UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

CÁLCULO DAS ENERGIAS E PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO PARA O ÁTOMO DE HÉLIO PELO MÉTODO ADIABÁTICO HIPERESFÉRICO

Mauro Masili

USP / IFQSC / SBI
8-2-001124

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de **Doutor** em Ciências: **Física Básica**.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS - 1997

Masili, Mauro

Cálculo das energias e probabilidades de transição para o átomo de hélio pelo método adiabático hiperesférico/Mauro Masili.–São Carlos, 1997.

121 p.

Tese (Doutorado)–Instituto de Física de São Carlos, 1997.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

1. Física atômica. 2. Método adiabático hiperesférico. 3. Problema de três corpos. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MAURO MASILI** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20/01/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos/IFSC-USP

Prof. Dr. Milan Trsic/IQSC-USP

Prof. Dr. Valter Luis Libero/IFSC-USP

Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho/UNICAMP

Prof. Dr. Lee Mu-Tao/UFSCar

C:\WINWORD\WLA\OFDEFD.DOC

Aos meus pais,

José e Cireni,

e aos meus irmãos,

Márcia e Mauricio.

Este trabalho teve o apoio

financeiro do CNPq e FAPESP.

Agradecimentos

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

- ao Prof. Hornos pela orientação segura, pelo grande incentivo, dedicação, e por sua grande influência em minha formação científica. Também à Yvoninha Hornos, pelas correções.
- a todos os amigos do grupo, em especial Jean e Esmerindo "Gandhi", por toda a ajuda e companheirismo.
- aos colegas Márcio, Salviano, Virgílio, Manzoli, Daniela, Reginaldo ... 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!

Enfim, à minha esposa querida, Chris (Zi), sem a qual eu ainda estaria em busca de um grande amor! A ela, todo o meu carinho e reconhecimento, impossíveis de se expressarem em palavras.

O homem é a mais elevada das criaturas,
A mulher é o mais sublime dos ideais.
Deus fez para o homem um trono,
Para a mulher, um altar.
O trono exalta, o altar santifica.
O homem é o cérebro; a mulher, o coração.
O cérebro fabrica a luz, o coração produz o amor.
A luz fecunda, o amor ressuscita.
O homem é forte pela razão, a mulher é invencível pelas lágrimas.
A razão convence, as lágrimas comovem.
O homem é capaz de todos os heroísmos,
A mulher é capaz de todos os martírios.
O heroísmo enobrece, o martírio sublimiza.
O homem tem a supremacia, a mulher, a preferência.
A supremacia significa a força, a preferência representa o direito.
O homem é um gênio, a mulher, um anjo.
O gênio é imensurável, o anjo é indefinível.
A aspiração do homem é a suprema glória,
A aspiração da mulher é a virtude extrema.
A glória tudo engrandece, a virtude tudo diviniza.
O homem é um código, a mulher, um evangelho.
O código corrige, o evangelho aperfeiçoa.
O homem pensa, a mulher sonha.
Pensar é ter no crânio uma larva, sonhar é ter na fronte uma auréola.
O homem é um oceano, a mulher, um lago.
O oceano tem a pérola que adorna, o lago, a poesia que deslumbra.
O homem é a águia que voa, a mulher, o rouxinol que canta.
Voar é dominar o espaço, cantar é conquistar a alma.
O homem é um templo, a mulher é o sacrário.
Ante o templo nos descobrimos, ante o sacrário nos ajoelhamos.
Enfim, o homem está colocado onde termina a terra,
A mulher, onde começa o céu.

("O Homem e a Mulher" de Victor Hugo)

Conteúdo

Resumo **2**

Abstract **3**

1 Introdução **4**

2 O Método Adiabático Hiperesférico (HAA) **13**

2.1 Coordenadas Hiperesféricas 14

2.2 A Equação de Schrödinger 16

2.3 O Tratamento Adiabático 19

3 A Equação Angular **21**

3.1 Resolução por Série de Potências 23

3.1.1 Normalização da Função Angular 26

3.2 Resolução por Diagonalização Truncada 27

3.2.1 Termo Cinético 28

3.2.2 Interações Elétron–Núcleo 29

3.2.3 Interação Elétron–Elétron 31

3.3 Comportamento Assintótico 33

4 A Equação Radial **34**

4.1 Acoplamentos Não Adiabáticos 36

4.2 Comportamento na Origem 39

4.3 Comportamento Assintótico 40

4.4 Normalização da Função Radial 42

5 As Forças de Oscilador **44**

5.1 "Length Form" 45

5.2 "Acceleration Form" 50

6 Resultados **52**

6.1 Curvas de Potencial 54

6.2 Funções de Canal 56

6.3 Acoplamentos Não Adiabáticos 63

6.4 Energias para $L = 0$ 65

6.5 Energias para $L = 1$ 70

6.6 Forças de Oscilador 74

6.6.1 "Lenght form" 74

6.6.2 "Acceleration form" 79

7 Conclusão e Perspectivas **86**

Bibliografia **89**

Apêndices **93**

A Cálculo dos Coeficientes de Mistura dos Canais **94**

B Relações de Recorrência **97**

B.1 Função de Canal 97

B.2 Função Hiper-Radial em $\boldsymbol{R} = \mathbf{0}$ 98

C Propriedades Analíticas em $\boldsymbol{R} = \mathbf{0}$ **100**

D Coeficientes Assintóticos ($\boldsymbol{R} \longrightarrow \infty$) **106**

Lista de Figuras

6.1 Convergência da primeira curva de potencial ($\mu = 1$ de $L = 1$) em função da dimensão da matriz diagonalizada, que é respectivamente 110×110, 132×132, 182×182 e 420×420. A curva mais baixa foi calculada pela expansão em série de potências. 53

6.2 Curvas de potencial ($L = 0$) usadas para calcular a energia do estado fundamental do átomo de hélio. $\mu = 1, 2, \ldots 13$. 55

6.3 Anti-crossings entre as curvas de potencial ($L = 0$) $\mu = 12$ e $\mu = 13$ ($R \sim 3.85$) e $\mu = 11$ e $\mu = 12$ ($R \sim 4.9$) 56

6.4 Função de canal $\mu = 1$ ($L = 0$). 58

6.5 Função de canal $\mu = 2$ ($L = 0$). 59

6.6 Função de canal $\mu = 6$ ($L = 0$). 60

6.7 Função de canal $\mu = 12$ ($L = 0$). 61

6.8 Função de canal $\mu = 13$ ($L = 0$). 62

6.9 Acoplamentos não adiabáticos $P_{\mu\nu}(R)$. 64

6.10 Acoplamentos não adiabáticos $Q_{\mu\mu}(R)$ para $\mu = 1, 3, 5$. 64

6.11 Acoplamentos não adiabáticos $Q_{\mu\mu}(R)$ para $\mu = 6, 12$. 65

Lista de Tabelas

6.1 Convergência da energia do estado fundamental ($L = 0$) em função do passo utilizado na propagação de $N_c = 5$ equações radiais acopladas. 66

6.2 Convergência da energia do estado fundamental ($L = 0$) em função do número N_c de estados angulares acoplados nas equações radiais. As colunas **A** e **B** diferem pelo número de componentes de momenta angulares acoplados no cálculo da curva de potencial mais baixa $(n, l) = (0, 0)$ pela Eq. (3.1). Em **A** foram usadas 18 componentes de momenta angulares, enquanto em **B** foram usadas 30. Todas as outras curvas de potencial foram obtidas usando-se 10 componentes. A primeira linha corresponde à EAA. 68

6.3 Convergência da energia do primeiro estado excitado ($L = 0$) como função do número N_c de estados angulares acoplados nas equações radiais. No cálculo da curva de potencial mais baixa $(n, l) = (0, 0)$ pela Eq. (3.1) utilizamos 30 componentes de momenta angulares. Todas as outras curvas de potencial foram obtidas usando-se 10 componentes. A primeira linha corresponde à EAA. 69

6.4 Comparação entre a energia do estado fundamental ($L = 0$) calculada por diferentes métodos. 70

6.5 Convergência da energia do primeiro nível ($L = 1$) como função do número N_c de estados angulares acoplados nas equações radiais. O cálculo da curva de potencial mais baixa $(n, l_1, l_2) = (0, 0, 1)$ pela Eq. (3.1) usou 60 componentes de momenta angulares. Todas as outras curvas de potencial foram obtidas usando-se 20 componentes. A primeira linha corresponde à EAA. 72

6.6 Convergência da energia do segundo nível ($L = 1$) como função do número N_c de estados angulares acoplados nas equações radiais. O cálculo da curva de potencial mais baixa $(n, l_1, l_2) = (0, 0, 1)$ pela Eq. (3.1) usou 60 componentes de momenta angulares. Todas as outras curvas de potencial foram obtidas usando-se 20 componentes. A primeira linha corresponde à EAA. 73

6.7 Comparação entre as energias teóricas ($L = 0$ e $L = 1$) obtidas pelo presente trabalho e o método variacional [39]. 74

6.8 Convergência da força de oscilador calculada ("length form") para a transição $1s^2$ $(^1S^e)$-$1s2p$ $(^1P^o)$ no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$). 75

6.9 Convergência da força de oscilador calculada ("length form") para a transição $1s^2$ $(^1S^e)$-$1s3p$ $(^1P^o)$ no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$). 76

6.10 Convergência da força de oscilador calculada ("length form") para a transição $1s2s$ ($^1S^e$)-$1s2p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$). 77

6.11 Convergência da força de oscilador calculada ("length form") para a transição $1s2s$ ($^1S^e$)-$1s3p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$). 78

6.12 Comparação entre a força de oscilador ("length form") para a transição $1s^2$ ($^1S^e$)-$1s2p$ ($^1P^o$) do presente trabalho com resultados de diferentes métodos. 79

6.13 Convergência da força de oscilador calculada ("acceleration form") para a transição $1s^2$ ($^1S^e$)-$1s2p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$). 81

6.14 Convergência da força de oscilador calculada ("acceleration form") para a transição $1s^2$ ($^1S^e$)-$1s3p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$). 82

6.15 Convergência da força de oscilador calculada ("acceleration form") para a transição $1s2s$ ($^1S^e$)-$1s2p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$). 83

6.16 Convergência da força de oscilador calculada ("acceleration form") para a transição $1s2s$ ($^1S^e$)-$1s3p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$). 84

6.17 Comparação entre as forças de oscilador teóricas ("length form") obtidas pelo presente trabalho e o método variacional. f_L da referência [41]. 85

6.18 Comparação entre as forças de oscilador teóricas ("acceleration form") obtidas pelo presente trabalho e o método variacional. f_A da referência [44]. 85

Resumo

A energia não adiabática do estado fundamental para o átomo de hélio é obtida com o formalismo adiabático hiperesférico (HAA). Curvas de potencial, acoplamentos não adiabáticos e funções de canal são calculados por um procedimento numericamente exato baseado em uma expansão analítica das funções de canal. As equações radiais acopladas são resolvidas por técnicas usuais. A convergência do procedimento é investigada conforme os acoplamentos não adiabáticos são sistematicamente introduzidos. Com a inclusão, pela primeira vez, de onze curvas de potencial e funções de canal obtém-se uma energia para o estado fundamental que difere do melhor cálculo variacional por 0.1 partes por milhão. As forças de oscilador para as transições discretas do hélio na "length-form" e "acceleration-form" também são calculadas. Concluimos que o HAA não está mais obstruído pela falta de uma prescrição para se obter funções de onda de precisão arbitrária para sistemas coulombianos.

Abstract

The nonadiabatic ground state for the helium atom is obtained with the hyperspherical adiabatic approach (HAA). Potential curves, nonadiabatic couplings, and channel functions are calculated by a numerically exact procedure based on the analytical expansion of the channel functions. The coupled radial equations are solved by standard techniques. The convergence of the procedure is investigated as nonadiabatic couplings are systematically introduced. The inclusion, for the first time, of eleven potential curves and channel functions gives a ground-state energy that differs from the best variational calculation by 0.1 parts per million. The oscillator strength for the discrete helium transitions in the length-form and acceleration-form are also presented. We conclude that the HAA is no longer hampered by the lack of prescription for the obtainment of arbitrary precision wave functions for Coulombic systems.

Capítulo 1

Introdução

Com o desenvolvimento da Mecânica Quântica, ampliaram-se as esperanças quanto ao entendimento da dinâmica e das propriedades dos sistemas moleculares a partir de primeiros princípios. O rápido desenvolvimento da Química Teórica e da Biologia Molecular na segunda metade deste século demandou uma maior compreensão dos sistemas Coulombianos, que estão na base das ciências moleculares. Um processo semelhante ocorreu também na Física Nuclear onde, uma vez estabelecidas as interações nucleares, a questão da solubilidade das equações de movimento adquiriu importância capital.

O enorme sucesso da Mecânica Quântica está sem dúvida ligado à sua capacidade de fornecer sistemas exatamente solúveis, como por exemplo o átomo de hidrogênio e o oscilador harmônico, que servem de base para a investigação de sistemas de maior complexidade. Por exemplo, as soluções analíticas para o átomo de hidrogênio foram exaustivamente utilizadas como ponto de partida para o estudo de átomos maiores, dando origem ao método das partículas independentes.

Esses esforços, não obstante, encontraram uma limitação fundamental já na análise do átomo de hélio. A existência de uma forte correlação entre os elétrons destrói a solubilidade e ocasiona problemas graves de convergência se nos atermos às funções hidrogenóides como base para os cálculos teóricos. Desenvolveram-se assim vários modelos aproximados tanto em Física Atômica quanto em Física Molecular, dedicados à solução de fenômenos específicos. É o caso da aproximação de Hartree-Fock e o método de Born-Oppenheimer, usados em Física Atômica e Molecular. Se de um lado essas técnicas são computacionalmente eficientes, de outro são limitadas quanto a uma perspectiva unificante dos fenômenos atômicos e moleculares. Desta forma, a busca que empreendemos é pela solubilidade dos sistemas quânticos em geral e mais ainda, tendo em mente uma perspectiva unificante da maneira que vemos e compreendemos tais sistemas. O estudo do problema de poucos corpos tem um papel de grande importância neste empreendimento por permitir a compreensão das bases que regem os sistemas mais complexos.

Em especial o problema quântico de três corpos é o sistema mais simples encontrado na natureza que exibe o aspecto fundamental dos sistemas mais complexos: o forte correlacionamento de partículas de massas comparáveis. Exemplos desses sistemas podem ser encontrados nas mais diversas áreas. Em Física Atômica, por exemplo, há os átomos de dois elétrons como hélio e o íon negativo do hidrogênio H^-. Em Física Molecular, pode-se estudar os íons moleculares como H_2^+ e d_2^+. Ainda há os casos intermediários que se situam entre a Física Atômica e Molecular, no que diz respeito à relação entre as massas das partículas, como por exemplo os sistemas exóticos $ee\mu$, $dd\mu$, $dt\mu$ e Ps^- ou os sistemas de massas

variáveis que podem ser simulados no interior de materiais semicondutores [1]. Os sistemas nucleares e subnucleares também merecem grande atenção.

Um contingente significativo dos esforços teóricos no estudo desses problemas está direcionado para a obtenção de soluções no chamado "estado de arte". São soluções altamente precisas, indispensáveis para a posterior inclusão perturbativa de efeitos relativísticos. Outro problema é o cálculo de estados excitados e multiplamente excitados. A possibilidade experimental de "fabricar" esses estados e provocar a ionização por múltiplos fótons para o contínuo é extremamente estimulante e rica em suas propriedades. Além disso, também há a dificuldade de se calcular as ressonâncias auto-ionizantes, que podem ser estudadas experimentalmente pela radiação sincrotrônica. Ainda devemos mencionar a importância da 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.

Uma variedade de métodos e modelos que tratam o problema de poucos corpos é encontrada na literatura para as situações mencionadas. O método variacional fornece energias muito precisas para o estado fundamental, mas sua eficiência decresce rapidamente para o cálculo de estados excitados e passa a ser dramática para a obtenção de propriedades do contínuo. Limitações semelhantes são observadas para o método de Hartree-Fock e o das múltiplas configurações. O método das partículas independentes, que é amplamente utilizado em Física Atômica, introduz os efeitos de correlação entre as partículas mais leves perturbativamente, de forma controlada. Em Física Molecular, o método de Born-Oppenheimer [2]

utiliza um procedimento adiabático para separar o movimento nuclear do movimento eletrônico. Este procedimento consiste em resolver a equação eletrônica para valores fixos das distâncias internucleares, gerando um conjunto infinito de curvas de potencial. Todos esses métodos, apesar de fornecerem resultados precisos em suas áreas de atuação, não permitem uma visão unificada de sistemas atômicos, moleculares e nucleares.

Desde os primórdios da Mecânica, é praticamente regra a adoção de coordenadas individuais para cada uma das partículas que constituem os sistemas, como por exemplo as coordenadas esféricas usuais. Esse tipo de coordenda é apropriado para descrever sistemas fracamente interagentes, onde a individualidade das partículas é preservada. No entanto, quando o movimento coletivo é mais importante que os aspectos individuais, essas coordenadas são pouco eficientes. Uma das mais antigas constatações desse fato é o estado fundamental do átomo de hélio, onde as duas características, individual e coletiva, são igualmente importantes.

Coordenadas hiperesféricas são coordenadas esféricas em $\mathcal{N} = 3(N-1)$ dimensões, onde N é o número de partículas do sistema. O raio hiperesférico $R = \sqrt{r_1^2 + \cdots + r_{N-1}^2}$ e $N-2$ ângulos hiperesféricos substituem as coordenadas radiais esféricas, mantendo as outras coordenadas (ângulos individuais de cada partícula). Um dos primeiros autores a utilizar esse conjunto de coordenadas foi Fock [3], nos anos trinta. Esse conjunto de coordenadas tem como uma de suas grandes vantagens, a incorporação nas equações de movimento de efeitos individuais e coletivos do sistema. Dessa forma, as coordenadas hiperesféricas são apropriadas para descrever sistemas onde efeitos do movimento coletivo são tão

ou mais importantes que a individualidade das partículas.

Nesta tese, será utilizado o Método Adiabático Hiperesférico (HAA), aplicado ao átomo de hélio, para calcular níveis de energia para $L = 0$ e $L = 1$, além das forças de oscilador para as transições entre os níveis calculados. Esse método foi pioneiramente aplicado em Física Atômica por Macek [4] somente no limiar dos anos setenta. No HAA, a equação de Schrödinger é escrita nas coordenadas hiperesféricas. Neste método, todos os sistemas, moleculares, atômicos ou nucleares, são descritos por curvas de potencial hiperesféricas, similares aos potenciais moleculares da aproximação de Born-Oppenheimer para moléculas diatômicas. O procedimento baseia-se na expansão adiabática da função de onda total do sistema. O tratamento adiabático permite que a equação de Schrödinger "quasi-separável" seja resolvida em dois movimentos fundamentais. Primeiro resolve-se a equação de autovalores para o operador angular, mas com uma dependência linear no hiper-raio R e obtêm-se curvas de potencial e autofunções denominadas funções de canal. O primeiro passo é certamente o mais difícil. São equações diferenciais parciais múltiplas que devem ser resolvidas para cada valor do hiper-raio, tomado como um parâmetro adiabático. A seguir, expande-se a função de onda total usando como base as funções de canal. Obtém-se assim um sistema infinito acoplado de equações diferenciais ordinárias para as funções hiper-radiais. Os acoplamento desse sistema são denominados acoplamentos não adiabáticos. Uma das vantagens que se destaca no HAA é que as curvas de potencial e os acoplamentos não adiabáticos não dependem do autoestado em análise, permitindo em princípio o conhecimento de todas as propriedades do sistema. Este método é "exato" no sentido que as correções devido ao truncamento do

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

sistema de equações angulares, podem ser paulatinamente incluídas via termos de acoplamentos não adiabáticos. Com o HAA é possível calcular as propriedades do sistema tanto para os estados ligados quanto para os estados de espalhamento, resolvendo-se apropriadamente as equações radiais. Enquanto que para os estados ligados impõe-se como condição de contorno assintótica o anulamento da função de onda, para estados de espalhamento requer-se soluções assintoticamente oscilantes. A resolução das equações radiais é incomparavelmente mais fácil que a angular, e pode ser resolvida por procedimentos numéricos usuais, como o método de Runge-Kutta.

Curvas de potencial são obtidas com precisão por métodos de diagonalização para forças de curto alcance [5]. No entanto, para forças de longo alcance este procedimento não é prático, devido a diferentes comportamentos da função de onda nas regiões de $R = 0$ e R assintótico, gerando convergência lenta. Ao invés de utilizar um procedimento de diagonalização, será usada uma solução em série de potências em uma nova variável para gerar soluções convergentes estáveis.

Algumas aproximações podem ser feitas na resolução das equações radiais. A primeira e mais imediata é negligenciar totalmente os termos que acoplam essas equações. Essa medida aparentemente drástica é chamada Aproximação Adiabática Extrema (EAA). Ainda assim pode-se obter resultados semi-quantitativos precisos, com erros relativos da ordem de 1%. Uma aproximação menos drástica é considerar somente os acoplamentos diagonais e negligenciar os demais. Essa aproximação é denominada Aproximação Adiabática Desacoplada (UAA) e com ela consegue-se uma sensível melhora na energia calculada. Por último, o sistema infinito de equações radiais é apenas truncado e tem-se a Aproximação

Adiabática Acoplada (CAA). Durante sucessivos anos, observou-se na literatura que a energia calculada na EAA estava sempre abaixo da energia exata do sistema enquanto que a calculada na UAA era um limite superior, obedecendo o princípio variacional. Faltava a prova definitiva e esta veio com um teorema demonstrado por Coelho e Hornos [6], chamado Teorema das Desigualdades Básicas que estabelece que para o estado fundamental a energia calculada pela EAA é um limite inferior enquanto que a calculada pelas UAA e CAA são limites superiores, ou seja, $\epsilon_{EAA} \leq \epsilon \leq \epsilon_{CAA} \leq \epsilon_{UAA}$, onde ϵ é a energia exata do estado fundamental. 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. A literatura contém uma grande quantidade de cálculos que se utilizam do método hiperesférico e suas variantes [7, 8, 9]. Apesar disso, a grande maioria desses cálculos é feita dentro da Aproximação Adiabática Extrema e da Aproximação Adiabática Desacoplada. O primeiro cálculo não adiabático que surgiu na literatura só ocorreu em 1986 com o trabalho de Hornos *et al.* [10], que resolveu duas equações radiais acopladas com todos os termos não adiabáticos. Este trabalho tem grande importância também por ter proposto uma resolução matemática rigorosa e precisa para a obtenção de curvas de potencial. A partir daí o método hiperesférico não está mais limitado pela ausência de uma prescrição matemática rigorosa para a obtenção de curvas de potencial e funções de canal. Em outro trabalho [11] generalizou-se o método para a aplicação em sistemas de massas variáveis. Há também na literatura importantes trabalhos que versam sobre o método hiperesférico. Entre eles, um importante artigo de revisão de U. Fano [12] em 1983 e outro de C. D. Lin [13] em 1995.

O objetivo desta tese é demonstrar de forma clara que o método pode e deve ser uma alternativa teórica não só por sua abrangência e simplicidade mas também pela competitividade numérica. Alguns resultados dessa pesquisa já foram publicados [14]. Eles contêm curvas de potencial e coeficientes não adiabáticos e principalmente o cálculo da energia do estado fundamental do átomo de hélio, com acurácia comparável ao melhor cálculo variacional, melhorando a precisão da referência [10] em quatro ordens de grandeza. O erro relativo ao valor variacional de 97 partes por bilhão atesta definitivamente a capacidade do método em fornecer resultados precisos e confiáveis. Neste trabalho, foram resolvidas onze equações radiais acopladas com todos os acoplamentos não adiabáticos incluídos. Pela primeira vez surge na literatura um trabalho que satura a convergência adiabática, isto é, a inclusão de uma grande quantidade de curvas de potencial com todos os seus acoplamentos. Na sequência deste trabalho, calculou-se a energia do primeiro nível excitado e expandiu-se os códigos para calcular estados de momentum angular total $L = 1$. Com isso, foi possível a obtenção de funções de onda tanto de $L = 0$ quanto de $L = 1$, permitindo calcular os elementos de matriz para a aproximação de dipolo elétrico. Também foram calculadas as forças de oscilador para transições de um fóton entre esses níveis. Os resultados para as forças de oscilador também estão em excelente acordo com os cálculos variacionais. Este resultado é importante porque demonstra que não somente as energias calculadas são precisas mas as funções de onda também descrevem muito bem o sistema. Esses novos resultados estão sendo preparados em novo artigo para serem reportados à comunidade científica.

Nesta tese, o capítulo 2 contém uma descrição detalhada do método adiabá-

tico hiperesférico. O capítulo 3 aprofunda o estudo da equação de autovalores para o operador angular. O capítulo 4 discute as soluções da equação radial com as condições de contorno apropriadas. O capítulo 5 deduz as equações para o cálculo das forças de oscilador dentro do formalismo hiperesférico e no capítulo 6 são apresentados e discutidos os principais resultados. Finalmente no capítulo 7 são apresentadas a conclusão, as perspectivas que se abrem e as novas pesquisas que se avizinham.

Capítulo 2

O Método Adiabático Hiperesférico (HAA)

O uso das coordenadas hiperesféricas para o problema de N corpos tem uma longa tradição em Física Atômica e Molecular [12]. A investigação de sistemas de poucos corpos utilizando o formalismo hiperesférico é motivada por várias razões, sendo a primeira delas sua universalidade. Sistemas atômicos e moleculares [10, 11, 14], além dos nucleares [15], que usualmente são estudados com diferentes métodos, podem ser tratados a partir de um ponto de vista unificado pelo uso do HAA. Recentemente aplicações em estado sólido, como excitons ligados a impurezas e quantum dots [1, 16] foram feitas e em física de partículas elementares o método hiperesférico tem sido utilizado para tratar problemas de três corpos em tentativas de descrever o espectro de massa de hadrons com o modelo de quarks não relativístico [17]. A segunda razão é a possibilidade de descrever as propriedades físicas de um sistema quântico em termos de curvas de potencial e acoplamentos não adiabáticos de forma semelhante ao método de Born-Oppenheimer. Outra

importante característica do método é a independência das curvas de potencial e acoplamentos da energia. Finalmente, o HAA permite incluir paulatinamente correções, começando com a aproximação adiabática extrema (EAA) e indo até altas precisões [14]. Foi mostrado que a EAA é um limite inferior para a energia do estado fundamental e que outras correções não adiabáticas são limites superiores [5]. Além dessas características fundamentais, o HAA permite o cálculo de estados excitados ligados e no contínuo. Coordenadas independentes e coletivas são incorporadas e uma única coordenada radial está presente. Outra característica é que a equação radial tem sempre a mesma estrutura.

A idéia básica consiste em solucionar inicialmente a equação de Schrödinger para $(3N-4)$ ângulos para valores fixos de R, onde $R = \sqrt{r_1^2 + \cdots + r_{N-1}^2}$ é o raio hiperesférico [4, 10, 11], obtendo curvas de potencial $U_\mu(R)$ e funções de canal $\Phi_\mu(R, \Omega)$. A seguir, calcula-se os acoplamentos não adiabáticos, $P_{\mu\nu}(R)$ e $Q_{\mu\nu}(R)$. No tratamento adiabático, a função de onda total do sistema é expandida tendo como base as funções de canal. Finalmente, um sistema de equações diferenciais ordinárias radiais fornece as energias dos estados ligados bem como as propriedades no contínuo. Devido ao caráter *ab initio* do método, a precisão só é limitada pelo truncamento das expansões e do sistema de equações radiais.

2.1 Coordenadas Hiperesféricas

Sistemas ortogonais de coordenadas em espaços multi-dimensionais, que incluem um raio generalizado R, que corresponde ao r usual em duas ou três dimensões, são chamados "hiperesféricos". Para sistemas de N corpos, um conjunto de co-

ordenadas hiperesféricas em $\mathcal{N} = 3(N-1)$ dimensões pode ser escolhido de tal forma que obedeça a seguinte relação:

$$\begin{cases} r_1 &= R\sin\alpha_1 \sin\alpha_2 \ldots \sin\alpha_{N-2} \\ r_2 &= R\sin\alpha_1 \sin\alpha_2 \ldots \cos\alpha_{N-2} \\ \vdots & \\ r_{N-2} &= R\sin\alpha_1 \cos\alpha_2 \\ r_{N-1} &= R\cos\alpha_1 \end{cases} \tag{2.1}$$

Vamos introduzir as coordenadas hiperesféricas para sistemas atômicos de dois elétrons, tais como hélio atômico e o íon negativo do hidrogênio (H^-). Nesses sistemas, podemos utilizar a aproximação de núcleo com massa infinita. Tomando $\vec{r_1}$ e $\vec{r_2}$ como sendo as posições dos dois elétrons medidos a partir do núcleo, as coordenadas hiperesféricas são obtidas trocando r_1 e r_2 por

$$r_1 = R\sin\alpha, \tag{2.2}$$

$$r_2 = R\cos\alpha. \tag{2.3}$$

Invertendo essas relações obtém-se

$$R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}, \qquad 0 \leq R \leq \infty \tag{2.4}$$

$$\alpha = \tan^{-1}\frac{r_1}{r_2}, \qquad 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}, \tag{2.5}$$

onde R é o hiper-raio e α o hiperângulo. Assim, os dois vetores $\vec{r_1}$ e $\vec{r_2}$ são trocados por um único vetor hexadimensional. As seis coordenadas são representadas por (R, Ω), onde $\Omega = (\alpha, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$ denota os cinco ângulos, sendo θ_i, ϕ_i os ângulos esféricos do elétron i. Nestas coordenadas temos uma descrição em termos de coordenadas coletivas (R, α) e também mantemos a individualidade das

partículas, com as coordenadas (θ_i, ϕ_i). Nesse sistema de coordenadas, salta à vista uma grande vantagem, que é o fato de agora termos uma única coordenada radial e cinco coordenadas compactas, ao invés de duas coordenadas abertas e quatro compactas. O raio hiperesférico R está relacionado com o "tamanho" do sistema enquanto a variável α caracteriza a correlação radial do par eletrônico. Os limites de $\alpha \to 0$ e $\alpha \to \pi/2$ representam a ionização do sistema.

2.2 A Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger não relativística para o átomo de hélio ou o íon H^-, na aproximação de massa do núcleo infinita é:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - E\right)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0, \tag{2.6}$$

onde Z é a carga do núcleo, E é a energia total do sistema, r_1 e r_2 as distâncias dos dois elétrons ao núcleo e r_{12} a separação entre os dois elétrons. Unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 1$) serão sempre utilizadas.

A equação de Schrödinger (2.6) escrita no espaço $\mathcal{R}^6$ definido pelas coordenadas hiperesféricas (2.2) e (2.3) é dada por

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{5}{R}\frac{\partial}{\partial R} + \frac{\boldsymbol{U}(R,\Omega)}{R^2} + 2E\right]\Psi(R,\Omega) = 0, \tag{2.7}$$

onde o operador $\boldsymbol{U}(R,\Omega)$ é definido como sendo

$$\boldsymbol{U}(R,\Omega) \equiv \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} + 2\left(\cot\alpha - \tan\alpha\right)\frac{\partial}{\partial\alpha} - \frac{\boldsymbol{L}_1^2}{\sin^2\alpha} - \frac{\boldsymbol{L}_2^2}{\cos^2\alpha} +$$

$$+\frac{2ZR}{\sin\alpha} + \frac{2ZR}{\cos\alpha} - \frac{2R}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha)\cos\theta_{12}}}. \tag{2.8}$$

O operador $\boldsymbol{L}_i^2$ é o operador de momentum angular usual para o elétron i, dado pela seguinte expressão:

$$-\boldsymbol{L}_i^2 = \frac{1}{\sin\theta_i}\frac{\partial}{\partial\theta_i}\left(\sin\theta_i\frac{\partial}{\partial\theta_i}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta_i}\frac{\partial^2}{\partial\phi_i^2}. \tag{2.9}$$

A correlação angular é representada pelo ângulo θ_{12}, que é o ângulo entre os raios vetores dos dois elétrons. Em termos das coordenadas angulares de partículas independentes, θ_{12} é dado pela seguinte expressão:

$$\cos\theta_{12} = \cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_1 - \phi_2). \tag{2.10}$$

O elemento de volume em coordenadas hiperesféricas é expresso por

$$d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 = R^5(\sin\alpha\cos\alpha)^2\, dR\, d\alpha\, d\Omega_1\, d\Omega_2. \tag{2.11}$$

Os termos proprocionais às derivadas primeiras $\frac{\partial}{\partial\alpha}$ e $\frac{\partial}{\partial R}$ em (2.7) e (2.8) são eliminados fazendo-se a seguinte renormalização:

$$\Psi = \Psi_{\mathrm{RN}} R^{-5/2}(\sin\alpha\cos\alpha)^{-1}. \tag{2.12}$$

Além disso, a métrica $d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2$ fica agora na forma canônica, ou seja,

$$d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 = dR\, d\alpha\, d\Omega_1\, d\Omega_2. \tag{2.13}$$

Assim, com a renormalização (2.12) a equação que Ψ_{RN} satisfaz é

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\boldsymbol{U}_{\mathrm{RN}}(R,\Omega) + 1/4}{R^2} + 2E\right]\Psi_{\mathrm{RN}}(R,\Omega) = 0, \tag{2.14}$$

onde o operador renormalizado é definido como

$$\boldsymbol{U}_{\mathrm{RN}}(R,\Omega) \equiv \boldsymbol{\Lambda}^2 + RC(\Omega), \tag{2.15}$$

sendo

$$\Lambda^2 = \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - \frac{\boldsymbol{L}_1^2}{\sin^2\alpha} - \frac{\boldsymbol{L}_2^2}{\cos^2\alpha} \tag{2.16}$$

e

$$C(\Omega) = \frac{2Z}{\sin\alpha} + \frac{2Z}{\cos\alpha} - \frac{2}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha)\cos\theta_{12}}}. \tag{2.17}$$

O operador Λ^2 é chamado de 'grande momentum angular' e $C(\Omega)$ é o potencial total das interações coulombianas entre as três partículas carregadas. Daqui em diante será omitido o índice "RN" para simplificar a notação.

As autofunções do operador Λ^2 satisfazem a equação [18, 19]

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - \frac{\boldsymbol{L}_1^2}{\sin^2\alpha} - \frac{\boldsymbol{L}_2^2}{\cos^2\alpha} + (2n + l_1 + l_2 + 2)^2\right] u_{nl_1l_2}(\Omega) = 0. \tag{2.18}$$

Essas autofunções são

$$u_{nl_1l_2}(\Omega) = f_{nl_1l_2}(\alpha)\mathcal{Y}_{l_1l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2), \tag{2.19}$$

onde a função de momentum angular acoplado de duas partículas $[O(3) \times O(3)]$ pode ser expandida na forma:

$$\mathcal{Y}_{l_1l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2) = \sum_{m_1m_2} \langle LM|l_1l_2m_1m_2\rangle Y_{l_1m_1}(\Omega_1)Y_{l_2m_2}(\Omega_2), \tag{2.20}$$

com Y_{lm} sendo os harmônicos esféricos usuais e os coeficientes da expansão são os coeficientes de Clebsch-Gordan [20].

As autofunções em α têm a forma:

$$f_{nl_1l_2}(\alpha) = N_{nl_1l_2}(\sin\alpha)^{l_1+1}(\cos\alpha)^{l_2+1}P_n^{l_1+\frac{1}{2},l_2+\frac{1}{2}}(\cos(2\alpha)), \tag{2.21}$$

onde $N_{nl_1l_2}$ é uma constante de normalização e $P_n^{l_1+\frac{1}{2},l_2+\frac{1}{2}}(\cos(2\alpha))$ é um polinômio de Jacobi, como definido na referência [19].

As funções $u_{nl_1l_2}(\Omega)$ são chamadas de 'harmônicos hiperesféricos' por serem as funções harmônicas na superfície hiperesférica do espaço hexadimensional e formam um conjunto ortonormal completo.

2.3 O Tratamento Adiabático

O rápido progresso do método hiperesférico para problemas de três corpos, nas últimas duas décadas, deve-se muito à introdução da aproximação adiabática [4], onde a função de onda total do sistema é expandida como

$$\Psi(R,\Omega) = \sum_{\mu} F_{\mu}(R)\Phi_{\mu}(R;\Omega). \tag{2.22}$$

A idéia básica da expansão adiabática (2.22) é que a função $\Phi_{\mu}(R;\Omega)$, chamada de função de canal, varia "lentamente" com relação a R, exceto em regiões onde se localizam "anti-crossings". Usando a expansão (2.22), a equação de Schrödinger é separável em uma equação angular, na qual R participa somente como um parâmetro, e em uma equação radial, que contém exclusivamente a coordenada R. A equação angular que a função adiabática $\Phi_{\mu}(R;\Omega)$ satisfaz é

$$\boldsymbol{U}(R,\Omega)\Phi_{\mu}(R;\Omega) = U_{\mu}(R)\Phi_{\mu}(R;\Omega), \tag{2.23}$$

onde $\boldsymbol{U}(R,\Omega)$ é dado pela equação (2.15). Essa equação é resolvida para cada valor paramétrico de R e os autovalores $U_{\mu}(R)$ são denominados "curvas de potencial".

Substituindo a expansão (2.22) na equação de Schrödinger (2.14) e usando a equação de autovalores (2.23), obtém-se o seguinte conjunto de equações diferen-

ciais acopladas para as funções hiper-radiais $F_\mu(R)$:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\mu(R) + 1/4}{R^2} + 2E\right] F_\mu(R) + \sum_\nu \boldsymbol{W}_{\mu\nu}(R) F_\nu(R) = 0, \tag{2.24}$$

onde

$$\boldsymbol{W}_{\mu\nu}(R) = 2P_{\mu\nu}(R)\frac{d}{dR} + Q_{\mu\nu}(R), \tag{2.25}$$

$$P_{\mu\nu}(R) \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_\nu \rangle \tag{2.26}$$

e

$$Q_{\mu\nu}(R) \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \Phi_\nu \rangle. \tag{2.27}$$

Nas expressões acima, $\langle \cdots | \cdots \rangle$ denota a integração sobre Ω. As quantidades $P_{\mu\nu}(R)$ e $Q_{\mu\nu}(R)$ são os termos de acoplamentos não adiabáticos.

O método hiperesférico se processa então por três estágios fundamentais, onde cada um é "input" para o próximo. O primeiro passo, e mais difícil, é o cálculo das funções de canal e curvas de potencial resolvendo as equações diferenciais parciais (2.23) nas cinco variáveis angulares Ω. A seguir os acoplamentos não adiabáticos são obtidos pela integração nos ângulos das funções de canal com suas derivadas no raio hiperesférico. Finalmente, um conjunto acoplado de equações radiais deve ser resolvido para se obter as energias E e as funções de onda.

Capítulo 3

A Equação Angular

Como já observado no capítulo anterior, a resolução da equação angular (2.23) deve concentrar a maioria dos esforços, por ser ela a etapa mais importante e difícil de todo o método, devido à interação elétron–elétron, que é não diagonal. A equação em questão é:

$$\boldsymbol{U}(R,\Omega)\Phi_\mu(R;\Omega) = \left[\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - \frac{\boldsymbol{L}_1^2}{\sin^2\alpha} - \frac{\boldsymbol{L}_2^2}{\cos^2\alpha} + \frac{2ZR}{\sin\alpha} + \frac{2ZR}{\cos\alpha} - \right.$$

$$\left. - \frac{2R}{\sqrt{1-\sin(2\alpha)\cos\theta_{12}}}\right]\Phi_\mu(R;\Omega) = U_\mu(R)\Phi_\mu(R;\Omega). \tag{3.1}$$

As funções de canal $\Phi_\mu(R;\Omega)$ contêm o movimento interno do sistema, juntamente com a rotação global como um todo.

Estamos procurando soluções que são caracterizadas pelo valor do momentum angular total L e a base mais apropriada para a expressão da dependência angular é dada pelos harmônicos esféricos de duas partículas. Assim, as funções de canal

para cada valor de R são escritas como

$$\Phi_\mu(R;\Omega) = N_\mu \sum_{l_1 l_2} G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha)\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}(\Omega_1,\Omega_2), \tag{3.2}$$

onde $\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}$ são as funções de momentum angular de duas partículas acoplados, dados pela expressão (2.20) com $\|l_1 - l_2\| \leq L \leq l_1 + l_2$ e $M = m_1 + m_2$. As funções $G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha)$ devem ser determinadas.

Na solução da equação (3.1), é necessário um procedimento eficiente para manipular os cálculos numéricos de tal forma que as curvas de potencial $U_\mu(R)$ sejam obtidas de forma acurada para toda a extensão de $R = 0$ até $R \to \infty$. Para valores pequenos de R, a função de canal se difunde por toda a extensão de α (entre 0 e $\pi/2$), mas para $R \to \infty$ é confinada nas regiões próximas a $\alpha \to 0$ e $\alpha \to \pi/2$.

A equação angular (3.1) tem sido resolvida na literatura através de diferentes métodos. Entre eles podemos citar a integração numérica direta. Este método sofre de instabilidades numéricas, especialmente na região onde os autovalores são quase degenerados (anti-crossings). Outras técnicas usuais são baseadas na expansão utilizando polinômios ortonormais [4] ou um outro conjunto [21] de funções com convergência mais rápida. Esses métodos apresentam bons resultados para sistemas nucleares (interação de curto alcance). Para sistemas coulombianos, essas técnicas de diagonalização não são apropriadas pois a presença de forças de longo alcance gera uma série de problemas tais como convergência lenta e comportamento assintótico incorreto. Isso ocorre porque assintoticamente as funções de onda se tornam altamente oscilantes e necessitam uma grande quantidade de funções de base para representá-las. Essas dificuldades também impedem o cálculo preciso dos termos de acoplamentos não adiabáticos.

3.1 Resolução por Série de Potências

Foi demonstrado na referência [10] que as instabilidades que obstruem a solução acurada da equação angular (3.1) para forças de longo alcance podem ser evitadas por um procedimento analítico. Este procedimento consiste em introduzir uma nova variável $x = \tan(\alpha/2)$, de modo que os coeficientes da equação (3.1) tornam-se funções racionais de x. Dessa forma, as soluções regulares podem ser representadas por uma expansão em série de potências na variável x. Substituindo (3.2) em (3.1) e usando as propriedades de ortonormalidade dos $\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}$ obtém-se um conjunto infinito de equações diferenciais de segunda ordem para as curvas de potencial e funções de canal:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - \frac{l_1\,(l_1+1)}{\sin^2\alpha} - \frac{l_2\,(l_2+1)}{\cos^2\alpha} + \frac{2ZR}{\sin\alpha} + \frac{2ZR}{\cos\alpha} - \right.$$

$$\left. -U_\mu(R)\right] G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha) = 2R\sum_{l_1' l_2'} C^{LM}_{l_1 l_2 l_1' l_2'}(\alpha) G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha). \tag{3.3}$$

Nesta equação a quantidade $C^{LM}_{l_1 l_2 l_1' l_2'}(\alpha)$ é dada por

$$C^{LM}_{l_1 l_2 l_1' l_2'}(\alpha) = \iint \frac{\mathcal{Y}^{LM*}_{l_1' l_2'}\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}}{\sqrt{1-\sin(2\alpha)\cos\theta_{12}}}\, d\Omega_1\, d\Omega_2. \tag{3.4}$$

Esta integral pode ser avaliada expandindo-se a raiz quadrada em harmônicos esféricos. Este cálculo é feito no apêndice A.

O sistema de equações (3.3) admite soluções exatas no limite $R = 0$. Neste limite, o sistema desacopla e pode ser reduzido a uma única equação diferencial cujas soluções são polinômios de Jacobi [19]. A equação (3.3) tem polos em $\alpha = 0$ e $\alpha = \pi/2$ e vamos exigir que as soluções devam ser finitas nesses pontos.

O princípio de exclusão de Pauli irá impor simetrias nas funções de canal:

$$\Phi_\mu(R;\alpha,\Omega_1,\Omega_2) = (-1)^S \Phi_\mu(R;\pi/2-\alpha,\Omega_1,\Omega_2), \tag{3.5}$$

onde $S = 0, 1$ é o spin do par eletrônico.

Nas coordenadas hiperesféricas, a transformação pela troca de $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$ corresponde à troca $\alpha \leftrightarrow \pi/2 - \alpha$. As propriedades de simetria das funções $\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}$ sob a troca de coordenadas são:

$$\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}(\Omega_1,\Omega_2) = (-1)^{l_1+l_2+L}\mathcal{Y}^{LM}_{l_2 l_1}(\Omega_2,\Omega_1). \tag{3.6}$$

O princípio de exclusão de Pauli juntamente com as propriedades (3.6) permitem escrever as propriedades de simetria para as funções $G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha)$:

$$G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha) = (-1)^{l_1+l_2+L+S} G_{\mu l_2 l_1}(R,\pi/2-\alpha). \tag{3.7}$$

Derivando-se a equação (3.7) em relação a α obtém-se uma segunda equação:

$$\frac{\partial}{\partial\alpha} G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha) = (-1)^{l_1+l_2+L+S+1} \frac{\partial}{\partial\beta} G_{\mu l_2 l_1}(R,\beta)\Big|_{\beta=\pi/2-\alpha}. \tag{3.8}$$

As equações (3.7) e (3.8) devem ser satisfeitas em todo o intervalo de α, em particular em $\alpha = \pi/4$, que é o ponto onde se impõem as condições de contorno para resolver o sistema (3.3).

Nos polos em $\alpha = 0$ e $\alpha = \pi/2$, a divergência é eliminada pela seguinte renormalização:

$$G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha) = (\sin\alpha)^{l_1+1}(\cos\alpha)^{l_2+1} F_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha). \tag{3.9}$$

Utilizando a renormalização acima e introduzindo-se uma variável apropriada, pode-se resolver o sistema (3.3) por meio do método de Frobenius, com

uma expansão em série de potências nessa variável. A variável em questão foi introduzida pela primeira vez por Hornos *et al.* [10] e é:

$$x = \tan(\alpha/2). \tag{3.10}$$

Com as transformações acima a nova equação para as componentes $F_{\mu l_1 l_2}(R,x)$ pode ser escrita como

$$\left\{A(x)\frac{d^2}{dx^2} + B_{l_1 l_2}(x)\frac{d}{dx} + ZRE(x) - D(x)\left[(l_1+l_2+2)^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + U_\mu(R)\right]\right\} F_{\mu l_1 l_2}(R,x) = R\sum_{l_1' l_2'} K_{l_1 l_2 l_1' l_2'}(x) F_{\mu l_1' l_2'}(R,x), \tag{3.11}$$

onde $A(x)$, $B_{l_1 l_2}(x)$, $E(x)$, $D(x)$ e $K_{l_1 l_2 l_1' l_2'}(x)$ são definidos por:

$$A(x) = x + x^3 - x^5 - x^7, \tag{3.12}$$

$$B_{l_1 l_2}(x) = (2l_1+2) - (2l_1+8l_2+8)x^2 - (2l_1+8l_2+10)x^4 + 2l_1 x^6, \tag{3.13}$$

$$E(x) = 4 + 8x + 8x^3 - 4x^4, \tag{3.14}$$

$$D(x) = 4x - 4x^3, \tag{3.15}$$

$$K_{l_1 l_2 l_1' l_2'}(x) = 2^{l_1'-l_1+3} x^{l_1'-l_1+1}(1-x^2)^{l_2'-l_2+1}(1+x^2)^{l_1+l_2-l_1'-l_2'} C^{LM}_{l_1 l_2 l_1' l_2'}(x) \tag{3.16}$$

onde $C^{LM}_{l_1 l_2 l_1' l_2'}(x)$ é dado pela equação (3.4) que é avaliada no apêndice A.

Expandindo a função $F_{\mu l_1 l_2}(R,x)$ e os coeficientes $K_{l_1 l_2 l_1' l_2'}(x)$ em série de potências de x como segue,

$$F_{\mu l_1 l_2}(R,x) = \sum_{N=1}^{\infty} f^{(N)}_{\mu l_1 l_2}(R) x^{N-1}, \tag{3.17}$$

$$K_{l_1 l_2}(x) = \sum_{N=1}^{\infty} k_{l_1 l_2}^{(N)} x^{N-1}, \tag{3.18}$$

e substituindo em (3.11) obtemos uma relação de recorrência para os coeficientes $f_{\mu l_1 l_2}^{(N)}(R)$.

As soluções de (3.11) têm um comportamento exponencial decrescente para grandes valores de R. Outro aspecto interessante é o comportamento em $R = 0$, cujas soluções são séries infinitas em x. Para obter um comportamento polinomial dado pelos harmônicos hiperesféricos [equação (2.21)] introduz-se um fator $(1 + x^2)^{S_\mu}$, onde $S_\mu = l_1 + l_2 + 2 - m_\mu$ e $m_\mu = \sqrt{U_\mu(R = 0)}$. Combinando então ambas propriedades chega-se a um novo sistema de equações cujas soluções são séries que convergem muito mais rapidamente. Assim,

$$F_{\mu l_1 l_2}(R, x) = (1 + x^2)^{S_\mu} e^{-ZR\alpha/n_\mu} \tilde{F}_{\mu l_1 l_2}(R, x), \tag{3.19}$$

onde

$$\tilde{F}_{\mu l_1 l_2}(R, x) = \sum_{N=1}^{\infty} \tilde{f}_{\mu l_1 l_2}^{(N)}(R) x^{N-1}. \tag{3.20}$$

A relação de recorrência para os coeficientes $\tilde{f}_{\mu l_1 l_2}^{(N)}(R)$ é dada no apêndice B.

Até aqui, esse procedimento é exato e eficiente. A única aproximação que ocorrerá na prática será o truncamento das expansões nos momenta angulares e na série em x.

3.1.1 Normalização da Função Angular

A norma da função de canal é dada por:

$$\langle \Phi_\mu(R;\Omega) | \Phi_\mu(R;\Omega) \rangle = N_\mu^2 \sum_{l_1 l_2} \int_0^{\pi/2} [G_{\mu l_1 l_2}(R, \alpha)]^2 \, d\alpha, \tag{3.21}$$

onde utilizou-se a propriedade de ortonormalidade dos harmônicos esféricos generalizados $\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}(\Omega_1, \Omega_2)$.

Substituindo (3.9) e (3.19) em (3.21) chega-se à expressão que permite normalizar as funções de canal:

$$\frac{1}{N_\mu^2} = \sum_{l_1 l_2} \sum_{k_\mu k_\nu} \sum_{m=0}^{2l_2+2} 2^{2l_1+4}(-1)^m \begin{pmatrix} 2l_2+2 \\ m \end{pmatrix} f^{(k_\mu)}_{\mu l_1 l_2}(R) f^{(k_\nu)}_{\mu l_1 l_2}(R) \times$$

$$\times \int_0^{\sqrt{2}-1} x^{2m+2l_1+k_\mu+k_\nu}(1+x^2)^{-2m_\mu-1} e^{-4\frac{ZR}{n_\mu}\arctan x}\, dx. \tag{3.22}$$

Esta última equação é resolvida calculando-se numericamente a integral na variável x, por uma quadratura de Gauss-Legendre.

3.2 Resolução por Diagonalização Truncada

Embora a obtenção de curvas de potencial por diagonalização truncada, utilizando como base os harmônicos hiperesféricos (2.19), (que são compostos pelas funções de acoplamento de momentum angular de duas partículas e pelos polinômios de Jacobi) seja inapropriada para sistemas onde aparecem forças de longo alcance, há uma classe de problemas onde predominam forças de curto alcance tais como em Física Nuclear [5] ou em situações onde há confinamento, prevalecendo a energia cinética sobre a potencial. Em tais sistemas, curvas de potencial são obtidas com precisão por métodos de diagonalização [5]. No capítulo 4, mostraremos que a resolução da equação radial exige funções analíticas tanto na origem ($R \sim 0$) quanto na região assintótica ($R \to \infty$). Na origem, será usada

uma expansão analítica cujos coeficientes são determinados em termos das curvas de potencial, dos acoplamentos não adiabáticos e das respectivas derivadas até ordens mais altas. Todas essas quantidades são obtidas diagonalizando-se uma matriz de ordem elevada, tipicamente da ordem de 400×400. A obtenção dos elementos de matriz do operador $\boldsymbol{U}(R, \Omega)$, definido em (2.15) utilizando como base os harmônicos hiperesféricos (2.19) será mostrada a seguir.

3.2.1 Termo Cinético

Os elementos de matriz correspondentes ao termo de energia cinética são facilmente calculados por:

$$\langle \Phi^{LM}_{nl_1l_2} | \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - \frac{\boldsymbol{L}_1^2}{\sin^2\alpha} - \frac{\boldsymbol{L}_2^2}{\cos^2\alpha} | \Phi^{LM}_{n'l_1'l_2'} \rangle =$$

$$= \delta_{l_1l_1'}\delta_{l_2l_2'} \langle \Phi^{LM}_{nl_1l_2} | \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - \frac{l_1(l_1+1)}{\sin^2\alpha} - \frac{l_2(l_2+1)}{\cos^2\alpha} | \Phi^{LM}_{n'l_1'l_2'} \rangle, \tag{3.23}$$

onde usamos:

$$\boldsymbol{L}_i^2 \mathcal{Y}^{LM}_{l_1l_2} = l_i(l_i+1)\mathcal{Y}^{LM}_{l_1l_2}, \qquad i = 1, 2. \tag{3.24}$$

Da referência [19], tabela 22.6, equação 22.6.4, vemos que:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - \frac{l_1(l_1+1)}{\sin^2\alpha} - \frac{l_2(l_2+1)}{\cos^2\alpha} + (2n + l_1 + l_2 + 2)^2 \right] | \Phi^{LM}_{n'l_1'l_2'} \rangle = 0, \tag{3.25}$$

que é a equação de Jacobi. Assim, concluimos que

$$\langle \Phi^{LM}_{nl_1l_2} | \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - \frac{\boldsymbol{L}_1^2}{\sin^2\alpha} - \frac{\boldsymbol{L}_2^2}{\cos^2\alpha} | \Phi^{LM}_{n'l_1'l_2'} \rangle = -(2n + l_1 + l_2 + 2)^2 \delta_{nn'}\delta_{l_1l_1'}\delta_{l_2l_2'}. \tag{3.26}$$

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

$$U_\mu(0) = -(2n + l_1 + l_2 + 2)^2. \tag{3.27}$$

O conjunto $\mu = \{n, l_1, l_2\}$ se torna um conjunto de bons números quânticos e são apropriados para rotular as funções de canal e as curvas de potencial. Pela expressão (3.27) observa-se que há degenerescência das curvas de potencial em $R = 0$.

3.2.2 Interações Elétron–Núcleo

Os elementos de matriz das interações elétron–núcleo, na base (2.19), são expressos da seguinte forma:

$$\langle \Phi^{LM}_{nl_1l_2} | \frac{2ZR}{\sin\alpha} - \frac{2ZR}{\cos\alpha} | \Phi^{LM}_{n'l_1'l_2'} \rangle = \delta_{l_1l_1'}\delta_{l_2l_2'} 2ZRN_{nl_1l_2}N_{n'l_1l_2} \times$$

$$\times \int_0^{\pi/2} (\sin\alpha)^{2l_1+2}(\cos\alpha)^{2l_2+2} \left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\cos\alpha}\right) P_n^{l_1+\frac{1}{2},l_2+\frac{1}{2}} P_{n'}^{l_1+\frac{1}{2},l_2+\frac{1}{2}} \, d\alpha, \tag{3.28}$$

onde usamos os polinômios de Jacobi, usualmente definidos na referência [19], tabela 22.3, equação 22.3.1, como sendo

$$P_n^{a,b}(z) = \frac{1}{2^n} \sum_{m=0}^{n} \begin{pmatrix} n+a \\ m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n+b \\ n-m \end{pmatrix} (z-1)^{n-m}(z+1)^m, \tag{3.29}$$

com $z = \cos(2\alpha)$, $a = l_1 + 1/2$ e $b = l_2 + 1/2$.

Substituindo esta última expressão em (3.28) obtém-se

$$\langle \Phi^{LM}_{nl_1l_2} | \frac{2ZR}{\sin\alpha} - \frac{2ZR}{\cos\alpha} | \Phi^{LM}_{n'l_1'l_2'} \rangle = \delta_{l_1l_1'}\delta_{l_2l_2'} ZRN_{nl_1l_2}N_{n'l_1l_2} \times$$

$$\times \sum_{m=0}^{n} \sum_{m'=0}^{n'} (-1)^{n-m+n'-m'} \begin{pmatrix} n+l_1+1/2 \\ m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n+l_2+1/2 \\ n-m \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} n'+l_1+1/2 \\ m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n'+l_2+1/2 \\ n'-m' \end{pmatrix} [B(z,w) + B(z',w')] , \tag{3.30}$$

onde

$$z = l_1 + n - m + n' - m' + 3/2, \tag{3.31}$$

$$w = l_2 + m + m' + 1, \tag{3.32}$$

$$z' = l_1 + n - m + n' - m' + 1, \tag{3.33}$$

$$w' = l_2 + m + m' + 3/2 \tag{3.34}$$

e

$$B(z,w) = 2\int_0^{\pi/2} (\sin\alpha)^{2z-1} (\cos\alpha)^{2w-1} d\alpha = \frac{\Gamma(z)\Gamma(w)}{\Gamma(z+w)} \tag{3.35}$$

é a função Beta, definida na referência [19].

Essa expressão é diagonal nos momenta angulares e também analítica. Isso permite obtermos os elementos de matriz das interações elétron-núcleo muito facilmente, devido ao fato de podermos expressar a função Beta em termos da função Gamma [19].

3.2.3 Interação Elétron–Elétron

A interação elétron-elétron é o termo mais importante do operador angular (2.15). Toda a dificuldade do problema está no cálculo deste termo, pois na ausência da interação elétron-elétron as equações diferenciais são desacopladas e obtém-se soluções analíticas. Os elementos de matriz da interação elétron-elétron são escritos como segue:

$$\langle \Phi^{LM}_{nl_1l_2} | \frac{-2R}{\sqrt{1-\sin(2\alpha)\cos\theta_{12}}} | \Phi^{LM}_{n'l'_1l'_2} \rangle = -2R \langle \Phi^{LM}_{nl_1l_2} | C^{LM}_{l_1l_2l'_1l'_2}(\alpha) | \Phi^{LM}_{n'l'_1l'_2} \rangle, \quad (3.36)$$

onde $C^{LM}_{l_1l_2l'_1l'_2}(\alpha)$ é dado pela equação (3.4) e calculado no apêndice A. O resultado é

$$C^{LM}_{l_1l_2l'_1l'_2}(\alpha) = \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{(\tan\alpha)^J}{\cos\alpha} \chi^J_{l_1l_2l'_1l'_2}, \qquad 0 \leq \alpha \leq \pi/4, \quad (3.37)$$

e

$$C^{LM}_{l_1l_2l'_1l'_2}(\alpha) = \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{(\cot\alpha)^J}{\sin\alpha} \chi^J_{l_1l_2l'_1l'_2}, \qquad \pi/4 \leq \alpha \leq \pi/2, \quad (3.38)$$

onde foi definida a quantidade

$$\chi^J_{l_1l_2l'_1l'_2} = (-1)^{J+L}\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l'_1+1)(2l'_2+1)} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l'_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l'_1 & J \end{Bmatrix} \quad (3.39)$$

e os símbolos 3-j e 6-j estão definidos na referência [20].

Substituindo (3.39) nas expressões (3.37) e (3.38) e fazendo a mudança de variável $\alpha \longrightarrow \pi/2 - \alpha$ em (3.38) tem-se finalmente

$$\langle \Phi^{LM}_{nl_1l_2} | \frac{-2R}{\sqrt{1-\sin(2\alpha)\cos\theta_{12}}} | \Phi^{LM}_{n'l'_1l'_2} \rangle = 2R \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \sum_{m=0}^{n} \sum_{m'=0}^{n'} \chi^{J}_{l_1l_2l'_1l'_2} \times$$

$$\times N_{nl_1l_2} N_{n'l'_1l'_2} (-1)^{n-m+n'-m'+1} \left[\begin{pmatrix} n+l_1+1/2 \\ m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n+l_2+1/2 \\ n-m \end{pmatrix} \times \right.$$

$$\times \begin{pmatrix} n'+l'_1+1/2 \\ m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n'+l'_2+1/2 \\ n'-m' \end{pmatrix} \int_0^{\pi/4} (\sin\alpha)^{P_1} (\cos\alpha)^{Q_1} \, d\alpha +$$

$$+(-1)^{n+n'} \begin{pmatrix} n+l_2+1/2 \\ m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n+l_1+1/2 \\ n-m \end{pmatrix} \times$$

$$\left. \times \begin{pmatrix} n'+l'_2+1/2 \\ m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n'+l'_1+1/2 \\ n'-m' \end{pmatrix} \int_0^{\pi/4} (\sin\alpha)^{P_2} (\cos\alpha)^{Q_2} \, d\alpha \right], \quad (3.40)$$

com

$$P_1 = J + l_1 + l'_1 + 2(n - m + n' - m' + 1), \quad (3.41)$$

$$Q_1 = -J + l_2 + l'_2 + 2(m + m') + 1, \quad (3.42)$$

$$P_2 = J + l_2 + l'_2 + 2(n - m + n' - m' + 1), \quad (3.43)$$

$$Q_2 = -J + l_1 + l'_1 + 2(m + m') + 1. \quad (3.44)$$

Com isso, pode-se obter curvas de potencial com precisão para sistemas onde as forças de longo alcance não estão presentes ou não predominam.

3.3 Comportamento Assintótico

A análise das coordenadas hiperesféricas permite concluir que $r_1 \longrightarrow \infty$ ou $r_2 \longrightarrow \infty$ representa a ionização do sistema, quando um ou outro elétron está distante do sistema hidrogenóide restante. Nesse caso, as funções de canal $\Phi_\mu(R;\Omega)$ se confinam nas regiões próximas a $\alpha \sim \pi/2$ e $\alpha \sim 0$ respectivamente. Então, assintoticamente a função de onda total do sistema deve conter funções hidrogenóides e as curvas de potencial tendem aos níveis de energia hidrogenóides. Como demostrado inicialmente por Macek [4] assintoticamente obtém-se

$$\frac{U_\mu(R)}{R^2} \longrightarrow \frac{Z^2}{n_\mu^2} + \frac{2\,(Z-1)}{R} + \frac{U_\mu^{(2)}}{R^2} + \cdots, \tag{3.45}$$

onde $n_\mu = 1, 2, 3, \ldots$ representa os níveis de energia do hidrogênio e $U_\mu^{(n)}$ são coeficientes a serem determinados. Nesse limite, a função de canal é expandida em polinômios de Laguerre na variável $z = R\sin\alpha$ [22].

Capítulo 4

A Equação Radial

O primeiro estágio do método adiabático hiperesférico é a obtenção de funções de canal e curvas de potencial, como mostrado no capítulo precedente. Uma vez obtidas essas quantidades, passa-se à resolução do conjunto de equações diferenciais radiais (2.24) para o cálculo das energias e funções de onda do sistema. As funções hiper-radiais $F_\mu(R)$ dão o "tamanho" do estado com energia E. As equações radiais a serem resolvidas são [ver equações (2.22) e (2.24)]:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\mu(R) + 1/4}{R^2} + 2E\right] F_\mu(R) + \sum_\nu \boldsymbol{W}_{\mu\nu}(R) F_\nu(R) = 0, \tag{4.1}$$

onde

$$\boldsymbol{W}_{\mu\nu}(R) = 2P_{\mu\nu}(R)\frac{d}{dR} + Q_{\mu\nu}(R), \tag{4.2}$$

$$P_{\mu\nu}(R) \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_\nu \rangle \tag{4.3}$$

e

$$Q_{\mu\nu}(R) \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \Phi_\nu \rangle. \tag{4.4}$$

Aqui os "brackets" denotam integração sobre as variáveis Ω. As quantidades $P_{\mu\nu}(R)$ e $Q_{\mu\nu}(R)$ são os termos de acoplamento dessas equações e são chamados acoplamentos não adiabáticos ou simplesmente termos não adiabáticos. Esses termos são muito pequenos, exceto nas regiões de anti-crossings, onde a rápida variação da função angular gera picos nessas quantidades. Uma das grandes vantagens do método hiperesférico é que a equação radial (4.1) tem sempre a mesma estrutura para quaisquer sistemas de N corpos.

Na resolução das equações radiais, pode-se fazer algumas simplificações. A primeira e mais radical é desprezar completamente os termos não adiabáticos. Essa é a chamada Aproximação Adiabática Extrema (EAA). Nesse caso não há mais acoplamento em (4.1) e resolve-se somente uma única equação radial. Negligenciando agora somente os termos não diagonais, obtém-se a Aproximação Adiabática Desacoplada (UAA). Uma vez que o $P_{\mu\nu}(R)$ é antissimétrico na troca de índices, a UAA só necessita do termo $Q_{\mu\mu}(R)$. Finalmente, se apenas trunca-se o sistema de equações (4.1), tem-se a chamada Aproximação Adiabática Acoplada (CAA). Em um trabalho de Coelho e Hornos [6], foi demonstrado que para a energia do estado fundamental em sistemas de muitos corpos, vale a seguinte desigualdade:

$$\epsilon_{EAA} \leq \epsilon \leq \epsilon_{CAA} \leq \epsilon_{UAA}, \tag{4.5}$$

onde ϵ é a energia não relativística exata do estado fundamental. O teorema (4.5) é conhecido como Teorema das Desigualdades Básicas e diz que a EAA fornece um limite inferior para a energia do estado fundamental enquanto que a UAA e CAA dão limites superiores. A maior importância do teorema (4.5) reside no

fato de agora ter-se também um limite inferior para a energia, já que a energia variacional também é um limite superior. Na literatura, a maioria dos trabalhos se limitam à aproximação adiabática (EAA e UAA).

Para o objetivo desta tese, que é o cálculo da energia do estado fundamental do hélio com alta precisão, é necessário calcularmos os termos não adiabáticos $P_{\mu\nu}(R)$ e $Q_{\mu\nu}(R)$ para que estes possam ser introduzidos nas equações radiais (4.1). Na próxima seção serão desenvolvidas expressões que permitam calcular esses termos com a precisão desejada.

4.1 Acoplamentos Não Adiabáticos

O acoplamento $P_{\mu\nu}(R)$ é definido pela expressão (4.3). Embora essa expressão possa ser utilizada diretamente nos cálculos, ela não nos convém devido ao fato de, além da integração numérica, serem necessárias derivações numéricas adicionais. Isso introduz erros de arredondamento que influenciam na estabilidade da energia, principalmente na região próxima à origem.

Como visto na equação (2.15), o operador angular $\boldsymbol{U}(R,\Omega)$ pode ser escrito como

$$\boldsymbol{U}(R,\Omega) \equiv \boldsymbol{\Lambda}^2 + RC(\Omega). \tag{4.6}$$

A equação de autovalores desse operador é dada pela equação (3.1). Assim,

$$\boldsymbol{U}(R,\Omega)|\Phi_\nu\rangle = U_\nu(R)|\Phi_\nu\rangle. \tag{4.7}$$

Derivando (4.7) e projetando na base das funções de canal $\Phi_\mu(R,\Omega)$ obtém-se:

$$\langle\Phi_\mu|C|\Phi_\nu\rangle + (U_\mu - U_\nu)\langle\Phi_\mu|\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle = \frac{d}{dR}U_\nu\delta_{\mu\nu}, \tag{4.8}$$

onde foi utilizada a ortonormalidade das funções de canal. Para o caso $\mu = \nu$ tem-se

$$\frac{d}{dR}U_\mu(R) = \langle\Phi_\mu|C|\Phi_\mu\rangle \tag{4.9}$$

e no caso onde $U_\mu \neq U_\nu$, obtém-se:

$$P_{\mu\nu}(R) \equiv \langle\Phi_\mu|\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle = -\frac{\langle\Phi_\mu|C|\Phi_\nu\rangle}{U_\mu - U_\nu}. \tag{4.10}$$

As expressões (4.9) e (4.10) são importantes pois o fato de evitar-se as derivações numéricas permite o maior controle dos erros numéricos envolvidos no procedimento. Utilizando a expansão (3.2) para as funções de canal obtém-se o elemento de matriz para C:

$$\langle\Phi_\mu|C|\Phi_\nu\rangle = \sum_{l_1 l_2}\sum_{l_1' l_2'}\int d\Omega_1\, d\Omega_2 \int_0^{\pi/2} G_{\mu l_1 l_2} G_{\nu l_1' l_2'} \mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM*} \mathcal{Y}_{l_1' l_2'}^{LM} \times$$

$$\times \left[\frac{2Z}{\sin\alpha} + \frac{2Z}{\cos\alpha} - \frac{2}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha)\cos\theta_{12}}}\right] d\alpha. \tag{4.11}$$

Assim,

$$\langle\Phi_\mu|C|\Phi_\nu\rangle = \sum_{l_1 l_2}\sum_{l_1' l_2'}\int_0^{\pi/2} G_{\mu l_1 l_2} G_{\nu l_1' l_2'} \times$$

$$\times \left[\delta_{l_1 l_1'}\delta_{l_2 l_2'}\left(\frac{2Z}{\sin\alpha} + \frac{2Z}{\cos\alpha}\right) - 2C_{l_1 l_2 l_1' l_2'}^{LM}(\alpha)\right] d\alpha, \tag{4.12}$$

onde $C_{l_1 l_2 l_1' l_2'}^{LM}(\alpha)$ é dado pela expressão (3.4) e calculado explicitamente no apêndice A. A equação (4.12) é calculada fazendo-se a transformação de variável $x = \tan(\alpha/2)$ e utilizando a expansão em série de potências nessa variável para

os coeficientes $G_{\mu l_1 l_2}$, dados por (3.9), cuja série de potências é dada por (3.19). A seguir, é feita uma integração numérica em x utilizando para isso uma quadratura de Gauss-Legendre.

Para o acoplamento de segunda ordem $Q_{\mu\nu}(R)$, definido pela expressão (4.4), foi utilizado um algoritmo de derivada segunda por interpolação de cinco pontos como na referência [19]. Apesar das derivações numéricas de ordens mais altas serem mais problemáticas, este fato é amenizado pela introdução, no algoritmo, do valor do $P_{\mu\nu}(R)$ já calculado, além de diminuir o tempo de processamento.

Após o cálculo dos acoplamentos não adiabáticos, essas quantidades, juntamente com as curvas de potencial, são introduzidas no sistema de equações radiais (4.1), que são propagadas numericamente pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem [19]. A propagação é feita em duas etapas. A primeira tem como ponto de partida a região em torno de $R \sim 0$ e é feita até um valor crítico $R = R_{\text{match}}$. A segunda parte de um R assintótico e propaga até $R = R_{\text{match}}$, onde é feito o "matching" da função radial e sua derivada. Esse procedimento é repetido para várias tentativas da energia E, até que ocorra o melhor "matching". Neste caso, temos a energia do sistema. Esta energia é mais precisa quanto mais equações radiais são acopladas e quanto mais precisos forem as curvas de potencial e os acoplamentos. Para o estado fundamental, não é necessária a segunda etapa da propagação sendo possível simplesmente impor como condição de contorno assintótica o anulamento da função radial. Esse procedimento é suficiente pois o estado fundamental tem raio médio pequeno e a função de onda já é numericamente nula no ponto R assintótico. Não obstante, as condições na origem são cruciais para a estabilidade da energia. Nas próximas seções serão estudados os

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

comportamentos da função hiper-radial na origem e na assíntota.

4.2 Comportamento na Origem

Foi descoberto por Bartlett [23], baseado num trabalho de Pierce [24], e mais tarde independentemente por Fock [25], que a função de onda para o estado fundamental do átomo de hélio não existe na forma do tipo Hylleraas [26]. Ao contrário, existe somente na forma da expansão de Fock,

$$F_\mu(R) = R^{S_{\hat{\mu}}}(\ln R)^q \sum_{I=0}^{\infty}\sum_{K=0}^{\infty} f_{\mu\hat{\mu}}^{(I,K)} R^I (\ln R)^K, \tag{4.13}$$

onde $\hat{\mu}$ denota uma solução particular.

A forma (4.13), proposta por Fock, foi usada em cálculos variacionais para o estado fundamental do átomo de hélio [27, 28], acelerando em muito a convergência. As curvas de potencial e os termos não adiabáticos são expandidos em série de Taylor em torno da origem, como segue:

$$U_\mu(R) = -m_\mu^2 + \sum_{n=1}^{\infty} U_\mu^{(n)} R^n, \tag{4.14}$$

$$P_{\mu\nu}(R) = \sum_{n=0}^{\infty} P_{\mu\nu}^{(n)} R^n \tag{4.15}$$

e

$$Q_{\mu\nu}(R) = \sum_{n=0}^{\infty} Q_{\mu\nu}^{(n)} R^n. \tag{4.16}$$

Substituindo-se as expansões (4.13), (4.14), (4.15) e (4.16) em (4.1) obtém-se uma relação de recorrência para os coeficientes $f_{\mu\hat{\mu}}^{(I,K)}$. Essa relação de recorrência é dada no apêndice B. Para a resolução das equações radiais, foram utilizados

termos até ordem R^3 e $R^3 \ln R$. Os coeficientes $f_{\mu\hat{\mu}}^{(I,K)}$ dependem do valor das curvas e dos acoplamentos na origem, bem como de suas derivadas. Para os termos considerados na expansão (4.13) são necessárias até derivadas de terceira ordem das curvas de potencial, segunda ordem para os $P_{\mu\nu}(R)$ e primeira ordem para os $Q_{\mu\nu}(R)$. Utilizando uma grande diagonalização truncada na origem, calcula-se, através de expressões analíticas, todas essas derivadas, evitando assim a derivação numérica. As expressões utilizadas foram deduzidas na referência [29].

4.3 Comportamento Assintótico

Para o estudo do comportamento assintótico da equação radial (4.1) utilizaremos a aproximação adiabática desacoplada (UAA). Nessa aproximação a equação radial torna-se

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\mu(R) + 1/4}{R^2} + Q_{\mu\mu}(R) + 2E\right] F_\mu(R) = 0. \tag{4.17}$$

Assintoticamente, pode-se expandir as curvas de potencial e os $Q_{\mu\mu}(R)$, conforme demonstrado na referência [22], como

$$\frac{U_\mu(R)}{R^2} = \frac{Z^2}{n_\mu^2} + \frac{2\,(Z-1)}{R} + \frac{U_\mu^{(2)}}{R^2} + \cdots \tag{4.18}$$

e

$$Q_{\mu\mu}(R) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{Q_{\mu\mu}^{(n)}}{R^n}. \tag{4.19}$$

Substituindo as expansões (4.18) e (4.19) em (4.17) e considerando termos até segunda ordem em $1/R$ obtém-se

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\mu^{(2)} + Q_{\mu\mu}^{(2)} + 1/4}{R^2} + \frac{2\,(Z-1)}{R} - k_\mu^2\right] F_\mu(R) = 0 \tag{4.20}$$

onde

$$k_\mu^2 = -2E - \frac{Z^2}{n_\mu^2}. \tag{4.21}$$

Introduzindo a mudança de variável $x = 2k_\mu R$ e renormalizando a função hiper-radial $F_\mu(R)$ como segue:

$$F_\mu(R) = e^{-x/2} x^A \tilde{F}_\mu(R) \tag{4.22}$$

chega-se a uma equação para $\tilde{F}_\mu(R)$ que é:

$$\left[x\frac{d^2}{dx^2} + (2A_0 - x)\frac{d}{dx} + \frac{Z - 1 - A_0 k_\mu}{k_\mu} \right] \tilde{F}_\mu(R) = 0. \tag{4.23}$$

onde

$$A_0 = \frac{1}{2} \pm \left(L + \frac{1}{2} \right). \tag{4.24}$$

A equação de Kummer é [19]

$$\left[z\frac{d^2}{dz^2} + (b - z)\frac{d}{dz} - a \right] W(z) = 0, \tag{4.25}$$

que deve ser comparada com a equação (4.23). Daí tira-se que

$$b = 2A_0, \tag{4.26}$$

$$a = A_0 - \frac{(Z-1)}{k_\mu}. \tag{4.27}$$

As soluções assintóticas para a equação de Kummer são [19]

$$M(a, b, z \to \infty) \sim e^z, \tag{4.28}$$

$$U(a, b, z \to \infty) \sim \frac{1}{z}\left[1 - \frac{\alpha_1}{z} + \frac{\alpha_2}{2! z^2} - O(z^{-3}) \right]. \tag{4.29}$$

Como se requer que a função seja regular na assíntota, deve-se descartar a primeira solução, pois esta diverge quando $z \to \infty$. Assim, a função hiper-radial fica

$$F_\mu(R) = e^{-k_\mu R}(2k_\mu R)^{A_0} U(a, b, 2k_\mu R). \tag{4.30}$$

A função (4.30) vale para a resolução da equação radial desacoplada. Quando se acoplam as demais equações radiais, na Aproximação Adiabática Acoplada (CAA), expande-se $F_\mu(R)$ na forma

$$F_\mu(R) = \sum_{\hat{\mu}} e^{-k_{\hat{\mu}} R}(2k_{\hat{\mu}} R)^{S_{\hat{\mu}}} G_{\mu\hat{\mu}}(R), \tag{4.31}$$

onde

$$G_{\mu\hat{\mu}}(R) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G_{\mu\hat{\mu}}^{(n)}}{(2k_{\hat{\mu}} R)^n}. \tag{4.32}$$

Substituindo-se a expansão (4.31) em (4.1) calculam-se os coeficientes $G_{\mu\hat{\mu}}^{(n)}$. Esses coeficientes até segunda ordem são calculados no apêndice D.

Utilizando as expressões analíticas para a função hiper-radial, tanto na origem quanto na região assintótica, como condições iniciais e propagando-se numericamente as equações radiais, obtém-se as energias e as funções radiais.

4.4 Normalização da Função Radial

A normalização da função radial é simples e direta. A função de onda total do sistema é expandida na forma

$$\Psi(R; \Omega) = N \sum_{\mu} F_\mu(R) \Phi_\mu(R; \Omega). \tag{4.33}$$

Impondo a ortonormalidade da função de onda total

$$\langle \Psi(R;\Omega)|\Psi(R;\Omega)\rangle = N^2 \int [\Psi(R;\Omega)]^2 \, dR \, d\Omega = 1. \tag{4.34}$$

Substituindo a equação (4.33) em (4.34) tem-se

$$\frac{1}{N^2} = \sum_{\mu\nu} \int F_\mu(R) F_\nu(R) \Phi_\mu(R;\Omega) \Phi_\nu(R;\Omega) \, dR \, d\Omega. \tag{4.35}$$

Utilizando a ortonormalidade das funções de canal $\Phi_\mu(R;\Omega)$ obtém-se finalmente

$$\frac{1}{N^2} = \sum_{\mu} \int [F_\mu(R)]^2 \, dR. \tag{4.36}$$

Esta integração é feita por uma quadratura de Gauss-Legendre.

Capítulo 5

As Forças de Oscilador

Neste capítulo, serão desenvolvidas as expressões teóricas dos elementos de matriz para transições entre estados do espectro discreto, dentro da aproximação de dipolo elétrico. Também serão mostradas as expressões que permitem calcular as forças de oscilador para essas transições. Calcular essas quantidades é importante pois só assim teremos uma forte indicação da qualidade da função de onda calculada.

Dados dois estados, inicial e final, com funções de onda de dois elétrons, $\Psi^0(R,\Omega)$ e $\Psi^E(R,\Omega)$ respectivamente, expandidas na forma (2.22), e usando as funções de canal dadas por (3.2), pode-se calcular analiticamente os elementos de matriz angulares representados nas respectivas "length form", "acceleration form" e "velocity form". As três expressões darão resultados idênticos se puderem ser calculadas usando a função de onda exata do sistema. Assim, quanto mais nos aproximarmos da função de onda do sistema, mais os resultados serão coincidentes. Em nossos cálculos, só serão utilizadas as duas primeiras representações, para termos uma comparação. Fórmulas para a "velocity form" podem ser en-

contradas, por exemplo, na referência [30].

5.1 "Length Form"

O elemento de matriz de dipolo elétrico para luz incidente linearmente polarizada ao longo do eixo z na sua "length form", D_L, é definido por

$$D_L = \langle \Psi^E(R,\alpha,\Omega)|\hat{\epsilon}_z \cdot (\vec{r_1} + \vec{r_2})|\Psi^0(R,\alpha,\Omega)\rangle, \tag{5.1}$$

com $\Omega = \{\Omega_1, \Omega_2\}$ e $\Omega_i = \{\theta_i, \phi_i\}$, $r_1 = R\sin\alpha$ e $r_2 = R\cos\alpha$.

No tratamento adiabático hiperesférico, as funções de onda de dois elétrons são expandidas em termos de um conjunto completo de autofunções adiabáticas $\Phi_\mu(R,\alpha,\Omega)$ que dependem parametricamente do hiper-raio $R = \sqrt{(r_1^2 + r_2^2)}$ e são funções das cinco variáveis angulares $\alpha = \tan^{-1}(r_1/r_2)$, θ_1, ϕ_1, θ_2, ϕ_2. O índice μ indica um canal hiperesférico particular. Assim, a forma de Ψ é

$$\Psi^E(R,\alpha,\Omega) = \sum_{\mu'} F^E_{\mu'}(R)\Phi^E_{\mu'}(R,\alpha,\Omega) \tag{5.2}$$

para o estado excitado e

$$\Psi^0(R,\alpha,\Omega) = \sum_{\mu} F^0_{\mu}(R)\Phi^0_{\mu}(R,\alpha,\Omega) \tag{5.3}$$

para o estado fundamental.

Substituindo as equações (5.2) e (5.3) na equação (5.1) tem-se

$$D_L = \langle \sum_{\mu'} F^E_{\mu'}\Phi^E_{\mu'}|\cos\theta_1 R\sin\alpha + \cos\theta_2 R\cos\alpha|\sum_{\mu} F^0_{\mu}\Phi^0_{\mu}\rangle \tag{5.4}$$

$$D_L = \sum_{\mu\mu'} \int F^{E^*}_{\mu'}\Phi^{E^*}_{\mu'} R\,(\sin\alpha\cos\theta_1 + \cos\alpha\cos\theta_2)\,F^0_{\mu}\Phi^0_{\mu}\,dR\,d\alpha\,d\Omega. \tag{5.5}$$

Para resolver esta equação, expande-se a função de canal Φ_μ em termos dos harmônicos esféricos acoplados como segue:

$$\Phi_\mu(R,\alpha,\Omega) = \sum_{l_1 l_2} G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha)\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}(\Omega_1,\Omega_2). \tag{5.6}$$

Substituindo a equação (5.6) na equação (5.5) temos:

$$D_L = \sum_{\mu\mu'} \int F^E_{\mu'} F^0_\mu \sum_{\substack{l'_1 l'_2 \\ l_1 l_2}} G^E_{\mu' l'_1 l'_2} \mathcal{Y}^{L'M'*}_{l'_1 l'_2} G^0_{\mu l_1 l_2} \mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2} \times$$

$$\times R\,(\sin\alpha\cos\theta_1 + \cos\alpha\cos\theta_2)\,dR\,d\alpha\,d\Omega. \tag{5.7}$$

Os harmônicos esféricos acoplados são escritos da seguinte forma:

$$\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}(\Omega_1,\Omega_2) = \sum_{m_1 m_2} \langle LM|l_1 l_2 m_1 m_2\rangle Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) Y_{l_2 m_2}(\Omega_2), \tag{5.8}$$

e para o complexo conjugado

$$\mathcal{Y}^{L'M'*}_{l'_1 l'_2}(\Omega_1,\Omega_2) = \sum_{m'_1 m'_2} \langle L'M'|l'_1 l'_2 m'_1 m'_2\rangle Y^*_{l'_1 m'_1}(\Omega_1) Y^*_{l'_2 m'_2}(\Omega_2), \tag{5.9}$$

com a seguinte propriedade:

$$Y^*_{l_i m_i}(\Omega_i) = (-1)^{m_i} Y_{l_i -m_i}, \qquad i = 1,2. \tag{5.10}$$

Também pode-se escrever

$$\cos\theta_i = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\Omega_i), \qquad i = 1,2. \tag{5.11}$$

Assim a equação (5.7) fica

$$D_L = \sum_{\mu\mu'} \int_0^\infty R F^E_{\mu'} F^0_\mu I^{\text{len}}_{\mu\mu'}\,dR, \tag{5.12}$$

onde $I^{\text{len}}_{\mu\mu'}$ denota a integral angular, dada por

$$I^{\text{len}}_{\mu\mu'} = \sum_{\substack{l'_1 l'_2 \\ l_1 l_2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} G^E_{\mu' l'_1 l'_2}(R,\alpha) G^0_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha) \sin\alpha \, d\alpha \int \mathcal{Y}^{L'M'*}_{l'_1 l'_2} \mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2} \cos\theta_1 \, d\Omega +$$

$$+ \sum_{\substack{l'_1 l'_2 \\ l_1 l_2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} G^E_{\mu' l'_1 l'_2}(R,\alpha) G^0_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha) \cos\alpha \, d\alpha \int \mathcal{Y}^{L'M'*}_{l'_1 l'_2} \mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2} \cos\theta_2 \, d\Omega. \quad (5.13)$$

Primeiramente, resolvem-se as integrais em Ω definindo

$$I_i = \int \mathcal{Y}^{L'M'*}_{l'_1 l'_2}(\Omega_1,\Omega_2) \mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}(\Omega_1,\Omega_2) \cos\theta_i \, d\Omega_1 \, d\Omega_2, \qquad i = 1,2. \quad (5.14)$$

Substituindo as equações (5.8), (5.9) e (5.11) na equação (5.14) obtém-se

$$I_i = \sum_{\substack{m'_1 m'_2 \\ m_1 m_2}} \langle L'M' | l'_1 l'_2 m'_1 m'_2 \rangle \langle LM | l_1 l_2 m_1 m_2 \rangle \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \times$$

$$\times \int Y^*_{l'_1 m'_1}(\Omega_1) Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) Y^*_{l'_2 m'_2}(\Omega_2) Y_{l_2 m_2}(\Omega_2) Y_{1\,0}(\Omega_i) \, d\Omega_1 \, d\Omega_2. \quad (5.15)$$

Para resolver esta última integral, usa-se a ortonormalidade dos harmônicos esféricos bem como relações de composição em termos de "3-j symbols", como segue:

$$\int Y^*_{l'_i m'_i}(\Omega_i) Y_{l_i m_i}(\Omega_i) \, d\Omega_i = \delta_{l_i l'_i} \delta_{m_i m'_i}, \quad (5.16)$$

$$\int Y^*_{l'_i m'_i}(\Omega_i) Y_{l_i m_i}(\Omega_i) Y_{1\,0}(\Omega_i) \, d\Omega_i = (-1)^{m'_i} \sqrt{\frac{(2l'_i+1)(2l_i+1)3}{4\pi}} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l'_i & l_i & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_i & l_i & 1 \\ -m'_i & m_i & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.17)$$

$$\langle LM|l_1 l_2 m_1 m_2\rangle = (-1)^{l_1-l_2+M}\sqrt{2L+1}\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}. \tag{5.18}$$

Assim, a equação (5.15), para $i = 1$ fica:

$$I_1 = \sum_{\substack{m_1' m_2' \\ m_1 m_2}} \langle L'M'|l_1' l_2' m_1' m_2'\rangle\langle LM|l_1 l_2 m_1 m_2\rangle(-1)^{m_1'} \times$$

$$\times\sqrt{(2l_1'+1)(2l_1+1)}\begin{pmatrix} l_1' & l_1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1' & l_1 & 1 \\ -m_1' & m_1 & 0 \end{pmatrix}\delta_{l_2 l_2'}\delta_{m_2 m_2'}. \tag{5.19}$$

$$I_1 = \sum_{m_1' m_1 m_2} \sqrt{(2l_1'+1)(2l_1+1)(2L'+1)(2L+1)} \times$$

$$\times(-1)^{l_1'-l_2'+M'+l_1-l_2+M+m_1'}\begin{pmatrix} l_1' & l_1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1' & l_1 & 1 \\ -m_1' & m_1 & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$\times\begin{pmatrix} l_1' & l_2' & L' \\ m_1' & m_2 & -M' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}\delta_{l_2 l_2'}. \tag{5.20}$$

As somas sobre os m's podem ser eliminadas usando a fórmula dada na referência [20]:

$$\sum_{\substack{M_1 M_2 \\ M_3}} (-1)^{J_1+J_2+J_3+M_1+M_2+M_3}\begin{pmatrix} J_1 & J_2 & j_3 \\ M_1 & -M_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J_2 & J_3 & j_1 \\ M_2 & -M_3 & m_1 \end{pmatrix} \times$$

$$\times\begin{pmatrix} J_3 & J_1 & j_2 \\ M_3 & -M_1 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{Bmatrix}. \tag{5.21}$$

Assim,

$$I_1 = \sqrt{(2l_1'+1)(2l_1+1)(2L'+1)(2L+1)}\,(-1)^{l_2+M'} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_1' & 1 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ -M & M' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ l_1' & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} \delta_{l_2 l_2'}. \tag{5.22}$$

De forma análoga, calcula-se a integral I_2.

$$I_2 = \sqrt{(2l_2'+1)(2l_2+1)(2L'+1)(2L+1)}\,(-1)^{l_1+M'} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_2' & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ -M & M' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ l_2' & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \delta_{l_1 l_1'}. \tag{5.23}$$

Substituindo então as integrais (5.22) e (5.23) em (5.13) obtém-se

$$I_{\mu\mu'}^{\text{len}} = \sum_{l_1' l_1 l_2} \sqrt{(2l_1'+1)(2l_1+1)(2L'+1)(2L+1)}\,(-1)^{l_2+M'} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_1' & 1 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ -M & M' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ l_1' & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \int_0^{\pi/2} G^E_{\mu' l_1' l_2}(R,\alpha) G^0_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha) \sin\alpha \, d\alpha +$$

$$+ \sum_{l_2' l_1 l_2} \sqrt{(2l_2'+1)(2l_2+1)(2L'+1)(2L+1)}\,(-1)^{l_1+M'} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_2' & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ -M & M' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ l_2' & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \int_0^{\pi/2} G^E_{\mu' l_1 l_2'}(R,\alpha) G^0_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha) \cos\alpha \, d\alpha, \tag{5.24}$$

onde

$$G_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha) = (\sin\alpha)^{l_1+1}(\cos\alpha)^{l_2+1}(1+x^2)^{l_1+l_2+2-m_\mu} e^{-\frac{ZR}{n_\mu}\alpha} F_{\mu l_1 l_2}(x), \quad (5.25)$$

$$F_{\mu l_1 l_2}(x) = \sum_{k_\mu=1}^{\infty} f_{\mu l_1 l_2}(k_\mu) x^{k_\mu - 1}, \quad (5.26)$$

$$x = \tan(\alpha/2). \quad (5.27)$$

Desta forma D_L, dado pela expressão (5.12), pode ser computado.

5.2 "Acceleration Form"

O elemento de matriz de dipolo para luz incidente linearmente polarizada ao longo do eixo z na sua "acceleration form", D_A, é definido por

$$D_A = \langle \Psi^E(R,\alpha,\Omega)|\hat{\epsilon}_z \cdot \left(\frac{Z\vec{r}_1}{r_1^3} + \frac{Z\vec{r}_2}{r_2^3}\right)|\Psi^0(R,\alpha,\Omega)\rangle. \quad (5.28)$$

Substituindo a equação (5.2) e a equação (5.3) na equação (5.28) tem-se

$$D_A = \langle \sum_{\mu'} F^E_{\mu'}\Phi^E_{\mu'}|\frac{Z\cos\theta_1 R\sin\alpha}{(R\sin\alpha)^3} + \frac{Z\cos\theta_2 R\cos\alpha}{(R\cos\alpha)^3}|\sum_{\mu} F^0_\mu \Phi^0_\mu\rangle, \quad (5.29)$$

$$D_A = \sum_{\mu\mu'} \int F^{E*}_{\mu'}\Phi^{E*}_{\mu'} \frac{Z}{R^2}\left(\frac{\cos\theta_1}{\sin^2\alpha} + \frac{\cos\theta_2}{\cos^2\alpha}\right) F^0_\mu \Phi^0_\mu \, dR\, d\alpha\, d\Omega. \quad (5.30)$$

Procedendo de forma análoga ao caso anterior ("lenght form") obtém-se

$$D_A = \sum_{\mu\mu'} \int_0^\infty \frac{Z}{R^2} F^E_{\mu'} F^0_\mu I^{\text{acc}}_{\mu\mu'}\, dR, \quad (5.31)$$

onde $I^{\text{acc}}_{\mu\mu'}$ denota a integral angular, dada por

$$I^{\rm acc}_{\mu\mu'} = \sum_{l'_1 l_1 l_2} \sqrt{(2l'_1+1)(2l_1+1)(2L'+1)(2L+1)}\,(-1)^{l_2+M'} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l'_1 & 1 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ -M & M' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ l'_1 & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \int_0^{\pi/2} G^E_{\mu' l'_1 l_2}(R,\alpha) G^0_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha)(\sin\alpha)^{-2}\, d\alpha +$$

$$+ \sum_{l'_2 l_1 l_2} \sqrt{(2l'_2+1)(2l_2+1)(2L'+1)(2L+1)}\,(-1)^{l_1+M'} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l'_2 & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ -M & M' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ l'_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \int_0^{\pi/2} G^E_{\mu' l_1 l'_2}(R,\alpha) G^0_{\mu l_1 l_2}(R,\alpha)(\cos\alpha)^{-2}\, d\alpha. \tag{5.32}$$

Novamente as integrais em $I^{\rm acc}_{\mu\mu'}$ podem ser computadas numericamente e D_A calculado por (5.31).

A força de oscilador é definida em termos do elemento de matriz de dipolo elétrico na "length form" e "acceleration form" como segue:

$$f_L = 2\omega_{fi}|D_L|^2, \tag{5.33}$$

$$f_A = \frac{2}{\omega^3_{fi}}|D_A|^2, \tag{5.34}$$

onde $\omega_{fi} = E_{\rm final} - E_{\rm inicial}$ é a energia do fóton.

Capítulo 6

Resultados

Para o cálculo dos níveis de energia do hélio atômico, em primeiro lugar deve-se obter as curvas de potencial e funções de canal. Como observado anteriormente, as curvas de potencial e as funções de canal devem ser calculadas com a maior precisão possível em todo o intervalo, desde R pequeno até R assintótico.

O uso da diagonalização truncada não é indicado para sistemas onde predominam forças de longo alcance, como a interação coulombiana, pois só permite o cálculo acurado de curvas de potencial na região em torno da origem ($R \sim 0$). Para sistemas nucleares, por exemplo, a diagonalização pode ser utilizada [5] com sucesso. O gráfico (6.1) mostra a convergência da primeira curva de potencial ($\mu = 1$) para momentum angular total $L = 1$ conforme aumenta-se a dimensão da matriz diagonalizada, que é 110×110, 132×132, 182×182 e 420×420 respectivamente. A curva mais baixa corresponde à curva de potencial calculada pela expansão em série de potências, que é precisa para todos os pontos de R. Observa-se que as curvas convergem rapidamente na região próxima da origem enquanto que a convergência para valores maiores de R se torna bastante lenta.

Assim, a obtenção de curvas de potencial acuradas pelo método da diagonalização por harmônicos hiperesféricos eleva os tempos de CPU necessários a valores proibitivos.

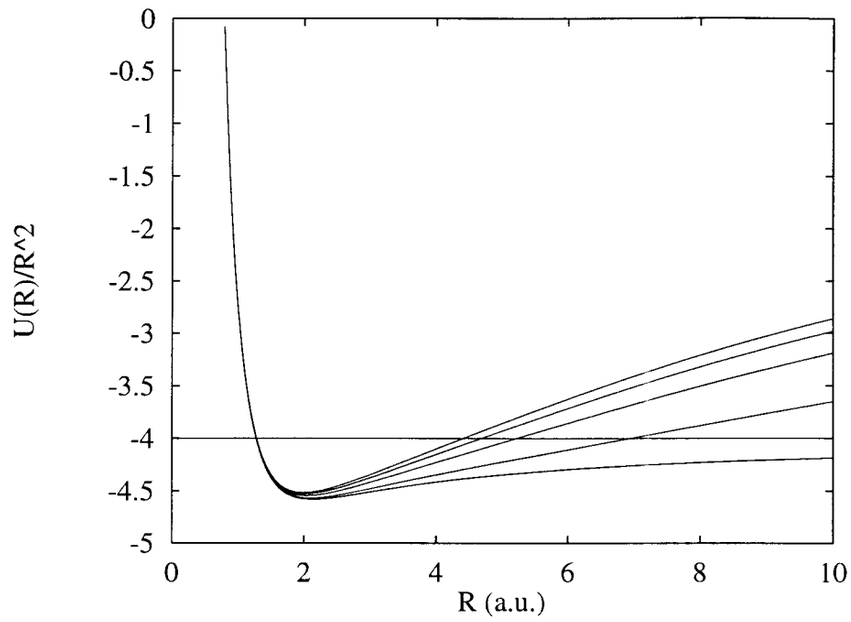

Figura 6.1: Convergência da primeira curva de potencial ($\mu = 1$ de $L = 1$) em função da dimensão da matriz diagonalizada, que é respectivamente 110×110, 132×132, 182×182 e 420×420. A curva mais baixa foi calculada pela expansão em série de potências.

6.1 Curvas de Potencial

Os autovalores da equação angular (3.1), isto é, as curvas de potencial, foram obtidos pelo método da expansão em série de potências na variável $x = \tan(\alpha/2)$. As expansões nos momenta angulares e a série de potências foram truncadas em um valor de $l_{1\max}$, $l_{2\max}$ e $n_{\max}$ que fornecesse pelo menos 4 dígitos significativos de precisão na região mais importante e de convergência mais lenta, que é o ponto de mínimo da curva de potencial. Para os estados de $L = 0$, os dois momenta angulares de duas partículas são rotulados por $l_1 = l_2 = l$. Grande precisão significa um grande conjunto de componentes acopladas e por isso utilizou-se, para $L = 0$, momenta angulares de $l = 0$ até $l = 9$ com exceção da curva mais baixa ($\mu = 1$) que foi calculada com 30 componentes ($l_{\max} = 29$), por ser essa a curva que fornece a maior contribuição. Para a série de potências em x, foram usados 100 termos. Os cálculos foram feitos de $R = 0$ até $R = 10$ pois em $R = 10$ os estados mais baixos já se encontram na assíntota. O passo utilizado foi de 0.01 unidades atômicas e os cálculos foram feitos em precisão dupla (16 dígitos) para evitar erros de arredondamentos, com um tempo de CPU típico de 15.4 minutos por curva em um Cray YMP/2E. Foram calculadas treze curvas de potencial de $L = 0$ e quinze de $L = 1$. Devido ao fato de os estados com $L = 1$ serem "maiores" que os de $L = 0$, utilizou-se para a assíntota de $L = 1$ o ponto $R = 30$. Para que as precisões nas curvas de potencial e funções de canal de $L = 1$ fossem as mesmas que para $L = 0$, foram necessárias 60 componentes de momentum angular acopladas para a primeira curva e 20 componentes para as demais, mantendo assim $l_{\max} = 30$ para a curva mais baixa ($L = 1$) e $l_{\max} = 10$

para as demais. Para que se obtivesse um perfeito controle sobre as condições numéricas, essas curvas necessitaram ser calculadas em precisão quádrupla (32 dígitos) a partir de $R = 5$ até $R = 30$. Todas as condições mencionadas acima mostram a dificuldade de se obter as curvas de potencial com grande precisão, principalmente as mais altas.

O gráfico (6.2) mostra as treze primeiras curvas de potencial para $L = 0$, das quais onze foram utilizadas no cálculo das energias. Nota-se várias regiões de anti-crossings, onde as curvas de potencial tornam-se quasi-degeneradas. Esses anti-crossings ficam ainda mais próximos em curvas mais altas, como na região de $R \sim 4$ onde as curvas $\mu = 12$ e $\mu = 13$ estão bem próximas, dando a nítida impressão de que elas realmente se cruzam.

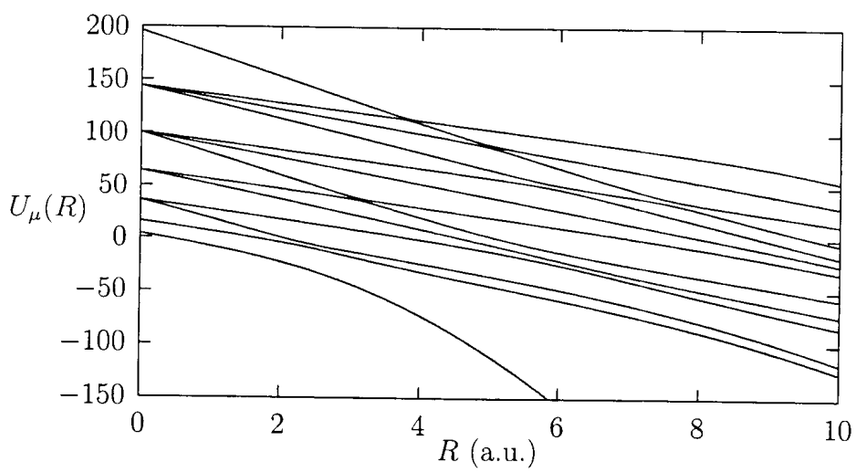

Figura 6.2: Curvas de potencial ($L = 0$) usadas para calcular a energia do estado fundamental do átomo de hélio. $\mu = 1, 2, \ldots 13$.

A figura (6.3) traz em maiores detalhes a região de $R = 3.5$ a $R = 5.5$,

mostrando que as curvas $\mu = 12$ e $\mu = 13$ realmente não se tocam. O mesmo ocorre para as curvas $\mu = 11$ e $\mu = 12$ em $R \sim 5$.

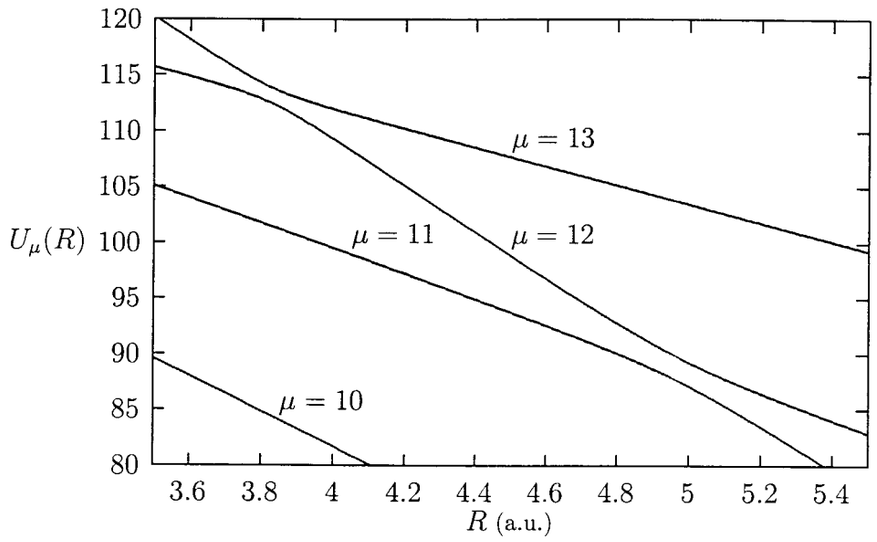

Figura 6.3: Anti-crossings entre as curvas de potencial ($L = 0$) $\mu = 12$ e $\mu = 13$ ($R \sim 3.85$) e $\mu = 11$ e $\mu = 12$ ($R \sim 4.9$)

6.2 Funções de Canal

Os autoestados da equação angular (3.1) foram calculados a partir dos coeficientes da série de recorrência obtidos na resolução da equação (3.1). Essas funções foram normalizadas com o uso da expressão (3.22). Nessa expressão, a integração na variável $x = \tan(\alpha/2)$ foi feita numericamente utilizando o método de quadratura de Gauss-Legendre [19] por cinco pontos. Esse método se mostrou bastante eficiente e com boa convergêngia. Essas funções são importantes para o cálculo da força de oscilador, pois servem como base para a expansão da função de onda

total do sistema. As figuras (6.4) até (6.8) mostram as funções de canal $\Phi_\mu(R;\Omega)$ para $\mu = 1, 2, 6, 12$ e 13. Pode-se observar o confinamento da função de canal nos pontos $\alpha = 0$ e $\alpha = \pi/2$ conforme $R \to \infty$ nas primeiras funções, evidenciando que os valores de R desta região já representam numericamente o limite assintótico. As funções mais altas contribuem pouco, geralmente, para o cálculo das energias, com exceção das funções cujas curvas de potencial são rotuladas por números quânticos $l_1 = 0$ ou $l_2 = 0$. Essas curvas, em alguns casos, provocam saltos de convergência na energia. As figuras (6.7) e (6.8) mostram mais detalhadamente a estrutura fina das funções de canal. Em $R \sim 0$ as oscilações mostram a dependência com os polinômios de Jacobi, de acordo com os números quânticos que as rotulam em $R = 0$. A estrutura de anti-crossings também fica evidenciada nessas figuras, onde observa-se nas regiões $R \sim 3.8$ e $R \sim 5$ uma mudança na estrutura dessas funções, dando a impressão de que elas trocam de comportamento.

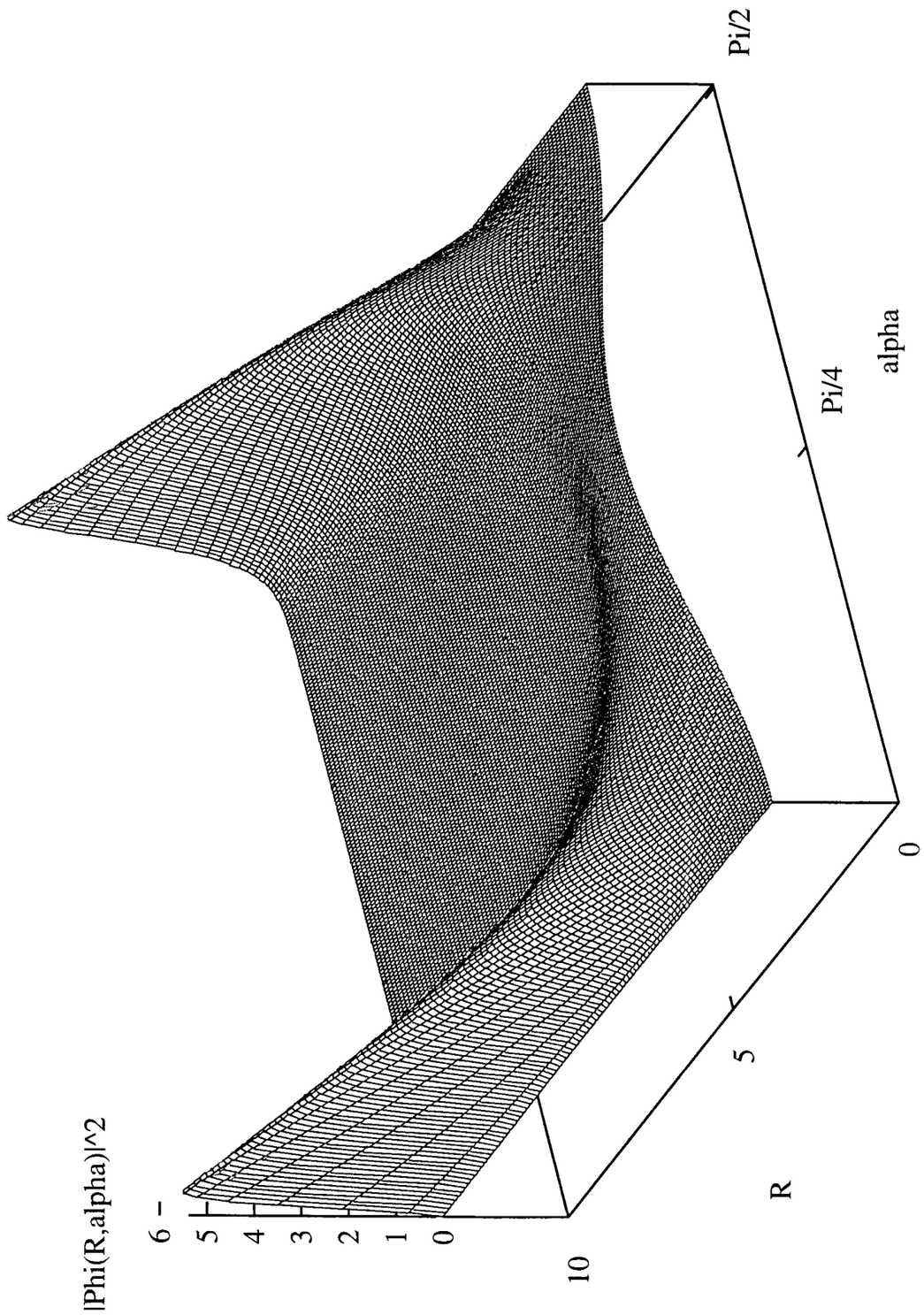

Figura 6.4: Função de canal $\mu = 1$ ($L = 0$).

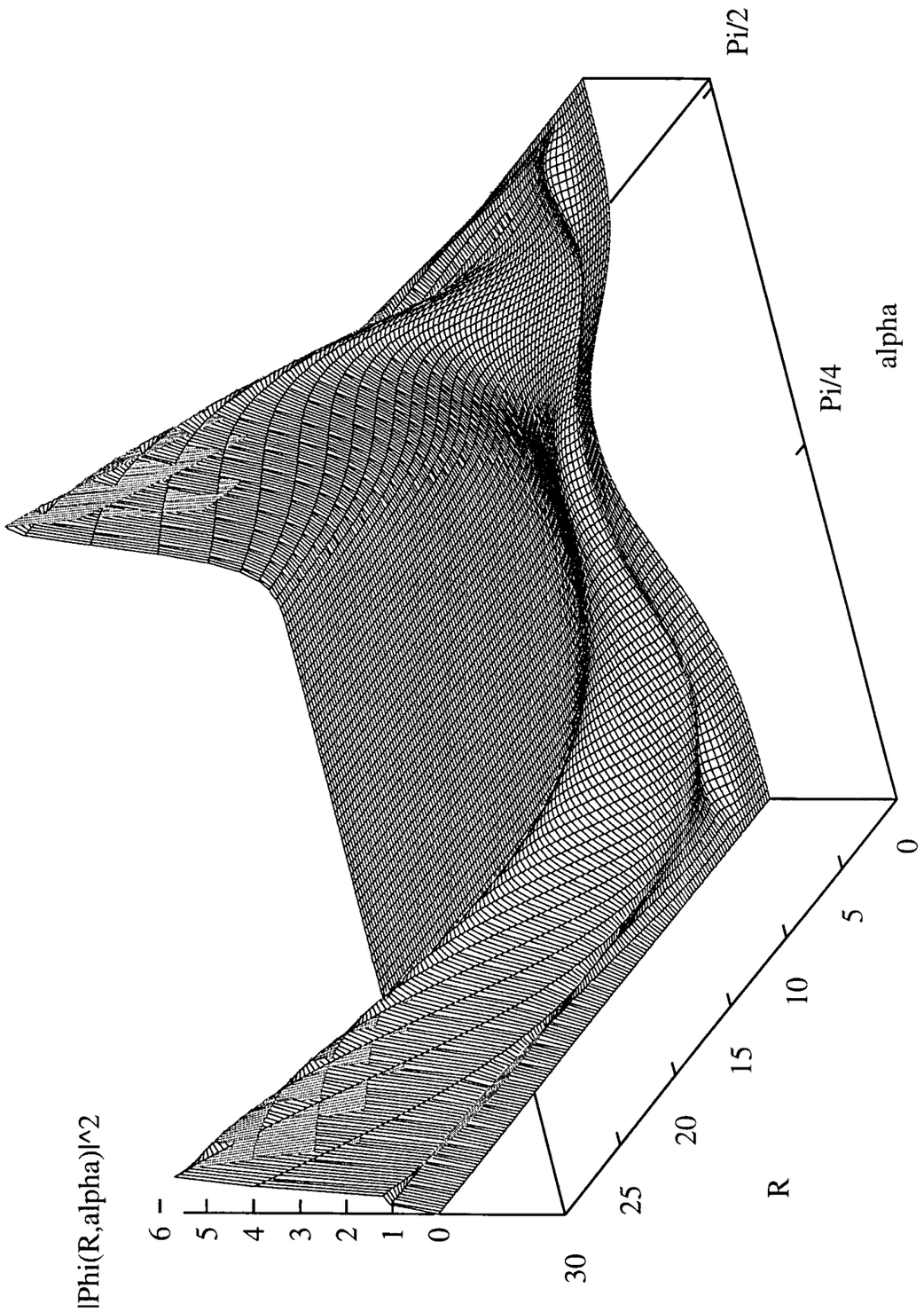

Figura 6.5: Função de canal $\mu = 2$ ($L = 0$).

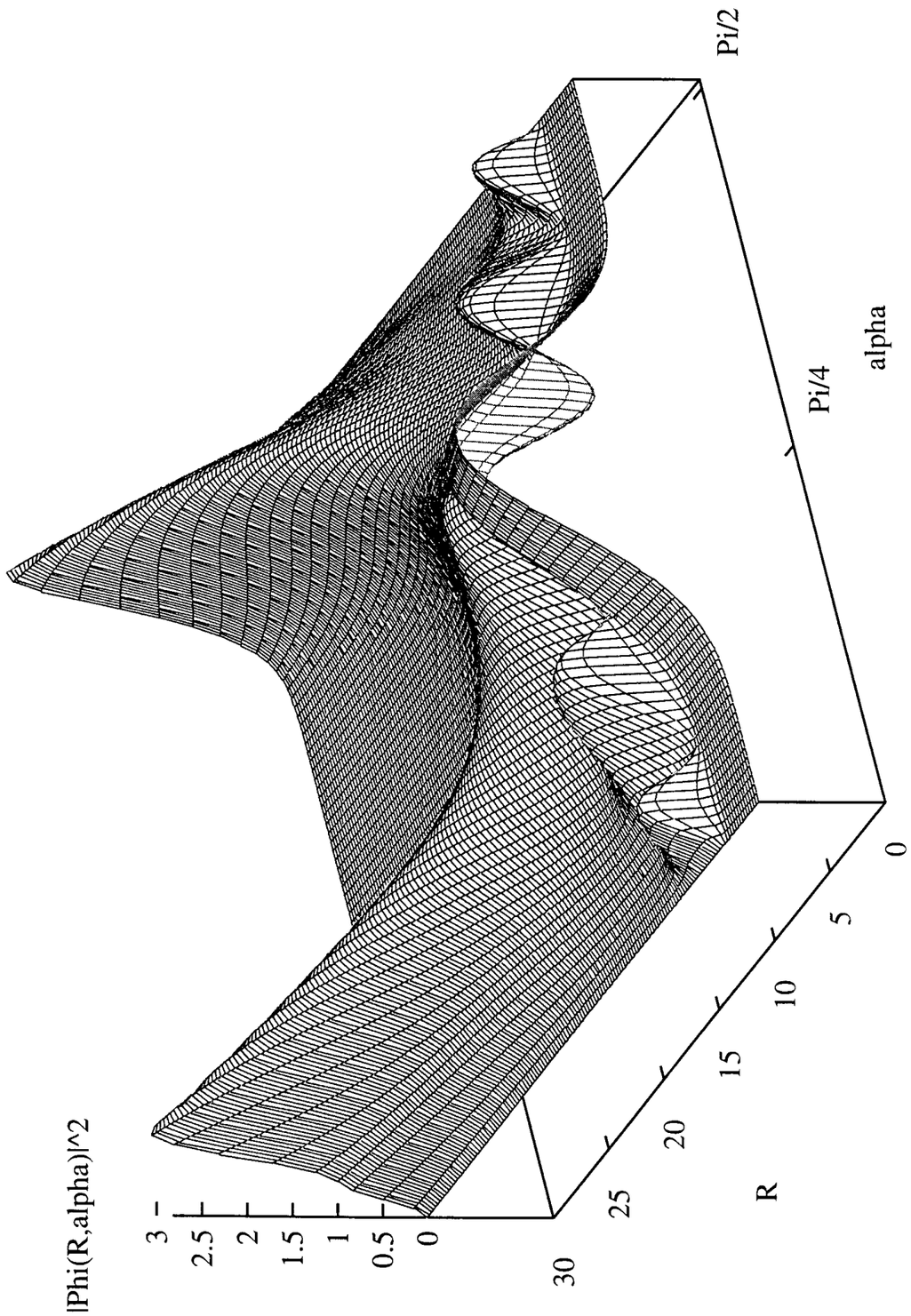

Figura 6.6: Função de canal $\mu = 6$ ($L = 0$).

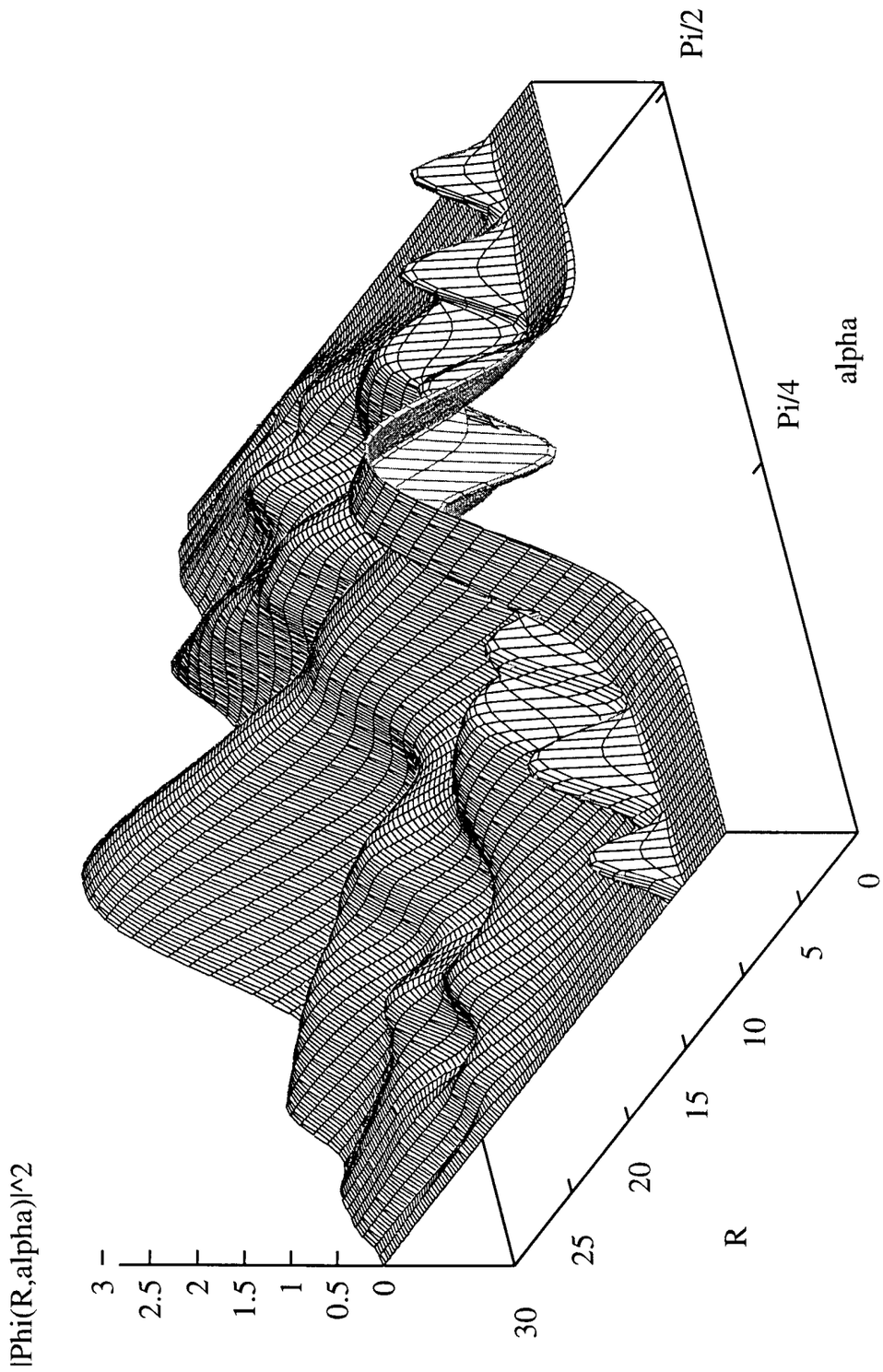

Figura 6.7: Função de canal $\mu = 12$ ($L = 0$).

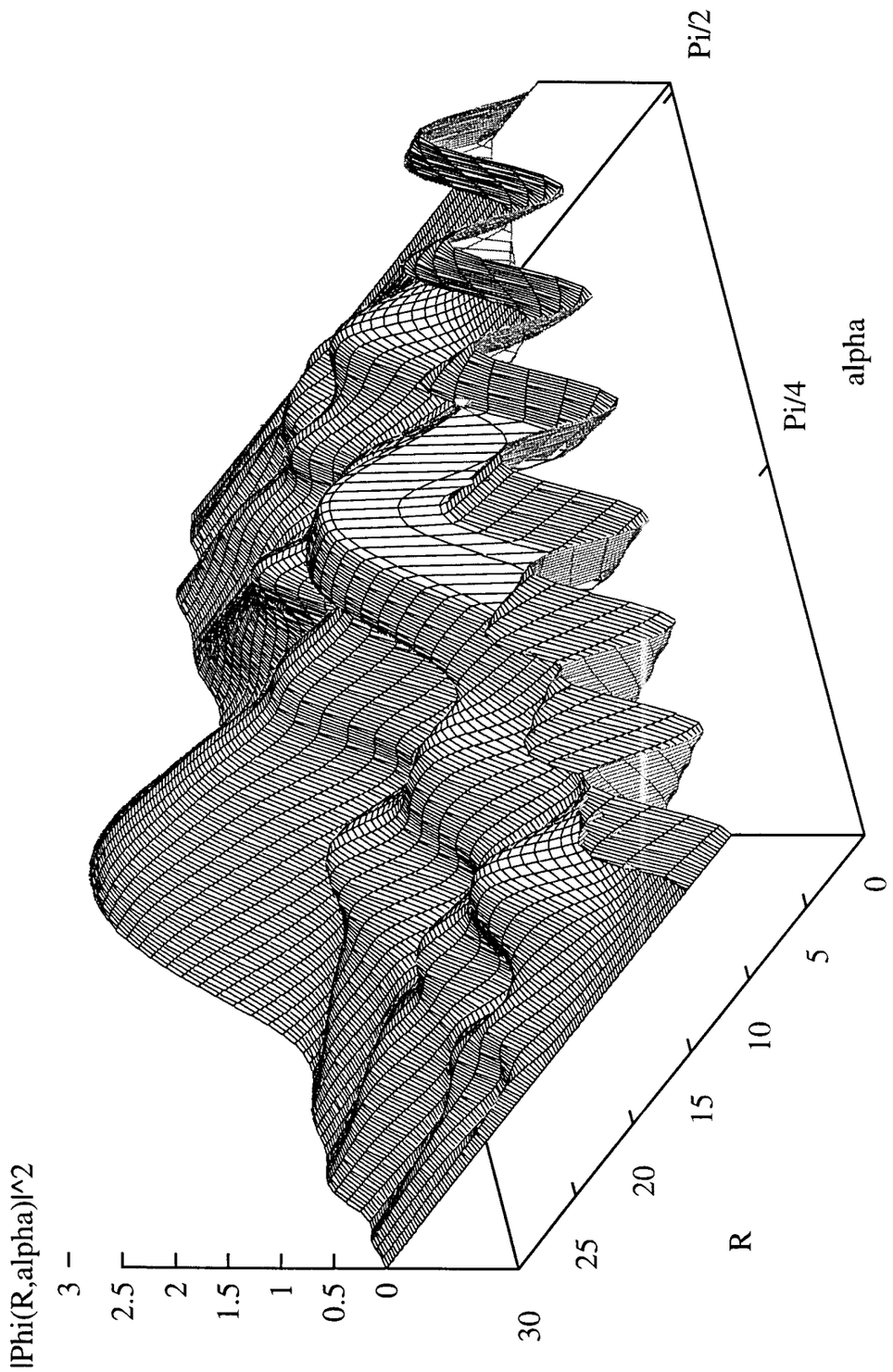

Figura 6.8: Função de canal $\mu = 13$ ($L = 0$).

6.3 Acoplamentos Não Adiabáticos

Os acoplamentos não adiabáticos de primeira e segunda ordens são definidos pelas equações (4.3) e (4.4). A obtenção desses acoplamentos é fundamental para o cálculo preciso das propriedades do hélio. A fim de evitar a derivação numérica das funções de canal no cálculo direto do $P_{\mu\nu}(R)$, usaremos a expressão (4.12), que calcula essas quantidades em termos de elementos de matriz mais simples. Assim, só é feita uma integração numérica, utilizando uma quadratura de Gauss-Legendre. Para o acoplamento de segunda ordem $Q_{\mu\nu}(R)$, foi utilizado um algoritmo de derivada segunda por interpolação de cinco pontos [19]. Apesar das derivações numéricas de ordens mais altas serem mais difíceis, este fato é amenizado pela introdução, no algoritmo, do valor do $P_{\mu\nu}(R)$ já calculado, além de diminuir o tempo de processamento. Essa derivação numérica pode ser feita pois as energias são menos sensíveis aos $Q_{\mu\nu}(R)$'s. A grande dificuldade de se calcular esses acoplamentos é a obtenção precisa das funções de canal. Por esse motivo são poucos os cálculos não adiabáticos presentes na literatura, tendo aparecido pela primeira vez num trabalho de Hornos *et al.* somente em 1986 [10]. A "intensidade" dos anti-crossings reflete diretamente nos acoplamentos não adiabáticos, pois a função de canal varia rapidamente nessas regiões, como já observado, dando altos valores para suas derivadas. Alguns exemplares dos termos $P_{\mu\nu}(R)$ podem ser vistos na figura (6.9), onde os "picos" mais estreitos correspondem exatamente às regiões onde os anti-crossings são mais próximos. O mesmo acontece com os $Q_{\mu\nu}(R)$, vistos nas figuras (6.10) e (6.11). Note que o $Q_{12\,12}$ contém dois picos que correspondem aos anti-crossings com a curva $\mu = 13$ e $\mu = 11$ respectivamente.

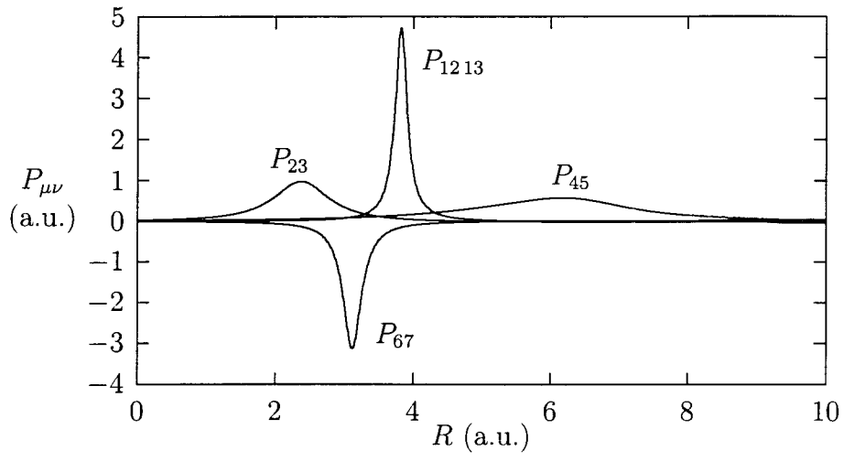

Figura 6.9: Acoplamentos não adiabáticos $P_{\mu\nu}(R)$.

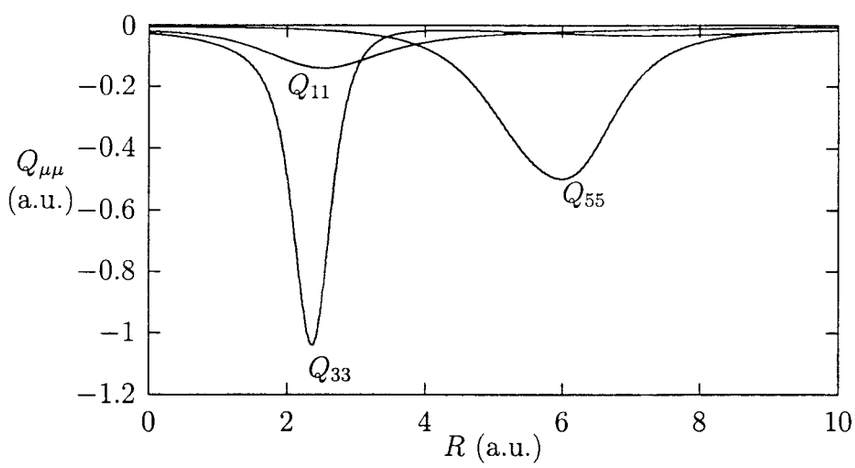

Figura 6.10: Acoplamentos não adiabáticos $Q_{\mu\mu}(R)$ para $\mu = 1, 3, 5$.

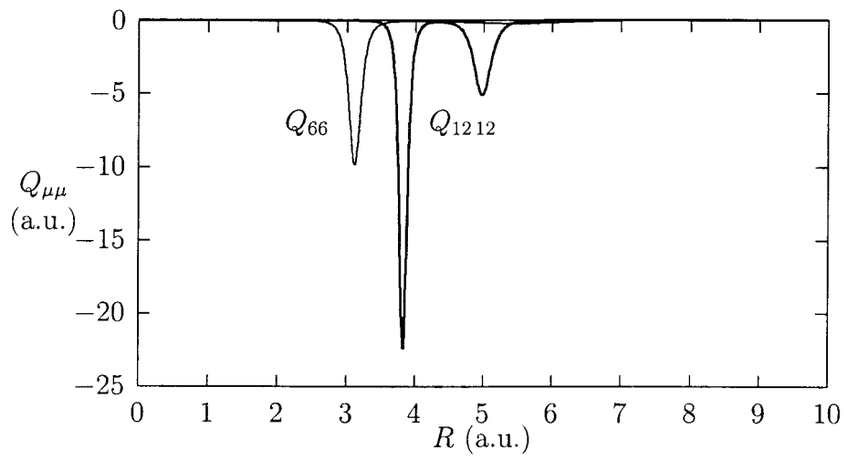

Figura 6.11: Acoplamentos não adiabáticos $Q_{\mu\mu}(R)$ para $\mu = 6, 12$.

6.4 Energias para $L = 0$

As energias são calculadas através da equação (4.1) após termos as curvas de potencial e os acoplamentos. Um dos resultados mais importantes obtidos nessa tese foi o cálculo da energia do estado fundamental do átomo de hélio com uma precisão comparável à obtida por métodos variacionais. Esse resultado é importante pois coloca definitivamente o método no campo da competitividade numérica. A abordagem hiperesférica deixa de ser apenas conceitualmente simples e elegante, com resultados qualitativos ou semi-quantitativos, e passa a ser uma alternativa teórica que apresenta resultados precisos e confiáveis [14].

Na resolução da equação radial utilizamos o método de Runge-Kutta de quarta ordem [19]. Para a estabilidade das energias, foi necessária a utilização de um passo de propagação menor, como pode ser visto na tabela (6.1). Por isso foi feita

uma interpolação das curvas e acoplamentos para um passo de 0.001 u.a. Esse passo pequeno demandou um maior controle da propagação numérica, exigindo assim o uso de precisão quádrupla (32 dígitos).

Passo	**Energia** (E_0)
0.020	−2.903 653 787 420
0.010	−2.903 632 990 785
0.005	−2.903 632 458 471
0.002	−2.903 632 410 101
0.001	−2.903 632 416 895

Tabela 6.1: Convergência da energia do estado fundamental ($L = 0$) em função do passo utilizado na propagação de $N_c = 5$ equações radiais acopladas.

As equações radiais são muito sensíveis às condições iniciais em $R \sim 0$. Isso ocorre devido às singularidades logarítmicas da função de onda nesse ponto. Para se estabilizar as condições iniciais em $R \sim 0$ e obter-se valores precisos para as curvas, acoplamentos e suas derivadas, fêz-se uma grande diagonalização truncada usando-se polinômios de Jacobi como base. A matriz utilizada tem dimensão 380×380. Esse procedimento não foi utilizado no trabalho de Hornos *et al.* pois não havia os códigos que desenvolvemos. Há também uma grande sensibilidade com relação ao valor dos $P_{\mu\nu}(0)$'s que possuem as respectivas curvas degeneradas na origem, como por exemplo o $P_{34}(0)$ e $P_{56}(0)$. Esses acoplamentos não podem ser calculados em $R = 0$ pela expressão (4.10) pois $U_3(0) = U_4(0)$. O cálculo desses acoplamentos degenerados exigiu uma grande diagonalização para que con-

vergissem satisfatoriamente. Como condição de contorno assintótica, impôs-se o anulamento da função hiper-radial em $R = 10$.

Na tabela (6.2) vê-se a convergência da energia do estado fundamental ($L = 0$) com a inclusão progressiva das curvas de potencial e acoplamentos. A primeira linha da tabela (6.2) corresponde à Aproximação Adiabática Extrema (EAA) e mostra claramente que essa aproximação fornece um limite inferior para a energia enquanto as demais linhas são limites superiores, verificando assim o Teorema das Desigualdades Básicas [6]. Apesar da EAA ser drástica o erro relativo ao valor variacional é da ordem de apenas 1%. A primeira coluna mostra o número de curvas introduzidas e a segunda os números quânticos que classificam as curvas em $R = 0$. Para demonstrar a importância da curva mais baixa, a tabela (6.2) mostra na coluna **A** os resultados obtidos utilizando para o seu cálculo dezoito componentes de momentum angular ($l_{\text{max}} = 17$), e na coluna **B** utilizando trinta componentes ($l_{\text{max}} = 29$). As demais utilizaram $l_{\text{max}} = 9$. O erro relativo ao valor obtido variacionalmente [31] também é mostrado. Vê-se que as curvas que são rotuladas por $l = 0$ são responsáveis por significativas melhoras na energia. O resultado final difere do variacional por **0.1 partes por milhão (ppm)**.

A tabela (6.3) mostra os resultados obtidos para o primeiro estado excitado de momentum angular total $L = 0$. O erro relativo ao valor variacional não é tão pequeno devido ao fato de as condições assintótica não terem sido colocadas apropriadamente e também pelo fato de levarmos os cálculos até $R = 10$. Nesse ponto, os estados mais altos não estão totalmente na assíntota, não podendo assim terem suas funções aproximadas para valores próximos de zero. Ainda assim, um erro relativo da ordem de 10 ppm mostra uma excelente concordância.

		Energia (E_0) (a.u.)		$(E_0 - E_{\text{var}})/E_{\text{var}}$ (ppm)	
N_c	$n\ l$	**A**	**B**	**A**	**B**
1	0 0	−2.930 028 410	−2.930 031 734	−9 058.722	−9 059.867
1	0 0	−2.895 549 568	−2.895 552 944	2 815.284	2 814.121
2	0 1	−2.898 642 259	−2.898 645 581	1 750.206	1 749.062
3	2 0	−2.903 607 528	−2.903 610 859	40.240	39.093
4	0 2	−2.903 628 516	−2.903 631 847	33.012	31.865
5	2 1	−2.903 632 458	−2.903 635 788	31.655	30.508
6	0 3	−2.903 654 535	−2.903 657 873	24.052	22.902
7	4 0	−2.903 713 131	−2.903 716 461	3.872	2.725
8	2 2	−2.903 713 131	−2.903 716 509	3.872	2.709
9	0 4	−2.903 713 281	−2.903 716 611	3.821	2.674
10	0 5	−2.903 715 521	−2.903 718 905	3.049	1.884
11	6 0	−2.903 720 765	**−2.903 724 093**	1.243	0.097
var.	–	−2.903 724 377	−2.903 724 377	–	–
exp.	–	−2.903 694 462	−2.903 694 462	–	–

Tabela 6.2: Convergência da energia do estado fundamental ($L = 0$) em função do número N_c de estados angulares acoplados nas equações radiais. As colunas **A** e **B** diferem pelo número de componentes de momenta angulares acoplados no cálculo da curva de potencial mais baixa $(n, l) = (0, 0)$ pela Eq. (3.1). Em **A** foram usadas 18 componentes de momenta angulares, enquanto em **B** foram usadas 30. Todas as outras curvas de potencial foram obtidas usando-se 10 componentes. A primeira linha corresponde à EAA.

N_c	$n\ l$	**Energia** (E_1) **(a.u.)**	$(E_1 - E_{\mathbf{var}})/E_{\mathbf{var}}$ **(ppm)**
1	0 0	−2.160 995 831	−6 999.984
1	0 0	−2.139 935 669	2 813.816
2	0 1	−2.141 664 785	2 008.067
3	2 0	−2.145 545 668	199.619
4	0 2	−2.145 579 023	184.076
5	2 1	−2.145 635 270	157.866
6	0 3	−2.145 700 396	127.517
7	4 0	−2.145 903 835	32.717
8	2 2	−2.145 904 179	32.557
9	0 4	−2.145 908 719	30.441
10	0 5	−2.145 911 967	28.928
11	6 0	**−2.145 944 058**	13.974
var.	–	−2.145 974 046	–
exp.	–	−2.145 974 290	–

Tabela 6.3: Convergência da energia do primeiro estado excitado ($L = 0$) como função do número N_c de estados angulares acoplados nas equações radiais. No cálculo da curva de potencial mais baixa $(n, l) = (0, 0)$ pela Eq. (3.1) utilizamos 30 componentes de momenta angulares. Todas as outras curvas de potencial foram obtidas usando-se 10 componentes. A primeira linha corresponde à EAA.

A tabela (6.4) faz uma comparação da energia do estado fundamental calculada neste trabalho com as obtidas por diferentes técnicas. O valor obtido aqui se compara ao variacional, superando em muito as outras técnicas.

Método	**Energia E_0 (a.u.)**
Presente trabalho [14]	**−2.903 724 093**
Variacional [31]	−2.903 724 377
Canais artificiais (17 canais) [32]	−2.903 611
Close-coupling [33]	−2.903 815
Adiabático hiperesférico (6 canais) [34]	−2.903 698
Close-coupling hiperesférico (21 canais) [35]	−2.903 594
Hartree-Fock [36]	−2.861 68
Hartree-Fock múltiplas configurações [37]	−2.902 909
Experimental [38]	−2.903 694

Tabela 6.4: Comparação entre a energia do estado fundamental ($L = 0$) calculada por diferentes métodos.

6.5 Energias para $L = 1$

Para as energias de $L = 1$, foram utilizadas até treze curvas de potencial na resolução das equações radiais. Devido ao fato de esses estados serem "maiores" que os de $L = 0$, utilizou-se para a assíntota o ponto $R = 30$. Também foi incluída uma primeira aproximação para as condições assintóticas, que expande a função radial em potências de $1/R$ multiplicada por uma exponencial negativa

em R. Neste caso, a propagação pelo método de Runge-Kutta é feita iniciando-se nos dois limites, com as condições apropriadas, e fazendo-se um "matching" em $R \sim 5.7$, que é o ponto onde há uma maior estabilidade para a energia. As demais condições de propagação são as mesmas que para $L = 0$.

As tabelas (6.5) e (6.6) mostram os dois primeiros níveis de energia. Nesses casos, para que as precisões nas curvas de potencial e funções de canal fossem as mesmas que para $L = 0$, foram necessárias 60 componentes de momentum angular acopladas para a primeira curva e 20 componentes para as demais, mantendo assim $l_{\max} = 30$ e $l_{\max} = 10$ respectivamente. Nos resultados finais, os erros relativos permanecem em poucas partes por milhão, concordando muito bem com os valores variacionais.

A tabela (6.7) faz uma comparação das energias calculadas neste trabalho ($L = 0$ e $L = 1$) com as obtidas pelo método variacional.

É interessante verificar que os resultados mostrados nas tabelas (6.3), (6.5) e (6.6) também satisfazem o teorema das desigualdades básicas [6], apesar de este ter sido demonstrado somente para o estado fundamental ($L = 0$).

N_c	$n\ l_1\ l_2$	**Energia** (E_0) **(a.u.)**	$(E_0 - E_{\mathbf{var}})/E_{\mathbf{var}}$ **(ppm)**
1	0 0 1	−2.145 599 308	−10 243.798
1	0 0 1	−2.121 696 640	1 010.642
2	1 0 1	−2.123 010 144	392.186
3	0 1 2	−2.123 224 250	291.375
4	2 0 1	−2.123 616 882	106.506
5	1 1 2	−2.123 626 612	101.925
6	0 2 3	−2.123 649 989	90.918
7	3 0 1	−2.123 739 309	48.863
8	2 1 2	−2.123 743 123	47.067
9	1 2 3	−2.123 755 912	41.045
10	0 3 4	−2.123 760 145	39.052
11	4 0 1	−2.123 795 690	22.315
12	3 1 2	−2.123 796 953	21.721
13	2 2 3	**−2.123 799 766**	20.396
var.	–	−2.123 843 086	–
exp.	–	−2.123 839 084	–

Tabela 6.5: Convergência da energia do primeiro nível ($L = 1$) como função do número N_c de estados angulares acoplados nas equações radiais. O cálculo da curva de potencial mais baixa $(n, l_1, l_2) = (0, 0, 1)$ pela Eq. (3.1) usou 60 componentes de momenta angulares. Todas as outras curvas de potencial foram obtidas usando-se 20 componentes. A primeira linha corresponde à EAA.

N_c	$n\ l_1\ l_2$	**Energia** (E_1) **(a.u.)**	$(E_1 - E_{\mathbf{var}})/E_{\mathbf{var}}$ **(ppm)**
1	0 0 1	−2.060 807 243	−2 754.490
1	0 0 1	−2.054 200 665	460.160
2	1 0 1	−2.054 687 709	223.173
3	0 1 2	−2.054 826 179	155.796
4	2 0 1	−2.054 988 352	76.885
5	1 1 2	−2.054 995 706	73.307
6	0 2 3	−2.055 028 195	57.498
7	3 0 1	−2.055 049 459	47.151
8	2 1 2	−2.055 051 784	46.020
9	1 2 3	−2.055 066 943	38.644
10	0 3 4	−2.055 083 126	30.770
11	4 0 1	−2.055 090 440	27.211
12	3 1 2	−2.055 091 575	26.659
13	2 2 3	**−2.055 095 107**	24.940
var.	–	−2.055 146 362	–
exp.	–	−2.055 145 324	–

Tabela 6.6: Convergência da energia do segundo nível ($L = 1$) como função do número N_c de estados angulares acoplados nas equações radiais. O cálculo da curva de potencial mais baixa $(n, l_1, l_2) = (0, 0, 1)$ pela Eq. (3.1) usou 60 componentes de momenta angulares. Todas as outras curvas de potencial foram obtidas usando-se 20 componentes. A primeira linha corresponde à EAA.

Estado	Energia (a.u.)	Variacional	$(E_0 - E_{\text{var}})/E_{\text{var}}$ (ppm)
$1s^2$ ($^1S^e$)	−2.903 724 093[14]	−2.903 724 377	0.097
$1s2s$ ($^1S^e$)	−2.145 944 058	−2.145 974 046	13.974
$1s2p$ ($^1P^o$)	−2.123 799 766	−2.123 843 086	20.396
$1s3p$ ($^1P^o$)	−2.055 095 107	−2.055 146 362	24.940

Tabela 6.7: Comparação entre as energias teóricas ($L = 0$ e $L = 1$) obtidas pelo presente trabalho e o método variacional [39].

6.6 Forças de Oscilador

6.6.1 "Lenght form"

As forças de oscilador para as transições entre os níveis de energia calculados, em sua "lenght form", são dadas pela expressão (5.33). Nessa expressão, foi utilizada para a energia do fóton o valor variacional. Novamente, a integração angular contida no elemento de matriz de dipolo elétrico (5.12) é a parte mais importante, ressaltando a necessidade de se obter funções de canal precisas. As funções radiais foram normalizadas pela expressão (4.36).

Nas tabelas (6.8) a (6.11) mostramos os resultados para os cálculos na "lenght form". Nestas tabelas observamos a convergência com o número de funções radiais acopladas na equação (5.12). O índice μ rotula as funções radiais de $L = 0$ e o índice μ' as de $L = 1$. A convergência desses cálculos com o número de funções radiais incluídas é oscilante, quando consideramos uma única linha ou coluna. Mesmo a aproximação adiabática ($\mu = 1$, $\mu' = 1$) já fornece um bom resultado.

$\mu_{\max}$	$\mu'_{\max}$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0.284 941 2	0.282 428 3	0.282 353 4	0.283 030 0	0.283 030 7	0.283 040 6	0.282 904 4	0.282 903 5	0.282 901 2	0.282 899 7	0.282 945 0	0.282 945 0	0.282 945 2
2	0.276 430 6	0.274 333 3	0.274 292 8	0.274 875 9	0.274 876 7	0.274 884 9	0.274 765 0	0.274 764 3	0.274 762 4	0.274 761 2	0.274 800 5	0.274 800 5	0.274 800 7
3	0.278 407 4	0.276 002 3	0.275 976 0	0.276 375 2	0.276 375 9	0.276 383 3	0.276 277 3	0.276 276 5	0.276 274 7	0.276 273 5	0.276 310 1	0.276 310 1	0.276 310 3
4	0.278 438 1	0.276 033 3	0.276 007 9	0.276 407 7	0.276 408 4	0.276 414 3	0.276 308 9	0.276 308 2	0.276 306 6	0.276 305 4	0.276 342 0	0.276 342 0	0.276 342 1
5	0.278 300 6	0.275 897 2	0.275 875 2	0.276 276 4	0.276 277 9	0.276 284 6	0.276 180 9	0.276 180 4	0.276 179 2	0.276 178 3	0.276 214 6	0.276 214 6	0.276 214 7
6	0.278 315 2	0.275 910 7	0.275 889 6	0.276 291 0	0.276 292 4	0.276 303 3	0.276 194 2	0.276 193 6	0.276 192 8	0.276 192 2	0.276 224 5	0.276 224 5	0.276 224 6
7	0.278 311 8	0.275 907 3	0.275 886 2	0.276 286 3	0.276 287 7	0.276 298 8	0.276 178 2	0.276 177 6	0.276 176 7	0.276 176 2	0.276 203 3	0.276 203 3	0.276 203 5
8	0.278 312 4	0.275 907 9	0.275 886 8	0.276 287 0	0.276 288 3	0.276 299 4	0.276 178 8	0.276 178 2	0.276 177 4	0.276 176 8	0.276 204 0	0.276 204 0	0.276 204 1
9	0.278 311 5	0.275 907 1	0.275 886 0	0.276 286 1	0.276 287 5	0.276 298 6	0.276 178 0	0.276 177 4	0.276 176 6	0.276 176 0	0.276 203 2	0.276 203 2	0.276 203 3
10	0.278 311 6	0.275 907 1	0.275 886 0	0.276 286 2	0.276 287 5	0.276 298 7	0.276 178 1	0.276 177 4	0.276 176 6	0.276 176 1	0.276 203 2	0.276 203 2	0.276 203 3
11	0.278 311 2	0.275 906 7	0.275 885 6	0.276 285 7	0.276 287 1	0.276 298 2	0.276 177 6	0.276 177 0	0.276 176 2	0.276 175 7	0.276 202 7	0.276 202 7	0.276 202 8

Tabela 6.8: Convergência da força de oscilador calculada ("length form") para a transição $1s^2$ ($^1S^e$)-$1s2p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$).

$\mu_{\max}$	$\mu'_{\max}$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0.075 316 7	0.074 899 7	0.074 844 4	0.074 912 2	0.074 913 8	0.074 926 3	0.074 908 2	0.074 907 9	0.074 906 2	0.074 901 1	0.074 906 6	0.074 906 7	0.074 906 8
2	0.073 089 9	0.072 897 1	0.072 877 1	0.072 971 0	0.072 971 8	0.072 981 7	0.072 964 3	0.072 964 1	0.072 962 7	0.072 958 5	0.072 963 6	0.072 963 7	0.072 963 8
3	0.073 580 5	0.073 396 8	0.073 372 0	0.073 452 4	0.073 453 8	0.073 462 7	0.073 447 7	0.073 447 4	0.073 446 1	0.073 442 0	0.073 446 6	0.073 446 7	0.073 446 8
4	0.073 590 1	0.073 406 1	0.073 381 1	0.073 462 4	0.073 463 8	0.073 473 1	0.073 457 8	0.073 457 6	0.073 456 4	0.073 452 3	0.073 456 9	0.073 457 0	0.073 457 1
5	0.073 561 7	0.073 378 2	0.073 355 1	0.073 438 6	0.073 440 8	0.073 450 5	0.073 434 9	0.073 434 8	0.073 433 9	0.073 430 2	0.073 434 9	0.073 434 9	0.073 435 0
6	0.073 562 2	0.073 378 3	0.073 355 8	0.073 439 8	0.073 442 0	0.073 456 8	0.073 443 2	0.073 443 0	0.073 442 4	0.073 440 4	0.073 445 3	0.073 445 4	0.073 445 5
7	0.073 561 2	0.073 377 2	0.073 354 7	0.073 438 6	0.073 440 7	0.073 455 4	0.073 439 9	0.073 439 6	0.073 439 0	0.073 437 0	0.073 441 0	0.073 441 0	0.073 441 1
8	0.073 561 3	0.073 377 3	0.073 354 8	0.073 438 7	0.073 440 8	0.073 455 5	0.073 439 9	0.073 439 7	0.073 439 1	0.073 437 1	0.073 441 1	0.073 441 1	0.073 441 2
9	0.073 561 4	0.073 377 4	0.073 354 9	0.073 438 8	0.073 440 9	0.073 455 6	0.073 440 1	0.073 439 8	0.073 439 3	0.073 437 2	0.073 441 2	0.073 441 3	0.073 441 4
10	0.073 561 3	0.073 377 3	0.073 354 9	0.073 438 8	0.073 440 9	0.073 455 6	0.073 440 0	0.073 439 8	0.073 439 2	0.073 437 2	0.073 441 2	0.073 441 3	0.073 441 4
11	0.073 561 2	0.073 377 2	0.073 354 7	0.073 438 7	0.073 440 8	0.073 455 5	0.073 439 9	0.073 439 7	0.073 439 1	0.073 437 1	0.073 441 1	0.073 441 2	0.073 441 3

Tabela 6.9: Convergência da força de oscilador calculada ("length form") para a transição $1s^2$ $(^1S^e)$-$1s3p$ $(^1P^o)$ no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$).

$\mu_{\max}$	$\mu'_{\max}$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0.375 330 3	0.375 964 8	0.375 434 6	0.375 411 3	0.375 451 6	0.375 541 3	0.375 505 2	0.375 483 8	0.375 430 6	0.375 418 9	0.375 438 7	0.375 443 8	0.375 455 3
2	0.375 988 4	0.376 727 4	0.376 289 1	0.376 286 9	0.376 324 1	0.376 411 8	0.376 374 6	0.376 354 1	0.376 302 5	0.376 291 0	0.376 311 3	0.376 316 3	0.376 327 5
3	0.376 066 4	0.376 935 9	0.376 491 4	0.376 567 0	0.376 605 4	0.376 690 7	0.376 650 5	0.376 630 3	0.376 579 2	0.376 567 8	0.376 588 5	0.376 593 5	0.376 604 6
4	0.376 002 0	0.376 875 0	0.376 436 8	0.376 511 4	0.376 553 7	0.376 638 1	0.376 599 2	0.376 580 5	0.376 530 7	0.376 519 3	0.376 540 0	0.376 544 8	0.376 555 8
5	0.375 996 8	0.376 868 7	0.376 433 7	0.376 514 1	0.376 560 9	0.376 650 6	0.376 610 1	0.376 592 3	0.376 545 4	0.376 534 4	0.376 555 1	0.376 559 9	0.376 570 8
6	0.376 032 0	0.376 903 5	0.376 468 8	0.376 547 9	0.376 594 5	0.376 691 6	0.376 653 6	0.376 634 9	0.376 590 3	0.376 579 8	0.376 601 8	0.376 606 7	0.376 617 5
7	0.376 033 7	0.376 905 2	0.376 470 5	0.376 550 1	0.376 596 7	0.376 693 7	0.376 660 9	0.376 642 1	0.376 597 6	0.376 587 1	0.376 611 3	0.376 616 2	0.376 627 0
8	0.376 034 5	0.376 906 0	0.376 471 3	0.376 551 0	0.376 597 5	0.376 694 6	0.376 661 7	0.376 642 9	0.376 598 4	0.376 587 9	0.376 612 2	0.376 617 1	0.376 628 0
9	0.376 020 8	0.376 892 6	0.376 458 0	0.376 537 8	0.376 584 4	0.376 681 5	0.376 648 7	0.376 630 2	0.376 586 3	0.376 575 8	0.376 600 4	0.376 605 6	0.376 616 3
10	0.376 021 1	0.376 892 9	0.376 458 3	0.376 538 1	0.376 584 7	0.376 681 8	0.376 649 0	0.376 630 5	0.376 586 6	0.376 576 1	0.376 600 7	0.376 605 9	0.376 616 6
11	0.376 021 4	0.376 893 1	0.376 458 6	0.376 538 4	0.376 585 0	0.376 682 0	0.376 649 3	0.376 630 8	0.376 586 8	0.376 576 3	0.376 601 0	0.376 606 2	0.376 616 9

Tabela 6.10: Convergência da força de oscilador calculada ("length form") para a transição $1s2s$ ($^1S^e$)-$1s2p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$).

$\mu_{\max}$	$\mu'_{\max}$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0.152 725 3	0.151 855 6	0.152 560 8	0.152 755 1	0.152 710 4	0.152 549 3	0.152 535 0	0.152 558 4	0.152 643 0	0.152 696 0	0.152 697 7	0.152 692 2	0.152 676 4
2	0.151 931 5	0.150 984 0	0.151 600 0	0.151 787 9	0.151 746 4	0.151 589 7	0.151 575 9	0.151 598 0	0.151 679 8	0.151 731 5	0.151 732 9	0.151 727 7	0.151 712 2
3	0.152 100 1	0.151 079 1	0.151 707 2	0.151 842 6	0.151 799 7	0.151 646 3	0.151 634 3	0.151 656 5	0.151 737 5	0.151 789 0	0.151 790 2	0.151 784 9	0.151 769 5
4	0.152 061 5	0.151 038 2	0.151 660 7	0.151 796 9	0.151 751 0	0.151 599 0	0.151 585 9	0.151 606 3	0.151 685 4	0.151 736 9	0.151 738 1	0.151 733 0	0.151 717 9
5	0.152 070 9	0.151 048 6	0.151 667 1	0.151 798 5	0.151 747 7	0.151 589 2	0.151 577 6	0.151 596 8	0.151 671 5	0.151 722 1	0.151 723 3	0.151 718 2	0.151 703 2
6	0.152 071 6	0.151 049 6	0.151 667 9	0.151 800 9	0.151 750 4	0.151 581 8	0.151 570 0	0.151 590 6	0.151 661 7	0.151 710 7	0.151 712 0	0.151 706 9	0.151 692 0
7	0.152 070 5	0.151 048 4	0.151 666 7	0.151 799 6	0.151 749 1	0.151 580 4	0.151 566 4	0.151 587 0	0.151 658 1	0.151 707 1	0.151 707 4	0.151 702 2	0.151 687 4
8	0.152 070 6	0.151 048 6	0.151 666 9	0.151 799 7	0.151 749 3	0.151 580 6	0.151 566 6	0.151 587 3	0.151 658 3	0.151 707 3	0.151 707 6	0.151 702 4	0.151 687 3
9	0.152 059 4	0.151 037 3	0.151 655 4	0.151 788 2	0.151 737 7	0.151 568 9	0.151 554 9	0.151 575 3	0.151 645 5	0.151 694 5	0.151 694 5	0.151 689 0	0.151 674 1
10	0.152 059 5	0.151 037 3	0.151 655 5	0.151 788 2	0.151 737 7	0.151 569 0	0.151 555 0	0.151 575 3	0.151 645 6	0.151 694 6	0.151 694 6	0.151 689 1	0.151 674 3
11	0.152 059 3	0.151 037 2	0.151 655 4	0.151 788 1	0.151 737 6	0.151 568 8	0.151 554 8	0.151 575 2	0.151 645 4	0.151 694 4	0.151 694 4	0.151 688 9	0.151 674 1

Tabela 6.11: Convergência da força de oscilador calculada ("length form") para a transição $1s2s$ $(^1S^e)$-$1s3p$ $(^1P^o)$ no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$).

A tabela (6.12) mostra uma comparação da força de oscilador para a primeira transição na "length form", com outros métodos. Os resultados desse trabalho concordam muito bem com os apresentados por outras técnicas. É bom lembrar que enquanto o método variacional fornece valores convergentes para a energia com até 16-17 dígitos, o mesmo não acontece para as forças de oscilador.

Método	f_L **(a.u.)**
Presente trabalho	0.276 203
Variacional (funções de base B-spline) [40]	0.276 163
Variacional (funções de base tipo Hylleraas) [41]	0.276 16
Hiperesférico (6 curvas $L = 0$, 4 curvas $L = 1$) [34]	0.276 3
Close-coupling [42]	0.276 2
Experimental [43]	0.280

Tabela 6.12: Comparação entre a força de oscilador ("length form") para a transição $1s^2$ ($^1S^e$)-$1s2p$ ($^1P^o$) do presente trabalho com resultados de diferentes métodos.

6.6.2 "Acceleration form"

Para a "acceleration form", as forças de oscilador para as transições de dipolo são dadas pela expressão (5.34). Nessa forma, os resultados são mais sensíveis à energia do fóton que no caso anterior por ser proporcional a ω_{fi}^{-3}. Também utilizamos a energia variacional para calcular ω_{fi}. As integrações angulares e radiais foram feitas numericamente usando uma quadratura de Gauss-Legendre.

As tabelas (6.13) a (6.16) são para os cálculos na "acceleration form". Elas mostram uma convergência pobre com o número de funções radiais utilizadas na equação (5.12). Isso nos indica que para a "acceleration form", as componentes mais altas têm uma importância maior, ao contrário da "length form", onde a aproximação adiabática já fornece um bom resultado.

μ_{max}	μ'_{max}												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0.353 744 2	0.253 353 1	0.252 197 2	0.285 024 1	0.285 002 3	0.285 075 6	0.270 777 9	0.270 701 2	0.270 674 8	0.270 662 6	0.277 176 8	0.277 172 7	0.277 179 5
2	0.334 590 7	0.237 234 4	0.236 100 8	0.267 632 0	0.267 616 9	0.267 690 0	0.254 067 2	0.253 996 5	0.253 971 3	0.253 959 7	0.260 096 4	0.260 094 1	0.260 100 9
3	0.355 633 3	0.255 373 3	0.254 202 5	0.286 160 6	0.286 141 3	0.286 217 4	0.272 606 8	0.272 534 1	0.272 508 4	0.272 496 6	0.278 628 2	0.278 624 7	0.278 631 5
4	0.356 212 8	0.255 873 6	0.254 702 2	0.286 690 9	0.286 671 8	0.286 746 9	0.273 126 2	0.273 053 3	0.273 027 7	0.273 015 9	0.279 152 9	0.279 149 4	0.279 156 1
5	0.354 123 9	0.254 094 1	0.252 927 6	0.284 800 6	0.284 781 6	0.284 856 4	0.271 279 3	0.271 206 9	0.271 181 5	0.271 169 8	0.277 284 4	0.277 281 0	0.277 287 7
6	0.354 792 8	0.254 652 8	0.253 485 5	0.285 390 6	0.285 371 5	0.285 445 7	0.271 857 8	0.271 785 3	0.271 759 9	0.271 748 3	0.277 863 5	0.277 860 1	0.277 866 8
7	0.355 278 2	0.255 066 1	0.253 897 1	0.285 817 4	0.285 798 3	0.285 872 9	0.272 289 8	0.272 217 3	0.272 191 9	0.272 180 3	0.278 285 2	0.278 281 8	0.278 288 6
8	0.355 294 7	0.255 079 7	0.253 910 8	0.285 832 0	0.285 812 9	0.285 887 5	0.272 304 0	0.272 231 6	0.272 206 2	0.272 194 5	0.278 299 6	0.278 296 2	0.278 303 0
9	0.355 277 5	0.255 065 0	0.253 896 1	0.285 816 4	0.285 797 3	0.285 871 9	0.272 288 7	0.272 216 3	0.272 190 9	0.272 179 3	0.278 284 2	0.278 280 8	0.278 287 5
10	0.355 337 0	0.255 114 7	0.253 945 9	0.285 869 3	0.285 850 3	0.285 924 7	0.272 340 3	0.272 267 9	0.272 242 5	0.272 230 8	0.278 336 2	0.278 332 9	0.278 339 6
11	0.355 442 7	0.255 203 2	0.254 034 0	0.285 961 6	0.285 942 5	0.286 017 0	0.272 432 9	0.272 360 4	0.272 335 0	0.272 323 4	0.278 428 2	0.278 424 8	0.278 431 5

Tabela 6.13: Convergência da força de oscilador calculada ("acceleration form") para a transição $1s^2$ $(^1S^e)$-$1s2p$ $(^1P^o)$ no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, μ_{max} (para $L = 0$) e μ'_{max} (para $L = 1$).

$\mu_{\max}$	$\mu'_{\max}$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0.091 660 9	0.068 456 2	0.068 045 3	0.075 105 9	0.075 113 0	0.075 221 6	0.072 236 9	0.072 219 1	0.072 206 2	0.072 148 4	0.073 464 2	0.073 464 8	0.073 467 6
2	0.087 353 2	0.064 748 4	0.064 349 5	0.071 205 6	0.071 212 2	0.071 313 7	0.068 435 0	0.068 418 3	0.068 406 1	0.068 352 7	0.069 611 8	0.069 612 5	0.069 615 2
3	0.092 173 9	0.068 980 0	0.068 568 8	0.075 501 4	0.075 508 2	0.075 612 0	0.072 743 3	0.072 726 3	0.072 713 8	0.072 659 1	0.073 911 4	0.073 912 0	0.073 914 7
4	0.092 312 3	0.069 101 2	0.068 689 7	0.075 628 4	0.075 635 2	0.075 739 0	0.072 868 3	0.072 851 2	0.072 838 7	0.072 784 0	0.074 037 2	0.074 037 8	0.074 040 6
5	0.091 887 0	0.068 732 2	0.068 322 2	0.075 242 5	0.075 249 3	0.075 352 8	0.072 489 2	0.072 472 2	0.072 459 8	0.072 405 5	0.073 655 3	0.073 655 9	0.073 658 6
6	0.091 985 4	0.068 814 0	0.068 404 2	0.075 328 8	0.075 335 6	0.075 438 6	0.072 573 0	0.072 556 0	0.072 543 6	0.072 489 8	0.073 740 4	0.073 741 0	0.073 743 7
7	0.092 098 3	0.068 909 9	0.068 499 7	0.075 427 7	0.075 434 5	0.075 537 6	0.072 672 6	0.072 655 6	0.072 643 2	0.072 589 4	0.073 838 2	0.073 838 8	0.073 841 5
8	0.092 100 9	0.068 912 1	0.068 501 8	0.075 430 0	0.075 436 8	0.075 539 9	0.072 674 9	0.072 657 9	0.072 645 5	0.072 591 7	0.073 840 5	0.073 841 1	0.073 843 8
9	0.092 099 9	0.068 911 2	0.068 500 9	0.075 429 1	0.075 435 8	0.075 538 9	0.072 673 9	0.072 657 0	0.072 644 6	0.072 590 8	0.073 839 6	0.073 840 2	0.073 842 9
10	0.092 108 9	0.068 918 7	0.068 508 5	0.075 437 1	0.075 443 8	0.075 546 8	0.072 681 6	0.072 664 6	0.072 652 2	0.072 598 5	0.073 847 4	0.073 848 0	0.073 850 7
11	0.092 132 0	0.068 937 9	0.068 527 6	0.075 457 2	0.075 463 9	0.075 566 9	0.072 701 6	0.072 684 6	0.072 672 2	0.072 618 4	0.073 867 3	0.073 867 9	0.073 870 6

Tabela 6.14: Convergência da força de oscilador calculada ("acceleration form") para a transição $1s^2$ $(^1S^e)$-$1s3p$ $(^1P^o)$ no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$).

$\mu_{\max}$	$\mu'_{\max}$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	9.705 830 6	3.983 538 6	0.015 571 0	0.003 884 3	0.082 785 5	0.893 487 7	0.005 231 3	0.003 652 7	0.205 712 8	0.328 906 8	0.019 634 8	0.033 023 6	0.085 528 1
2	0.936 456 7	17.164 175 5	5.192 819 1	5.189 771 0	6.256 569 2	9.958 918 9	5.033 263 9	4.453 583 4	2.953 664 6	2.557 824 4	5.479 254 3	5.673 572 0	6.211 484 8
3	7.184 709 8	5.166 732 3	0.165 247 4	0.366 280 1	0.687 595 4	2.197 834 3	0.207 906 0	0.104 064 0	0.004 748 8	0.035 411 5	0.364 902 3	0.416 529 9	0.571 046 1
4	9.023 023 3	3.794 551 0	0.006 723 8	0.078 806 4	0.254 722 4	1.341 301 8	0.017 237 3	0.000 003 8	0.154 660 3	0.262 693 1	0.078 259 3	0.103 046 7	0.185 930 9
5	7.419 329 5	4.971 635 8	0.132 702 8	0.320 133 9	0.623 666 7	2.082 375 3	0.173 605 6	0.080 333 2	0.011 536 3	0.051 316 2	0.320 615 9	0.368 954 7	0.514 840 9
6	6.404 159 8	5.876 189 8	0.312 113 9	0.577 643 3	0.968 064 4	2.679 977 0	0.371 453 5	0.226 786 2	0.007 321 5	0.001 114 3	0.579 575 8	0.644 010 6	0.832 781 9
7	7.317 620 8	5.015 874 4	0.140 150 2	0.340 481 6	0.651 883 0	2.132 787 7	0.179 915 3	0.084 599 2	0.009 960 9	0.047 855 3	0.340 998 0	0.390 830 1	0.540 556 9
8	7.301 356 9	5.028 989 9	0.142 301 9	0.343 863 0	0.656 525 7	2.141 175 8	0.182 326 5	0.086 256 4	0.009 402 8	0.046 622 5	0.344 320 3	0.394 382 9	0.544 745 5
9	7.966 728 6	4.504 200 6	0.066 179 0	0.217 646 7	0.476 657 0	1.804 878 0	0.094 360 3	0.030 242 7	0.046 947 1	0.112 645 0	0.218 163 4	0.258 353 6	0.382 363 9
10	8.066 208 9	4.431 477 4	0.057 573 3	0.201 753 8	0.452 996 5	1.758 651 2	0.084 012 0	0.024 514 2	0.054 759 3	0.124 576 7	0.202 321 8	0.241 087 9	0.361 290 2
11	8.347 505 3	4.223 258 9	0.036 081 5	0.160 356 5	0.389 777 6	1.631 719 0	0.057 313 7	0.011 259 9	0.080 921 4	0.162 742 6	0.160 323 8	0.195 019 9	0.304 346 1

Tabela 6.15: Convergência da força de oscilador calculada ("acceleration form") para a transição $1s2s$ ($^1S^e$)-$1s2p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, $\mu_{\max}$ (para $L = 0$) e $\mu'_{\max}$ (para $L = 1$).

μ_{max}	μ'_{max}												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0.458 617 3	0.026 291 0	0.165 645 5	0.268 051 2	0.242 483 9	0.137 454 6	0.130 203 3	0.140 383 0	0.188 606 0	0.245 864 5	0.241 256 3	0.236 244 4	0.221 778 7
2	0.208 945 7	0.003 410 2	0.034 514 2	0.086 592 8	0.072 425 9	0.021 872 1	0.019 511 3	0.023 566 1	0.045 326 9	0.075 139 4	0.071 916 6	0.069 217 1	0.061 518 3
3	0.427 595 3	0.021 788 9	0.153 620 6	0.239 160 5	0.215 149 9	0.117 494 8	0.116 365 2	0.126 006 0	0.171 664 3	0.226 103 4	0.217 730 8	0.212 997 0	0.199 331 5
4	0.411 513 8	0.018 300 4	0.144 070 5	0.227 204 6	0.203 819 8	0.109 157 5	0.108 078 4	0.117 366 7	0.161 532 6	0.214 452 9	0.206 300 2	0.201 700 7	0.188 420 8
5	0.397 705 4	0.015 477 7	0.135 892 3	0.216 803 4	0.193 979 1	0.101 999 7	0.100 947 0	0.109 925 5	0.152 722 6	0.204 247 2	0.196 279 5	0.191 802 2	0.178 867 7
6	0.402 871 8	0.016 472 2	0.138 817 3	0.220 584 2	0.197 558 7	0.104 617 7	0.103 542 0	0.112 634 2	0.155 888 6	0.207 868 8	0.199 824 9	0.195 303 5	0.182 255 2
7	0.416 863 5	0.019 507 7	0.147 377 4	0.230 977 5	0.207 401 1	0.111 812 3	0.110 987 8	0.120 396 7	0.164 998 2	0.218 368 0	0.209 752 2	0.205 118 7	0.191 741 2
8	0.417 476 2	0.019 640 9	0.147 746 5	0.231 437 7	0.207 838 1	0.112 133 2	0.111 308 5	0.120 730 9	0.165 389 3	0.218 817 8	0.210 193 0	0.205 554 8	0.192 162 2
9	0.407 845 6	0.017 592 0	0.142 011 5	0.224 237 5	0.201 016 6	0.107 134 5	0.106 327 9	0.115 539 7	0.159 294 9	0.211 798 7	0.203 315 2	0.198 754 7	0.185 589 1
10	0.409 069 5	0.017 836 7	0.142 717 2	0.225 132 5	0.201 863 3	0.107 743 6	0.106 929 2	0.116 166 5	0.160 030 7	0.212 653 1	0.204 155 7	0.199 585 6	0.186 392 3
11	0.412 804 4	0.018 620 1	0.144 917 6	0.227 857 8	0.204 444 3	0.109 629 9	0.108 848 6	0.118 167 1	0.162 377 4	0.215 357 2	0.206 768 4	0.202 168 9	0.188 889 1

Tabela 6.16: Convergência da força de oscilador calculada ("acceleration form") para a transição $1s2s$ ($^1S^e$)-$1s3p$ ($^1P^o$) no átomo de hélio em função do número de equações radiais acopladas, μ_{max} (para $L = 0$) e μ'_{max} (para $L = 1$).

Nas tabelas (6.17) e (6.18) há uma comparação entre os valores obtidos nesse trabalho e os variacionais, que apresentam somente 5 dígitos convergentes.

Transição	f_L	f_L Variac.	Erro (%)
$1s^2 \rightarrow 1s2p$	0.276 202 8	0.276 16	0.015
$1s^2 \rightarrow 1s3p$	0.073 441 3	0.073 44	0.002
$1s2s \rightarrow 1s2p$	0.376 616 9	0.376 44	0.047
$1s2s \rightarrow 1s3p$	0.151 674 1	0.151 34	0.002

Tabela 6.17: Comparação entre as forças de oscilador teóricas ("length form") obtidas pelo presente trabalho e o método variacional. f_L da referência [41].

Transição	f_A	f_A Variac.	Erro (%)
$1s^2 \rightarrow 1s2p$	0.278 431 5	0.276 2	0.808
$1s^2 \rightarrow 1s3p$	0.073 870 6	0.073 2	0.916
$1s2s \rightarrow 1s2p$	0.304 346 1	0.382 2	-20.37
$1s2s \rightarrow 1s3p$	0.188 889 1	0.149 3	26.52

Tabela 6.18: Comparação entre as forças de oscilador teóricas ("acceleration form") obtidas pelo presente trabalho e o método variacional. f_A da referência [44].

Os resultados para as transições de dipolo elétrico, principalmente para a "length form", indicam que o método pode fornecer resultados com precisão e confiança tanto para energias quanto para funções de onda.

Capítulo 7

Conclusão e Perspectivas

O método das coordenadas hiperesféricas é exato, teoricamente transparente e de abrangência suficiente para ser usado com sucesso na descrição de quaisquer sistemas de três corpos. Neste trabalho, o método foi aplicado a um sistema com forças coulombianas, de longo alcance, mas pode ser aplicado para forças de médio e curto alcances com igual sucesso.

A obtenção de funções de onda extremamente precisas em $R = 0$, via inclusão de termos logarítmicos na expansão da função radial, foi imperiosa para o alcance da acurácia desejada. Também foi crucial combinar a diagonalização truncada com a solução das equações radiais para que se conseguisse as condições iniciais estáveis e imprescindíveis. A tecnologia computacional desenvolvida nos códigos permitiu calcular curvas de potencial muito precisas, com altos valores de momenta angulares, possibilitando também a obtenção dos termos não adiabáticos com igual precisão.

E energia obtida para o estado fundamental do hélio está em excelente acordo com as calculadas por métodos variacionais, que são feitos no estado de arte. O

erro relativo é da ordem de 0.1 partes por milhão. As forças de oscilador atestam a qualidade da função de onda obtida. Com uma função de onda extremamente mais simples que as funções variacionais, obteve-se valores comparáveis para as energias e osciladores de força. No entanto, ainda permanecem problemas na obtenção dos estados excitados com a mesma precisão do estado fundamental. No atual estágio da pesquisa, as precisões para o primeiro estado excitado ($L = 0$ e $L = 1$) são da ordem de 10 ppm. O cálculo de estados excitados mais altos com grande precisão é importante para a compreensão das condições assintóticas da função de onda. Este problema teórico é um limitante para a obtenção da força de oscilador para transições no discreto entre os estados mais altos.

Na continuação da pesquisa, pretende-se analisar as propriedades assintóticas que são, no atual momento, o principal obstáculo teórico para o desenvolvimento do método hiperesférico adiabático. A compreensão dessas propriedades, dentro do formalismo hiperesférico, permitirá o estudo das transições entre estados excitados mais altos, transições para o contínuo e também o espalhamento de elétrons ou pósitrons em hidrogênio e hélio ionizado (He^+). Conceitualmente, o espalhamento do elétron ou pósitron pelo hélio ionizado (He^+) é um problema ainda não totalmente compreendido dentro do formalismo hiperesférico. O principal problema é a interação de longo alcance devido ao He^+, o que torna esse problema completamente diferente do espalhamento em hidrogênio.

Os resultados apresentados nesse trabalho indicam fortemente que o método adiabático hiperesférico proporciona não somente uma análise conceitual e elegante para o problema de três corpos, como também permite a obtenção de funções de onda e energias com muita precisão. O método hiperesférico se coloca atualmente

como uma alternativa que não cumpre unicamente as exigências conceituais mas também tem competitividade na obtenção de soluções precisas. Ele não está mais obstruído pela falta de procedimentos matemáticos que levam a soluções com a precisão desejada. Provou-se neste trabalho que o método é útil e eficaz, ajudando assim a estabelecê-lo definitivamente entre a comunidade científica.

Bibliografia

[1] J. J. De Groote, J. E. Hornos, H. T. Coelho, and C. D. Caldwell, Phys. Rev. B **46**, 2102 (1992)

[2] M. Born and R. Oppeinheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927)

[3] V. A. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930)

[4] J. H. Macek, J. Phys. B **1**, 831 (1968)

[5] H. T. Coelho, T. K. Das, and M. R. Robilotta, Phys. Rev. C **28**, 1812 (1983)

[6] H. T. Coelho and J. E. Hornos, Phys. Rev. A **43**, 6379 (1991)

[7] C. D. Lin, Phys. Rev A **10**, 1986 (1974)

[8] U. Fano, Physics Today **29**, N_0. 9, 32 (1976)

[9] C. H. Greene, Phys. Rev. A **23**, 661 (1981)

[10] J. E. Hornos, S. W. MacDowell, and C. D. Caldwell, Phys. Rev. A **33**, 2212 (1986)

[11] H. T. Coelho, J. J. De Groote, and J. E. Hornos, Phys. Rev. A **46**, 5443 (1992)

[12] U. Fano, Rep. Prog. Phys. **46**, 97 (1983)

[13] C. D. Lin, Phys. Rep. 257, 1-83 (1995)

[14] M. Masili, J. J. De Groote, and J. E. Hornos, Phys. Rev. A **52**, 3362 (1995)

[15] Yu. F. Smirnov and K. V. Shitikova, Sov. J. Part. Nucl. **8**(4), 344 (1977)

[16] J. J. De Groote, J. E. Hornos, and A. V. Chaplik, Phys. Rev. B **46**, 12773 (1992)

[17] M. I. Haysak, V. I. Lengyel, S. Chapupka, and M. Salak, Czech. J. Phys. **41**, 799 (1991)

[18] P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York, p. 1665 (1953)

[19] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, 3rd Edition, Washington: (March 1965)

[20] Albert Messiah, *Quantum Mechanics,* vol. II; 3rd Edition, Amsterdam: North Holland Publishing Company, (1965)

[21] C. D. Lin and X. Liu, Phys. Rev. A **37**, 2749 (1988)

[22] Z. Zhen and J. Macek, Phys. Rev. A **34**, 838 (1986)

[23] J. H. Bartlett, Phys. Rev. **51**, 661 (1937)

[24] J. Pierce, Am. Math. Monthly **43**, 530 (1936)

[25] V. A. Fock, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **18**, 161 (1954)

[26] E. A. Hylleraas, Z. Physik **54**, 151 (1929)

[27] E. M. Ermolaev and G. B. Sochilin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **155**, 1050 (1964) [Soviet Phys–Doklady **9**, 292 (1964)]

[28] C. L. Pekeris, Phys. Rev. **115**, 1216 (1959)

[29] M. Masili. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993

[30] C. H. Park, A. F. Starace, J. Tan, and C. D. Lin, Phys. Rev. A **33**, 1000 (1986)

[31] K. Frankowski and C. L. Pekeris, Phys. Rev. **146**, 46 (1966)

[32] A. G. Abrashkevich, M. Shapiro, Phys. Rev. A **50**, 1205 (1994)

[33] Bin Zhou, C. D. Lin, Jian-Zhi Tang, S. Watanabe, and M. Matsuzawa, J. Phys. B **26**, 2555 (1993)

[34] A. G. Abrashkevich, D. G. Abrashkevich, M. I. Gaysak, V. I. Lendyel, I. V. Puzynin, and S. I. Vinitsky, Phys. Lett. A **152**, 467 (1991)

[35] J. T. Tang, S. Watanabe, and M. Matsuzawa, Phys. Rev. A **46**, 2437 (1992)

[36] E. Clementi and C. Roetti, Atom. Data Nucl. Data Tables **14**, 177 (1974)

[37] C. F. Fischer and M. Idrees, J. Phys. B **23**, 697 (1990)

[38] C. E. Moore, Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. (U.S.). Natl. Stand. Ref. Data Ser. No. 35, Vol. 1 (U.S. GPO, Washington, D.C., 1971)

[39] Y. Accad, C. L. Pekeris, and B. Schiff, Phys. Rev. A **4**, 516 (1971)

[40] M. K. Chen, J. Phys. B **27**, 4847, (1994)

[41] A. Kono and S. Hattori, Phys. Rev. A **29**, 2981 (1984)

[42] J. T. Tang, S. Watanabe, and M. Matsuzawa, Phys. Rev. A **46**, 3758 (1992)

[43] W. F. Chan, G. Cooper, K. H. Sze, and C. E. Brion, J. Phys. B **23**, L523 (1990)

[44] K. Hijikata, I. Matsubara, and S. Ishigro, Rep. Uni. Electro-Comm. **32** (2), 227 (1982)

Apêndices

Apêndice A

Cálculo dos Coeficientes de Mistura dos Canais

Estamos procurando calcular os elementos de matriz (3.4) que aparecem na equação (3.3), expressos por:

$$C^{LM}_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}(\alpha) = \iint \frac{\mathcal{Y}^{LM*}_{l'_1 l'_2} \mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}}{\sqrt{1 - \sin(2\alpha)\cos\theta_{12}}} d\Omega_1\, d\Omega_2. \tag{A.1}$$

Usando o teorema da adição para expandir a raiz quadrada obtém-se

$$\frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} = \frac{1}{R\sqrt{1 - \sin(2\alpha)\cos\theta_{12}}} =$$

$$= \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{m=-J}^{+J} \frac{4\pi}{2J+1} Y^*_{Jm}(\Omega_1) Y_{Jm}(\Omega_2) \frac{r^J_<}{r^{J+1}_>} =$$

$$= \begin{cases} \displaystyle\sum_{J=0}^{\infty} \sum_{m=-J}^{+J} \frac{4\pi}{2J+1} Y^*_{Jm}(\Omega_1) Y_{Jm}(\Omega_2) \frac{(\tan\alpha)^J}{R\cos\alpha} & r_1 < r_2 \\ \displaystyle\sum_{J=0}^{\infty} \sum_{m=-J}^{+J} \frac{4\pi}{2J+1} Y^*_{Jm}(\Omega_1) Y_{Jm}(\Omega_2) \frac{(\cot\alpha)^J}{R\sin\alpha} & r_2 < r_1 \end{cases} \tag{A.2}$$

Utilizando a equação (2.20) para $\mathcal{Y}^{LM}_{l_1 l_2}$ e escrevendo os coeficientes de Clebsh-Gordan em termos dos símbolos 3-j como mostrado na referência [20] tem-se

$$C^{LM}_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}(\alpha) = \sum_{\substack{m'_1 m'_2 \\ m_1 m_2}} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{m=-J}^{+J} \iint (2L+1)(-1)^{l_1-l_2+l'_1-l'_2+m_1+m_2+m} \times$$

$$\times \frac{4\pi}{2J+1} \frac{(\tan\alpha)^J}{R\cos\alpha} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & l'_2 & L' \\ m'_1 & m'_2 & -M' \end{pmatrix} \times$$

$$\times Y_{l_1\,-m_1}(\Omega_1) Y_{l'_1 m'_1}(\Omega_1) Y_{J\,-m}(\Omega_1) Y_{l_2\,-m_2}(\Omega_2) Y_{l'_2 m'_2}(\Omega_2) Y_{J\,m}(\Omega_2)\, d\Omega_1\, d\Omega_2. \quad \text{(A.3)}$$

Esta última equação é para $r_1 < r_2$. Utilizando a integração sobre três harmônicos esféricos [20] em termos dos símbolos 3-j e eliminando as somas sobre os m's pelo uso das fórmulas de transformação e somas para os símbolos 3-j em termos dos símbolos 6-j obtém-se finalmente

$$C^{LM}_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}(\alpha) = \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{(\tan\alpha)^J}{\cos\alpha} \chi^J_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}, \qquad 0 \le \alpha \le \pi/4. \quad \text{(A.4)}$$

Analogamente, para $r_2 < r_1$:

$$C^{LM}_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}(\alpha) = \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{(\cot\alpha)^J}{\sin\alpha} \chi^J_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}, \qquad \pi/4 \le \alpha \le \pi/2, \quad \text{(A.5)}$$

onde definimos

$$\chi^J_{l_1 l_2 l'_1 l'_2} = (-1)^{J+L} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l'_1+1)(2l'_2+1)} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l'_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l'_1 & J \end{Bmatrix} \quad \text{(A.6)}$$

e os 3-j e 6-j estão definidos na referência [20]. Os limites do somatório são:

$$J_{\min} = \max\{\|l_1 - l_1'\|, \|l_2 - l_2'\|\}, \tag{A.7}$$

$$J_{\max} = \min\{l_1 + l_1', l_2 + l_2'\}. \tag{A.8}$$

Apêndice B

Relações de Recorrência

B.1 Função de Canal

No cálculo das funções de canal $\Phi_\mu(R;\Omega)$ pela expansão em série de potências na variável $x = \tan(\alpha/2)$, substituimos a função (3.19) na equação (3.11) e obtemos uma relação de recorrência para os coeficientes $\tilde{f}^{(N)}_{\mu l_1 l_2}(R)$ como segue:

$$[N(N-1) + 2N(l_1+1)]\,\tilde{f}^{(N+1)}_{\mu l_1 l_2} = 4p_\mu(N+l_1)\tilde{f}^{(N)}_{\mu l_1 l_2} -$$

$$-\Big\{(N-2)(N-3) + (N-2)(4S_\mu - 8l_2 - 2l_1 - 8) +$$

$$+(4S_\mu l_1 + 6S_\mu + 4p_\mu^2) - 4\left[(l_1+l_2+2)^2 - U_\mu\right]\Big\}\,\tilde{f}^{(N-1)}_{\mu l_1 l_2} -$$

$$-2p_\mu(4l_1 + 8l_2 - 8)\tilde{f}^{(N-2)}_{\mu l_1 l_2} - \Big\{-(N-4)(N-5) -$$

$$-(2l_1 + 8l_2 + 10)(N-4) + \left[4S_\mu^2 - 8S_\mu l_1 - 16S_\mu l_2 - 24S_\mu - 4p_\mu^2\right] +$$

$$+4\left[(l_1+l_2+2)^2-U_\mu\right]\Big\}\,\tilde{f}^{(N-3)}_{\mu l_1 l_2}-4p_\mu\left[N-5-\right.$$

$$\left.-l_1+2S_\mu-1\right]\tilde{f}^{(N-4)}_{\mu l_1 l_2}-\left[-(N-6)(N-7)+\right.$$

$$\left.+(N-6)(2l_1-4S_\mu)+\left(4S_\mu l_1-4S_\mu^2+2S_\mu\right)\right]\tilde{f}^{(N-5)}_{\mu l_1 l_2}, \quad \text{(B.1)}$$

onde

$$S_\mu = l_1+l_2+2-m_\mu, \quad \text{(B.2)}$$

$$p_\mu = -\frac{ZR}{n_\mu}. \quad \text{(B.3)}$$

O valor de m_μ^2 é dado pela curva de potencial em $R = 0$, isto é, $m_\mu = \sqrt{U_\mu(R=0)}$, e n_μ é o nível de energia do átomo de hidrogênio.

B.2 Função Hiper-Radial em $R = 0$

Na resolução da equação radial (4.1), a função hiper-radial em $R \sim 0$ é expandida na forma de Fock, dada pela expressão (4.13), que contém as singularidades logarítmicas. As curvas de potencial e acoplamentos não adiabáticos são expandidos em série de Taylor em torno da origem de acordo com as expressões (4.14), (4.15) e (4.16). Com essas expansões, obtemos a seguinte relação de recorrência para os coeficientes $f^{(I,K)}_{\mu\hat{\mu}}$:

$$\left[(m_{\hat{\mu}}+K+p)^2-m_\mu^2\right]f^{(K+p,K)}_{\mu\hat{\mu}}+2Ef^{(K+p-2,K)}_{\mu\hat{\mu}}+$$

$$+2(m_{\hat{\mu}}+K+p)(K+q+1)f^{(K+p,K+1)}_{\mu\hat{\mu}}+$$

$$+(K+q+2)(K+q+1)f_{\mu\hat{\mu}}^{(K+p,K+2)} +$$

$$\sum_{\theta}\Big[U_{\mu}^{(p-\theta)}f_{\mu\hat{\mu}}^{(K+\theta,K)} + 2(K+\theta+m_{\hat{\mu}}+1/2)P_{\mu\nu}^{(p-\theta-1)}f_{\mu\hat{\mu}}^{(K+\theta,K)} +$$

$$+2(K+q+1)P_{\mu\nu}^{(p-\theta-1)}f_{\mu\hat{\mu}}^{(K+\theta,K+1)}\Big] +$$

$$+\sum_{\tilde{\theta}} Q_{\mu\nu}^{(p-\tilde{\theta}-2)}f_{\mu\hat{\mu}}^{(K+\tilde{\theta},K)} = 0, \tag{B.4}$$

com $p = I - K + 2$, $\theta = p - n - 1$ e $\tilde{\theta} = p - n - 2$. Dos termos de ordem zero, ou seja, termos constantes, determinamos que:

$$S_{\hat{\mu}} = m_{\hat{\mu}} + \frac{1}{2}. \tag{B.5}$$

Apêndice C

Propriedades Analíticas em $R = 0$

Neste apêndice serão deduzidas expressões analíticas em $R = 0$ utilizadas para a obtenção das curvas de potencial, dos acoplamentos $P_{\mu\nu}(R)$ e $Q_{\mu\nu}(R)$, além de suas derivadas de ordens mais altas. Esse apêndice reproduz o material que já existe na referência [29] e será incluído aqui para que este trabalho fique auto-consistente. As três relações a seguir mostram a forma do operador angular (2.15) bem como as definições dos acoplamentos não adiabáticos.

$$\boldsymbol{U}(R,\Omega) \equiv \boldsymbol{\Lambda}^2 + RC(\Omega), \tag{C.1}$$

$$P_{\mu\nu}(R) \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_\nu \rangle = -\frac{\langle \Phi_\mu | C | \Phi_\nu \rangle}{U_\mu - U_\nu}, \tag{C.2}$$

$$Q_{\mu\nu}(R) \equiv \langle \Phi_\mu | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \Phi_\nu \rangle. \tag{C.3}$$

A equação angular de autovalores (3.1) é

$$\boldsymbol{U}(R,\Omega)|\Phi_\nu\rangle = U_\nu(R)|\Phi_\nu\rangle. \tag{C.4}$$

O cálculo do $P_{\mu\nu}(R)$ pela equação (C.2) foi demonstrado na seção (4.1) e só é válido para $U_\mu \neq U_\nu$.

A derivada de segunda ordem da equação (C.4) é:

$$2C\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle + \boldsymbol{U}\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\Phi_\nu\rangle = \frac{d^2}{dR^2}U_\nu|\Phi_\nu\rangle + 2\frac{d}{dR}U_\nu\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle + U_\nu\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\Phi_\nu\rangle. \quad \text{(C.5)}$$

Projetando na base das funções de canal temos:

$$2\langle\Phi_\mu|C\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle + (U_\mu - U_\nu)Q_{\mu\nu} = \frac{d^2}{dR^2}U_\nu\delta_{\mu\nu} + 2\frac{d}{dR}U_\nu P_{\mu\nu} \quad \text{(C.6)}$$

Para o caso $\mu = \nu$, a equação (C.6) fica:

$$\frac{d^2}{dR^2}U_\mu = 2\langle\Phi_\mu|C\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle = 2\sum_\tau\langle\Phi_\mu|C|\Phi_\tau\rangle\langle\Phi_\tau|\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\mu\rangle, \quad \text{(C.7)}$$

onde foi usada a completeza das funções de canal Φ_μ. Usando a equação para o $P_{\mu\nu}$ em (C.2), obtemos

$$\frac{d^2}{dR^2}U_\mu = 2\sum_\tau(U_\mu - U_\tau)P_{\mu\tau}^2. \quad \text{(C.8)}$$

Para o caso $\mu = \nu$ não degenerado, isto é, $U_\mu(0) \neq U_\nu(0)$, temos:

$$Q_{\mu\nu} = \frac{1}{U_\mu - U_\nu}\left[2\frac{d}{dR}U_\nu P_{\mu\nu} - 2\langle\Phi_\mu|C\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle\right]. \quad \text{(C.9)}$$

Da mesma forma, usando a completeza de Φ_μ e a equação (C.2) obtemos:

$$Q_{\mu\nu} = \frac{2}{U_\mu - U_\nu}\left[\left(\frac{d}{dR}U_\nu - \frac{d}{dR}U_\mu\right)P_{\mu\nu} + \sum_{\tau\neq\mu}(U_\mu - U_\tau)P_{\mu\tau}P_{\tau\nu}\right]. \quad \text{(C.10)}$$

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

A derivada de terceira ordem de (C.4) é

$$3C\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\Phi_\nu\rangle + \boldsymbol{U}\frac{\partial^3}{\partial R^3}|\Phi_\nu\rangle = \frac{d^3}{dR^3}U_\nu|\Phi_\nu\rangle +$$

$$+3\frac{d^2}{dR^2}U_\nu\frac{\partial}{\partial R}|\Phi_\nu\rangle + 3\frac{d}{dR}U_\nu\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\Phi_\nu\rangle + U_\nu\frac{\partial^3}{\partial R^3}|\Phi_\nu\rangle. \tag{C.11}$$

Novamente projetando em Φ_μ, temos:

$$3\langle\Phi_\mu|C\frac{\partial^2}{\partial R^2}|\Phi_\nu\rangle + (U_\mu - U_\nu)\langle\Phi_\mu|\frac{\partial^3}{\partial R^3}|\Phi_\nu\rangle =$$

$$= \frac{d^3}{dR^3}U_\nu\delta_{\mu\nu} + 3\frac{d^2}{dR^2}U_\nu P_{\mu\nu} + 3\frac{d}{dR}U_\nu Q_{\mu\nu}. \tag{C.12}$$

Para $\mu = \nu$ obtemos:

$$\frac{d^3}{dR^3}U_\mu = -3\sum_{\tau\neq\mu}(U_\mu - U_\tau)P_{\mu\tau}Q_{\tau\mu} - 2Q_{\mu\mu}\frac{d}{dR}U_\mu, \tag{C.13}$$

onde novamente utilizamos a completeza das funções de canal e a equação (C.2).

O cálculo dos $P_{\mu\nu}$'s a partir da equação (C.2) não pode ser feito para as curvas degeneradas, ou seja, $\mu \neq \nu$ e $U_\mu(0) = U_\nu(0)$. Para esses casos, pode-se usar a regra de L'Hospital. Dessa forma,

$$P_{\mu\nu} = \lim_{R\to 0}\frac{-\dot{V}_{\mu\nu}}{\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu} \tag{C.14}$$

onde

$$V_{\mu\nu} = \langle\Phi_\mu|C|\Phi_\nu\rangle. \tag{C.15}$$

Assim, para $\mu \neq \nu$ e $U_\mu(0) = U_\nu(0)$ temos:

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu}\sum_{\tau\neq\mu,\nu}(U_\mu - U_\tau)P_{\mu\tau}P_{\tau\nu}. \tag{C.16}$$

As derivadas de $P_{\mu\nu}(R)$ para $U_\mu \neq U_\nu$ são obtidas a partir da equação (C.2). Assim,

$$\frac{d}{dR}P_{\mu\nu} = \frac{-1}{U_\mu - U_\nu}\left[2\left(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu\right)P_{\mu\nu} - \sum_{\tau\neq\mu,\nu}\left(U_\mu + U_\nu - 2U_\tau\right)P_{\mu\tau}P_{\tau\nu}\right], \quad \text{(C.17)}$$

onde o *ponto* designa diferenciação com relação a R.

No cálculo da derivada do $P_{\mu\nu}(R)$ para o caso $U_\mu = U_\nu$, também aplicamos a regra de L'Hospital em (C.17):

$$\dot{P}_{\mu\nu} = \lim_{R\to 0}\frac{\dot{T}_{\mu\nu}}{\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu} \quad \text{(C.18)}$$

onde

$$T_{\mu\nu} = -2\left(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu\right)P_{\mu\nu} + \sum_{\tau\neq\mu,\nu}\left(U_\mu + U_\nu - 2U_\tau\right)P_{\mu\tau}P_{\tau\nu}. \quad \text{(C.19)}$$

Portanto:

$$\frac{d}{dR}P_{\mu\nu} = \frac{-1}{3\left(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu\right)}\left\{2\left(\ddot{U}_\mu - \ddot{U}_\nu\right)P_{\mu\nu} - \right.$$

$$\left. - \sum_{\tau\neq\mu,\nu}\left[\left(\dot{U}_\mu + \dot{U}_\nu - 2\dot{U}_\tau\right)P_{\mu\tau}P_{\tau\nu} + 2\left(U_\mu - U_\tau\right)\left(\dot{P}_{\mu\tau}P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau}\dot{P}_{\tau\nu}\right)\right]\right\}. \quad \text{(C.20)}$$

Para a derivada segunda de $P_{\mu\nu}(R)$, no caso não degenerado, partimos da equação (C.17) e obtemos:

$$\frac{d^2}{dR^2}P_{\mu\nu} = \frac{-1}{U_\mu - U_\nu}\left\{3\left(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu\right)\dot{P}_{\mu\nu} + 2\left(\ddot{U}_\mu - \ddot{U}_\nu\right)P_{\mu\nu} - \right.$$

$$- \sum_{\tau\neq\mu,\nu}\left[\left(\dot{U}_\mu + \dot{U}_\nu - 2\dot{U}_\tau\right)P_{\mu\tau}P_{\tau\nu} + \right.$$

$$\left.\left. + \left(U_\mu + U_\nu - 2U_\tau\right)\left(\dot{P}_{\mu\tau}P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau}\dot{P}_{\tau\nu}\right)\right]\right\}. \quad \text{(C.21)}$$

Para $U_\mu(0) = U_\nu(0)$, aplicamos novamente a regra de L'Hospital na equação acima. Assim,

$$\ddot{P}_{\mu\nu} = \lim_{R\to 0} \frac{\dot{Z}_{\mu\nu}}{\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu} \tag{C.22}$$

onde

$$\begin{aligned} Z_{\mu\nu} = & -3\left(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu\right)\dot{P}_{\mu\nu} - 2\left(\ddot{U}_\mu - \ddot{U}_\nu\right)P_{\mu\nu} + \\ & + \sum_{\tau\neq\mu,\nu}\Big[\left(\dot{U}_\mu + \dot{U}_\nu - 2\dot{U}_\tau\right)P_{\mu\tau}P_{\tau\nu} + \\ & + \left(U_\mu + U_\nu - 2U_\tau\right)\left(\dot{P}_{\mu\tau}P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau}\dot{P}_{\tau\nu}\right)\Big]. \end{aligned} \tag{C.23}$$

Daí,

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dR^2}P_{\mu\nu} = & \frac{-1}{4\left(\dot{U}_\mu - \dot{U}_\nu\right)}\Big\{5\left(\ddot{U}_\mu - \ddot{U}_\nu\right)\dot{P}_{\mu\nu} + \\ & + \left(\dddot{U}_\mu - \dddot{U}_\nu\right)P_{\mu\nu} - \sum_{\tau\neq\mu,\nu}\Big[\left(\ddot{U}_\mu + \ddot{U}_\nu - 2\ddot{U}_\tau\right)P_{\mu\tau}P_{\tau\nu} + \\ & + 2\left(\dot{U}_\mu + \dot{U}_\nu - 2\dot{U}_\tau\right)\left(\dot{P}_{\mu\tau}P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau}\dot{P}_{\tau\nu}\right) + \\ & + 2\left(U_\mu - U_\tau\right)\left(\ddot{P}_{\mu\tau}P_{\tau\nu} + 2\dot{P}_{\mu\tau}\dot{P}_{\tau\nu} + P_{\mu\tau}\ddot{P}_{\tau\nu}\right)\Big]\Big\}. \end{aligned} \tag{C.24}$$

Por último, necessitaremos da derivada primeira do $Q_{\mu\nu}(R)$. Partindo da definição do $P_{\mu\nu}(R)$, dada pela equação (C.2), a diferenção com relação a R é:

$$\dot{P}_{\mu\nu} = \langle\frac{\partial}{\partial R}\Phi_\mu|\frac{\partial}{\partial R}\Phi_\nu\rangle + Q_{\mu\nu}. \tag{C.25}$$

Usando a definição dos $Q_{\mu\nu}$'s dada por (C.3) e a completeza das funções de canal, chegamos à seguinte equação para o $Q_{\mu\nu}(R)$:

$$Q_{\mu\nu} = \dot{P}_{\mu\nu} + \sum_{\tau} P_{\mu\tau} P_{\tau\nu}. \tag{C.26}$$

Derivando (C.26) obtemos:

$$\frac{d}{dR} Q_{\mu\nu} = \ddot{P}_{\mu\nu} + \sum_{\tau} \left(\dot{P}_{\mu\tau} P_{\tau\nu} + P_{\mu\tau} \dot{P}_{\tau\nu} \right). \tag{C.27}$$

Todas as equações obtidas são extremamente importantes devido ao fato de evitarmos diferenciação numérica e também porque são todas dependentes apenas de U_μ, $\dot{U}_\mu$ e $P_{\mu\nu}$.

Apêndice D

Coeficientes Assintóticos

$(R \longrightarrow \infty)$

Vimos na seção (4.3) que para a Aproximação Adiabática Desacoplada (UAA) a solução assintótica da equação radial (4.17) é dada em termos da função de Kummer $U(a, b, z)$, que assintoticamente ($z \longrightarrow \infty$) é expandida em potências de $1/z$, de acordo com a expressão (4.29) [19]. Então, para a Aproximação Adiabática Acoplada (CAA) a função hiper-radial é expandida em potências de $1/z$, onde $z = 2k_\mu R$, de acordo com a equação (4.31). As curvas de potencial são expandidas em potências de $1/R$ conforme (4.17), assim como os acoplamentos $P_{\mu\nu}(R)$ e $Q_{\mu\nu}(R)$. Substituindo as expansões na equação radial (4.1) e considerando somente os termos até terceira ordem em $1/z$ obtemos a seguinte relação para os coeficentes da expansão da função hiper-radial:

$$
\begin{aligned}
&\left[\frac{S_{\hat{\mu}}(S_{\hat{\mu}}-1)}{z^2} - \frac{S_{\hat{\mu}}}{z} + \frac{1}{4}\right] G^{(0)}_{\mu\hat{\mu}} + \\
&+ \left[\frac{(S_{\hat{\mu}}-1)(S_{\hat{\mu}}-2)}{z^3} + \frac{1-S_{\hat{\mu}}}{z^2} + \frac{1}{4z}\right] G^{(1)}_{\mu\hat{\mu}} + \\
&+ \left[\frac{2-S_{\hat{\mu}}}{z^3} + \frac{1}{4z^2}\right] G^{(2)}_{\mu\hat{\mu}} + \frac{1}{4z^3} G^{(3)}_{\mu\hat{\mu}} + \\
&+ \left[\frac{2k_{\hat{\mu}}U^{(3)}_{\mu}}{z^3} + \frac{U^{(2)}_{\mu}+1/4}{z^2} + \frac{Z-1}{k_{\hat{\mu}}z} + \frac{Z^2/n^2_{\mu}+2E}{4k^2_{\hat{\mu}}}\right] \times \\
&\times \left[G^{(0)}_{\mu\hat{\mu}} + \frac{G^{(1)}_{\mu\hat{\mu}}}{z} + \frac{G^{(2)}_{\mu\hat{\mu}}}{z^2} + \frac{G^{(3)}_{\mu\hat{\mu}}}{z^3}\right] + \\
&+ \left[2\frac{P^{(1)}_{\mu\nu}}{z} + 8k^2_{\hat{\mu}}\frac{P^{(3)}_{\mu\nu}}{z^3}\right] \left[\left(\frac{S_{\hat{\mu}}}{z} - \frac{1}{2}\right) G^{(0)}_{\nu\hat{\mu}} + \right. \\
&\left. + \left(\frac{S_{\hat{\mu}}-1}{z^2} - \frac{1}{2z}\right) G^{(1)}_{\nu\hat{\mu}} + \left(\frac{S_{\hat{\mu}}-2}{z^3} - \frac{1}{2z^2}\right) G^{(2)}_{\nu\hat{\mu}} - \frac{1}{2z^3} G^{(3)}_{\nu\hat{\mu}}\right] + \\
&+ \frac{Q^{(2)}_{\mu\nu}}{z^2}\left[G^{(0)}_{\nu\hat{\mu}} + \frac{G^{(1)}_{\nu\hat{\mu}}}{z}\right] = 0
\end{aligned}
\tag{D.1}
$$

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

Desta relação de recorrência, obtemos,

$$k^2_{\mu} = -\frac{Z^2}{n^2_{\mu}} - 2E \tag{D.2}$$

e

$$S_{\mu} = \frac{Z-1}{k_{\mu}}. \tag{D.3}$$

Os coeficientes de ordem zero $G^{(0)}_{\mu\hat{\mu}}$ são arbitrários e por isso foram escolhidos como:

$$G^{(0)}_{\mu\hat{\mu}} = \delta_{\mu\hat{\mu}}. \tag{D.4}$$

Para $\mu \neq \hat{\mu}$ e curvas não degeneradas assintoticamente, ou seja, curvas que têm $n_\mu \neq n_{\hat{\mu}}$, os coeficientes de primeira ordem são:

$$G^{(1)}_{\mu\hat{\mu}} = \frac{4k^2_{\hat{\mu}} P^{(1)}_{\mu\hat{\mu}}}{k^2_{\hat{\mu}} - k^2_{\mu}}. \tag{D.5}$$

Para $\mu = \hat{\mu}$ temos:

$$G^{(1)}_{\mu\mu} = -\left(S_\mu - \frac{1}{2}\right)^2 - U^{(2)}_{\mu} - Q^{(2)}_{\mu\mu} + P^{(1)}_{\mu\nu} G^{(1)}_{\nu\mu}. \tag{D.6}$$

Para $\mu \neq \hat{\mu}$ e $n_\mu = n_{\hat{\mu}}$, temos:

$$G^{(1)}_{\mu\hat{\mu}} = -Q^{(2)}_{\mu\hat{\mu}} + P^{(1)}_{\mu\nu} G^{(1)}_{\nu\hat{\mu}}. \tag{D.7}$$