,924	344,533	-0,609
85	69	400,418	401,043	-0,625
85	67	458,589	459,217	-0,628
85	66	488,289	488,914	-0,625
85	64	548,896	549,502	-0,606
85	62	611,069	611,647	-0,578
85	61	642,730	643,291	-0,561
85	59	707,178	707,700	-0,522
85	57	773,094	773,572	-0,478
85	56	806,591	807,046	-0,455
85	55	840,443	840,873	-0,430
85	54	874,643	875,050	-0,407
85	53	909,188	909,572	-0,384
85	52	944,077	944,435	-0,358
85	51	979,300	979,636	-0,336
85	50	1014,858	1015,172	-0,314
85	49	1050,747	1051,038	-0,291
85	47	1123,494	1123,747	-0,253
85	46	1160,351	1160,584	-0,233
85	45	1197,522	1197,738	-0,216
85	44	1235,006	1235,206	-0,200
85	42	1310,897	1311,071	-0,174
85	41	1349,299	1349,462	-0,163
85	40	1388,000	1388,155	-0,155
85	39	1427,000	1427,147	-0,147
85	37	1505,876	1506,015	-0,139
85	36	1545,750	1545,886	-0,136
85	35	1585,909	1586,046	-0,137
85	34	1626,352	1626,490	-0,138
85	32	1708,080	1708,225	-0,145
85	31	1749,359	1749,510	-0,151
85	29	1832,737	1832,903	-0,166

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 51^a v'' -progressão, com um $J'' = 152$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
71	69	56,250	56,267	-0,017
71	67	114,188	114,207	-0,019
71	66	143,777	143,791	-0,014
71	64	204,162	204,158	0,004
71	63	234,948	234,931	0,017
71	61	297,681	297,630	0,051
71	60	329,617	329,547	0,070
71	59	361,928	361,836	0,092
71	57	427,650	427,512	0,138
71	55	494,811	494,624	0,187
71	53	563,376	563,139	0,237
71	51	633,312	633,025	0,287
71	50	668,784	668,474	0,310
71	49	704,588	704,254	0,334
71	48	740,717	740,362	0,355
71	47	777,172	776,796	0,376
71	46	813,947	813,551	0,396
71	45	851,039	850,624	0,415
71	44	888,444	888,012	0,432
71	43	926,159	925,712	0,447
71	42	964,181	963,721	0,460
71	41	1002,508	1002,036	0,472
71	40	1041,136	1040,653	0,483
71	39	1080,061	1079,570	0,491
71	37	1158,796	1158,293	0,503
71	36	1198,599	1198,093	0,506
71	35	1238,690	1238,182	0,508
71	34	1279,065	1278,557	0,508
71	33	1319,722	1319,216	0,506
71	32	1360,659	1360,156	0,503
71	31	1401,873	1401,374	0,499
71	30	1443,361	1442,869	0,492
71	29	1485,123	1484,637	0,486
71	28	1527,154	1526,676	0,478
71	27	1569,455	1568,985	0,470
71	26	1612,020	1611,560	0,460
71	25	1654,851	1654,400	0,451
71	24	1697,944	1697,502	0,442
71	23	1741,296	1740,864	0,432
71	22	1784,908	1784,484	0,424
71	20	1872,898	1872,491	0,407
71	18	1961,900	1961,504	0,396
71	17	2006,773	2006,384	0,389
71	16	2051,901	2051,509	0,392
71	15	2097,273	2096,879	0,394
71	14	2142,890	2142,491	0,399
71	13	2188,749	2188,343	0,406

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 52^a v'' -progressão, com um $J'' = 152$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
47	46	36,773	36,755	0,018
47	45	73,865	73,828	0,037
47	44	111,270	111,216	0,054
47	43	148,986	148,916	0,070
47	41	225,334	225,240	0,094
47	38	342,110	341,989	0,121
47	37	381,618	381,497	0,121
47	35	461,515	461,386	0,129
47	32	583,486	583,360	0,126
47	31	624,698	624,578	0,120
47	30	666,186	666,073	0,113
47	28	749,981	749,880	0,101
47	26	834,847	834,764	0,083
47	25	877,678	877,604	0,074
47	23	964,121	964,068	0,053
47	21	1051,602	1051,565	0,037
47	20	1095,724	1095,695	0,029
47	18	1184,726	1184,708	0,018
47	17	1229,603	1229,588	0,015
47	16	1274,726	1274,713	0,013
47	15	1320,098	1320,083	0,015
47	13	1411,575	1411,547	0,028
47	12	1457,679	1457,637	0,042
47	11	1504,020	1503,965	0,055
47	10	1550,602	1550,527	0,075
47	8	1644,480	1644,349	0,131
47	7	1691,772	1691,606	0,166
47	6	1739,301	1739,091	0,210
47	5	1787,060	1786,803	0,257
47	3	1883,276	1882,899	0,377

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 53^a v'' -progressão, com um $J'' = 160$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
78	76	49,333	49,414	-0,081
78	75	74,716	74,831	-0,115
78	69	236,599	236,818	-0,219
78	66	323,399	323,614	-0,215
78	64	383,323	383,518	-0,195
78	63	413,883	414,065	-0,182
78	61	476,175	476,325	-0,150
78	58	572,481	572,557	-0,076
78	56	638,527	638,552	-0,025
78	55	672,089	672,088	0,001
78	54	706,008	705,978	0,030
78	53	740,276	740,218	0,058
78	51	809,844	809,732	0,112
78	50	845,136	844,999	0,137
78	49	880,763	880,600	0,163
78	48	916,719	916,531	0,188
78	46	989,609	989,374	0,235
78	45	1026,535	1026,278	0,257
78	43	1101,331	1101,036	0,295
78	41	1177,365	1177,038	0,327
78	40	1215,838	1215,497	0,341
78	38	1293,682	1293,321	0,361
78	36	1372,705	1372,329	0,376
78	35	1412,651	1412,271	0,380
78	32	1534,198	1533,815	0,383
78	31	1575,275	1574,893	0,382
78	30	1616,628	1616,250	0,378
78	28	1700,159	1699,788	0,371
78	27	1742,328	1741,964	0,364
78	25	1827,467	1827,119	0,348
78	24	1870,435	1870,094	0,341
78	22	1957,153	1956,826	0,327
78	21	2000,900	2000,580	0,320
78	19	2089,160	2088,851	0,309
78	18	2133,670	2133,364	0,306
78	16	2223,441	2223,137	0,304
78	15	2268,700	2268,393	0,307
78	13	2359,946	2359,633	0,313
78	11	2452,173	2451,833	0,340
78	10	2498,657	2498,288	0,369
78	9	2545,367	2544,978	0,389
78	8	2592,319	2591,900	0,419
78	7	2639,506	2639,054	0,452

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 54^a v'' -progressão, com um $J'' = 169$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
61	60	31,469	31,447	0,022
61	58	95,548	95,475	0,073
61	57	128,149	128,048	0,101
61	56	161,116	160,987	0,129
61	54	228,135	227,946	0,189
61	53	262,177	261,958	0,219
61	52	296,569	296,319	0,250
61	51	331,305	331,026	0,279
61	50	366,383	366,074	0,309
61	49	401,798	401,460	0,338
61	47	473,625	473,232	0,393
61	45	546,757	546,312	0,445
61	44	583,803	583,335	0,468
61	43	621,164	620,674	0,490
61	42	658,838	658,327	0,511
61	41	696,821	696,291	0,530
61	40	735,110	734,563	0,547
61	39	773,701	773,140	0,561
61	38	812,592	812,018	0,574
61	37	851,781	851,195	0,586
61	36	891,263	890,667	0,596
61	35	931,037	930,434	0,603
61	34	971,101	970,490	0,611
61	33	1011,449	1010,835	0,614
61	32	1052,082	1051,464	0,618
61	31	1092,995	1092,376	0,619
61	30	1134,189	1133,569	0,620
61	29	1175,658	1175,039	0,619
61	28	1217,401	1216,784	0,617
61	27	1259,415	1258,802	0,613
61	26	1301,699	1301,090	0,609
61	25	1344,251	1343,647	0,604
61	24	1387,070	1386,469	0,601
61	23	1430,150	1429,556	0,594
61	22	1473,492	1472,903	0,589
61	21	1517,095	1516,510	0,585
61	20	1560,954	1560,375	0,579
61	19	1605,071	1604,494	0,577
61	18	1649,441	1648,866	0,575
61	17	1694,063	1693,490	0,573
61	16	1738,938	1738,362	0,576
61	15	1784,060	1783,482	0,578
61	14	1829,431	1828,847	0,584
61	13	1875,047	1874,456	0,591
61	12	1920,909	1920,305	0,604
61	11	1967,013	1966,395	0,618
61	10	2013,359	2012,722	0,637
61	9	2059,947	2059,285	0,662
61	8	2106,773	2106,083	0,690

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 55^a v'' -progressão, com um $J'' = 169$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
36	35	39,773	39,766	0,007
36	34	79,840	79,823	0,017
36	33	120,186	120,167	0,019
36	30	242,926	242,901	0,025
36	24	495,808	495,802	0,006
36	23	538,880	538,888	-0,008
36	22	582,229	582,236	-0,007
36	21	625,831	625,843	-0,012
36	20	669,692	669,707	-0,015
36	19	713,807	713,826	-0,019
36	17	802,801	802,822	-0,021
36	16	847,671	847,695	-0,024
36	15	892,797	892,815	-0,018
36	14	938,167	938,180	-0,013
36	13	983,784	983,788	-0,004
36	12	1029,645	1029,638	0,007
36	10	1122,103	1122,055	0,048
36	9	1168,684	1168,618	0,066
36	8	1215,509	1215,416	0,093
36	7	1262,573	1262,446	0,127
36	6	1309,873	1309,707	0,166
36	5	1357,409	1357,198	0,211
36	3	1453,184	1452,860	0,324
36	2	1501,417	1501,028	0,389
36	1	1549,885	1549,419	0,466
36	0	1598,580	1598,032	0,548

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 56^a v'' -progressão, com um $J'' = 174$

v_s	v_i	Quanta $_{exp}$	Quanta $_{teo}$	Δ
61	60	31,321	31,297	0,024
61	58	95,111	95,033	0,078
61	57	127,570	127,463	0,107
61	56	160,399	160,262	0,137
61	54	227,147	226,948	0,199
61	53	261,057	260,827	0,230
61	52	295,320	295,057	0,263
61	51	329,929	329,635	0,294
61	50	364,881	364,556	0,325
61	49	400,173	399,817	0,356
61	47	471,760	471,344	0,416
61	45	544,658	544,187	0,471
61	44	581,589	581,093	0,496
61	43	618,838	618,318	0,520
61	42	656,402	655,858	0,544
61	41	694,275	693,711	0,564
61	40	732,456	731,873	0,583
61	39	770,942	770,341	0,601
61	38	809,729	809,113	0,616
61	37	848,814	848,184	0,630
61	36	888,195	887,553	0,642
61	34	967,833	967,173	0,660
61	33	1008,085	1007,418	0,667
61	32	1048,621	1047,949	0,672
61	31	1089,439	1088,764	0,675
61	30	1130,538	1129,861	0,677
61	29	1171,914	1171,236	0,678
61	28	1213,566	1212,888	0,678
61	27	1255,490	1254,814	0,676
61	26	1297,685	1297,011	0,674
61	25	1340,149	1339,478	0,671
61	24	1382,879	1382,212	0,667
61	23	1425,873	1425,211	0,662
61	22	1469,131	1468,472	0,659
61	21	1512,649	1511,994	0,655
61	20	1556,428	1555,774	0,654
61	19	1600,460	1599,810	0,650
61	18	1644,748	1644,100	0,648
61	17	1689,291	1688,643	0,648
61	16	1734,085	1733,435	0,650
61	15	1779,129	1778,476	0,653
61	14	1824,422	1823,763	0,659
61	13	1869,961	1869,294	0,667
61	12	1915,747	1915,067	0,680
61	11	1961,776	1961,082	0,694
61	10	2008,047	2007,335	0,712
61	9	2054,560	2053,824	0,736
61	8	2101,314	2100,550	0,764

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 57^a v'' -progressão, com um $J'' = 174$

v_s	v_i	Quanta $_{exp}$	Quanta $_{teo}$	Δ
37	36	39,377	39,369	0,008
37	35	79,052	79,033	0,019
37	34	119,017	118,988	0,029
37	30	281,723	281,676	0,047
37	26	448,869	448,827	0,042
37	24	534,063	534,028	0,035
37	23	577,056	577,027	0,029
37	21	663,833	663,810	0,023
37	20	707,609	707,590	0,019
37	19	751,643	751,626	0,017
37	17	840,474	840,458	0,016
37	16	885,268	885,251	0,017
37	15	930,313	930,292	0,021
37	13	1021,145	1021,110	0,035
37	12	1066,930	1066,883	0,047
37	10	1159,231	1159,150	0,081
37	9	1205,744	1205,640	0,104
37	7	1299,492	1299,324	0,168
37	6	1346,717	1346,514	0,203
37	5	1394,182	1393,935	0,247
37	3	1489,814	1489,459	0,355
37	2	1537,981	1537,560	0,421
37	1	1586,378	1585,884	0,494

Quantas de energia experimentais e teóricos para a 58^a v'' -progressão, com um $J'' = 186$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
73	72	25,766	25,787	-0,021
73	71	52,003	52,038	-0,035
73	70	78,700	78,745	-0,045
73	69	105,852	105,902	-0,050
73	68	133,450	133,501	-0,051
73	66	189,958	189,999	-0,041
73	65	218,857	218,886	-0,029
73	62	308,049	308,024	0,025
73	60	369,533	369,458	0,075
73	58	432,584	432,450	0,134
73	56	497,161	496,960	0,201
73	55	530,004	529,772	0,232
73	54	563,220	562,950	0,270
73	52	630,728	630,386	0,342
73	49	734,626	734,175	0,451
73	47	805,599	805,080	0,519
73	45	877,904	877,319	0,585
73	43	951,512	950,864	0,648
73	39	1102,512	1101,765	0,747
73	37	1179,856	1179,070	0,786
73	35	1258,399	1257,579	0,820
73	33	1338,115	1337,270	0,845
73	32	1378,408	1377,552	0,856
73	31	1418,985	1418,121	0,864
73	28	1542,404	1541,526	0,878
73	26	1626,068	1625,185	0,883
73	24	1710,818	1709,933	0,885

Quantas de energia experimentais e teóricos para a 59^a v'' -progressão, com um $J'' = 206$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
47	46	35,436	35,392	0,044
47	45	71,209	71,123	0,086
47	44	107,315	107,188	0,127
47	43	143,750	143,584	0,166
47	42	180,512	180,309	0,203
47	41	217,596	217,357	0,239
47	40	254,999	254,726	0,273
47	39	292,718	292,412	0,306
47	38	330,750	330,413	0,337
47	37	369,090	368,725	0,365
47	36	407,736	407,344	0,392
47	35	446,685	446,269	0,416
47	34	485,935	485,496	0,439
47	33	525,482	525,021	0,461
47	32	565,333	564,843	0,490
47	31	605,455	604,958	0,497
47	30	645,877	645,364	0,513
47	29	686,585	686,058	0,527
47	28	727,575	727,037	0,538
47	26	810,399	809,842	0,557
47	24	894,330	893,758	0,572
47	23	936,704	936,126	0,578
47	20	1065,439	1064,846	0,593
47	19	1108,880	1108,283	0,597
47	18	1152,583	1151,982	0,601
47	17	1196,547	1195,940	0,607
47	16	1240,768	1240,156	0,612
47	15	1285,245	1284,627	0,618
47	14	1329,980	1329,351	0,629
47	13	1374,963	1374,326	0,637
47	12	1420,199	1419,551	0,648
47	11	1465,685	1465,023	0,662
47	10	1511,420	1510,740	0,680
47	9	1557,399	1556,701	0,698
47	8	1603,627	1602,904	0,723
47	7	1650,094	1649,346	0,748
47	6	1696,810	1696,026	0,784
47	5	1743,765	1742,943	0,822
47	3	1838,387	1837,478	0,909
47	1	1933,957	1932,937	1,020

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 60^a v'' -progressão, com um $J'' = 237$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
44	43	35,479	35,423	0,056
44	42	71,300	71,189	0,111
44	41	107,457	107,294	0,163
44	40	143,948	143,733	0,215
44	39	180,768	180,503	0,265
44	38	217,915	217,601	0,314
44	37	255,382	255,024	0,358
44	36	293,169	292,767	0,402
44	34	369,685	369,202	0,483
44	33	408,409	407,887	0,522
44	32	447,436	446,881	0,555
44	31	486,767	486,179	0,588
44	28	606,545	605,873	0,672
44	27	647,060	646,361	0,699
44	26	687,862	687,140	0,722
44	25	728,949	728,207	0,742
44	23	811,971	811,194	0,777
44	22	853,902	853,109	0,793
44	21	896,108	895,301	0,807
44	20	938,589	937,769	0,820
44	19	981,342	980,509	0,833
44	18	1024,365	1023,520	0,845
44	17	1067,655	1066,799	0,856
44	16	1111,210	1110,344	0,866
44	14	1199,112	1198,223	0,889
44	13	1243,453	1242,553	0,900
44	12	1288,052	1287,140	0,912
44	11	1332,908	1331,982	0,926
44	8	1468,997	1468,019	0,978
44	7	1514,861	1513,862	0,999
44	6	1560,974	1559,950	1,024
44	5	1607,333	1606,282	1,051
44	4	1653,938	1652,855	1,083
44	3	1700,787	1699,668	1,119
44	1	1795,211	1794,006	1,205
44	0	1842,784	1841,528	1,256

Quantas de energia experimentais e teóricos
para a 61^a v'' -progressão, com um $J'' = 259$

v_s	v_i	Quanta _{exp}	Quanta _{teo}	Δ
42	41	35,392	35,325	0,067
42	40	71,130	70,998	0,132
42	39	107,208	107,013	0,195
42	38	143,626	143,368	0,258
42	36	217,458	217,079	0,379
42	35	254,859	254,429	0,430
42	34	292,585	292,103	0,482
42	33	330,631	330,098	0,533
42	32	368,993	368,411	0,582
42	30	446,649	445,978	0,671
42	29	485,936	485,225	0,711
42	27	565,422	564,631	0,791
42	26	605,603	604,785	0,818
42	24	686,856	685,978	0,878
42	23	727,916	727,012	0,904
42	22	769,262	768,334	0,928
42	21	810,893	809,942	0,951
42	20	852,803	851,833	0,970
42	19	894,994	894,004	0,990
42	18	937,459	936,452	1,007
42	17	980,200	979,176	1,024
42	15	1066,495	1065,441	1,054
42	14	1110,045	1108,978	1,067
42	13	1153,860	1152,780	1,080
42	12	1197,940	1196,846	1,094
42	11	1242,281	1241,174	1,107
42	10	1286,883	1285,762	1,121
42	9	1331,742	1330,606	1,136
42	7	1422,230	1421,060	1,170
42	6	1467,854	1466,665	1,189
42	5	1513,731	1512,519	1,212
42	4	1559,856	1558,621	1,235
42	3	1606,230	1604,968	1,262
42	2	1652,851	1651,559	1,292
42	1	1699,719	1698,392	1,327
42	0	1746,830	1745,465	1,365

Referências Bibliográficas

- [1] DULIEU, O.; GABBANINI, C. The formation and interactions of cold and ultracold molecules: new challenges for interdisciplinary physics. *Reports on Progress in Physics*, v. 72, n. 8, p. 086401, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/72/i=8/a=086401>>.
- [2] CARR, L. D. et al. Cold and ultracold molecules: science, technology and applications. *New Journal of Physics*, v. 11, n. 5, p. 055049, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=5/a=055049>>.
- [3] MENEGATTI, C.; MARANGONI, B.; MARCASSA, L. A review on the formation of heteronuclear cold molecules. *Laser Physics*, MAIK Nauka/Interperiodica distributed exclusively by Springer Science+Business Media LLC., v. 18, p. 1305–1311, 2008. ISSN 1054-660X. 10.1134/S1054660X08110169. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1134/S1054660X08110169>>.
- [4] COXON, J. A.; HAJIGEORGIOU, P. G. Isotopic dependence of Born-Oppenheimer breakdown effects in diatomic hydrides: The $X^1\Sigma^+$ states of HI/DI and HBr/DBr. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 150, n. 1, p. 1–27, 1991. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WK8-4CRHG9V-6S/2/4ecd1a7cba1b72fb359a6d55d961cd70>>.
- [5] COXON, J. A.; HAJIGEORGIOU, P. G. On the direct determination of analytical diatomic potential energy functions from spectroscopic data: the $X^1\Sigma^+$ electronic states of NaF, LiI, CS, and SiS. *Chemical Physics*, v. 167, n. 3, p. 327–340, 1992. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFM-44GPBR7-H0/2/84207643d5f803bc13876b0afc6a4d35>>.
- [6] COXON, J. A.; HAJIGEORGIOU, P. G. Experimental Born-Oppenheimer Potential for the $X^1\Sigma^+$ Ground State of HeH⁺: Comparison with the Ab Initio Po-

- tential. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 193, n. 2, p. 306–318, 1999. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WK8-45FKSYB-81/2/8f193bda2bb103fb3d4224beecb15c8e>>.
- [7] BRUHL, R.; KAPETANAKIS, J.; ZIMMERMANN, D. Determination of the Na-Kr interaction potential in the $X\Sigma$ and $A\Pi$ state by laser spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 94, n. 9, p. 5865–5874, 1991. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/94/5865/1>>.
- [8] HEDDERICH, H. G.; DULICK, M.; BERNATH, P. F. High resolution emission spectroscopy of AlCl at 20 μm . *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 99, n. 11, p. 8363–8370, 1993. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/99/8363/1>>.
- [9] GRABOW, J.-U. et al. Rotational spectra and van der waals potentials of $\text{ne}-\text{Ar}$. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 102, n. 3, p. 1181–1187, 1995. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/102/1181/1>>.
- [10] SETO, J. Y. et al. Vibration-rotation emission spectra and combined isotopomer analyses for the coinage metal hydrides: CuH & CuD , AgH & AgD , and AuH & AuD . *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 110, n. 24, p. 11756–11767, 1999. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/110/11756/1>>.
- [11] SETO, J. Y. et al. Direct potential fit analysis of the $x [^1\Sigma_g^+]$ state of Rb_2 : Nothing else will do! *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 113, n. 8, p. 3067–3076, 2000. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/113/3067/1>>.
- [12] HUANG, Y.; ROY, R. J. L. Potential energy, lambda doubling and born–oppenheimer breakdown functions for the $b [^1\Pi_u]$ “barrier” state of Li_2 . *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 119, n. 14, p. 7398–7416, 2003. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/119/7398/1>>.
- [13] ROY, R. J. L. Algebraic vs. numerical methods for analysing diatomic spectral data: a resolution of discrepancies. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 228, n. 1, p. 92 – 104, 2004. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285204002280>>.
- [14] ROY, R. J. L. et al. Direct-potential-fit analysis of new infrared and uv/visible $a [^1\Sigma_g^+]-x [^1\Sigma_g^+]$ emission spectra of AgH and AgD . *The*

- Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 123, n. 20, p. 204304, 2005. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/123/204304/1>>.
- [15] COXON, J. A.; MELVILLE, T. C. Application of direct potential fitting to line position data for the and states of Li_2 . *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 235, n. 2, p. 235 – 247, 2006. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285205002869>>.
- [16] ROY, R. J. L.; HUANG, Y.; JARY, C. An accurate analytic potential function for ground-state $n=2$ from a direct-potential-fit analysis of spectroscopic data. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 125, n. 16, p. 164310, 2006. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/125/164310/1>>.
- [17] BIZZOCCHI, L. et al. The rotational spectra, potential function, Born-Oppenheimer breakdown, and magnetic shielding of Li_2 and Li^+ . *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 126, n. 11, p. 114305, 2007. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/126/114305/1>>.
- [18] LI, D. et al. New observation of the ${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$ $3^3\sigma_g^+$, $1^3\delta_g$, and $2^3\pi_g$ states and molecular constants with all ${}^6\text{Li}_2$, ${}^7\text{Li}_2$, and ${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$ data. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 246, n. 2, p. 180 – 186, 2007. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285207002305>>.
- [19] OGILVIE, J. Radial functions of $\text{LiH } x^1\sigma$ from vibration-rotational spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 148, n. 1, p. 243 – 249, 1991. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002228529190050K>>.
- [20] OGILVIE, J. Radial functions of the molecular cation $\text{LiH}^+ x^1\sigma^+$ from vibration-rotational spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 156, n. 1, p. 8 – 14, 1992. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022285292900886>>.
- [21] OGILVIE, J. Spectroscopic energy coefficients for vibration-rotational states of diatomic molecules. *Computer Physics Communications*, v. 30, n. 1, p. 101 – 105, 1983. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010465583901273>>.
- [22] OGILVIE, J. An analytic representation of the radial dependence of adiabatic and non-adiabatic corrections from molecular spectra of diatomic molecules. *Chemical Phy-*

- sics Letters*, v. 140, n. 5, p. 506 – 511, 1987. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261487804773>>.
- [23] OGILVIE, J. F. Quantitative analysis of adiabatic and non-adiabatic effects in the vibration-rotational spectra of diatomic molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 27, n. 1, p. 47, 1994. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-4075/27/i=1/a=011>>.
- [24] OGILVIE, J.; LIAO, S. Electric and magnetic molecular properties from analysis of vibration-rotational spectral data of samples measured without applied fields - application to gah $x^1\sigma^+$. *Chemical Physics Letters*, v. 226, n. 3–4, p. 281 – 288, 1994. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261494007322>>.
- [25] TIEMANN, E.; OGILVIE, J. Adiabatic and nonadiabatic effects in vibration-rotational spectra of diatomic molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 165, n. 2, p. 377 – 392, 1994. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285284711416>>.
- [26] OGILVIE, J.; MOLSKI, M. A comparison of approaches for reduction of vibration-rotational spectra of nacl $x^1\sigma^+$ to parameters of radial functions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 55, n. 7–8, p. 1427 – 1437, 1999. ISSN 1386-1425. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142598003138>>.
- [27] RYDBERG, R. Graphische Darstellung einiger bandenspektroskopischer Ergebnisse. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, Springer Berlin / Heidelberg, v. 73, p. 376–385, 1932. ISSN 0939-7922. 10.1007/BF01341146. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01341146>>.
- [28] KLEIN, O. Zur Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, Springer Berlin / Heidelberg, v. 76, p. 226–235, 1932. ISSN 0939-7922. 10.1007/BF01341814. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01341814>>.
- [29] REES, A. L. G. The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data. *Proceedings of the Physical Society*, v. 59, n. 6, p. 998–1008, 1947. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0959-5309/59/i=6/a=310>>.

- [30] KOSMAN, W. M.; HINZE, J. Inverse perturbation analysis: Improving the accuracy of potential energy curves. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 56, n. 1, p. 93–103, 1975. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WK8-4CRGBY9-N0/2/cb6dbe5eafd8b6065ccc531798e807c3>>.
- [31] VIDAL, C. R.; SCHEINGRABER, H. Determination of diatomic molecular constants using an inverted perturbation approach : Application to the system of Mg₂. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 65, n. 1, p. 46–64, 1977. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WK8-4CRGDKK-154/2/a2413761f245d1d6689d3e28e94891c8>>.
- [32] HARTKE, B. Application of evolutionary algorithms to global cluster geometry optimization. In: JOHNSTON, R. L. (Ed.). *Applications of Evolutionary Computation in Chemistry*. Springer Berlin / Heidelberg, 2004, (Structure & Bonding, v. 110). p. 33–53. ISBN 978-3-540-40258-9. 10.1007/b13932. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/b13932>>.
- [33] COX, G. A. et al. Development and optimisation of a novel genetic algorithm for studying model protein folding. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, Springer Berlin / Heidelberg, v. 112, p. 163–178, 2004. ISSN 1432-881X. 10.1007/s00214-004-0601-4. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00214-004-0601-4>>.
- [34] KOSKOWSKI, F.; HARTKE, B. Towards protein folding with evolutionary techniques. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 26, n. 11, p. 1169–1179, 2005. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20254>>.
- [35] DEAVEN, D. M.; HO, K. M. Molecular geometry optimization with a genetic algorithm. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 75, p. 288–291, Jul 1995. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.288>>.
- [36] ZEIRI, Y. Prediction of the lowest energy structure of clusters using a genetic algorithm. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 51, p. R2769–R2772, Apr 1995. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.51.R2769>>.

- [37] NIESSE, J. A.; MAYNE, H. R. Global optimization of atomic and molecular clusters using the space-fixed modified genetic algorithm method. *Journal of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., v. 18, n. 9, p. 1233–1244, 1997. ISSN 1096-987X. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19970715\)18:9<1233::AID-JCC11>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19970715)18:9<1233::AID-JCC11>3.0.CO;2-6)>.
- [38] HARTKE, B. Global cluster geometry optimization by a phenotype algorithm with niches: Location of elusive minima, and low-order scaling with cluster size. *Journal of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., v. 20, n. 16, p. 1752–1759, 1999. ISSN 1096-987X. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199912\)20:16<1752::AID-JCC7>3.0.CO;2-0](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199912)20:16<1752::AID-JCC7>3.0.CO;2-0)>.
- [39] JOHNSTON, R. L. Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries. *Dalton Trans.*, The Royal Society of Chemistry, p. 4193–4207, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B305686D>>.
- [40] LLOYD, L. D.; JOHNSTON, R. L.; SALHI, S. Strategies for increasing the efficiency of a genetic algorithm for the structural optimization of nanoalloy clusters. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 26, n. 10, p. 1069–1078, 2005. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20247>>.
- [41] PEREIRA, F. et al. Analysis of locality in hybrid evolutionary cluster optimization. In: *Evolutionary Computation, 2006. CEC 2006. IEEE Congress on*. [S.l.: s.n.], 2006. p. 2285 –2292.
- [42] PEREIRA, F.; MARQUES, J. A study on diversity for cluster geometry optimization. *Evolutionary Intelligence*, Springer Berlin / Heidelberg, v. 2, p. 121–140, 2009. ISSN 1864-5909. 10.1007/s12065-009-0020-5. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12065-009-0020-5>>.
- [43] MARQUES, J.; PEREIRA, F. An evolutionary algorithm for global minimum search of binary atomic clusters. *Chemical Physics Letters*, v. 485, n. 1–3, p. 211 – 216, 2010. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926140914985>>.
- [44] LLANIO-TRUJILLO, J. L.; MARQUES, J. M. C.; PEREIRA, F. B. An evolutionary algorithm for the global optimization of molecular clusters: Application to water, benzene,

- and benzene cation. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 11, p. 2130–2138, 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1117695>>.
- [45] HENNESSY, M. H.; KELLEY, A. M. Using real-valued multi-objective genetic algorithms to model molecular absorption spectra and raman excitation profiles in solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 1085–1095, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B315893D>>.
- [46] MEERTS, W. L.; SCHMITT, M. Application of genetic algorithms in automated assignments of high-resolution spectra. *International Reviews in Physical Chemistry*, v. 25, n. 3, p. 353–406, 2006. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01442350600785490>>.
- [47] HAGEMAN, J. A. et al. Direct determination of molecular constants from rovibronic spectra with genetic algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 113, n. 18, p. 7955–7962, 2000. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/113/7955/1>>.
- [48] SZYDŁOWSKA, I.; MYSZKIEWICZ, G.; MEERTS, W. L. Structure of tetracene–argon and tetracene–krypton complexes from high resolution laser experiments at 450 nm. *Chemical Physics*, v. 283, n. 1–2, p. 371 – 377, 2002. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010402005025>>.
- [49] SCHMITT, M. et al. Structural selection by microsolvation: conformational locking of tryptamine. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 29, p. 10356–10364, 2005. PMID: 16028948. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0522377>>.
- [50] MEERTS, W. L.; SCHMITT, M. A new automated assign and analysing method for high-resolution rotationally resolved spectra using genetic algorithms. *Physica Scripta*, v. 73, n. 1, p. 47, 2006. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1402-4896/73/i=1/a=N09>>.
- [51] METZGER, G. J.; PATEL, M.; HU, X. Application of genetic algorithms to spectral quantification. *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, v. 110, n. 3, p. 316 – 320, 1996. ISSN 1064-1866. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1064186696900503>>.
- [52] DODS, J.; GRUNER, D.; BRUMER, P. A genetic algorithm approach to fitting polyatomic spectra via geometry shifts. *Chemical Physics Letters*

- ters*, v. 261, n. 6, p. 612 – 619, 1996. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261496010093>>.
- [53] AHONEN, H.; JÚNIOR, P. A. de S.; GARG, V. K. A genetic algorithm for fitting lorentzian line shapes in mössbauer spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 124, n. 4, p. 633 – 638, 1997. ISSN 0168-583X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X97001079>>.
- [54] WELSER, L. et al. Multi-objective spectroscopic analysis of core gradients: Extension from two to three objectives. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 99, n. 1–3, p. 649 – 657, 2006. ISSN 0022-4073. <ce:title>Radiative Properties of Hot Dense Matter</ce:title>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407305001834>>.
- [55] ÖZDEMİR, D. Near infrared spectroscopic determination of diesel fuel parameters using genetic multivariate calibration. *Petroleum Science and Technology*, v. 26, n. 1, p. 101–113, 2008. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916460600705824>>.
- [56] FELLOWS, C. E. The NaLi $1^1\Sigma^+$ (X) electronic ground-state dissociation limit. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 94, n. 9, p. 5855–5864, 1991. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/94/5855/1>>.
- [57] ALMEIDA, M. M. *Um estudo teórico da molécula NaLi usando metodologias ab initio*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2007. Disponível em: <<http://www.pgif.ufba.br>>.
- [58] MARQUES, J. M. C. et al. A new genetic algorithm to be used in the direct fit of potential energy curves to ab initio and spectroscopic data. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 41, n. 8, p. 085103, 2008. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-4075/41/i=8/a=085103>>.
- [59] ALMEIDA, M. M. et al. Direct fit of spectroscopic data of diatomic molecules by using genetic algorithms: II. The ground state of RbCs. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 44, n. 22, p. 225102, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-4075/44/i=22/a=225102>>.

- [60] ABREU, P.; MARQUES, J.; PEREIRA, F. Electronic structure calculations on the ar-c6h12 interaction: Application to the microsolvation of the chair conformer. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 975, n. 1–3, p. 83 – 91, 2011. ISSN 2210-271X. <ce:title>Electronic Structure: Principles and Applications. From basic theory</ce:title> <xocs:full-name>The 7th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA-2010)</xocs:full-name>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X11000971>>.
- [61] NOGUEIRA, J. J. et al. Intermolecular potentials for simulations of collisions of Si^+ and $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+$ ions with fluorinated self-assembled monolayers. *Chemical Physics*, n. 0, p. –, 2011. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010411000747>>.
- [62] MOHALLEM J. R. E PRUDENTE, F. V. *Métodos além da aproximação Born-Oppenheimer em Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007.
- [63] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. ISSN 1521-3889. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>>.
- [64] BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. [S.l.]: Oxford University Press, 1956.
- [65] WENTZEL, G. Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik. *Zeits.f. Physik*, v. 38, p. 518–519, 1926.
- [66] KRAMERS, H. A. Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung. *Zeits. f. Physik*, v. 39, p. 828–840, 1926.
- [67] BRILLOUIN, L. La mécanique ondulatoire de Schrödinger; une méthode générale de résolution par approximations sucessives. *Comptes Rendus*, v. 183, p. 24–26, 1926.
- [68] OLIVEIRA, E. C. *Funções Especiais com Aplicações*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- [69] HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: vol. 1- Spectra of Diatomic Molecule*. [S.l.]: Van Nostrand Reinhold, 1950.

- [70] DUNHAM, J. L. The Wentzel-Brillouin-Kramers Method of Solving the Wave Equation. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 41, n. 6, p. 713–720, Sep 1932. Disponível em: <http://prola.aps.org/abstract/PR/v41/i6/p713_1>.
- [71] DUNHAM, J. L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 41, n. 6, p. 721–731, Sep 1932. Disponível em: <http://prola.aps.org/abstract/PR/v41/i6/p721_1>.
- [72] SETO, J. Y. *Direct Fitting of Analytical Potential Functions to Diatomic Molecular Spectroscopic*. Dissertação (Mestrado) — Waterloo University, 2000.
- [73] VARANDAS, A.; RODRIGUES, S.; BATISTA, V. Direct fit of extended Hartree-Fock approximate correlation energy model to spectroscopic data. *Chemical Physics Letters*, v. 424, n. 4-6, p. 425–431, 2006. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFN-4JV448G-D/2/c88d627357216c5f75babe90fe38ff6f>>.
- [74] PATKOWSKI KONRAD, M. G. F. C.-M.; SZALEWICZ, K. Accurate ab initio potential for argon dimer including highly repulsive region. *Molecular Physics*, v. 103, p. 2031–2045, 2005. Disponível em: <<http://www.informaworld.com/10.1080/00268970500130241>>.
- [75] BERNATH, P. F. *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [76] FELLOWS, C. E. et al. The RbCs $X^1\Sigma^+$ Ground Electronic State: New Spectroscopic Study. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 197, n. 1, p. 19–27, 1999. ISSN 0022-2852. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WK8-45FKSMH-2Y/2/b3d78ddd96db90505f9ee1beeb8ba966>>.
- [77] MIRANDA, B. K. C. *Variação do Momento de Transição Eletrônico do sistema $A^1\Sigma^+$ - $X^1\Sigma^+$ da Molécula NaLi*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Fluminense, 2007.
- [78] NOCEDAL, J. Updating quasi-Newton matrices with limited storage. *Math. Comp.*, v. 35, n. 151, p. 773–782, 1980. ISSN 0025-5718. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2307/2006193>>.

- [79] LIU, D. C.; NOCEDAL, J. On the limited memory BFGS method for large scale optimization. *Mathematical Programming*, Springer Berlin / Heidelberg, v. 45, p. 503–528, 1989. ISSN 0025-5610. 10.1007/BF01589116. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01589116>>.
- [80] HERRERA, F.; LOZANO, M.; VERDEGAY, J. L. Tackling Real-Coded Genetic Algorithms: Operators and Tools for Behavioural Analysis. *Artificial Intelligence Review*, v. 12, p. 265–319, 1998. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/klu/aire/1998/00000012/00000004/00109961>>.
- [81] FEYNMAN, R. P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 56, n. 4, p. 340–343, Aug 1939. Disponível em: <http://prola.aps.org/abstract/PR/v56/i4/p340_1>.
- [82] DEB, K.; AGRAWAL, R. B. Simulated Binary Crossover for Continuous Search Space. *Complex Systems*, v. 9, n. 2, p. 115–148, 1995. Disponível em: <<http://www.complex-systems.com/pdf/09-2-2.pdf>>.
- [83] DEB, K.; BEYER, H.-G. Self-Adaptive Genetic Algorithms with Simulated Binary Crossover. *Evolutionary Computation*, v. 9, n. 2, p. 197–221, 2001. Disponível em: <<http://www.mitpressjournals.org/doi/abs/10.1162/106365601750190406>>.
- [84] FELLOWS, C. E.; VERGÈS, J.; AMIOT, C. The NaLi electronic ground state studied by laser induced fluorescence and Fourier transform spectroscopy. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, v. 63, n. 6, p. 1115–1122, 1988. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268978800100811>>.
- [85] GUSTAVSSON, T.; AMIOT, C.; VERGÈS, J. LIF spectroscopy of RbCs using an Ar⁺ laser. Rotational analysis of the $^1\Sigma^+$ ground state for ν'' up to 66. *Chemical Physics Letters*, v. 143, n. 1, p. 101–105, 1988. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFN-44KWS17-T0/2/644ef897f38cef46a516bf1d132b0bfd>>.
- [86] GUSTAVSSON, T.; AMIOT, C.; VERGÈS, J. Spectroscopic investigations of the diatomic molecule RbCs by means of laser-induced fluorescence - I. Rotational analysis of the $^1\Sigma^+$ ground state up to near dissociation. *Molecular Physics: An International Journal*

- at the Interface Between Chemistry and Physics*, v. 64, n. 2, p. 279–292, 1988. Disponível em: <<http://www.informaworld.com/10.1080/00268978800100223>>.
- [87] HARRIS, D. O.; ENGERHOLM, G. G.; GWINN, W. D. Calculation of Matrix Elements for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems and the Application to Anharmonic Oscillators. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 43, n. 5, p. 1515–1517, 1965. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/43/1515/1>>.
- [88] LIGHT, J. C.; HAMILTON, I. P.; LILL, J. V. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 82, n. 3, p. 1400–1409, 1985. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/82/1400/1>>.
- [89] PAVOLINI, D. et al. Theoretical study of the excited states of the heavier alkali dimers. I. The RbCs molecule. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 22, n. 11, p. 1721–1731, 1989. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-4075/22/i=11/a=007>>.
- [90] ALLOUCHE, A. R. et al. Theoretical electronic structure of RbCs revisited. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 33, n. 12, p. 2307–2316, 2000. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-4075/33/i=12/a=312>>.
- [91] MARGENAU, H. Van der waals forces. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 11, n. 1, p. 1–35, Jan 1939. Disponível em: <http://rmp.aps.org/abstract/RMP/v11/i1/p1_1>.
- [92] MARINESCU, M.; SADEGHPOUR, H. R. Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 59, n.1, p. 390–404, Jan 1999. Disponível em: <http://pra.aps.org/abstract/PRA/v59/i1/p390_1>.
- [93] PATIL, S. H.; TANG, K. T. Multipolar polarizabilities and two- and three-body dispersion coefficients for alkali isoelectronic sequences. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 106, n. 6, p. 2298–2305, 1997. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/106/2298/1>>.
- [94] BUSSERY, B.; ACHKAR, Y.; AUBERT-FRÉCON, M. Long-range molecular states dissociating to the three or four lowest asymptotes for the ten heteronuclear diatomic alkali molecules. *Chemical Physics*, v. 116, n. 3, p. 319 – 338, 1987. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010487802021>>.

- [95] DALGARNO, A.; DAVISON, W. D. Long-range interactions of alkali metals. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, v. 13, n. 5, p. 479–486, 1967. Disponível em: <<http://www.informaworld.com/10.1080/00268976700101371>>.
- [96] LE ROY, R. J. Long-Range Potential Coefficients From RKR Turning Points: C_6 and C_8 for $B(3\Pi_{ou}^+)$ -State Cl_2 , Br_2 and I_2 . *Canadian Journal of Physics*, v. 52, n. 3, p. 246–256, 1974. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/p74-035>>.
- [97] THAKKAR, A. J. High dispersion coefficients: Accurate values for hydrogen atoms and simple estimates for other systems. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 89, n. 4, p. 2092–2098, 1988. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/89/2092/1>>.
- [98] MULDER, F.; THOMAS G. F.; MEATH W. J. A critical study of some methods for evaluating the C_6 , C_8 and C_{10} isotropic dispersion energy coefficients using the first row hydrides, CO, CO_2 and N_2O as models. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, v. 41, n. 2, p. 249–269, 1980. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00268978000102751>>.
- [99] DICKINSON, A. S.; CERTAIN, P. R. Calculation of Matrix Elements for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 49, n. 9, p. 4209–4211, 1968. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/49/4209/1>>.
- [100] PRUDENTE, F. V.; RIGANELLI, A.; VARANDAS, A. J. C. The discrete variable representation method for bound state eigenvalues and eigenfunctions. *REVISTA MEXICANA DE FISICA*, SOCIEDAD MEXICANA DE FISICA, APARTADO POSTAL 70-348, COYOACAN 04511, MEXICO, v. 47, n. 6, p. 568–575, 2001. ISSN 0035-001X.