Universidade de São Paulo
Instituto de Física e Química de São Carlos

**Acoplamentos Não-Adiabáticos
pelo Método Hiperesférico**

Mauro Masili

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química de São Carlos
para obtenção do título de
Mestre em Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

**Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1993**

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAURO MASILI APRESENTADA AO INSTITUTO
DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19/03/1993

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

Prof. Dr. José Carlos Nogueira

Prof. Dr. Milan Tasic

*Aos meus pais,
José e Cirení,
e aos meus irmãos,
Márcia e Mauricio.*

*Este trabalho teve o
patrocínio do CNPq*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que, de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho, e também àqueles que se fizeram presentes. Em especial:

- . ao Prof. Hornos pela orientação, pelo grande incentivo, dedicação, e pela grande influência em minha formação científica.
- . aos colegas de grupo, Jean, Esmerindo "Gandhi" e Ricardo pelo companheirismo e ajuda constantes.
- . à minha namorada, Chris, pela presença e paciência.
- . às minhas amigas muito especiais, Jô, Martinha, Lili e Danão.
- . à Dani e Xuxo, pela amizade infindável e os momentos juntos.
- . aos amigos Salviano, Virgílio, Sérgio, Rocha, Jeremias, Miled, Facin, Manzoli, Zé Camilo, Wilson, Márcio, Regina, Patrícia, Becão, Ary, Marquês, Marcão, Fred, Gutinho, Ednilson, ... e tantos outros que seria impraticável citar todos.
- . ao Henrique, Moretto e Reginaldo, porque as coisas não são bem assim do jeito que a gente pensa que elas são mesmo!
- . à galera da república, Murillo, Haole, Marquinhos, Bixo, Nando, Gemini, Miro, Secco, Calmera, Valter, Pavão, Cássio, Marcelo Reiff e Dalts, pela convivência nesses anos todos num clima de amizade e muita descontração.
- . aos funcionários do departamento, especialmente ao Cláudio e Valdir que tanto ajudaram e resolveram nossos problemas computacionais.

Conteúdo

Resumo	v
Abstract	vi
1 Introdução	1
2 A Equação Angular	6
2.1 Coordenadas Hipersféricas	6
2.2 Definição de Curvas de Potencial	9
2.3 Diagonalização Truncada	12
2.3.1 Termo Cinético	12
"Labeling" das Curvas de Potencial	14
2.3.2 Interações Elétron-Núcleo	14
2.3.3 Interação Elétron-Elétron	17
2.4 Expansão em Série de Potências	21
2.4.1 Normalização da Função Angular	22

<i>CONTEÚDO</i>	ii
3 A Equação Radial	27
3.1 Propriedades Analíticas na Origem	30
3.2 Comportamento na Origem	37
3.3 Comportamento Assintótico	45
4 Os Termos Não-Adiabáticos	49
4.1 Cálculo do $P_{\mu\nu}$	49
4.2 Cálculo do $Q_{\mu\nu}$	53
5 Resultados e Conclusão	59
A Termo Cinético em Coordenadas Hiperesféricas	66
Bibliografia	70

Lista de Figuras

2.1	Curvas de potencial para $\mu = 1, 2, 3$	22
2.2	Convergência da diagonalização comparada com solução direta.	23
2.3	Função de canal do estado fundamental ($\mu = 1$).	25
2.4	Função de canal do primeiro estado excitado ($\mu = 2$).	25
2.5	Função de canal do segundo estado excitado ($\mu = 3$).	26
2.6	Função de canal do terceiro estado excitado ($\mu = 4$).	26
4.1	Termos de acoplamento $P_{\mu\nu}$ para $\mu = 1, 2$ e $\nu = 2, 3$	54
4.2	Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = 1, 2, 3$ e $\nu = 1, 2, 3$	55
4.3	Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = \nu = 1, 2, 3$	56
4.4	Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = 1$ e $\nu = 1, 2, 3$	57
4.5	Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = 2$ e $\nu = 1, 2, 3$	57
4.6	Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = 3$ e $\nu = 1, 2, 3$	58

Lista de Tabelas

2.1	Padronização das curvas de potencial e seus índices.	15
3.1	Convergência do P_{34} em $R = 0$ como função do número de termos no somatório.	45
5.1	Derivadas das primeiras curvas de potencial em $R = 0$ com 380 curvas e eliminando termos com $l > 9$	60
5.2	Derivadas dos primeiros $P_{\mu\nu}$'s em $R = 0$ com 380 curvas e eliminando termos com $l > 9$	60
5.3	Derivadas dos primeiros $Q_{\mu\nu}$'s em $R = 0$ com 380 curvas e eliminando termos com $l > 9$	61
5.4	Coefficientes da expansão da função de onda radial em $R = 0$ com 380 curvas e eliminando termos com $l > 9$	63
5.5	Energia do estado fundamental do He por alguns métodos conhecidos.	64

Resumo

Soluções não-adiabáticas em coordenadas hipersféricas para sistemas coulombianos de três corpos são apresentadas. Energias altamente precisas para o estado fundamental do hélio são obtidas, pela primeira vez, no método adiabático hipersférico (HAA). Com a inclusão de somente três curvas de potencial e os correspondentes acoplamentos, precisão de partes por milhão foram obtidas. Concluimos que o HAA, usado exhaustivamente para descrever semi-quantitativamente sistemas atômicos e moleculares, não está mais obstruído pela falta de prescrição para se obter funções de onda de precisão arbitrária para sistemas coulombianos.

Abstract

Non-adiabatic solutions for the Coulombic three-body systems in hyperspherical coordinates are presented. Highly accurated energies for the helium ground state are obtained, by the first time, in the hyperspherical adiabatic approach (HAA). With the inclusion of only three potential curves and the corresponding couplings, precision of parts per million have been achieved. We conclude that the HAA, exhaustively used to describe semi-quantitatively both molecular and atomic systems, is no longer more hampered by the lack of prescription for the obtainment of arbitrary precision wave functions for Coulombic systems.

Capítulo 1

Introdução

A importância do estudo do problema quântico de três corpos advém do fato de que ele é o sistema mais simples encontrado na natureza que exhibe o aspecto fundamental dos sistemas mais complexos: o forte correlacionamento de partículas de massas comparáveis. É o caso da energia de correlação em átomos de dois elétrons como He e H^- ou a estrutura vibracional em íons moleculares como H_2^+ e d_2^+ . Ainda há os casos intermediários como os sistemas exóticos $e\bar{e}\mu$, $dd\mu$, $dt\mu$, Ps^- ou os sistemas de massas variáveis que podem ser simulados no interior de materiais semicondutores [1]. Apesar da importância dos sistemas nucleares e dos subnucleares, concentramos nossos exemplos naqueles que interagem através de forças coulombianas que, pelo seu longo alcance, exigem um tratamento mais sofisticado.

Uma parte significativa dos esforços teóricos no estudo desses problemas é direcionada para a obtenção de soluções no chamado "estado de arte". São soluções altamente precisas, indispensáveis para a posterior inclusão perturbativa de efeitos relativísticos e outras correções da

Eletrodinâmica Quântica (QED). Violações dessa teoria e/ou o aparecimento de interações fracas são esperadas na medida que as precisões experimental e teórica se aprimoram.

Outro problema é o cálculo de estados excitados. Este cálculo é importante em geral, mas principalmente pela possibilidade experimental de "fabricar" esses estados e provocar a ionização por múltiplos fótons para o contínuo. Além disso, também há a dificuldade de se calcular as ressonâncias auto-ionizantes, que podem ser estudadas experimentalmente pela radiação síncrotrônica. Finalmente devemos mencionar a importância de dominarmos a resolução do problema de três corpos visando o cálculo de propriedades no contínuo (funções de onda). As técnicas para a solução da equação de Schrödinger nessas condições se encontra num estágio muito mais atrasado que a análise dos estados ligados. Do ponto de vista conceitual, vários esforços recentes procuram uma visão unificada de processos moleculares e atômicos. Em particular a dinâmica de transição entre esses dois limites.

Conhecemos hoje uma variedade de métodos e modelos eficientes em cada uma das situações mencionadas. Entre eles podemos destacar o método de Born–Oppenheimer, muito utilizado em sistemas moleculares, o método de Hartree–Fock, para sistemas atômicos, cálculos de múltiplas configurações e tantos outros. No entanto, não existe uma descrição unificada.

Neste método, todos os sistemas, moleculares, atômicos ou nucleares, são descritos por curvas de potenciais hiperesféricas, similares aos potenciais moleculares da aproximação de Born–Oppenheimer para moléculas diatômicas. Este método é "exato" no sentido que as correções devido ao truncamento no sistema de equações angulares, podem ser paulatinamente incluídas via termos não-adiabáticos de acoplamento. Através das curvas de potenciais excitadas pode-

mos descrever as ressonâncias auto-ionizantes. Com o HAA podemos gerar funções de onda no contínuo resolvendo-se apropriadamente as equações radiais. Uma das vantagens que se destaca no HAA é que as curvas de potencial, os $P_{\mu\nu}$'s e os $Q_{\mu\nu}$'s não dependem do autoestado em análise. Com isto, seus cálculos permitem em princípio o conhecimento de todas as propriedades do sistema.

No entanto o método não foi competitivo no terreno dos resultados precisos. Por isso, ele foi durante muito tempo criticado por muitos setores da comunidade científica. O motivo de não se obter a competitividade desejada vem do fato de que é difícil calcular curvas de potenciais precisas, porque são soluções de uma equação diferencial parcial de cinco variáveis. Os problemas enfrentados na obtenção das curvas de potencial são os algoritmos instáveis, que divergem quando $R \rightarrow \infty$ e que também necessitam muitos canais na expansão em termos de autofunções de momentum angular. Esses problemas foram resolvidos e alguns resultados estão nessa dissertação e nas referências [2, 3]. Além disso, é mais difícil calcular os $P_{\mu\nu}$'s e $Q_{\mu\nu}$'s porque eles requerem, além de funções de canal e curvas de potencial altamente precisas, derivações e integrações extras. Esses problemas foram também superados e coeficientes não-adiabáticos precisos são exibidos no capítulo 4.

No caso não relativístico, o método hiperesférico trata sistemas de três corpos de uma maneira rigorosa. A idéia básica consiste em se escrever a equação de Schrödinger nas coordenadas hiperesféricas, transformando-a em uma equação parcialmente separável, onde existe um termo puramente radial e outro angular, mas com uma dependência linear em R . Assim, o chamado tratamento adiabático hiperesférico consiste em se resolver a equação de Schrödinger nas coorde-

nadas hipersféricas para cada hiperraio R fixo. Este procedimento gera uma família de curvas de potenciais que contêm informações essenciais sobre a estrutura do sistema de três corpos.

Curvas de potenciais são obtidas com precisão por métodos de diagonalização para forças de curto alcance [4]. No entanto, para forças de longo alcance este procedimento não é prático, devido aos polinômios de Jacobi serem altamente oscilantes, presentes nos harmônicos hipersféricos, gerando lenta convergência. Isto quer dizer que as soluções assintóticas não são facilmente expandidas em termos dos harmônicos hipersféricos. Ao invés, então, de utilizar um procedimento de diagonalização usaremos uma solução em série de potências na variável $x = \tan(\alpha/2)$ para gerar soluções convergentes estáveis.

O próximo passo após obter curvas de potenciais precisas é obter as energias e funções de onda do sistema através da resolução do conjunto infinito de equações diferenciais radiais acopladas. Os termos de acoplamento dessas equações são chamados acoplamentos não-adiabáticos ou simplesmente termos não-adiabáticos, e são conhecidos como $P_{\mu\nu}$ e $Q_{\mu\nu}$. Esses termos são muito pequenos comparados ao valor da função de onda do sistema. Assim, pode-se fazer algumas aproximações. Se desprezarmos completamente os termos não-adiabáticos, temos o que chamamos de aproximação adiabática extrema (EAA). Negligenciando somente os termos não-diagonais, obtemos a aproximação adiabática desacoplada (UAA). Se apenas truncamos o sistema de equações temos a chamada aproximação adiabática acoplada (CAA). Pode ser provado [5] que para a energia do estado fundamental em sistemas de três corpos vale a desigualdade $\epsilon_{EAA} \leq \epsilon \leq \epsilon_{CAA} \leq \epsilon_{UAA}$. A EAA é um limite inferior enquanto que a UAA e CAA são limites superiores.

Neste trabalho aplicaremos o método hiperesférico em física atômica, especificamente para o átomo de hélio. Na referência [2] temos resultados da EAA, UAA (uma curva) e CAA (duas curvas) para o hélio atômico. Nosso objetivo aqui é reproduzir os resultados acima e, principalmente, estender o cálculo feito na CAA de duas curvas para três curvas, ou seja, resolveremos agora o sistema com três equações radiais acopladas com todos os termos não-adiabáticos.

A solução das equações radiais foi discutida longamente na literatura. A forma correta de se introduzir as singularidades logarítmicas foi sumarizada na referência [2]. No entanto, a procura de resultados precisos exigiu um aprofundamento das técnicas mencionadas na referência [2]. Esses novos avanços são descritos no capítulo 3.

Capítulo 2

A Equação Angular

Neste capítulo iremos introduzir as coordenadas hiperesféricas e discutir suas vantagens. Apresentaremos então o formalismo hiperesférico e mostraremos como obter curvas de potencial $U_\mu(R)$ através de dois métodos conhecidos: a diagonalização truncada por esféricos harmônicos generalizados e a solução por expansão em série de potências.

2.1 Coordenadas Hiperesféricas

O hamiltoniano para o átomo de hélio no sistema de unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 1$) é o seguinte:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (2.1)$$

onde Z é a carga do núcleo, r_1 e r_2 as distâncias dos dois elétrons ao núcleo e r_{12} a separação entre os dois elétrons.

Para este sistema, consideramos algumas aproximações tais como: núcleo com massa infinita e em repouso e ausência de spin. Também consideramos a ausência de campos magnético e elétrico e aproximação não relativística.

Vamos introduzir para o hamiltoniano (2.1) as coordenadas hiperesféricas (HSC). Coordenadas hiperesféricas são as coordenadas angulares dos elétrons e duas variáveis relacionadas com as coordenadas radiais. Assim, temos o seguinte conjunto de coordenadas,

$$\Omega_1(\theta_1, \phi_1), \Omega_2(\theta_2, \phi_2), R, \alpha, \quad (2.2)$$

onde

$$r_1 = R \sin \alpha, \quad (2.3)$$

$$r_2 = R \cos \alpha. \quad (2.4)$$

Invertendo as relações (2.3) e (2.4) resulta:

$$R^2 = r_1^2 + r_2^2, \quad 0 \leq R \leq \infty \quad (2.5)$$

$$\tan \alpha = \frac{r_1}{r_2}, \quad 0 \leq \alpha \leq \pi/2 \quad (2.6)$$

Usamos o conjunto $\{R, \alpha, \Omega_1, \Omega_2\}$ ao invés de $\{r_1, r_2, \Omega_1, \Omega_2\}$ porque o segundo contém somente uma descrição em termos de partículas independentes enquanto que no primeiro temos

também uma descrição em termos de coordenadas coletivas (R, α) . Assim, nas coordenadas hiperesféricas ambos aspectos são incorporados.

A equação de Schrödinger (SE) em HSC fica, então:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{5}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + 2(\cot \alpha - \tan \alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{\mathbf{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\mathbf{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{2ZR}{\sin \alpha} + \frac{2ZR}{\cos \alpha} - \frac{2R}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}} \right] + 2E \right\} \Psi = 0 \quad (2.7)$$

Definimos então o operador $\mathbf{U}$ como sendo:

$$\mathbf{U} \equiv \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + 2(\cot \alpha - \tan \alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{\mathbf{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\mathbf{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{2ZR}{\sin \alpha} + \frac{2ZR}{\cos \alpha} - \frac{2R}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}}. \quad (2.8)$$

Assim, SE fica:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{5}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\mathbf{U}}{R^2} + 2E \right) \Psi = 0. \quad (2.9)$$

Para eliminar os termos em $\frac{\partial}{\partial \alpha}$ e $\frac{\partial}{\partial R}$ em (2.8) e (2.9) fazemos a seguinte renormalização:

$$\Psi = \Psi_{RN} (\sin \alpha)^{-1} (\cos \alpha)^{-1} R^{-5/2}. \quad (2.10)$$

Além disso, a métrica $d^3 r_1 d^3 r_2$ fica agora na forma canônica, ou seja,

$$|\Psi|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 = |\Psi_{RN}|^2 dR d\alpha d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (2.11)$$

Voltando à SE temos:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathbf{U}^{RN} + 1/4}{R^2} + 2E \right) \Psi_{RN} = 0, \quad (2.12)$$

onde definimos o operador renormalizado

$$\mathbf{U}^{RN} \equiv \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\mathbf{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\mathbf{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{2ZR}{\sin \alpha} + \frac{2ZR}{\cos \alpha} - \frac{2R}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}} \quad (2.13)$$

e

$$-\mathbf{L}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (2.14)$$

$$\cos \theta_{12} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2). \quad (2.15)$$

Deste ponto em diante, passaremos a chamar $\mathbf{U}^{RN}$ apenas de $\mathbf{U}$ para simplificar a notação.

2.2 Definição de Curvas de Potencial

Curvas de potencial $U(R)$ são definidas como autovalores do seguinte operador:

$$\mathbf{U}(R, \Omega) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\mathbf{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\mathbf{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{2ZR}{\sin \alpha} + \frac{2ZR}{\cos \alpha} - \frac{2R}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}}, \quad (2.16)$$

onde $-\mathbf{L}^2$ e $\cos \theta_{12}$ são dados pelas equações (2.14) e (2.15). Assim, a equação de autovalores para o operador angular é:

$$\mathbf{U}(R, \Omega) \Phi_\mu(R, \Omega) = U_\mu(R) \Phi_\mu(R, \Omega), \quad (2.17)$$

onde $\Omega = \{\alpha, \Omega_1, \Omega_2, \}$ e $\Phi_\mu(R, \Omega)$ são as funções de canal.

A solução desta equação diferencial deve ser feita de uma maneira muito precisa a fim de que possamos obter uma solução da SE (2.12) com grande precisão. Veremos aqui dois procedimentos de resolução da equação de autovalores (2.17):

1. Diagonalização truncada por harmônicos hiperesféricos,
2. Soluções por expansão em série de potências.

O objetivo de se utilizar os dois métodos é obtermos uma comparação entre eles. Como veremos, em $R = 0$ a diagonalização nos dá resultados muito precisos mas falha para grandes valores de R enquanto a solução por série de potências gera resultados excelentes em todo o domínio R .

O operador U age no espaço de Hilbert formado por todas as funções de cinco dimensões, de classe C^∞ , nas variáveis $0 \leq \alpha \leq \pi/2$, $0 \leq \theta_i \leq \pi$, $0 \leq \phi_i \leq 2\pi$, $i = 1, 2$. O produto escalar em tal espaço de dimensão infinita é definido por:

$$\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle \equiv \int_0^{\pi/2} d\alpha \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \Phi_1^* \Phi_2. \quad (2.18)$$

Uma base ortonormal especialmente usada para este espaço é construída por:

$$\Phi_{nl_1l_2}^{LM}(\alpha, \Omega) = N_n^{l_1l_2} (\sin \alpha)^{l_1+1} (\cos \alpha)^{l_2+1} P_n^{l_1+\frac{1}{2}, l_2+\frac{1}{2}}(\cos(2\alpha)) \mathcal{Y}_{l_1l_2}^{LM}(\Omega) \quad (2.19)$$

onde $\Omega = \{\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2\}$, $N_n^{l_1l_2}$ é a constante de normalização $P_n^{a,b}$ são os polinômios de Jacobi usuais, definidos na referência [6] e $\mathcal{Y}_{l_1l_2}^{LM}(\Omega)$ são os harmônicos esféricos generalizados.

Essa base é constituída por autofunções do laplaciano em seis dimensões,

$$\nabla_1^2 + \nabla_2^2, \quad (2.20)$$

em coordenadas hipersféricas. Ela descreve bem a partícula livre e também sistemas com curta interação onde a energia cinética predomina sobre a potencial.

A constante de normalização é calculada da seguinte maneira:

$$\left(\frac{1}{N_n^{l_1 l_2}} \right)^2 = \int_0^{\pi/2} d\alpha (\sin \alpha)^{2l_1+2} (\cos \alpha)^{2l_2+2} \left[P_n^{l_1+\frac{1}{2}, l_2+\frac{1}{2}}(\cos(2\alpha)) \right]^2. \quad (2.21)$$

Introduzindo $x = \cos(2\alpha) = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha$ obtemos:

$$\left(\frac{1}{N_n^{l_1 l_2}} \right)^2 = \left(\frac{1}{2} \right)^{l_1+l_2+3} \int_{-1}^1 dx w(x) \left[P_n^{a,b}(x) \right]^2, \quad (2.22)$$

onde $w(x) = (1-x)^a (1+x)^b$, $a = l_1 + 1/2$ e $b = l_2 + 1/2$.

Essa integral pode ser calculada analiticamente como pode ser observado na referência [6],

ítem 22.1.2 junto com a tabela 22.2, página 774. Daí temos que:

$$\int_{-1}^1 dx w(x) \left[P_n^{a,b}(x) \right]^2 = \frac{2^{a+b+1} \Gamma(n+a+1) \Gamma(n+b+1)}{(2n+a+b+1)n! \Gamma(n+a+b+1)}. \quad (2.23)$$

Substituindo (2.23) em (2.22) segue que:

$$\left(\frac{1}{N_n^{l_1 l_2}} \right)^2 = \frac{\Gamma(n+l_1+3/2) \Gamma(n+l_2+3/2)}{2(2n+l_1+l_2+2)n! \Gamma(n+l_1+l_2+2)}. \quad (2.24)$$

O segundo conjunto de funções envolvidas na construção de nossa base são os harmônicos esféricos de duas partículas $[O(3) \times O(3)]$:

$$\mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega) = \sum_{m_1 m_2} \langle LM | l_1 l_2 m_1 m_2 \rangle Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) Y_{l_2 m_2}(\Omega_2) \quad (2.25)$$

onde Y_{lm} são os harmônicos esféricos e os coeficientes da expansão são os coeficientes de Clebsch–Gordan.

Na base dada pelo conjunto das funções $\{\Phi_\mu\}$, o elemento de matriz de um operador $\mathbf{T}(\alpha)$ é dado por:

$$\begin{aligned} \langle nl_1 l_2 | \mathbf{T}(\alpha) | n' l'_1 l'_2 \rangle &= \int_0^{\pi/2} d\alpha N_n^{l_1 l_2} N_{n'}^{l'_1 l'_2} (\sin \alpha)^{l_1 + l'_1 + 2} (\cos \alpha)^{l_2 + l'_2 + 2} \times \\ &P_n^{l_1 + \frac{1}{2}, l_2 + \frac{1}{2}}(\cos(2\alpha)) \mathbf{T}(\alpha) P_{n'}^{l'_1 + \frac{1}{2}, l'_2 + \frac{1}{2}}(\cos(2\alpha)) \mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega)^* \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2}^{LM}(\Omega). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Detalharemos agora o procedimento de diagonalização por harmônicos esféricos generalizados.

2.3 Diagonalização Truncada

Nesta seção iremos calcular os elementos de matriz do operador $\mathbf{U}(R, \Omega)$, definido em (2.13), na base das funções de canal definidas em (2.19).

2.3.1 Termo Cinético

Vamos usar então as funções de canal (2.19) para calcular os elementos de matriz correspondentes ao termo de energia cinética. É fácil ver que:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{nl_1l_2}^{LM} | \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\mathbf{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\mathbf{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} | \Phi_{n'l'_1l'_2}^{LM} \rangle = \\ \delta_{l_1l'_1} \delta_{l_2l'_2} \langle nl_1l_2 | \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{l_1(l_1+1)}{\sin^2 \alpha} - \frac{l_2(l_2+1)}{\cos^2 \alpha} | n'l'_1l'_2 \rangle, \end{aligned} \quad (2.27)$$

onde usamos:

$$\mathbf{L}_i^2 \mathcal{Y}_{l_i l_i}^{LM} = l_i(l_i+1) \mathcal{Y}_{l_i l_i}^{LM}, \quad i = 1, 2. \quad (2.28)$$

Da referência [6], tabela 22.6, equação 22.6.4, vemos que:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{l_1(l_1+1)}{\sin^2 \alpha} - \frac{l_2(l_2+1)}{\cos^2 \alpha} + (2n + l_1 + l_2 + 2)^2 \right] |n'l'_1l'_2\rangle = 0. \quad (2.29)$$

Assim, concluímos:

$$\langle \Phi_{nl_1l_2}^{LM} | \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\mathbf{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\mathbf{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} | \Phi_{n'l'_1l'_2}^{LM} \rangle = -(2n + l_1 + l_2 + 2)^2 \delta_{nn'} \delta_{l_1l'_1} \delta_{l_2l'_2}. \quad (2.30)$$

Este termo é diagonal e nos dá a solução exata no limite $R = 0$. Assim as curvas de potencial têm a forma

$$U_\mu(0) = -(2n + l_1 + l_2 + 2)^2. \quad (2.31)$$

Vemos então que as curvas de potencial são rotuladas pelo conjunto de números quânticos $\mu = \{n, l_1, l_2\}$ pois esses números quânticos definem completamente a função de canal. Faremos então um "labeling" das curvas de potencial para estabelecermos um padrão de referência para essas curvas.

"Labeling" das Curvas de Potencial

As curvas de potencial serão rotuladas de acordo com a tabela (2.1). Nessa tabela, vemos que $m_\mu^2 = -U_\mu(0)$. Como os autovalores são degenerados em $R = 0$, para valores diferentes de n e l que produzem o mesmo valor de m_μ^2 foram adendadas letras (a, b, c, ...) a fim de distinguir os estados degenerados. Vale lembrar que n é o grau do polinômio de Jacobi e l o canal de momentum angular utilizado. Somente utilizamos valores pares para n , que correspondem ao para-hélio (função de onda simétrica), enquanto que os valores ímpares correspondem ao ortho-hélio (função de onda anti-simétrica).

Analisando as coordenadas hipersféricas, observamos que no limite de grandes valores de R temos como solução funções hidrogenóides e, assim, as curvas de potencial tendem aos valores das energias do átomo de um elétron, que é do tipo Z^2/n_∞^2 [2].

Essa padronização será utilizada na obtenção das condições iniciais na resolução da equação radial.

2.3.2 Interações Elétron-Núcleo

Aqui iremos calcular os elementos de matriz das interações entre cada elétron e o núcleo. Observamos através do cálculo dessa seção e da próxima seção que as curvas de potencial incorporam as interações coulombianas. O elemento de matriz das interações elétron-núcleo, na base (2.19), é expresso da seguinte forma:

μ	m_μ^2	l	n	n_∞
1	4	0	0	1
2	16	1	0	2
3	36a	0	2	2
4	36b	2	0	3
5	64a	1	2	3
6	64b	3	0	3
7	100a	0	4	4
8	100b	2	2	4
9	100c	4	0	4
10	144a	1	4	4
11	144b	3	2	5
12	144c	5	0	5
13	196a	0	6	5
14	196b	2	4	5
15	196c	4	2	5
16	196d	6	0	6

Tabela 2.1: Padronização das curvas de potencial e seus índices.

$$\langle \Phi_{nl_1l_2}^{LM} | \frac{2ZR}{\sin \alpha} + \frac{2ZR}{\cos \alpha} | \Phi_{n'l'_1l'_2}^{LM} \rangle = \delta_{l_1l'_1} \delta_{l_2l'_2} 2ZR N_n^{l_1l_2} N_{n'}^{l'_1l'_2} \times \int_0^{\pi/2} d\alpha (\sin \alpha)^{2l_1+2} (\cos \alpha)^{2l_2+2} \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\cos \alpha} \right) P_n^{l_1+\frac{1}{2}, l_2+\frac{1}{2}} P_{n'}^{l'_1+\frac{1}{2}, l'_2+\frac{1}{2}} \quad (2.32)$$

onde usamos os polinômios de Jacobi, usualmente definidos na referência [6], tabela 22.3.

equação 22.3.1, da seguinte forma:

$$P_n^{a,b}(x) = \frac{1}{2^n} \sum_{m=0}^n \binom{n+a}{m} \binom{n+b}{n-m} (x-1)^{n-m} (x+1)^m, \quad (2.33)$$

e $x = \cos(2\alpha)$.

Substituindo então esta equação na expressão anterior segue:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{nl_1l_2}^{LM} | \frac{2ZR}{\sin \alpha} - \frac{2ZR}{\cos \alpha} | \Phi_{n'l'_1l'_2}^{LM} \rangle &= \delta_{l_1l'_1} \delta_{l_2l'_2} ZR N_n^{l_1l_2} N_{n'}^{l'_1l'_2} \times \\ \sum_{m=0}^n \sum_{m'=0}^{n'} (-)^{n-m+n'-m'} \binom{n+l_1+1/2}{m} \binom{n+l_2+1/2}{n-m} \times \\ \binom{n'+l_1+1/2}{m'} \binom{n'+l_2+1/2}{n'-m'} [B(z, w) + B(z', w')] \end{aligned} \quad (2.34)$$

onde:

$$z = l_1 + n - m + n' - m' + 3/2, \quad (2.35)$$

$$w = l_2 + m + m' + 1, \quad (2.36)$$

$$z' = l_1 + n - m + n' - m' + 1, \quad (2.37)$$

$$w' = l_2 + m + m' + 3/2 \quad (2.38)$$

e

$$B(z, w) = 2 \int_0^{\pi/2} d\alpha (\sin \alpha)^{2z-1} (\cos \alpha)^{2w-1} = \frac{\Gamma(z)\Gamma(w)}{\Gamma(z+w)} \quad (2.39)$$

é a função BETA, definida na referência [6].

A vantagem dessa expressão é que ela é diagonal nos momenta angulares e, mais importante, é fechada em termos da função Beta, que é muito bem conhecida. Isso nos permite obter os elementos de matriz das interações elétron-núcleo muito facilmente, devido ao fato de podermos expressar a função Beta em termos da função Gamma, usualmente definida na referência [6].

2.3.3 Interação Elétron-Elétron

Esta seção será dedicada ao cálculo dos elementos de matriz do termo mais importante do operador angular (2.13). Toda a dificuldade do problema está no cálculo deste termo, pois na ausência da interação elétron-elétron as equações diferenciais desacoplam. O elemento de matriz da interação elétron-elétron é escrito então como segue:

$$\langle \Phi_{nl_1l_2}^{LM} | \frac{-2R}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}} | \Phi_{n'l'_1l'_2}^{LM} \rangle = -2R \langle nl_1l_2 | C_{l_1l_2l'_1l'_2}^{LM}(\alpha) | n'l'_1l'_2 \rangle, \quad (2.40)$$

onde:

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

$$C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{LM}(\alpha) = \int \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 \frac{y_{l_1 l_2}^{LM*} y_{l'_1 l'_2}^{LM}}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}}. \quad (2.41)$$

O resultado, das referências [2, 7, 8] é:

$$C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{LM}(\alpha) = \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{(\tan \alpha)^J}{\cos \alpha} \chi_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^J, \quad 0 \leq \alpha \leq \pi/4 \quad (2.42)$$

e

$$C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{LM}(\alpha) = \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{(\cot \alpha)^J}{\sin \alpha} \chi_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^J, \quad \pi/4 \leq \alpha \leq \pi/2, \quad (2.43)$$

onde

$$\chi_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^J = (-)^{J+L} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l'_1+1)(2l'_2+1)} \begin{pmatrix} l_1 l'_1 J \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 l'_2 J \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 l_2 L \\ l'_2 l'_1 J \end{Bmatrix} \quad (2.44)$$

e os 3- j e 6- j aparecem, ambos definidos na referência [9]. Os limites do somatório são:

$$J_{\min} = \max \{ |l_1 - l'_1|, |l_2 - l'_2| \}, \quad (2.45)$$

$$J_{\max} = \min \{ l_1 + l'_1, l_2 + l'_2 \}. \quad (2.46)$$

Substituindo (2.44), (2.45) e (2.46) nas expressões (2.42) e (2.43), podemos reescrever o elemento de matriz como segue:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{nl_1l_2}^{LM} | \frac{-2R}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}} | \Phi_{n'l'_1l'_2}^{LM} \rangle = & -2R \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \chi_{l_1l_2l'_1l'_2}^J N_n^{l_1l_2} N_{n'}^{l'_1l'_2} \times \\
& \left[\int_0^{\pi/4} d\alpha (\sin \alpha)^{l_1+l'_1+2} (\cos \alpha)^{l_2+l'_2+2} P_n^{l_1+\frac{1}{2}, l_2+\frac{1}{2}}(\cos(2\alpha)) \times \right. \\
& P_{n'}^{l'_1+\frac{1}{2}, l'_2+\frac{1}{2}}(\cos(2\alpha)) \frac{(\sin \alpha)^J}{(\cos \alpha)^{J+1}} + \int_{\pi/4}^{\pi/2} d\alpha (\sin \alpha)^{l_1+l'_1+2} (\cos \alpha)^{l_2+l'_2+2} \times \\
& \left. P_n^{l_1+\frac{1}{2}, l_2+\frac{1}{2}}(\cos(2\alpha)) P_{n'}^{l'_1+\frac{1}{2}, l'_2+\frac{1}{2}}(\cos(2\alpha)) \frac{(\cos \alpha)^J}{(\sin \alpha)^{J+1}} \right]. \quad (2.47)
\end{aligned}$$

Na segunda integral da expressão acima, fazemos a seguinte mudança de variável:

$$\beta = \frac{\pi}{2} - \alpha. \quad (2.48)$$

Esta mudança nos dá as seguintes relações:

$$d\alpha = -d\beta, \quad (2.49)$$

$$\sin \alpha = \cos \beta, \quad (2.50)$$

$$\cos \alpha = \sin \beta, \quad (2.51)$$

$$\cos(2\alpha) = -\cos(2\beta). \quad (2.52)$$

A seguir, fazemos $\beta \rightarrow \alpha$. Assim, obtemos finalmente:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{nl_1l_2}^{LM} | \frac{-2R}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}} | \Phi_{n'l'_1l'_2}^{LM} \rangle = & 2R \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \sum_{m=0}^n \sum_{m'=0}^{n'} \lambda_{l_1l_2l'_1l'_2}^J N_n^{l_1l_2} N_{n'}^{l'_1l'_2} \times \\
(-)^{n-m+n'-m'+1} & \left[\begin{pmatrix} n+l_1+1/2 \\ m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n+l_2+1/2 \\ n-m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n'+l'_1+1/2 \\ m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n'+l'_2+1/2 \\ n'-m' \end{pmatrix} \times \right. \\
& \int_0^{\pi/4} d\alpha (\sin \alpha)^{J+l_1+l'_1+2(n-m+n'-m')+2} (\cos \alpha)^{-J+l_2+l'_2+2(m+m')+1} + \\
(-)^{n+n'} & \left. \begin{pmatrix} n+l_2+1/2 \\ m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n+l_1+1/2 \\ n-m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n'+l'_2+1/2 \\ m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n'+l'_1+1/2 \\ n'-m' \end{pmatrix} \times \right. \\
& \left. \int_0^{\pi/4} d\alpha (\sin \alpha)^{J+l_2+l'_2+2(n-m+n'-m')+2} (\cos \alpha)^{-J+l_1+l'_1+2(m+m')+1} \right]. \quad (2.53)
\end{aligned}$$

Tendo então obtido as expressões finais para cada uma das interações, somam-se todas para obtermos o resultado final, isto é, o elemento de matriz. Para se obter a matriz, estendemos os índices, ou seja, variamos n, l_1, l_2 para obtermos as colunas e n', l'_1, l'_2 para obtermos as linhas.

A partir daí, utilizando o sistema de computação algébrica Maple, fizemos as rotinas que calculam cada uma das interações descritas acima. Depois refizemos os códigos em **FORTRAN** para que pudéssemos fazer uma checagem dos resultados e também para podermos obter matrizes de grandes dimensões (tipicamente 100), pois o tempo de CPU gasto em computação algébrica torna-se impraticável quando temos altos valores de n, l_1 e l_2 .

A solução da equação (2.17) usando (2.19) reduz o problema à diagonalização de matrizes. Esta maneira, apesar de correta, tem suas limitações. Uma delas é devido à lenta convergência porque as soluções assintóticas não são facilmente expandidas em termos dos polinômios de Jacobi. Este problema torna-se muito severo para forças de longo alcance. No entanto, para

forças de curto alcance, tais como as encontradas em física nuclear, este procedimento é muito bem sucedido [4]. Faremos a seguir uma breve descrição do método da expansão em série de potências.

2.4 Expansão em Série de Potências

Para evitar o problema observado com a diagonalização truncada em sistemas coulombianos de três corpos (forças de longo alcance), resolveremos diretamente o conjunto infinito de equações diferenciais (2.17). Para este propósito é conveniente introduzir uma nova variável $x = \tan(\alpha/2)$, de modo que os coeficientes da equação (2.17) tornam-se funções racionais de x [2]. Assim, soluções analíticas podem ser obtidas pela expansão usual em série de potências na variável x . Como resultado, os coeficientes da expansão dados por fórmulas de recorrência podem ser calculados numericamente para valores fixos de R . A análise feita por Hornos et al [2] mostra que a solução tem um comportamento exponencial para grandes valores de R e que também deve ser introduzido um fator $(1+x^2)^s$, $s = -\sqrt{U_\mu(0)} + l_1 + l_2 + 2$, a fim de se obter uma forma polinomial em $R = 0$. A figura (2.2) mostra as curvas de potencial para o estado fundamental do hélio, calculadas pelo método direto e pela diagonalização matricial. Na diagonalização, as funções de canal são expandidas em 16, 25 e 40 polinômios de Jacobi respectivamente. Podemos ver que a diagonalização fornece lenta convergência mesmo em regiões intermediárias de R . Além disso, os valores assintóticos de $U_\mu(R)/R^2$ não estão corretos, isto é, as curvas truncadas cruzam o limite de ionização gerando resultados sem sentido físico para R grande.

A figura (2.1) mostra as curvas de potencial para o estado fundamental e para dois estados

Figura 2.1: Curvas de potencial para $\mu = 1, 2, 3$.

excitados, calculadas pela expansão em série de potências. As curvas são rotuladas de acordo com a convenção da tabela (2.1). Vemos que as curvas nunca se cruzam, por causa da interação elétron-elétron.

Utilizando então essa expansão iremos calcular a normalização da função angular.

2.4.1 Normalização da Função Angular

Nesta seção iremos calcular pelo método da expansão em série de potências, descrito na seção anterior, a norma da função angular. A função angular (função de canal) é expandida da seguinte forma:

Figura 2.2: Convergência da diagonalização comparada com solução direta.

$$\Phi_\mu(R, \Omega) = N_{l_1 l_2}^\mu \sum_{l_1 l_2} G_{l_1 l_2}^\mu(R, \alpha) \mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2), \quad (2.54)$$

onde

$$G_{l_1 l_2}^\mu(R, \alpha) = (\sin \alpha)^{l_1+1} (\cos \alpha)^{l_2+1} (1+x^2)^{S_\mu} e^{\frac{-ZR}{n_\mu} \alpha} F_{l_1 l_2}^\mu(x), \quad (2.55)$$

$$F_{l_1 l_2}^\mu(x) = \sum_{k_\mu=0}^{\infty} f_{l_1 l_2}^\mu(k_\mu) x^{k_\mu} \quad (2.56)$$

e

$$x = \tan(\alpha/2). \quad (2.57)$$

Daí, a normalização é dada por:

$$\langle \Phi_\mu | \Phi_\mu \rangle = \left(N_{l_1 l_2}^\mu \right)^2 \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \int d\Omega_1 d\Omega_2 \int_0^{\pi/2} d\alpha G_{l_1 l_2}^\mu G_{l'_1 l'_2}^\mu \mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM*} \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2}^{LM}. \quad (2.58)$$

Então, integrando em Ω_1 e Ω_2 obtemos:

$$\langle \Phi_\mu | \Phi_\mu \rangle = \left(N_{l_1 l_2}^\mu \right)^2 \sum_{l_1 l_2} \int_0^{\pi/2} d\alpha \left(G_{l_1 l_2}^\mu \right)^2, \quad (2.59)$$

pois os harmônicos esféricos generalizados são ortonormais.

Substituindo (2.55) em (2.59) temos:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\mu | \Phi_\mu \rangle &= \left(N_{l_1 l_2}^\mu \right)^2 \sum_{l_1 l_2} \sum_{k_\mu k_\nu} \sum_{m=0}^{2l_2+2} 2^{2l_1+4} \int_0^{\sqrt{2}-1} dx \binom{2l_2+2}{m} (-1)^m \times \\ &\quad x^{2m+2l_1+k_\mu+k_\nu+2} (1+x^2)^{-2m_\mu-1} e^{-2\frac{ZR}{n_\mu}\alpha} f_{l_1 l_2}^\mu(k_\mu) f_{l_1 l_2}^\mu(k_\nu) = 1. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{N_{l_1 l_2}^\mu} \right)^2 &= \sum_{l_1 l_2} \sum_{k_\mu k_\nu} \sum_{m=0}^{2l_2+2} 2^{2l_1+4} (-1)^m \binom{2l_2+2}{m} f_{l_1 l_2}^\mu(k_\mu) f_{l_1 l_2}^\mu(k_\nu) \times \\ &\quad \int_0^{\sqrt{2}-1} dx x^{2m+2l_1+k_\mu+k_\nu+2} (1+x^2)^{-2m_\mu-1} e^{-4\frac{ZR}{n_\mu} \arctan x}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Esta última equação é resolvida calculando-se numericamente a integral na variável x , pelo método de Gauss. Neste ponto, temos todos os elementos necessários para se obter soluções da equação angular. Alguns exemplos das funções de canal obtidas são mostrados nas figuras (2.3), (2.4), (2.5) e (2.6).

Figura 2.3: Função de canal do estado fundamental ($\mu = 1$).

Figura 2.4: Função de canal do primeiro estado excitado ($\mu = 2$).

Figura 2.5: Função de canal do segundo estado excitado ($\mu = 3$).

Figura 2.6: Função de canal do terceiro estado excitado ($\mu = 4$).

Capítulo 3

A Equação Radial

O próximo passo após obter curvas de potenciais é obter as energias e funções de onda do sistema através da resolução do conjunto infinito de equações diferenciais radiais acopladas. Os termos de acoplamento dessas equações são chamados acoplamentos não-adiabáticos ou simplesmente termos não-adiabáticos, e são conhecidos como $P_{\mu\nu}$ e $Q_{\mu\nu}$. Esses termos são muito pequenos comparados ao valor da função de onda do sistema. Assim, pode-se fazer algumas aproximações. Se desprezarmos completamente os termos não-adiabáticos, temos o que chamamos de aproximação adiabática extrema (EAA). Negligenciando somente os termos não-diagonais, obtemos a aproximação adiabática desacoplada (UAA). Se apenas truncamos o sistema de equações temos a chamada aproximação adiabática acoplada (CAA). Pode ser provado [5] que para a energia do estado fundamental em sistemas de três corpos vale a desigualdade $\epsilon_{EAA} \leq \epsilon \leq \epsilon_{CAA} \leq \epsilon_{UAA}$. A EAA é um limite inferior enquanto que a UAA e CAA são limites superiores.

Os trabalhos anteriores se limitam à aproximação adiabática (EAA e UAA), e à CAA com

duas curvas. No presente trabalho introduziremos a terceira curva e mostraremos os principais avanços obtidos por nós.

A equação de Schrödinger para o átomo de hélio, nas coordenadas hipersféricas e utilizando o sistema de unidades atômicas, é a seguinte:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{U(R; \Omega) + 1/4}{R^2} + 2E \right) \Psi = 0. \quad (3.1)$$

Vamos expandir a função Ψ na base das funções de canal Φ_ν , como segue:

$$\Psi(R; \Omega) = \sum_\nu F_\nu(R) \Phi_\nu(R; \Omega) \quad (3.2)$$

onde as funções de canal satisfazem a equação de autovalores

$$U \Phi_\nu = U_\nu \Phi_\nu. \quad (3.3)$$

Substituindo a função Ψ na equação diferencial obtemos:

$$\sum_\nu \left[\Phi_\nu \frac{d^2}{dR^2} + 2 \frac{\partial}{\partial R} \Phi_\nu \frac{d}{dR} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_\nu + \frac{U_\nu + 1/4}{R^2} \Phi_\nu + 2E \Phi_\nu \right] F_\nu = 0. \quad (3.4)$$

As equações radiais para os coeficientes da expansão $F_\nu(R)$ são obtidas tomando-se as projeções da equação (3.2) na base das funções Φ_μ . Assim, resta somente a equação radial.

$$\sum_\nu \left[\langle \Phi_\mu | \Phi_\nu \rangle \frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\nu + 1/4}{R^2} \langle \Phi_\mu | \Phi_\nu \rangle + 2E \langle \Phi_\mu | \Phi_\nu \rangle + \right. \\ \left. 2 \langle \Phi_\mu | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_\nu \rangle \frac{d}{dR} + \langle \Phi_\mu | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \Phi_\nu \rangle \right] F_\nu = 0. \quad (3.5)$$

Mas $\{\Phi_\nu\}$ é um conjunto ortonormal e completo de funções que nos dá

$$\langle \Phi_\mu | \Phi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}, \quad (3.6)$$

resultando

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\mu + 1/4}{R^2} + 2E \right) F_\mu + \sum_\nu \left(2P_{\mu\nu} \frac{d}{dR} + Q_{\mu\nu} \right) F_\nu = 0, \quad (3.7)$$

onde

$$P_{\mu\nu}(R) \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_\nu \rangle \quad (3.8)$$

e

$$Q_{\mu\nu}(R) \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \Phi_\nu \rangle \quad (3.9)$$

são os termos de acoplamentos não-adiabáticos.

Desde que o número de soluções do sistema angular é infinito, o sistema de equações radiais (3.7) também é infinito. No entanto, por causa do truncamento da expansão em harmônicos esféricos, somente um número limitado de soluções, correspondentes aos autovalores mais baixos, podem ser incluídos na expansão da função de onda. As soluções físicas devem ser contínuas e possuírem derivadas contínuas em $R = 0$ e em $R = \infty$.

Analisaremos o comportamento da função de onda tanto em $R \sim 0$ quanto em $R \rightarrow \infty$ e fixaremos as condições de contorno para a equação (3.7) compatíveis com este comportamento.

3.1 Propriedades Analíticas na Origem

Obteremos aqui resultados exatos em $R = 0$. O objetivo de procurarmos por resultados analíticos na origem é que a solução das equações radiais necessita dessas propriedades. Vamos obter expressões para as curvas de potencial, $P_{\mu\nu}$'s, $Q_{\mu\nu}$'s e suas derivadas em $R = 0$. Algumas dessas equações foram deduzidas na referência [2]. Outras, como as equações (3.20), (3.23), (3.27), (3.35), (3.36), (3.39) e (3.42) são resultados novos.

A relevância desses resultados advém da alta sensibilidade da função de onda do sistema de três corpos com respeito às propriedades em $R = 0$. Essa região é caracterizada pela singularidade logarítmica, prevista pioneiramente por Bartlett [11]. Destarte pequenos desvios nessas quantidades acarretam mudanças significativas na energia.

O operador angular (2.13) pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}_0 + R\mathbf{C}. \quad (3.10)$$

O método adiabático hiperesférico baseia-se no fato mostrado pela equação acima de que o operador angular depende linearmente de R . Isto é de fundamental importância pois assim podemos tomá-lo como um parâmetro adiabático quando da resolução da equação de autovalores que obedece, a saber

$$\mathbf{U}|\Phi_\nu\rangle = U_\nu|\Phi_\nu\rangle. \quad (3.11)$$

Assim sendo, temos que

$$\frac{\partial}{\partial R} \mathbf{U} = \mathbf{C}. \quad (3.12)$$

Derivando (3.11), obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial R} \mathbf{U} |\Phi_\nu\rangle + \mathbf{U} \frac{\partial}{\partial R} |\Phi_\nu\rangle = \frac{d}{dR} U_\nu |\Phi_\nu\rangle + U_\nu \frac{\partial}{\partial R} |\Phi_\nu\rangle. \quad (3.13)$$

Projetando no conjunto das funções angulares, temos:

$$\langle \Phi_\mu | \mathbf{C} | \Phi_\nu \rangle + (U_\mu - U_\nu) \langle \Phi_\mu | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_\nu \rangle = \frac{d}{dR} U_\nu \delta_{\mu\nu}. \quad (3.14)$$

Para as curvas degeneradas, onde $U_\mu = U_\nu$, vemos que,

$$\frac{d}{dR} U_\mu = \langle \Phi_\mu | \mathbf{C} | \Phi_\mu \rangle. \quad (3.15)$$

No caso contrário, onde $U_\mu \neq U_\nu$, obtemos:

$$P_{\mu\nu} \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_\nu \rangle = -\frac{\langle \Phi_\mu | \mathbf{C} | \Phi_\nu \rangle}{U_\mu - U_\nu}. \quad (3.16)$$

Essas equações são importantes pois com elas evitamos a diferenciação numérica das quantidades. Assim temos um maior controle dos erros numéricos envolvidos no procedimento. A equação (3.16) é mais eficiente que a equação (3.8) porque não envolve derivadas das funções de onda. Os resultados (3.15) e (3.16) se encontram na referência [2].

Calcularemos as derivadas de ordem superior porque necessitaremos dessas contribuições na expansão da função de onda que faremos para analisar o comportamento na origem. Assim, a derivada segunda de (3.11) é:

$$2\mathbf{C}\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle + \mathbf{U}\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\Phi_\nu\rangle = \frac{d^2}{dR^2}U_\nu|\Phi_\nu\rangle + 2\frac{d}{dR}U_\nu\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle + U_\nu\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\Phi_\nu\rangle. \quad (3.17)$$

Novamente projetando na base das funções de canal,

$$2\langle\Phi_\mu|\mathbf{C}\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle + (U_\mu - U_\nu)\langle\Phi_\mu|\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\Phi_\nu\rangle = \frac{d^2}{dR^2}U_\nu\delta_{\mu\nu} + 2\frac{d}{dR}U_\nu\langle\Phi_\mu|\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle. \quad (3.18)$$

Daí, para o caso em que $U_\mu = U_\nu$, tiramos que

$$\frac{d^2}{dR^2}U_\mu = 2\langle\Phi_\mu|\mathbf{C}\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle = 2\sum_\tau\langle\Phi_\mu|\mathbf{C}|\Phi_\tau\rangle\langle\Phi_\tau|\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\mu\rangle. \quad (3.19)$$

Usando a equação tirada para o $P_{\mu\nu}$ em (3.16), obtemos

$$\frac{d^2}{dR^2}U_\mu = 2\sum_\tau(U_\mu - U_\tau)P_{\mu\tau}^2. \quad (3.20)$$

A importância desta última equação é a mesma mencionada para o caso anterior, isto é, evitamos com ela a diferenciação numérica. Neste caso, a diferenciação numérica acarretaria erros maiores, pois aumentando a ordem das derivadas, aumentamos os erros propagados.

Para $U_\mu \neq U_\nu$,

$$Q_{\mu\nu} \equiv \langle\Phi_\mu|\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\Phi_\nu\rangle = \frac{1}{U_\mu - U_\nu} \left[2\frac{d}{dR}U_\nu P_{\mu\nu} - 2\langle\Phi_\mu|\mathbf{C}\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle \right], \quad (3.21)$$

$$Q_{\mu\nu} = \frac{2}{U_\mu - U_\nu} \left[\frac{d}{dR}U_\nu P_{\mu\nu} - \sum_\tau\langle\Phi_\mu|\mathbf{C}|\Phi_\tau\rangle\langle\Phi_\tau|\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle \right]. \quad (3.22)$$

Da mesma forma, usando (3.16),

$$Q_{\mu\nu} = \frac{2}{U_\mu - U_\nu} \left[\left(\frac{d}{dR} U_\nu - \frac{d}{dR} U_\mu \right) P_{\mu\nu} + \sum_{\tau \neq \mu} (U_\mu - U_\tau) P_{\mu\tau} P_{\tau\nu} \right]. \quad (3.23)$$

Nesta equação vemos que sua importância reside no fato de podermos calcular $Q_{\mu\nu}$ em termos das curvas de potencial, suas derivadas primeira e em termos de $P_{\mu\nu}$'s. Essas quantidades são muito bem conhecidas em $R = 0$.

A derivada terceira de (3.11) é

$$3\mathbf{C} \frac{\partial^2}{\partial R^2} |\Phi_\nu\rangle + \mathbf{U} \frac{\partial^3}{\partial R^3} |\Phi_\nu\rangle = \frac{d^3}{dR^3} U_\nu |\Phi_\nu\rangle + 3 \frac{d^2}{dR^2} U_\nu \frac{\partial}{\partial R} |\Phi_\nu\rangle + 3 \frac{d}{dR} U_\nu \frac{\partial^2}{\partial R^2} |\Phi_\nu\rangle + U_\nu \frac{\partial^3}{\partial R^3} |\Phi_\nu\rangle. \quad (3.24)$$

Novamente projetando, temos:

$$3\langle \Phi_\mu | \mathbf{C} \frac{\partial^2}{\partial R^2} |\Phi_\nu\rangle + (U_\mu - U_\nu) \langle \Phi_\mu | \frac{\partial^3}{\partial R^3} |\Phi_\nu\rangle = \frac{d^3}{dR^3} U_\nu \delta_{\mu\nu} + 3 \frac{d^2}{dR^2} U_\nu \langle \Phi_\mu | \frac{\partial}{\partial R} |\Phi_\nu\rangle + 3 \frac{d}{dR} U_\nu \langle \Phi_\mu | \frac{\partial^2}{\partial R^2} |\Phi_\nu\rangle. \quad (3.25)$$

No caso degenerado, em que $U_\mu = U_\nu$, obtemos

$$\frac{d^3}{dR^3} U_\mu = 3 \sum_\tau \langle \Phi_\mu | \mathbf{C} | \Phi_\tau \rangle \langle \Phi_\tau | \frac{\partial^2}{\partial R^2} |\Phi_\mu\rangle - 3 \frac{d}{dR} U_\mu Q_{\mu\mu}. \quad (3.26)$$

Aqui usaremos novamente o resultado (3.16) para obter:

$$\frac{d^3}{dR^3} U_\mu = -3 \sum_{\tau \neq \mu} (U_\mu - U_\tau) P_{\mu\tau} Q_{\tau\mu} - 2 \frac{d}{dR} U_\mu Q_{\mu\mu}. \quad (3.27)$$

No cálculo numérico da derivada terceira das curvas de potencial, já obtemos erros que não são mais desprezíveis. Assim a equação (3.27) se torna bastante importante na obtenção de condições de contorno precisas em $R = 0$.

Vamos agora obter as derivadas de $P_{\mu\nu}$. Para $U_\mu \neq U_\nu$,

$$P_{\mu\nu} = -\frac{\langle \Phi_\mu | \mathbf{C} | \Phi_\nu \rangle}{U_\mu - U_\nu}. \quad (3.28)$$

Derivando com relação a R ,

$$\frac{d}{dR} P_{\mu\nu} = \frac{-2(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu)}{U_\mu - U_\nu} P_{\mu\nu} + \frac{1}{U_\mu - U_\nu} \sum_{\tau \neq \mu, \nu} (U_\mu + U_\nu - 2U_\tau) P_{\mu\tau} P_{\tau\nu} \quad (3.29)$$

onde o ponto designa diferenciação com relação a R .

Para $U_\mu \neq U_\nu$ usaremos a regra de L'Hôpital. Assim,

$$P_{\mu\nu} = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{-\dot{W}_{\mu\nu}}{\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu} \quad (3.30)$$

onde

$$W_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu | \mathbf{C} | \Phi_\nu \rangle. \quad (3.31)$$

Assim, chegamos a uma expressão para o $P_{\mu\nu}$ no caso degenerado, que é a que segue:

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu} \sum_{\tau \neq \mu, \nu} (U_\mu - U_\tau) P_{\mu\tau} P_{\tau\nu}. \quad (3.32)$$

Para chegar a este resultado, também utilizamos (3.16). Esta equação também pode ser encontrada na referência [2]. Neste trabalho os autores não dispunham do arsenal desenvolvido

no capítulo anterior, que permite calcular os $P_{\mu\nu}$'s para um grande número de pares de curvas, graças à diagonalização truncada. Assim, (3.32) foi calculada apenas com as primeiras curvas. Essa limitação que não ocasionou resultados drásticos para o cálculo da referência [2], onde somente duas curvas foram incluídas, se mostra dramática quando mais curvas são introduzidas.

A derivada do $P_{\mu\nu}$ obtida anteriormente foi para o caso não degenerado. Para o caso $U_\mu = U_\nu$, aplicamos a regra de L'Hôpital em (3.29),

$$\dot{P}_{\mu\nu} = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\dot{T}_{\mu\nu}}{\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu} \quad (3.33)$$

onde

$$T_{\mu\nu} = -2(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu) P_{\mu\nu} + \sum_{\tau \neq \mu, \nu} (U_\mu + U_\nu - 2U_\tau) P_{\mu\tau} P_{\tau\nu}. \quad (3.34)$$

Assim, chegamos ao seguinte resultado para a derivada primeira do $P_{\mu\nu}$ quando temos degenerescência ($U_\mu = U_\nu$):

$$\frac{d}{dR} P_{\mu\nu} = \frac{-2(\ddot{U}_\mu - \ddot{U}_\nu)}{3(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu)} P_{\mu\nu} + \frac{1}{3(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu)} \sum_{\tau \neq \mu, \nu} \left[(\dot{U}_\mu + \dot{U}_\nu - 2\dot{U}_\tau) P_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + 2(U_\mu - U_\tau) (\dot{P}_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau} \dot{P}_{\tau\nu}) \right]. \quad (3.35)$$

A derivada primeira dos $P_{\mu\nu}$'s, principalmente aqueles onde há degenerescência, são extremamente importantes, pois verificamos que as funções de onda na região próxima de $R = 0$ são muito sensíveis à inclusão desses termos.

Para a derivada segunda de $P_{\mu\nu}$, no caso não degenerado, partimos da equação (3.29) e obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dR^2} P_{\mu\nu} = & \frac{-3(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu)}{U_\mu - U_\nu} \dot{P}_{\mu\nu} - \frac{2(\ddot{U}_\mu - \ddot{U}_\nu)}{U_\mu - U_\nu} P_{\mu\nu} + \\ & \frac{1}{U_\mu - U_\nu} \sum_{\tau \neq \mu, \nu} [(\dot{U}_\mu + \dot{U}_\nu - 2\dot{U}_\tau) P_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + \\ & (U_\mu + U_\nu - 2U_\tau) (\dot{P}_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau} \dot{P}_{\tau\nu})]. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Para $U_\mu = U_\nu$, aplicamos novamente a regra de L'Hôpital na equação acima. Assim,

$$\ddot{P}_{\mu\nu} = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\dot{Z}_{\mu\nu}}{\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu} \quad (3.37)$$

onde

$$\begin{aligned} Z_{\mu\nu} = & -3(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu) \dot{P}_{\mu\nu} - 2(\ddot{U}_\mu - \ddot{U}_\nu) P_{\mu\nu} + \\ & \sum_{\tau \neq \mu, \nu} [(\dot{U}_\mu + \dot{U}_\nu - 2\dot{U}_\tau) P_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + (U_\mu + U_\nu - 2U_\tau) (\dot{P}_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau} \dot{P}_{\tau\nu})]. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Dai,

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dR^2} P_{\mu\nu} = & \frac{-5(\ddot{U}_\mu - \ddot{U}_\nu)}{4(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu)} \dot{P}_{\mu\nu} - \frac{\ddot{U}_\mu - \ddot{U}_\nu}{4(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu)} P_{\mu\nu} + \\ & \frac{1}{4(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu)} \sum_{\tau \neq \mu, \nu} [(\ddot{U}_\mu + \ddot{U}_\nu - 2\ddot{U}_\tau) P_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + \\ & 2(\dot{U}_\mu + \dot{U}_\nu - 2\dot{U}_\tau) (\dot{P}_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau} \dot{P}_{\tau\nu}) + \\ & 2(U_\mu - U_\tau) (\ddot{P}_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + 2\dot{P}_{\mu\tau} \dot{P}_{\tau\nu} + P_{\mu\tau} \ddot{P}_{\tau\nu})]. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Por último, necessitaremos da derivada primeira de $Q_{\mu\nu}$. Obteremos aqui uma nova expressão para o $Q_{\mu\nu}$. Partindo da definição do $P_{\mu\nu}$, feita em (3.8), vamos diferenciá-la com relação a R . Obtemos então,

$$\dot{P}_{\mu\nu} = \left\langle \frac{\partial}{\partial R} \Phi_\mu \left| \frac{\partial}{\partial R} \Phi_\nu \right\rangle + \left\langle \Phi_\mu \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_\nu \right\rangle. \quad (3.40)$$

Usando a definição dos $Q_{\mu\nu}$'s dada por (3.9) e também o fato de que as funções de canal formam um conjunto completo ortonormal, chegamos à seguinte equação para o $Q_{\mu\nu}$:

$$Q_{\mu\nu} = \dot{P}_{\mu\nu} + \sum_{\tau} P_{\mu\tau} P_{\tau\nu}. \quad (3.41)$$

Derivando então, obtemos:

$$\frac{d}{dR} Q_{\mu\nu} = \ddot{P}_{\mu\nu} + \sum_{\tau} \left(\dot{P}_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau} \dot{P}_{\tau\nu} \right). \quad (3.42)$$

Todas essas equações obtidas são extremamente importantes devido ao fato de evitarmos diferenciação numérica e também porque são todas dependentes apenas de U_μ e $P_{\mu\nu}$. Veremos como esses resultados serão usados na próxima seção.

3.2 Comportamento na Origem

Para $R \sim 0$ faremos uma expansão da função de onda em série de potências mais uma singularidade logarítmica, como segue:

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

$$F_\mu(R) = R^{S_\mu}(\ln R)^q \sum_{I=0}^{\infty} \sum_{K=0}^{\infty} f_\mu^{\hat{\mu}}(I, K) R^I (\ln R)^K. \quad (3.43)$$

A existência de uma singularidade logarítmica na variável R foi primeiro estabelecida por Bartlett [11] baseado em um trabalho de Pierce [12]. Uma expansão da forma (3.43) foi proposta por Fock [13] e usada em cálculos variacionais da função de onda do estado fundamental do He [14, 16].

As curvas de potencial e os termos não-adiabáticos se expandem da seguinte maneira:

$$U_\mu(R) = -m_\mu^2 + \sum_{n=1}^{\infty} U_\mu^{(n)} R^n, \quad (3.44)$$

$$P_{\mu\nu}(R) = \sum_{n=0}^{\infty} P_{\mu\nu}^{(n)} R^n \quad (3.45)$$

e

$$Q_{\mu\nu}(R) = \sum_{n=0}^{\infty} Q_{\mu\nu}^{(n)} R^n. \quad (3.46)$$

As derivadas da expansão (3.43) são:

$$\frac{d}{dR} F_\mu(R) = R^{S_\mu}(\ln R)^q \sum_{I,K=0}^{\infty} f_\mu^{\hat{\mu}}(I, K) R^{I-1} (\ln R)^{K-1} [(I + S_\mu) \ln R + K + q] \quad (3.47)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dR^2} F_\mu(R) &= R^{S_{\hat{\mu}}}(\ln R)^q \sum_{I,K=0}^{\infty} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(I, K) R^{I-2} (\ln R)^{K-2} \left\{ (I + S_{\hat{\mu}})(I + S_{\hat{\mu}} - 1)(\ln R)^2 + \right. \\ &\quad \left. [2(I + S_{\hat{\mu}}) - 1](K + q) \ln R + (K + q)(K + q - 1) \right\}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Substituindo a expansão (3.43) e suas derivadas na equação (3.7) obtemos:

$$\begin{aligned} &R^{S_{\hat{\mu}}}(\ln R)^q \sum_{I,K=0}^{\infty} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(I, K) R^{I-2} (\ln R)^{K-2} \left\{ (I + S_{\hat{\mu}})(I + S_{\hat{\mu}} - 1)(\ln R)^2 + \right. \\ &\quad \left. [2(I + S_{\hat{\mu}}) - 1](K + q) \ln R + (K + q)(K + q - 1) \right\} + \\ &\frac{1}{R^2} \left[-m_{\mu}^2 + \sum_{n=1}^{\infty} U_{\mu}^{(n)} R^n + \frac{1}{4} + 2ER^2 \right] R^{S_{\hat{\mu}}}(\ln R)^q \sum_{I,K=0}^{\infty} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(I, K) R^I (\ln R)^K + \\ &2 \sum_{n=0}^{\infty} P_{\mu\nu}^{(n)} R^n R^{S_{\hat{\mu}}}(\ln R)^q \sum_{I,K=0}^{\infty} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(I, K) R^{I-1} (\ln R)^{K-1} [(I + S_{\hat{\mu}}) \ln R + K + q] + \\ &\quad \sum_{n=0}^{\infty} Q_{\mu\nu}^{(n)} R^n R^{S_{\hat{\mu}}}(\ln R)^q \sum_{I,K=0}^{\infty} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(I, K) R^I (\ln R)^K = 0. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Daí obtemos a seguinte relação de recorrência:

$$\begin{aligned} &\left[(m_{\hat{\mu}} + K + p)^2 - m_{\mu}^2 \right] f_{\mu}^{\hat{\mu}}(K + p, K) + 2E f_{\mu}^{\hat{\mu}}(K + p - 2, K) + \\ &2(m_{\hat{\mu}} + K + p)(K + q + 1) f_{\mu}^{\hat{\mu}}(K + p, K + 1) + \\ &(K + q + 2)(K + q + 1) f_{\mu}^{\hat{\mu}}(K + p, K + 2) + \\ &\sum_{\theta} \left[U_{\mu}^{(p-\theta)} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(K + \theta, K) + 2(K + \theta + m_{\hat{\mu}} + 1/2) P_{\mu\nu}^{(p-\theta-1)} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(K + \theta, K) + \right. \\ &\left. 2(K + q + 1) P_{\mu\nu}^{(p-\theta-1)} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(K + \theta, K + 1) \right] + \sum_{\tilde{\theta}} Q_{\mu\nu}^{(p-\tilde{\theta}-2)} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(K + \tilde{\theta}, K) = 0, \end{aligned} \quad (3.50)$$

com $p = I - K + 2$, $\theta = p - n - 1$ e $\tilde{\theta} = p - n - 2$.

Desta relação de recorrência calculamos os termos até ordem de R^3 e ordem $R^3 \ln R$, pois esses são os termos da expansão utilizados em nossos códigos. Alguns desses termos também estão na referência [2]. Segue então uma relação dos coeficientes calculados.

Os termos de ordem zero, ou seja, termos constantes, são os que seguem:

$$\left[S_{\hat{\mu}}(S_{\hat{\mu}} - 1) - m_{\mu}^2 + \frac{1}{4} \right] f_{\mu}^{\hat{\mu}}(0, 0) = 0. \quad (3.51)$$

O termo $f_{\mu}^{\hat{\mu}}(0, 0)$ é arbitrário. Assim escolhemos, por conveniência, $f_{\mu}^{\hat{\mu}}(0, 0) = \delta_{\mu\hat{\mu}}$. No caso onde $\mu = \hat{\mu}$, temos

$$S_{\hat{\mu}} = m_{\mu} + \frac{1}{2}. \quad (3.52)$$

O próximo coeficiente tirado da relação de recorrência (3.50) é o termo linear em $R \ln R$.

$$\left[S_{\hat{\mu}}(S_{\hat{\mu}} + 1) - m_{\mu}^2 + \frac{1}{4} \right] f_{\mu}^{\hat{\mu}}(1, 1) = 0. \quad (3.53)$$

Usando o valor de $S_{\hat{\mu}}$ obtido anteriormente, obtemos

$$\left[(m_{\mu} + 1)^2 - m_{\mu}^2 \right] f_{\mu}^{\hat{\mu}}(1, 1) = 0. \quad (3.54)$$

O coeficiente de $f_{\mu}^{\hat{\mu}}(1, 1)$ é sempre diferente de zero, como podemos verificar na tabela (2.1).

Consequentemente só poderemos ter

$$f_{\mu}^{\hat{\mu}}(1, 1) = 0. \quad (3.55)$$

Isto nos mostra que o primeiro termo logarítmico importante será no mínimo, quando o expoente de R for maior que o expoente de $\ln R$.

Os coeficientes lineares em R são dados por:

$$\left[S_{\hat{\mu}}(S_{\hat{\mu}} + 1) - m_{\mu}^2 + \frac{1}{4} \right] f_{\mu}^{\hat{\mu}}(1, 0) + U_{\mu}^{(1)} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(0, 0) + 2S_{\hat{\mu}} P_{\mu\nu}^{(0)} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(0, 0) = 0. \quad (3.56)$$

No caso degenerado, onde $m_{\mu} = m_{\hat{\mu}}$, tiramos que o coeficiente linear em R é:

$$f_{\hat{\mu}}^{\hat{\mu}}(1, 0) = \frac{-U_{\hat{\mu}}^{(1)}}{2m_{\hat{\mu}} + 1} \quad (3.57)$$

onde usamos os valores já obtidos para $S_{\hat{\mu}}$ e $f_{\mu}^{\hat{\mu}}(0, 0)$.

De maneira análoga podemos obter o termo linear em R para o caso em que $m_{\mu} \neq m_{\hat{\mu}}$.

Temos então:

$$f_{\mu}^{\hat{\mu}}(1, 0) = \frac{-(2m_{\hat{\mu}} + 1)P_{\mu\hat{\mu}}^{(0)}}{(m_{\hat{\mu}} + 1)^2 - m_{\mu}^2}. \quad (3.58)$$

Os próximos coeficientes obtidos são os que multiplicam $R^2 \ln R$. Esses termos são:

$$\left[(m_{\hat{\mu}} + 2)^2 - m_{\mu}^2 \right] f_{\mu}^{\hat{\mu}}(2, 1) = 0. \quad (3.59)$$

Da tabela (2.1) vemos que se $m_{\mu} \neq m_{\hat{\mu}} + 2$ então,

$$f_{\mu}^{\hat{\mu}}(2, 1) = 0. \quad (3.60)$$

Caso contrário, teremos:

$$f_{\mu}^{\hat{\mu}}(2, 1) = \frac{-B_{\mu\hat{\mu}}}{2(m_{\hat{\mu}} + 2)}, \quad (3.61)$$

onde

$$B_{\mu\hat{\mu}} = U_{\mu}^{(1)} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(1, 0) + (2m_{\hat{\mu}} + 1)P_{\mu\hat{\mu}}^{(1)} + Q_{\mu\hat{\mu}}^{(0)} + (2m_{\hat{\mu}} + 3)P_{\mu\nu}^{(0)} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(1, 0). \quad (3.62)$$

Os coeficientes de R^2 são os seguintes:

Para o caso não degenerado e que satisfaz a relação $m_{\mu} \neq m_{\hat{\mu}} + 2$, temos:

$$f_{\mu}^{\hat{\mu}}(2, 0) = \frac{-B_{\mu\hat{\mu}}}{(m_{\hat{\mu}} + 2)^2 - m_{\mu}^2}, \quad (3.63)$$

onde $B_{\mu\hat{\mu}}$ está definido na equação (3.62).

No outro caso, em que $m_{\mu} = m_{\hat{\mu}}$, teremos:

$$f_{\hat{\mu}}^{\hat{\mu}}(2, 0) = \frac{-C_{\hat{\mu}\hat{\mu}}}{4(m_{\hat{\mu}} + 1)}, \quad (3.64)$$

onde

$$C_{\hat{\mu}\hat{\mu}} = U_{\hat{\mu}}^{(1)} f_{\hat{\mu}}^{\hat{\mu}}(1, 0) + U_{\hat{\mu}}^{(2)} + 2E + Q_{\hat{\mu}\hat{\mu}}^{(0)} + (2m_{\hat{\mu}} + 3)P_{\hat{\mu}\nu}^{(0)} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(1, 0). \quad (3.65)$$

Para os termos em $R^3 \ln R$ obtivemos:

$$f_{\mu}^{\hat{\mu}}(3, 1) = \frac{-D_{\mu\hat{\mu}}}{(m_{\hat{\mu}} + 3)^2 - m_{\mu}^2}, \quad (3.66)$$

onde

$$D_{\mu\hat{\mu}} = U_{\mu}^{(1)} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(2, 1) + (2m_{\hat{\mu}} + 5)P_{\mu\nu}^{(0)} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(2, 1). \quad (3.67)$$

A equação (3.66) não possui singularidades, visto que o denominador é sempre diferente de zero, como pode ser visto da tabela (2.1).

Por último, determinamos os coeficiente de R^3 . Esses coeficientes são dados pelas equações que seguem.

Quando $m_{\mu} = m_{\hat{\mu}}$ usamos a seguinte equação:

$$f_{\hat{\mu}}^{\hat{\mu}}(3, 0) = \frac{-E_{\hat{\mu}\hat{\mu}}}{3(2m_{\hat{\mu}} + 3)}, \quad (3.68)$$

onde

$$\begin{aligned} E_{\hat{\mu}\hat{\mu}} = & (2m_{\hat{\mu}} + 6)f_{\hat{\mu}}^{\hat{\mu}}(3, 1) + U_{\hat{\mu}}^{(1)} f_{\hat{\mu}}^{\hat{\mu}}(2, 0) + (U_{\hat{\mu}}^{(2)} + 2E)f_{\hat{\mu}}^{\hat{\mu}}(1, 0) + U_{\hat{\mu}}^{(3)} + \\ & Q_{\hat{\mu}\hat{\mu}}^{(1)} + (2m_{\hat{\mu}} + 5)P_{\hat{\mu}\nu}^{(0)} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(2, 0) + \left[(2m_{\hat{\mu}} + 3)P_{\hat{\mu}\nu}^{(1)} + Q_{\hat{\mu}\nu}^{(0)}\right] f_{\nu}^{\hat{\mu}}(1, 0) + 2P_{\hat{\mu}\nu}^{(0)} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(2, 1). \end{aligned} \quad (3.69)$$

Para $m_{\mu} \neq m_{\hat{\mu}}$ temos:

$$f_{\hat{\mu}}^{\hat{\mu}}(3, 0) = \frac{-F_{\mu\hat{\mu}}}{(m_{\hat{\mu}} + 3)^2 - m_{\mu}^2}, \quad (3.70)$$

onde

$$\begin{aligned} F_{\mu\hat{\mu}} = & (2m_{\hat{\mu}} + 6)f_{\mu}^{\hat{\mu}}(3, 1) + U_{\mu}^{(1)} f_{\mu}^{\hat{\mu}}(2, 0) + (U_{\mu}^{(2)} + 2E)f_{\mu}^{\hat{\mu}}(1, 0) + (2m_{\hat{\mu}} + 1)P_{\mu\hat{\mu}}^{(2)} + \\ & Q_{\mu\hat{\mu}}^{(1)} + (2m_{\hat{\mu}} + 5)P_{\mu\nu}^{(0)} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(2, 0) + \left[(2m_{\hat{\mu}} + 3)P_{\mu\nu}^{(1)} + Q_{\mu\nu}^{(0)}\right] f_{\nu}^{\hat{\mu}}(1, 0) + 2P_{\mu\nu}^{(0)} f_{\nu}^{\hat{\mu}}(2, 1). \end{aligned} \quad (3.71)$$

Todas as funções e derivadas nessas expressões são tomadas em $R = 0$. Coeficientes de ordens mais altas podem ser obtidos da mesma maneira. Por causa da singularidade logarítmica, em uma integração numérica das equações a propagação da origem até o próximo ponto tem que ser feita analiticamente.

É muito importante obtermos expressões analíticas na origem porque necessitamos de condições de contorno na origem extremamente precisas. Caso contrário a propagação das equações radiais por métodos numéricos, tais como Runge-Kutta, não produz resultados acurados. Usaremos então o método da diagonalização truncada para calcularmos U_μ e $P_{\mu\nu}$ em $R = 0$. Na origem, este método se mostrou mais eficiente que o método da expansão em série de potências porque neste ponto temos degenerescência, ou seja, diferentes valores de μ resultam em um mesmo valor para a curva de potencial, como podemos observar na tabela (2.1).

Para o caso das curvas degeneradas, calculamos os elementos de matriz dessas curvas e diagonalizamos esse bloco, para que essas curvas não se misturem e para corrigirmos os valores da diagonal, que são as derivadas das curvas de potencial. A nova matriz com a degenerescência eliminada é usada para calcular todas as quantidades necessárias à expansão da função de onda. Nossa experiência mostrou que a convergência no cálculo desses termos é lenta, principalmente quando calculamos $P_{\mu\nu}$ e suas derivadas para o caso em que $U_\mu = U_\nu$. Felizmente desenvolvemos em nossos códigos uma grande tecnologia para o cálculo de elementos de matriz de curvas altamente excitadas. Como exemplo, mostramos na tabela (3.1) a convergência para o cálculo do P_{34} em função do número de termos no somatório da equação (3.32).

Número de Curvas	$P_{34}(\times 10^{-4})$
210	-3.8285
240	-3.7992
272	-3.7805
306	-3.7632
342	-3.7515
380	-3.7407

Tabela 3.1: Convergência do P_{34} em $R = 0$ como função do número de termos no somatório.

3.3 Comportamento Assintótico

Para $R \rightarrow \infty$ usaremos a seguinte expansão assintótica para a função de onda:

$$F_{\mu}(R) = R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G_{\mu}^{(n)}}{R^n}. \tag{3.72}$$

Sabemos também que as curvas de potencial e os termos não-adiabáticos se expandem da seguinte maneira:

$$\frac{U_{\mu}}{R^2} = \frac{Z^2}{n_{\mu}^2} + \frac{2(Z-1)}{R} + \frac{U_{\mu}^{(2)}}{R^2} + \dots, \tag{3.73}$$

$$P_{\mu\nu}(R) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{P_{\mu\nu}^{(n)}}{R^n}, \tag{3.74}$$

e

$$Q_{\mu\nu}(R) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{Q_{\mu\nu}^{(n)}}{R^n}. \quad (3.75)$$

Fazendo as derivadas da função (3.72) temos:

$$\frac{d}{dR} F_{\mu}(R) = \frac{d}{dR} \left(R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G_{\mu}^{(n)}}{R^n} - R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R} \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{G_{\mu}^{(n)}}{R^n}, \quad (3.76)$$

$$\frac{d}{dR} \left(R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R} \right) = S_{\mu} R^{S_{\mu}-1} e^{-K_{\mu} R} - K_{\mu} R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R} \quad (3.77)$$

$$= \left(\frac{S_{\mu}}{R} - K_{\mu} \right) R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R}. \quad (3.78)$$

Daí:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dR} F_{\mu}(R) &= \left(\frac{S_{\mu}}{R} - K_{\mu} \right) R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G_{\mu}^{(n)}}{R^n} - R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R} \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{G_{\mu}^{(n)}}{R^{n+1}} \\ &= R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R} \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{\left[\left(\frac{S_{\mu}}{R} - K_{\mu} \right) - \frac{n}{R} \right]}_{\frac{S_{\mu}-n}{R} - K_{\mu}} \frac{G_{\mu}^{(n)}}{R^n}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Então,

$$\frac{d}{dR} F_{\mu}(R) = R^{S_{\mu}} e^{-K_{\mu} R} \sum_{n=0}^{\infty} \left[(S_{\mu} - n) \frac{G_{\mu}^{(n)}}{R^{n+1}} - K_{\mu} \frac{G_{\mu}^{(n)}}{R^n} \right]. \quad (3.80)$$

A derivada segunda de (3.72) pode ser calculada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dR^2} F_\mu(R) &= \frac{d}{dR} \left(R^{S_\mu} e^{-K_\mu R} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{S_\mu - n}{R} - K_\mu \right) \frac{G_\mu^{(n)}}{R^n} + \\
&+ R^{S_\mu} e^{-K_\mu R} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{-(S_\mu - n)(n+1)}{R^{n+2}} + \frac{K_\mu n}{R^{n+1}} \right] G_\mu^{(n)}, \quad (3.81)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dR^2} F_\mu(R) &= \left(\frac{S_\mu}{R} - K_\mu \right) R^{S_\mu} e^{-K_\mu R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{S_\mu - n}{R} - K_\mu \right) \frac{G_\mu^{(n)}}{R^n} - \\
&- R^{S_\mu} e^{-K_\mu R} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(S_\mu - n)(n+1)}{R} - K_\mu n \right] \frac{G_\mu^{(n)}}{R^{n+1}} \\
&= R^{S_\mu} e^{-K_\mu R} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(\frac{S_\mu}{R} - K_\mu \right) \left(\frac{S_\mu - n}{R} - K_\mu \right) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{(S_\mu - n)(n+1)}{R^2} + \frac{K_\mu n}{R} \right] \frac{G_\mu^{(n)}}{R^n}. \quad (3.82)
\end{aligned}$$

Daí resulta:

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dR^2} F_\mu(R) &= R^{S_\mu} e^{-K_\mu R} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(S_\mu - n)(S_\mu - n - 1)}{R^2} \right. \\
&\quad \left. - 2K_\mu \frac{S_\mu - n}{R} + K_\mu^2 \right] \frac{G_\mu^{(n)}}{R^n}. \quad (3.83)
\end{aligned}$$

Substituindo as derivadas de (3.72) na equação radial (3.7) obtemos:

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{S_\mu(S_\mu - 1)}{R^2} - \frac{2K_\mu S_\mu}{R} + K_\mu^2 \right] G_\mu^{(0)} + \\
&\left[\frac{(S_\mu - 1)(S_\mu - 2)}{R^3} - \frac{2K_\mu S_\mu - 2K_\mu}{R^2} + \frac{K_\mu^2}{R} \right] G_\mu^{(1)} + \\
&\left[-\frac{2K_\mu S_\mu - 4K_\mu}{R^3} + \frac{K_\mu^2}{R^2} \right] G_\mu^{(2)} + \frac{K_\mu^2}{R^3} G_\mu^{(3)} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{Z^2}{n_\mu^2} + \frac{2(Z-1)}{R} + \frac{U_\mu^{(2)}}{R^2} + \frac{U_\mu^{(3)}}{R^3} \right] \left[G_\mu^{\hat{\mu}}(0) + \frac{G_\mu^{\hat{\mu}}(1)}{R} + \frac{G_\mu^{\hat{\mu}}(2)}{R^2} + \frac{G_\mu^{\hat{\mu}}(3)}{R^3} \right] + \\
& \frac{1}{4} \left[\frac{G_\mu^{\hat{\mu}}(0)}{R^2} + \frac{G_\mu^{\hat{\mu}}(1)}{R^3} \right] + 2E \left[G_\mu^{\hat{\mu}}(0) + \frac{G_\mu^{\hat{\mu}}(1)}{R} + \frac{G_\mu^{\hat{\mu}}(2)}{R^2} + \frac{G_\mu^{\hat{\mu}}(3)}{R^3} \right] + \\
& 2 \left[\frac{P_{\mu\nu}^{(1)}}{R} + \frac{P_{\mu\nu}^{(2)}}{R^2} + \frac{P_{\mu\nu}^{(3)}}{R^3} \right] \left[\left(\frac{S_{\hat{\mu}}}{R} - K_{\hat{\mu}} \right) G_\nu^{\hat{\mu}}(0) + \left(\frac{S_{\hat{\mu}}-1}{R^2} - \frac{K_{\hat{\mu}}}{R} \right) G_\nu^{\hat{\mu}}(1) + \right. \\
& \quad \left. \left(\frac{S_{\hat{\mu}}-2}{R^3} - \frac{K_{\hat{\mu}}}{R^2} \right) G_\nu^{\hat{\mu}}(2) - \frac{K_{\hat{\mu}}}{R^3} G_\nu^{\hat{\mu}}(3) \right] + \\
& \left[G_\nu^{\hat{\mu}}(0) + \frac{G_\nu^{\hat{\mu}}(1)}{R} + \frac{G_\nu^{\hat{\mu}}(2)}{R^2} + \frac{G_\nu^{\hat{\mu}}(3)}{R^3} \right] \left[\frac{Q_{\mu\nu}^{(2)}}{R^2} + \frac{Q_{\mu\nu}^{(3)}}{R^3} \right] = 0
\end{aligned} \tag{3.84}$$

onde o índice $\hat{\mu}$ rotula todas as soluções da função com índice μ .

Desta relação de recorrência, obtemos,

$$K_{\hat{\mu}}^2 = -2E - \frac{Z^2}{n_{\hat{\mu}}^2} \tag{3.85}$$

e

$$S_{\hat{\mu}} = \frac{Z-1}{K_{\hat{\mu}}}. \tag{3.86}$$

Como a primeira correção para a função de onda assintótica é de ordem $1/R^2$, segue que $P_{\mu\nu}^{(2)} = 0$ e $Q_{\mu\nu}^{(3)} = 0$. Para as curvas de potencial que tendem para o mesmo limite assintótico, i. e., têm o mesmo valor de n_∞ , pode ser provado [2] que $P_{\mu\nu}^{(1)} = 0$.

Neste capítulo mostramos que a função de onda radial não é analítica [11] e que também possui singularidades logarítmicas [13] em $R = 0$. No entanto, essas singularidades só foram incorporadas ao método adiabático hiperesférico recentemente [2]. Essas singularidades se mostraram cruciais e cada vez mais relevantes quando se introduzem mais canais.

Capítulo 4

Os Termos Não-Adiabáticos

Neste capítulo será mostrado o cálculo dos termos de acoplamento do sistema de equações radiais. Esses termos são os chamados termos não-adiabáticos. A grande maioria das resoluções de sistemas de três corpos pelo método adiabático hiperesférico negligencia esses termos devido ao fato de serem muito pequenos. Mas esses termos são imprescindíveis se estamos procurando por soluções acuradas a fim de que possamos estabelecer o método com competitividade. Nas próximas seções desenvolveremos o cálculo dos termos não-adiabáticos.

4.1 Cálculo do $P_{\mu\nu}$

No capítulo anterior definimos o $P_{\mu\nu}$ e deduzimos uma expressão para calculá-lo em termos dos elementos de matriz, como segue:

$$P_{\mu\nu} \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_\nu \rangle = -\frac{\langle \Phi_\mu | \mathbf{C} | \Phi_\nu \rangle}{U_\mu - U_\nu}. \quad (4.1)$$

O operador angular (2.13), cujos autovalores são as curvas de potencial, pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}_0 + R\mathbf{C} = \mathbf{U}_0 + R\mathbf{C}_1 + R\mathbf{C}_2 - 2R\mathbf{C}_3. \quad (4.2)$$

Expandimos então a função de onda angular, chamada função de canal, da seguinte forma:

$$\Phi_\mu(R, \Omega) = \sum_{l_1 l_2} G_{l_1 l_2}^\mu(R, \alpha) \mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2), \quad (4.3)$$

onde

$$G_{l_1 l_2}^\mu(R, \alpha) = (\sin \alpha)^{l_1+1} (\cos \alpha)^{l_2+1} (1+x^2)^{S_\mu} e^{-\frac{ZR}{n_\mu} \alpha} F_{l_1 l_2}^\mu(x) \quad (4.4)$$

e $F_{l_1 l_2}^\mu(x)$ é uma série de potências em $x = \tan(\alpha/2)$.

Utilizando essa expansão para a função de canal, calculamos o elemento de matriz do operador $\mathbf{C}$:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\mu | \mathbf{C} | \Phi_\nu \rangle = & \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \int d\Omega_1 d\Omega_2 \int_0^{\pi/2} d\alpha G_{l_1 l_2}^\mu G_{l'_1 l'_2}^\nu \mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM*} \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2}^{LM} \times \\ & \left(\frac{2Z}{\sin \alpha} + \frac{2Z}{\cos \alpha} - \frac{2}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}} \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Utilizando o fato de que os harmônicos hipersféricos são ortonormais e o resultado para a interação elétron-elétron da referência [2], obtemos:

$$\langle \Phi_\mu | \mathbf{C} | \Phi_\nu \rangle = \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \int_0^{\pi/2} d\alpha G_{l_1 l_2}^\mu G_{l'_1 l'_2}^\nu \left[\delta_{l_1 l'_1} \delta_{l_2 l'_2} \left(\frac{2Z}{\sin \alpha} + \frac{2Z}{\cos \alpha} \right) - 2\mathbf{C}_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^L \right], \quad (4.6)$$

onde

$$\mathbf{C}_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^L(\alpha) = \sum_J \frac{(\tan \alpha)^J}{\cos \alpha} \chi_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^J, \quad 0 \leq \alpha \leq \pi/4 \quad (4.7)$$

e, de (2.44),

$$\chi_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^J = (-1)^{J+L} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l'_1+1)(2l'_2+1)} \begin{pmatrix} l_1 l'_1 J \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 l'_2 J \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 l_2 L \\ l'_2 l'_1 J \end{Bmatrix}. \quad (4.8)$$

Primeiramente, para as interações elétron-núcleo, temos:

$$\langle \Phi_\mu | \mathbf{C}_1 | \Phi_\nu \rangle = 2 \sum_{l_1 l_2} \int_0^{\pi/4} d\alpha \frac{2Z}{\sin \alpha} G_{l_1 l_2}^\mu G_{l_1 l_2}^\nu. \quad (4.9)$$

Fazemos então a mudança de variável

$$x = \tan(\alpha/2). \quad (4.10)$$

Então,

$$\sin \alpha = \frac{2x}{1+x^2}, \quad (4.11)$$

$$\cos \alpha = \frac{1-x^2}{1+x^2}, \quad (4.12)$$

$$\tan \alpha = \frac{2x}{1-x^2}. \quad (4.13)$$

Substituindo em (4.9), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\mu | \mathbf{C}_1 | \Phi_\nu \rangle &= \sum_{l_1 l_2} \sum_{k_\mu k_\nu} \sum_{m=0}^{2l_2+2} 2^{l_1+4} Z(-1)^m \binom{2l_2+2}{m} f_{l_1 l_2}^\mu(k_\mu) f_{l_1 l_2}^\nu(k_\nu) \times \\ &\quad \int_0^{\sqrt{2}-1} dx \, x^{2m+2l_1+k_\mu+k_\nu+1} (1+x^2)^{-m_\mu-m_\nu} e^{-ZR\alpha \left(\frac{n_\mu+n_\nu}{n_\mu n_\nu} \right)}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Analogamente para $\mathbf{C}_2$ temos:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\mu | \mathbf{C}_2 | \Phi_\nu \rangle &= \sum_{l_1 l_2} \sum_{k_\mu k_\nu} \sum_{m=0}^{2l_2+1} 2^{l_1+5} Z(-1)^m \binom{2l_2+1}{m} f_{l_1 l_2}^\mu(k_\mu) f_{l_1 l_2}^\nu(k_\nu) \times \\ &\quad \int_0^{\sqrt{2}-1} dx \, x^{2m+2l_1+k_\mu+k_\nu+2} (1+x^2)^{-m_\mu-m_\nu} e^{-ZR\alpha \left(\frac{n_\mu+n_\nu}{n_\mu n_\nu} \right)}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Por último, o cálculo do elemento de matriz da interação elétron-elétron é:

$$\langle \Phi_\mu | \mathbf{C}_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^L(\alpha) | \Phi_\nu \rangle = 2 \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \sum_J \int_0^{\pi/4} d\alpha \frac{(\tan \alpha)^J}{\cos \alpha} \chi_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^J G_{l_1 l_2}^\mu G_{l'_1 l'_2}^\nu, \quad (4.16)$$

onde χ está definido em (2.44).

Substituindo então as expansões em (4.16) temos:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_\mu | C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^L(\alpha) | \Phi_\nu \rangle = & \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \sum_J \sum_{k_\mu k_\nu} \sum_{m=0}^{-J+l_2+l'_2+1} 2^{J+l_1+l'_1+4} (-1)^m \times \\
& \binom{-J+l_2+l'_2+1}{m} f_{l_1 l_2}^\mu(k_\mu) f_{l'_1 l'_2}^\nu(k_\nu) \chi_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^J \times \\
& \int_0^{\sqrt{2}-1} dx x^{2m+J+l_1+l'_1+k_\mu+k_\nu+2} (1+x^2)^{-m_\mu-m_\nu} e^{-ZR\alpha \left(\frac{n_\mu+n_\nu}{n_\mu n_\nu} \right)}. \quad (4.17)
\end{aligned}$$

Nas expressões obtidas para os elementos de matriz das interações, as integrações necessárias são calculadas numericamente pelo método de Gauss, que se mostrou muito eficiente, convergindo com poucas iterações. Na figura (4.1) mostramos alguns $P_{\mu\nu}$'s. Vemos que com a inclusão da terceira curva, o acoplamento de primeira ordem entre as curvas $\mu = 2$ e $\nu = 3$ é crucial.

4.2 Cálculo do $Q_{\mu\nu}$

Nesta seção iremos calcular o termo de acoplamento não-adiabático $Q_{\mu\nu}$. A definição do $Q_{\mu\nu}$ é:

$$Q_{\mu\nu}(R) \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \Phi_\nu \rangle. \quad (4.18)$$

Derivando com relação a R a função de canal temos:

$$\frac{\partial}{\partial R} | \Phi_\nu(R) \rangle = \frac{| \Phi_\nu(R) \rangle - | \Phi_\nu(R - \Delta R) \rangle}{\Delta R}. \quad (4.19)$$

Projetando no conjunto das funções de canal obtemos o $P_{\mu\nu}$. Assim,

Figura 4.1: Termos de acoplamento $P_{\mu\nu}$ para $\mu = 1, 2$ e $\nu = 2, 3$.

$$P_{\mu\nu}(R) = \frac{\delta_{\mu\nu} - \langle \Phi_\mu(R) | \Phi_\nu(R - \Delta R) \rangle}{\Delta R}, \quad (4.20)$$

onde usamos a ortonormalidade das funções de canal.

Iremos agora calcular a derivada segunda da função de canal para obtermos o $Q_{\mu\nu}$. Então, a derivada de (4.19) é:

$$\frac{\partial^2}{\partial R^2} |\Phi_\nu(R)\rangle = \frac{|\Phi_\nu(R)\rangle - 2|\Phi_\nu(R - \Delta R)\rangle + |\Phi_\nu(R - 2\Delta R)\rangle}{\Delta R^2}. \quad (4.21)$$

Projetando no conjunto das funções de canal, obtemos o $Q_{\mu\nu}$:

$$Q_{\mu\nu}(R) = \frac{2P_{\mu\nu}(R)}{\Delta R} + \frac{\langle \Phi_\mu(R) | \Phi_\nu(R - 2\Delta R) \rangle - \delta_{\mu\nu}}{\Delta R^2}, \quad (4.22)$$

Figura 4.2: Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = 1, 2, 3$ e $\nu = 1, 2, 3$.

onde usamos a ortonormalidade das funções de canal e o resultado obtido para o $P_{\mu\nu}$ na equação (4.20).

Dessa maneira calculamos todos os $Q_{\mu\nu}$'s necessários e obtivemos grande precisão, pois utilizamos os $P_{\mu\nu}$'s já calculados. Os $P_{\mu\nu}$'s obtidos são muito precisos devido à grande precisão das curvas de potencial obtidas pela expansão em série de potências. Neste caso, isto foi possível porque somos capazes de utilizar muitos canais de momentum angular na obtenção dessas curvas. A seguir mostraremos alguns exemplos dos termos não-adiabáticos $Q_{\mu\nu}$.

A figura (4.2) mostra uma visão "panorâmica" de todos os $Q_{\mu\nu}$'s utilizados.

Na figura (4.3) temos apenas os termos diagonais. Esses termos são os utilizados na aproximação adiabática desacoplada (UAA), uma vez que na UAA temos $P_{\mu\nu} = Q_{\mu\nu} = 0$ para $\mu \neq \nu$.

Figura 4.3: Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = \nu = 1, 2, 3$.

Para $\mu = \nu$ temos $P_{\mu\nu} = 0$ pois este é antissimétrico.

Nas figuras (4.4), (4.5) e (4.6) temos os acoplamentos de segunda ordem da primeira curva com as outras três, da segunda curva com as outras três e da terceira curva com as outras três respectivamente. Podemos ver que, quando utilizamos três curvas nos cálculos, o acoplamento entre as curvas $\mu = 2$ e $\nu = 3$ são os mais significativos.

Figura 4.4: Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = 1$ e $\nu = 1, 2, 3$.

Figura 4.5: Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = 2$ e $\nu = 1, 2, 3$.

Figura 4.6: Termos de acoplamento $Q_{\mu\nu}$ para $\mu = 3$ e $\nu = 1, 2, 3$.

Capítulo 5

Resultados e Conclusão

Neste capítulo iremos mostrar os resultados obtidos na resolução do sistema de equações radiais para o estado fundamental do hélio com o acoplamento de duas e três curvas de potencial e dez canais de momentum angular ($l_1 = l_2 = 0 \dots 9$). As equações diferenciais foram resolvidas pelo método de Runge–Kutta de quarta ordem, tomando um espaçamento de pontos separados por intervalos $\Delta R = 0.01$. Este espaçamento foi o suficiente para manter os erros menores que aqueles resultantes do truncamento nas expansões das funções de onda radiais e angulares. A função de onda radial foi inicialmente calculada analiticamente em $R = 0.01$, que foi o ponto de partida para a propagação até $R = 9.97$, onde a função de onda era anulada. Para o solução do estado ligado, a energia é muito mais sensível às condições de contorno em $R = 0$ do que na região de grandes valores de R . Em $R = 0$ as condições de contorno dependem de $U_\mu(0)$, $\dot{U}_\mu(0)$ e $P_{\mu\nu}(0)$, os quais podem ser calculados em uma forma fechada, exceto para $P_{\mu\nu}(0)$ entre dois estados com autovalores degenerados $U_\mu(0) = U_\nu(0)$. Neste caso eles podem ser calculados

pela expansão (3.32). As condições de contorno foram obtidas a partir das expressões da seção (3.1), onde usamos um total de 380 curvas nos somatórios mas eliminando destes as curvas que possuíam momentum angular $l > 9$, pelo fato de que usamos dez canais na expansão das funções angulares. As tabelas (5.1), (5.2) e (5.3) mostram as primeiras curvas de pontecial, os $P_{\mu\nu}$'s, $Q_{\mu\nu}$'s e suas derivadas, utilizados na obtenção das condições de contorno.

$U_{\mu}(R = 0)$	$\dot{U}_{\mu}(R = 0)$	$\ddot{U}_{\mu}(R = 0)$	$\dddot{U}_{\mu}(R = 0)$
4	-11.1803783007561	-1.16362109775868	-1.08366217687266
16	-9.39891381449053	-0.29926042259451	-0.42478779383608
36a	-16.8826803481055	-1.21692633130619	-0.93685500646527

Tabela 5.1: Derivadas das primeiras curvas de potencial em $R = 0$ com 380 curvas e eliminando termos com $l > 9$.

$P_{\mu\nu}$	$P_{\mu\nu}(R = 0)$	$\dot{P}_{\mu\nu}(R = 0)$	$\ddot{P}_{\mu\nu}(R = 0)$
P_{12}	-0.080028116991742	0.043791482520029	0.006285194687980
P_{13}	-0.114543507813368	-0.05551281678092	-0.04138552428212
P_{23}	0.0203470449152516	0.029176504626607	0.036459965575729

Tabela 5.2: Derivadas dos primeiros $P_{\mu\nu}$'s em $R = 0$ com 380 curvas e eliminando termos com $l > 9$.

Os coeficientes da expansão da função de onda radial, dados pela equação (3.43), estão

$Q_{\mu\nu}$	$Q_{\mu\nu}(R = 0)$	$\dot{Q}_{\mu\nu}(R = 0)$
Q_{11}	-0.020677498639611	-0.00593336643447
Q_{12}	0.0480254574091811	0.010043215571853
Q_{13}	-0.059571673925937	-0.04482414772535
Q_{21}	-0.039557507630878	-0.00252717380410
Q_{22}	-0.013855025983670	0.006773475167115
Q_{23}	0.0185987511038515	0.037638114187929
Q_{31}	0.0514539596359094	0.037946900838889
Q_{32}	-0.039754258149363	-0.03528181696352
Q_{33}	-0.027707057521767	-0.01843346789667

Tabela 5.3: Derivadas dos primeiros $Q_{\mu\nu}$'s em $R = 0$ com 380 curvas e eliminando termos com $l > 9$.

listados na tabela (5.4). Não foram listados os coeficientes que são iguais a zero e os termos constantes $f_\mu^\mu(0,0) = \delta\mu\hat{\mu}$. Vemos que os coeficientes de $R^3 \ln R [f_\mu^\mu(3,1)]$ são bem menores que os outros, mas são de fundamental importância para a obtenção da precisão desejada.

A função de onda calculada em $R = 0.01$ com os coeficientes da tabela (5.4) foi então utilizada como condição inicial na propagação das equações radiais. As energias obtidas quando utilizamos duas e três equações radiais acopladas estão na tabela (5.5), onde também mostramos as energias calculadas por outros métodos conhecidos. O valor correto para a energia do estado fundamental do He é o resultado obtido por Pekeris [15] com o cálculo variacional, onde ele usou uma função sem as singularidades logarítmicas contendo 1078 termos. Após a inclusão dessas singularidades [16] sua função de onda passou a ter 246 termos.

O método das coordenadas hipersféricas apresentado neste trabalho é exato, teoricamente transparente e geral o suficiente para ser usado com sucesso na descrição de sistemas de três corpos. Aqui o método foi aplicado em um sistema com forças coulombianas, de longo alcance, mas pode ser aplicado para forças de médio e curto alcances com igual sucesso. Outra vantagem do método hipersférico é que ele nos permite calcular igualmente bem as energias dos estados excitados.

Há que se notar aqui a necessidade de se obter funções de onda extremamente precisas em $R = 0$. Isto só é possível graças à inclusão de termos logarítmicos na expansão da função de onda radial.

A tecnologia computacional desenvolvida em nossos códigos nos permitiu calcular curvas de potencial muito precisas, com altos valores de momenta angulares, possibilitando-nos a obtenção

I	K	μ	$\hat{\mu}$	$f_{\mu}^{\hat{\mu}}(I, K)$	I	K	μ	$\hat{\mu}$	$f_{\mu}^{\hat{\mu}}(I, K)$
1	0	1	1	-2.23607566015122	3	0	1	1	-0.99484905291678
		1	2	0.034297764425032			1	2	0.034576341509829
		1	3	0.033090346701639			1	3	0.015165462540726
		2	1	0.057162940708387			2	1	-0.10083302456077
		2	2	-1.04432375716561			2	2	-0.13824816657505
		2	3	-0.00801550254237			2	3	-0.00190318460652
		3	1	0.021211760706179			3	1	0.032873740288215
		3	2	-0.01664758220338			3	2	0.050478880530617
		3	3	-1.29866771908504			3	3	-0.26484547974255
2	0	1	1	1.992267810050010	3	1	1	1	0.004152582912982
		1	2	-0.05566116231849			1	2	0.000628816609600
		1	3	-3.03690310216926			1	3	-0.00003317102509
		2	2	0.477554245367978			2	1	-0.126440922967649
		2	3	0.001027260992797			2	2	0.000671702585797
		3	1	-0.05573690924260			2	3	0.000281031443231
		3	3	0.740465436205286			3	1	-0.00201559683434
2	1	2	1	0.121074448512806			3	2	-0.03352563650560
		3	2	0.025826608360100			3	3	0.000200506967532

Tabela 5.4: Coeficientes da expansão da função de onda radial em $R = 0$ com 380 curvas e eliminando termos com $l > 9$.

Método	E_0
Perturb. 1ª ordem	-2.7518335
Perturb. 3ª ordem	-2.9063482
Perturb. 13ª ordem	-2.9037243
Hartree-Fock [17]	-2.86168
EAA (1 curva) [2]	-2.92967
UAA (1 curva) [2]	-2.895
CAA (2 curvas)	-2.8986237
CAA (3 curvas)	-2.9037247
Variacional [16]	-2.903724377

Tabela 5.5: Energia do estado fundamental do He por alguns métodos conhecidos.

dos termos não-adiabáticos com igual precisão. Também pudemos obter a função de onda radial em $R = 0$ com muitos termos na expansão, conferindo-nos grande segurança dos resultados obtidos.

Seremos capazes agora de atacar outros problemas tais como Li^+ , $dd\mu$, H^- , H_2^+ , excitons ligados, e tantos outros. Todos esses sistemas são candidatos naturais a mais uma fase de investigações. As perspectivas para a continuação nesta linha de pesquisa são animadoras. Neste momento, já estamos nos empenhando na inclusão da quarta curva.

Devemos ressaltar aqui que a inclusão da terceira curva resultou em um aumento extraordinário na precisão da energia do estado fundamental. Foi crucial combinarmos a diagonalização truncada com a solução das equações radiais para conseguirmos condições iniciais estáveis que são imprescindíveis. A combinação desses fatores permite que o método hiperesférico se coloque atualmente como uma alternativa que não cumpra unicamente as exigências conceituais mas também tenha competitividade na obtenção de soluções precisas. Ele não está mais obstruído pela falta de procedimentos matemáticos hierárquicos que levam a soluções com a precisão desejada. Procuramos provar com este trabalho que o método é útil e eficaz, ajudando assim a estabelecê-lo definitivamente na literatura.

Apêndice A

Termo Cinético em Coordenadas Hiperesféricas

O laplaciano em coordenadas esféricas é:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}, \quad (\text{A.1})$$

onde:

$$-\mathbf{L}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (\text{A.2})$$

Daí, para duas partículas temos:

$$\nabla_1^2 + \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} - \frac{\mathbf{L}_1^2}{r_1^2} - \frac{\mathbf{L}_2^2}{r_2^2}. \quad (\text{A.3})$$

As derivadas parciais são transformadas para as coordenadas hiperesféricas como segue:

$$\frac{\partial}{\partial r_1} = \frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial \alpha}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial \alpha} = \frac{1}{2} R^{-1} 2r_1 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\cos^2 \alpha}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial \alpha}, \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial r_1} = \sin \alpha \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\cos \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial}{\partial r_2} = \frac{\partial R}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial \alpha}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial \alpha} = \frac{1}{2} R^{-1} 2r_2 \frac{\partial}{\partial R} - \cos^2 \alpha \frac{r_1}{r_2^2} \frac{\partial}{\partial \alpha}, \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial}{\partial r_2} = \cos \alpha \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\sin \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} = \left(\sin \alpha \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\cos \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \left(\sin \alpha \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\cos \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right), \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} = & \sin^2 \alpha \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \sin \alpha \cos \alpha \left(\frac{-1}{R^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R \partial \alpha} \right) + \\ & \frac{\cos \alpha}{R} \left(\cos \alpha \frac{\partial}{\partial R} + \sin \alpha \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial R} \right) + \frac{\cos^2 \alpha}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} = \left(\cos \alpha \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\sin \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \left(\cos \alpha \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\sin \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right), \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} = & \cos^2 \alpha \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \cos \alpha \sin \alpha \left(\frac{-1}{R^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R \partial \alpha} \right) - \\ & - \frac{\sin \alpha}{R} \left(-\sin \alpha \frac{\partial}{\partial R} + \cos \alpha \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial R} \right) + \frac{\sin^2 \alpha}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Somando as equações (A.9) e (A.11) temos:

$$\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2}. \quad (\text{A.12})$$

Utilizando (2.3), (2.4), (A.5) e (A.7) temos:

$$\begin{aligned} \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} &= \frac{2}{R \sin \alpha} \left(\sin \alpha \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\cos \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) + \\ &\quad \frac{2}{R \cos \alpha} \left(\cos \alpha \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\sin \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \\ &= \frac{2}{R} \left(\frac{\partial}{\partial R} + \frac{\cot \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\tan \alpha}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} = \frac{4}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{2}{R^2} (\cot \alpha - \tan \alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad (\text{A.14})$$

Substituindo (2.3), (2.4), (A.12) e (A.14) em (A.3) vem:

$$\begin{aligned} \nabla_1^2 + \nabla_2^2 &= \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{4}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \\ &\quad \frac{2}{R^2} (\cot \alpha - \tan \alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{\mathbf{L}_1^2}{R^2 \sin^2 \alpha} - \frac{\mathbf{L}_2^2}{R^2 \cos^2 \alpha}, \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \nabla_1^2 + \nabla_2^2 &= \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{5}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \\ &\quad \frac{1}{R^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + 2(\cot \alpha - \tan \alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{\mathbf{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\mathbf{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Sendo $\tilde{r}_{12}$ a coordenada do elétron 1 em relação ao elétron 2, temos:

$$\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \Rightarrow r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_{12}, \tag{A.17}$$

onde θ_{12} é o ângulo entre $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$.

Assim, o módulo da separação entre os elétrons é dado por:

$$r_{12} = R \sqrt{1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}}, \tag{A.18}$$

onde

$$\cos \theta_{12} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2). \tag{A.19}$$

$$r_{12} = R \sqrt{1 - 2 \sin \alpha \cos \alpha \cos \theta_{12}}$$

$$r_{12} = R \sqrt{1 - \sin^2 2\alpha \cos \theta_{12}}$$

Bibliografia

- [1] J. J. De Groote, J. E. Hornos, H. T. Coelho, and C. D. Caldwell, Phys. Rev. B **46**, 2102 (1992).
- [2] J. E. Hornos, S. W. MacDowell, and C. D. Caldwell, Phys. Rev. A **33**, 2212 (1986).
- [3] H. T. Coelho, J. J. De Groote, and J. E. Hornos, Phys. Rev. A **46**, 5443 (1992).
- [4] H. T. Coelho, T. K. Das, and M. R. Robilotta, Phys. Rev. C **28**, 1812 (1983).
- [5] H. T. Coelho and J. E. Hornos, Phys. Rev. A **43**, 6379 (1991).
- [6] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, 3rd Edition, Washington: (March 1965).
- [7] J. H. Macek, J. Phys. B **1**, 831 (1968).
- [8] U. Fano, Rep. Prog. Phys. **46**, 97 (1983).
- [9] Albert Messiah, *Quantum Mechanics*, vol. II; 3rd Edition, Amsterdam: North Holland Publishing Company, (1965).

- [10] Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. M., *Table of Integrals, Series and Products*; 4th Edition, Academic Press, London: (1965).
- [11] J. H. Bartlett, Phys. Rev. **51**, 661 (1937).
- [12] J. Pierce, Am. Math. Monthly **43**, 530 (1936).
- [13] V. A. Fock, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **18**, 161 (1954).
- [14] E. M. Ermolaev and G. B. Sochilin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **155**, 1050 (1964) [Soviet Phys-Doklady **9**, 292 (1964)].
- [15] C. L. Pekeris, Phys. Rev. **115**, 1216 (1959).
- [16] K. Frankowski and C. L. Pekeris, Phys. Rev. **146**, 46 (1966).
- [17] E. Clementi and C. Roetti, Atom. Data Nucl. Data Tables **14**, 177 (1974).
- [18] J. J. De Groote, M. Masili, and J. E. Hornos, *Analytical functions for the calculation of hyperspherical potential curves of atomic and molecular systems* (in preparation).
- [19] M. Masili, J. J. De Groote, and J. E. Hornos, *Non-adiabatic coupling in the hyperspherical approach: precise wave functions for Helium* (in preparation).