

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

FUNÇÕES DE CANAL E CURVAS DE
POTENCIAL PARA O ÁTOMO DE
LÍTIO PELO MÉTODO ADIABÁTICO
HIPERESFÉRICO.

José Paulo D'Incao

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

dl

Orientador: Prof. Dr. Esmerindo de Sousa Bernardes

USP/IFSC/SBI



8-2-001466

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS - 2002

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Funções de canal e curvas de potencial para o átomo de lítio pelo método adiabático hipersférico / José Paulo D'Incao.–São Carlos, 2002.

<123> p.

Tese (Doutorado)–Instituto de Física de São Carlos, 2002.

Orientador: Prof. Dr. Esmerindo de Sousa Bernardes 1. Formalismo

Hipersférico. 2. Curvas de Potencial. 1. Título.



**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
JOSÉ PAULO D'INCAO, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA
DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26-8-2002.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Esmerindo de Sousa Bernardes (Orientador e Presidente) – IFSC-USP

Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho – UNICAMP

Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto – IF-USP

Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima – UNICAMP

Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva – IQSC-USP

Aos meus pais
Denise e José Arthur.

*Este trabalho teve o apoio
financeiro da FAPESP.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Esmerindo por me acompanhar nesta jornada, por suas sugestões e incentivo. Agradeço também aos professores Luiz Nunes de Oliveira, Fernando J. da Paixão, Lidério C. Ioriatti e José Fernando Fontanari por darem o apoio necessário para o desenvolvimento deste projeto. Agradeço em especial,

- ao Prof. Djalma M. Redondo por compartilhar sua visão de mundo e o seu conhecimento.
- aos colegas Jean Jacques, Esmerindo, Mauro e Antonio Sérgio, por toda a força.
- aos amigos Cláudia (Pio), Jabha, Fernando(s), Esponja, Mauro (Bx), Gabriel, Danilo e Patrícia, Nescau, Silvinha (Pe), MPeko, Cláudia (Araujo), Cíntia (Vc), Marcos e Lilian, todos vocês são fundamentais. Aos colegas de dept. Leo e Dani.
- aos meus irmãos Pedro, Eleonora (Ola), Carlos Alexandre (Gucho), Maria Cristina (Tuc) e minha tia Maria Angela. Em especial minha irmã Eleonora e meu cunhado Nick, pois nada seria como foi sem vocês.
- à Valeria pelo carinho, compreensão, amizade, companheirismo e força (nós sobrevivemos)

CONTEÚDO

RESUMO-ABSTRACT	1
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	3
CAPÍTULO 2 - MÉTODO ADIABÁTICO HIPERESFÉRICO	11
2.1 Funções de canal e curvas de potencial	11
2.2 Estados ligados e ressonantes	13
2.3 Classificação dos níveis de energia atômicos	15
CAPÍTULO 3 - MÉTODO ADIABÁTICO HIPERESFÉRICO PARA O ÁTOMO DE LÍTIO	19
3.1 Equação do potencial. Separação adiabática angular	23
3.2 Funções de canal para o sistema de dois elétrons	24
3.3 Funções de canal para o sistema de três elétrons	26
CAPÍTULO 4 - PROPRIEDADES ANALÍTICAS DA FUNÇÃO DE CANAL	30
4.1 Problema de 3 corpos (Li^+)	30
4.1.1 Pontos singulares regulares	31
4.1.2 Relação de recorrência	33
4.2 Problema de 4 corpos (Li)	36
4.2.1 Pontos singulares regulares	36
4.2.2 Relação de recorrência	38
CAPÍTULO 5 - SIMETRIAS DA FUNÇÃO DE CANAL	43
5.1 Princípio de Exclusão de Pauli	44
5.1.1 Funções de canal $S = 1/2$	44
5.1.2 Funções de canal $S = 3/2$	46
5.2 Condições de Contorno	47
5.2.1 Funções de canal para o sistema de dois elétrons	48

5.2.2	Funções de canal $S = 1/2$	49
5.2.3	Funções de canal $S = 3/2$	50
CAPÍTULO 6 - FUNÇÕES DE CANAL E CURVAS DE POTENCIAL. RESULTADOS		52
6.1	Problema de 3 corpos (Li^+)	53
6.1.1	Curvas de potencial	53
6.1.2	Acoplamentos não adiabáticos	55
6.1.3	Classificação dos estados atômicos. Auto-energias	56
6.2	Problema de 4 corpos (Li)	59
6.2.1	Curvas de potencial	60
6.2.2	Classificação dos estados duplamente e triplamente excitados.	69
6.2.3	Auto-energias	74
6.3	Separação adiabática angular. Quebra de simetria.	77
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.		83
APÊNDICE A - CORRELAÇÃO ELETRÔNICA		88
A.1	Interação Coulombiana	88
A.2	Cálculo dos termos de acoplamento	92
APÊNDICE B - ATUAÇÃO DE S_3 NAS COORDENADAS HIPERESFÉRICAS		95
B.1	Atuação nos hiperângulos	95
B.2	Atuação nos esféricos harmônicos	97
B.3	Atuação nas funções de canal	98
APÊNDICE C - SISTEMA ACOPLADO DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS		100
C.1	Solução geral	100
C.2	Condição de contorno. Sistema de dois elétrons	102
C.3	Condição de contorno. Sistema de três elétrons	103
C.4	Condição de <i>Matching</i>	106
BIBLIOGRAFIA		108

LISTA DE FIGURAS

2.1	Curvas de potencial, típicas de sistemas atômicos.	13
2.2	Estrutura de níveis para o átomo de He com $n = N = 3$	17
3.1	Coordenadas hipersféricas.	20
6.1	Curvas de potencial para singleto e tripleto do íon Li^+ com momento angular total $l_{12} = 0, 1$, nas configurações de momento angular s^2 , sp e p^2	54
6.2	Acoplamentos não-adiabáticos, diagonais (parte superior da figura) e não diagonais (parte inferior da figura), para os três canais mais baixos do íon Li^+ com $^1\text{S}^e$ e $^3\text{S}^e$ nas configurações de momento angular s^2 e p^2	55
6.3	Acoplamentos não-adiabáticos, diagonais (parte superior da figura) e não diagonais (parte inferior da figura), para os três canais mais baixos do íon Li^+ com $^1\text{P}^o$ e $^3\text{P}^o$ na configuração de momento angular sp	56
6.4	Acoplamentos coulombianos $C_{\gamma\gamma'}(R, y)$ entre os três canais mais baixos (s^2) $^3\text{S}^e \text{Li}^+$, em $R = 2.0$ a.u.	62
6.5	Acoplamentos coulombianos $C_{\gamma\gamma'}(R, y)$ entre o canal mais baixo e outros mais altos com relação ao aumento de R	63
6.6	Curvas de potencial para o dubleto $^2\text{S}^e$ do átomo de lítio com configuração de momento angular s^3 e sp^2	64
6.7	Curvas de potencial para o quadrupeto $^4\text{S}^e$ do átomo de lítio com configuração de momento angular s^3 e sp^2	65
6.8	Superposição das curvas de potencial com configuração de momento angular s^3 e sp^2 para cada uma das simetrias $^2\text{S}^e$ e $^4\text{S}^e$ do átomo de lítio.	66
6.9	Comparação das curvas de potencial (s^3) $^2\text{S}^e$ calculadas no presente trabalho (linhas sólidas) com as curvas obtidas pela diagonalização truncada (linhas tracejadas).	67

6.10	Convergência da curva de potencial mais baixa de ${}^2S^e$, com relação à adição dos acoplamentos $\mathcal{W}_{\gamma\gamma'}$	68
6.11	Classificação dos estados excitados $1s1sn''s$ ${}^2S^e$, duplamente excitados $1sn'sn''s$ ${}^2S^e$ e triplamente excitados $nsn'sn''s$ ${}^2S^e$, em termos das curvas de potencial $U_\lambda(R)$	70
6.12	Grupo de curvas de potencial (s^3) ${}^2S^e$ Li (Grupo-II), suportando os estados duplamente excitados e convergindo para os estados excitados $1sns$ ${}^{1,3}S^e$ do Li^+	71
6.13	Grupo de curvas de potencial (s^3) ${}^2S^o$ Li (Grupo-III), suportando os estados triplamente excitados e convergindo para os estados duplamente excitados $nsn's$ ${}^{1,3}S^e$ do Li^+	72
6.14	Curvas de potencial do lítio.	74
6.15	Séries de Rydberg $1s^2({}^1S^e)ns$, $1s2s({}^1S^e)ns$, $1s2s({}^3S^e)ns$ e $2s2s({}^1S^e)ns$ do átomo de lítio na simetria ${}^2S^e$	76
6.16	Comparação entre a curva de potencial mais baixa, $U_\lambda^{(1)}(R)$ (linha sólida) e $U_\lambda^{(0)}(R)$ (linha tracejada), calculadas com até três canais acoplados, na aproximação elétron-núcleo.	81
6.17	Comparação entre a curva de potencial mais baixa, $U_\lambda^{(1)}(R)$ (linha sólida) e $U_\lambda^{(0)}(R)$ (linha tracejada), calculadas com até três canais acoplados, na aproximação diagonal da correlação eletrônica.	81
6.18	Diferença $ \Delta U_\lambda(R) = U_\lambda^{(1)}(R) - U_\lambda^{(0)}(R) $ para a curva mais baixa ($\lambda = 2$) com um e dois canais, (a) e (b) respectivamente, e para a segunda curva mais baixa ($\lambda = 4$) com um e dois canais, (c) e (d) respectivamente, na aproximação elétron núcleo.	82
6.19	Diferença $ \Delta U_\lambda(R) = U_\lambda^{(1)}(R) - U_\lambda^{(0)}(R) $ para a curva mais baixa ($\lambda = 2$) com um e dois canais, (a) e (b) respectivamente, e para a segunda curva mais baixa ($\lambda = 4$) com um e dois canais, (c) e (d) respectivamente, na aproximação diagonal da correlação eletrônica.	82
A.1	Expansões da correlação eletrônica em relação às regiões do domínio dos ângulos hiperesféricos α e β	90
B.1	Domínio dos hiperângulos α e β	96

LISTA DE TABELAS

1.1	Comparação entre os níveis de energia do átomo de lítio e o íon Li^+ em unidades atômicas. ΔE mede o erro relativo.	7
2.1	Coefficientes obtidos pelo CI para os três mais baixos duplamente excitados do He $^1\text{P}^o$ abaixo do limite de ionização $\text{He}^+(N = 3)$	17
6.1	Séries de Rydberg para os estados ligados e duplamente excitados para as simetrias $^1\text{S}^e$ e $^3\text{S}^e$ do Li^+ e configuração de momento angular s^2 e p^2	57
6.2	Séries de Rydberg para os estados ligados e duplamente excitados para as simetrias $^1\text{P}^o$ e $^3\text{P}^o$ do Li^+ e configuração de momento angular sp	57
6.3	Auto-energias E_{UAA} obtidas para as duas curvas de potencial mais baixas de $^1\text{S}^e$ e configuração de momento angular s^2 do Li^+ , representando os estados ligados e ressonâtes do sistema. A coluna identificada por $E(a.u)$ representa as energias variacionais obtidas em [39] e [42].	58
6.4	Auto-energias E_{UAA} obtidas para as duas curvas de potencial mais baixas de $^3\text{S}^e$ e configuração de momento angular s^2 do Li^+ , representando os estados ligados e ressonâtes do sistema. A coluna identificada por $E(a.u)$ representa as energias variacionais obtidas em [39] e [42].	58
6.5	Número de soluções linearmente independentes para o duplete $^2\text{S}^e$ e o quadruplete $^4\text{S}^e$. Na tabela $\Lambda = m_\lambda - 7/2$ e (l_1, l_2, l_3) é a configuração de momento angular.	61
6.6	Convergência da curva de potencial mais baixa com relação à introdução dos acoplamentos não-adiabáticos e coulombianos. Os resultados numéricos são comparados com os valores obtidos pela diagonalização truncada $U_\lambda^D(R)$ usando-se os hiperesférics harmônicos simetrizados.	69
6.7	Séries de Rydberg para os estados excitados, duplamente excitados e triplamente excitados do duplete $\text{Li } ^2\text{S}^e$ nas configurações de momento angular s^3 e sp^2	73

6.8	Séries de Rydberg para os estados excitados, duplamente excitados e triplamente excitados do quadruplo $\text{Li } 4S^e$ nas configurações de momento angular s^3 e sp^2 . . .	73
6.9	Auto-energias E_{EAA} e posições das ressonâncias dos estados duplamente e triplamente excitados, para o átomo de lítio, comparadas com as energias variacionais [40], [41] e [43]-[45].	75
6.10	Convergência das curvas de potencial quando os acoplamentos não-adiabáticos são introduzidos. Os resultados são comparados com os valores das curvas $-U_\lambda^D(R)$ obtidas pela diagonalização truncada na aproximação elétron-núcleo.	79
6.11	Convergência das curvas de potencial quando os acoplamentos não-adiabáticos e coulombianos são introduzidos. Os resultados são comparados com os valores das curvas $-U_\lambda^D(R)$ obtidas pela diagonalização truncada na aproximação elétron-elétron.	80

Resumo

O sistema de três elétrons é tratado pelo Método Adiabático Hipersférico (HAA) impondo uma separação adiabática angular entre as coordenadas do *core* de dois elétrons e do elétron mais externo. Esta abordagem possibilita a substituição das equações diferenciais parciais, inerentes ao sistema de três elétrons, por dois sistemas de equações diferenciais ordinárias. Com a finalidade de investigar a origem das instabilidades numéricas do problema, obtivemos propriedades analíticas das funções de onda analisando a estrutura das singularidades regulares das equações diferenciais. Apresentamos curvas de potencial suportando estados ligados, dupla e triplamente excitados, calculadas na aproximação adiabática, para o dubleto e o quadrupletto de spins do átomo de lítio nas configurações de momentum angular s^3 e sp^2 . Estes resultados abrem uma nova perspectiva, ao estabelecer uma metodologia fundamentada nas propriedades analíticas em contra-posição à técnicas puramente numéricas, para o estudo de sistemas de quatro corpos em geral, tais como *excitons*, sistemas bi-dimensionais em semi-condutores e sistemas positrônicos (Ps-H, Ps₂).

Abstract

The three-electron system is treated in the hyperspherical adiabatic approach (HAA), imposing an angular adiabatic separation of the two-electron core and the outermost electron coordinates. This approach allows the substitution of the partial differential equations, inherent to the three-electron systems, by two systems of ordinary equations. To investigate the origin of the numerical instabilities, analytical properties for the wave functions are obtained by analysing the regular singular structure of the differential equations. Potential curves supporting singly, doubly and triply excited states, calculated in the adiabatic approximation, are obtained for the doublet and quartet symmetry in the s^3 and sp^2 angular momentum configuration. These results open a new insight, establishing an analytical approach in contrast to purely numerical techniques, to the learning of general four-body systems, like excitons, bi-dimensional systems in semi-conductors and positronic systems (Ps-H, Ps₂).

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o conhecimento básico da estrutura de sistemas atômicos tem sido impulsionado pelo desenvolvimento tecnológico de experimentos de alta resolução com luz Síncrotron. Novas técnicas experimentais fazem uso do aprimoramento desta tecnologia e muitos experimentos que antes não eram possíveis agora podem ser realizados com alta precisão [1]-[6]. Com isto, grandes avanços foram gerados possibilitando uma melhor compreensão de estados atômicos multi-excitados (estados auto-ionizantes ou estados ressonantes), formados em experimentos de colisões elétron-átomo, elétron-íon, foto-absorção e outros [1]-[7]. Os aspectos históricos desse desenvolvimento podem ser encontrados no artigo escrito por Buckman e Clark [7].

O modelo de partículas independentes assume que o sistema é formado por uma coleção de elétrons independentes, cujo movimento de cada um dos elétrons é determinado pelo potencial coulombiano atrativo devido ao núcleo e o potencial médio devido à repulsão eletrônica (blindagem). Esta é a base que forma o modelo de Hartree-Fock usado para explicar qualitativamente as observações experimentais. No entanto, desde a observação do espectro de absorção dos estados duplamente excitados do átomo de He por Madden e Codling [8] em 1963 e 1965, foi estabelecido imediatamente por Fano *et al* [9] que os modelos convencionais baseados na aproximação de partículas independentes são inadequados para a descrição desses estados devido ao aspecto dominante da correlação eletrônica com relação à energia total do sistema. Em estados multi-excitados cada elétron estaria “localizado” a uma distância grande do núcleo, de forma que a correlação eletrônica se torna a principal característica do sistema, obstruindo assim a aproximação de partículas independentes.

Métodos tais como CI (*Configuration Interaction*), MBPT (*Many-Body Perturbation Theory*), e outros métodos perturbativos e variacionais, têm se mostrado capazes de suprir muitas das deficiências inerentes ao modelo de partículas independentes, gerando um grande volume de da-

dos numéricos altamente precisos. No entanto, a eficácia de tais métodos cai rapidamente para cálculos de estados excitados e não explicam muitas das características dos espectros dos estados multi-excitados (ou no contínuo). Desta forma surgiu a necessidade de uma nova concepção no tratamento de sistemas atômicos, pois, é esperado de um modelo teórico não somente um método para calcular as energias dos estados ligados e posições das ressonâncias, mas também capaz de estabelecer regras de seleção para diferentes processos de excitação e definições de padrões de correlação. A dificuldade do tratamento de tais questões surge, matematicamente, da não-separabilidade da equação de Schrödinger, a qual se deve essencialmente à forma da interação elétron-elétron.

Uma compreensão melhor da natureza da estrutura atômica pode ser obtida através do Método Adiabático Hipersférico (HAA - *Hyperspherical Adiabatic Approach*). Desenvolvido por Macek [10], Fano [11] e Lin [12], o HAA descreve os sistemas atômicos em termos das *funções de canal* e *curvas de potencial*, provenientes da separação adiabática da parte radial e angular da equação de Schrödinger em coordenadas hipersféricas, similar à aproximação de Born-Oppenheimer para sistemas moleculares [13]. A separação adiabática é feita de modo que a natureza da correlação eletrônica esteja implicitamente contida nas funções de canal e curvas de potencial. As coordenadas hipersféricas, primeiramente utilizadas por Fock em 1930 [14], são obtidas misturando as coordenadas individuais das partículas do sistema. Essa característica é de fundamental importância quando o caráter coletivo sobrepõem-se ao aspecto individual do sistema, sendo portanto adequadas para sistemas fortemente interagentes como é o caso de sistemas multi-eletrônicos.

Diferentemente de outros métodos, o HAA oferece um tratamento unificado para os estados ligados e ressonantes de sistemas atômicos e moleculares. O fato do cálculo das curvas de potencial e funções de canal não depender da energia total do sistema, faz com que o HAA tenha a característica de descrever os sistemas sem restrição ao particular tipo de fenômeno a ser analisado. A primeira aplicação do método adiabático hipersférico foi feito por Macek [10] em 1968, mostrando que as auto-energias, obtidas na assim chamada *aproximação adiabática*, de cada uma das curvas de potencial estão associadas a uma série de Rydberg tanto para os estados ligados quanto para os estados duplamente excitados. Os níveis de energia calculados para os estados duplamente excitados do átomo de He são muito próximos das energias tanto calculadas por outros métodos como observadas experimentalmente. Assim, estabeleceu-se uma forma alternativa de classificação para os estados ligados e duplamente excitados, de forma que o ordenamento das séries, intensidades e larguras das ressonâncias, seguem imediatamente a partir da forma e ordenamento das curvas de potencial, proporcionando assim uma visão conceitual clara e elegante.

Através do cálculo de curvas de potencial e funções de canal para o sistema de dois elétrons, foi possível uma análise aprofundada da correlação eletrônica, a qual exerce um papel fundamental em sistemas atômicos, estabelecendo diversos padrões de correlação para os estados duplamente excitados [15]. O estudo teórico das ressonâncias associadas aos estados duplamente excitados de átomos como He e H^- revelaram que o espectro de energia desses sistemas exibem um padrão similar ao espectro ro-vibracional de moléculas lineares triatômicas do tipo XYX [16, 17]. A partir destes trabalhos uma descrição completa dos estados duplamente excitados em termos de novos números quânticos (aproximados) foi possível. De fato, a estrutura dos níveis de energia dos estados duplamente excitados mostraram-se distribuir em padrões chamados *super-multipletos* [16, 17], que reagrupam os níveis de acordo com os graus de liberdade “rotacionais” e “vibracionais” associados aos novos números quânticos, revelando assim diversas regras de seleção e padrões de correlação. Assim, cada curva de potencial hiperesférica pode ser identificada a partir destes novos números quânticos, substituindo os números quânticos provenientes do modelo de partículas independentes. Atualmente pode-se dizer que as principais características dos estados duplamente excitados estão de certa forma esclarecidas.

Apesar da aproximação adiabática oferecer numa primeira ordem de aproximação uma boa descrição de muitos aspectos do sistema de dois elétrons, o cálculo da largura das ressonâncias, energias precisas, e outras grandezas, somente são obtidos incluindo os *acoplamentos não-adiabáticos*, resultantes da separação adiabática, descartados na aproximação adiabática. A dificuldade de se calcular tais acoplamentos foi um dos grandes obstáculos que impediam a obtenção de resultados numericamente competitivos. Em 1986, MacDowell *et al* [18] introduziu na literatura uma nova metodologia baseada nas propriedades analíticas das funções de canal deduzidas a partir da estrutura das singularidades das equações diferenciais, com a finalidade de se estudar a origem das instabilidades numéricas do problema. A obtenção de soluções analíticas em [18] possibilitou os primeiros cálculos não-adiabáticos e, mais recentemente, resultados numéricos altamente precisos para a energia do estado fundamental, excitados e altamente excitados, força de oscilador, e posições das ressonâncias [19]-[24].

O sistema de três elétrons, o qual é o objeto de estudo do presente trabalho, tem sido estudado pelo formalismo adiabático hiperesférico desde o início dos anos 80, quando Clark e Greene [25, 26] calcularam curvas de potencial para o átomo de lítio usando os hiperesféricos harmônicos para diagonalizar o operador de energia potencial. No entanto, apesar de rigoroso, esse método falhou ao descrever as interações coulombianas de longo alcance em termos de uma base composta pelos hiperesféricos harmônicos provenientes da energia cinética do problema, e muito pouca in-

formação quantitativa foi obtida. Desde então, novas técnicas têm sido aplicadas com a finalidade de melhorar a descrição de tal sistema. Soluções numéricas têm sido obtidas a partir da elaboração de funções de base mais flexíveis, como aquelas geradas pelos orbitais de Slater [27] (*Slater-type orbitals*), *B-spline* [28]-[31] e DVR (*Discrete Variable Representation*) [32, 33]. Estes métodos também implicam num processo de diagonalização da energia potencial. Bao, Lin *et al* [28]-[31] propuseram um método numérico direto para resolver o sistema de equações diferenciais parciais angulares, inerentes ao sistema de três elétrons, construindo funções de base a partir do uso das funções *B-spline*, e de modo a reduzir o tamanho da matriz associada. Porém o cálculo dos elementos de matriz não pode ser realizado com precisão e eficiência [33], e os resultados ainda são semi-quantitativos. Matsuzawa *et al* [32], calcularam curvas de potencial para o sistema de três elétrons numa representação hierárquica explorando a quasi-separabilidade das equações angulares, utilizando um conjunto de condições de contorno aproximadas o que levou também a uma investigação qualitativa, uma vez que soluções precisas requerem condições de contorno exatas. De um modo geral, as curvas de potencial e funções de canal foram obtidas procurando-se focalizar nas propriedades dos estados duplamente e triplamente excitados de átomos de três elétrons [34, 35], de tal forma a mostrar novamente que o HAA fornece uma descrição adequada para um tal sistema, ainda que qualitativa. No entanto, a extensão do HAA para sistemas de três elétrons ainda não alcançou o mesmo sucesso obtido para o sistema com dois elétrons, e uma investigação quantitativa ainda não foi feita e, conseqüentemente, parte do poder e mérito do HAA não foi alcançado.

O objetivo deste trabalho é investigar a natureza do sistema de três elétrons através do método adiabático hiperesférico. Damos início à elaboração de um método analítico (e não puramente numérico), baseado nas propriedades analíticas das funções de canal e curvas de potencial. A partir da investigação da origem das instabilidades numéricas do problema, apontamos este como um método alternativo para a obtenção de curvas de potencial e funções de canal numericamente estáveis.

As curvas de potencial e funções de canal para átomos de dois elétrons são soluções de um sistema acoplado de equações diferenciais ordinárias para o hiperângulo (α), relativo à distância dos elétrons ao núcleo. No HAA, a inclusão de um elétron a mais muda, fundamentalmente, as equações angulares adicionando um outro hiperângulo (β), de forma que o cálculo das curvas de potencial para um sistema de três elétrons envolve, agora, a solução de um sistema acoplado de equações diferenciais parciais em dois hiperângulos (α e β). Numericamente, esse problema é muito mais complicado do que o análogo para o sistema de dois elétrons e passível de instabilidades numéricas, intrínsecas dos métodos de resolução de equações parciais [36]. Este é o motivo principal

pelo qual muitos dos métodos atuais evitam a resolução de um tal sistema de equações. De um modo geral, o sistema de três elétrons é tratado de forma que as funções de canal venham a ser obtidas por uma expansão numa base *não-física*, seguido de processo de diagonalização.

Portanto, da necessidade de estabelecer resultados que permitam uma investigação quantitativa usando o HAA, nós propomos um método diferente para a descrição do sistema de três elétrons. Devido ao aspecto dominante do *core* de dois elétrons, em átomos de três elétrons, nós propomos o uso das funções de canal do sistema de dois elétrons como base para a expansão da função de canal do sistema de três elétrons. O aspecto dominante do *core* pode ser verificado pelos valores das energias apresentadas na Tabela 1.1, onde classificamos os estados atômicos usando a notação de partículas independentes [37, 38]. A energia do estado fundamental $1s^2(1S^e)$ do íon Li^+ representa aproximadamente 97% da energia do estado fundamental $1s^2(1S^e)2s$ do átomo de lítio ($\Delta E = 2.72\%$, Tabela 1.1). Para os estados excitados $1s^2(1S^e)ns$ a diferença com relação ao

Li^+	E(a.u.)	$\text{Li } 2S^e$	E(a.u.)	$\Delta E(\%)$
$1s^2(1S^e)$	-7.279913 ^a	$1s^2(1S^e)2s$	-7.478060326 ^f	2.72
		$1s^2(1S^e)3s$	-7.3539380 ^b	1.02
		$1s^2(1S^e)4s$	-7.3183707 ^b	0.53
		$1s^2(1S^e)5s$	-7.3033914 ^b	0.32
$1s2s(1S^e)$	-5.040877 ^a	$1s2s(1S^e)3s$	-5.1575984 ^c	2.32
		$1s2s(1S^e)4s$	-5.0960572 ^e	1.09
		$1s2s(1S^e)5s$	-5.0902615 ^e	0.98
$1s2s(3S^e)$	-5.110727 ^a	$1s2s(3S^e)3s$	-5.1997068 ^c	1.74
		$1s2s(3S^e)4s$	-5.1510328 ^c	0.79
		$1s2s(3S^e)5s$	-5.1355058 ^c	0.48
$2s2s(1S^e)$	-1.902106 ^d	$2s2s(1S^e)3s$	-2.010162 ^c	5.68
		$2s2s(1S^e)4s$	-1.956148 ^c	2.84
		$2s2s(1S^e)5s$	-1.926483 ^{dd}	1.28

^aRef.[39], ^bRef.[40], ^cRef.[41], ^dRef.[42], ^{dd}Ref.[43] ^eRef.[44], ^fRef.[45].

Tabela 1.1: Comparação entre os níveis de energia do átomo de lítio e o íon Li^+ em unidades atômicas. ΔE mede o erro relativo.

estado fundamental $1s^2(1S^e)$, para onde a série de Rydberg $1s^2(1S^e)ns$ converge quando $n \rightarrow \infty$, cai rapidamente (ver Tabela 1.1). Fisicamente podemos concluir que o terceiro elétron é muito fracamente ligado ao *core*. Para estados excitados esse mesmo padrão pode ser observado. Por exemplo, comparando as energias dos estados excitados $1s2s(1S^e)$ e $1s2s(3S^e)$ do íon Li^+ com as séries $1s2s(1S^e)ns$ e $1s2s(3S^e)ns$, associadas aos estados duplamente excitados do lítio, o mesmo padrão é observado. Para o estado duplamente excitado $2s2s(1S^e)$ do íon Li^+ a diferença da

energia comparada aos estados triplamente excitados $2s2s(^1S^e)ns$ do lítio é acentuada, porém ainda pequena (ver Tabela 1.1). Estes são indícios muito fortes de que o uso da base das funções de canal do sistema de dois elétrons venha a ser adequado.

Diferentemente dos outros métodos, estaremos utilizando uma base (física) para a expansão da função de canal onde parte do hamiltoniano (a parte dominante) será diagonal. A expansão da função de canal em termos das funções de canal do sistema de dois elétrons equivale a uma segunda separação adiabática (angular) entre os ângulos relacionados ao movimento dos dois elétrons mais internos e os ângulos associados ao movimento do elétron mais interno, análoga à tradicional separação adiabática radial. Desta forma, podemos explorar a quasi-separabilidade das equações angulares. A separação adiabática angular, converte o sistema de equações diferenciais parciais acopladas em dois sistemas de equações diferenciais ordinárias acopladas, onde os acoplamentos podem ser introduzidos sistematicamente de forma a alcançar a precisão desejada. Um dos sistemas de equações (para a coordenada α) é equivalente ao sistema de equações diferenciais ordinárias do problema de dois elétrons e o outro (para a coordenada β) é referente ao movimento do terceiro elétron sob a influência do potencial do *core*.

A separação adiabática angular, analisada neste trabalho, introduz nas equações de movimento do terceiro elétron acoplamentos não-adiabáticos, similares aos acoplamentos não-adiabáticos radiais, e acoplamentos devido a correlação eletrônica do terceiro elétron com os elétrons do *core*. Investigaremos aqui essa nova estrutura do problema, no momento considerando apenas os termos diagonais das interações em ambos os sistemas de equações diferenciais, resultantes da separação adiabática angular. Desta forma evitamos a estrutura de *avoid crossings*, i. e., a regra de não cruzamento das curvas de potencial, obtendo assim um conjunto de curvas de potencial suportando os estados ligados, estados duplamente e triplamente excitados do sistema de três elétrons. Analisaremos as curvas de potencial do dubleto e quadrupletto de spins do átomo de lítio nas configurações de momento angular s^3 e sp^2 . O cálculo das curvas de potencial e funções de canal é realizado mediante a condição de contorno requerendo a continuidade da solução e sua derivada através da condição de *matching*. Faremos ainda uma análise preliminar do sistema de equações acopladas referentes ao movimento do terceiro elétron, levando-se em conta alguns termos não-diagonais das interações, de forma a podermos investigar a convergência da solução de tal sistema. Poderemos assim também estabelecer as diferenças fundamentais entre a separação adiabática angular e radial, apontando uma importante característica da separação adiabática angular.

Na tarefa de obtenção de uma base para o sistema de três elétrons está implícita a questão de se determinar uma função de canal que satisfaça o princípio de exclusão de Pauli. Na presente

concepção do sistema, parte da simetria exigida será obtida como propriedade das funções de canal do sistema de dois elétrons, e o “restante” é estabelecido através de condições de contorno exatas, aqui elaboradas e investigadas. Esse procedimento revela uma forma alternativa para o tratamento da questão da simetrização das funções de canal.

O estudo das propriedades analíticas da função de canal é feito partindo da generalização do método proposto por MacDowell *et al* [18] para o sistema de dois elétrons, onde foi introduzido uma nova variável angular $x = \tan(\alpha/2)$, na qual os coeficientes do sistema de equações diferenciais venham a ser funções racionais na variável x , possibilitando a determinação de uma solução analítica através do método de Frobenius, proporcionando resultados altamente precisos para o sistema de dois elétrons [19]-[24]. Para o sistema de três elétrons, analogamente, introduzimos duas novas variáveis $x = \tan(\alpha/2)$ e $y = \tan(\beta/2)$ (para o hiperângulo adicional), de forma que os coeficientes do sistema de equações diferenciais venham ser funções racionais em ambas coordenadas x e y . A partir da análise das singularidades das equações diferenciais pudemos deduzir diversas propriedades analíticas das funções de canal do sistema de três elétrons de modo a possibilitar uma solução do tipo de Frobenius nas coordenadas x e y . Dessa investigação é possível apontar algumas fontes de instabilidades numéricas do problema, investigações estas até então não realizadas, demonstrando que através da análise das equações diferenciais em x e y diversos aspectos fundamentais do sistema vêm à tona.

A motivação principal do estudo de sistemas de três elétrons está voltada para a análise dos estados duplamente e triplamente excitados. Experimentalmente, a dificuldade de observarmos os estados triplamente excitados devia-se à falta de resolução para analisarmos os estados individualmente, uma vez que várias superposições das séries são observadas, dificultando portanto a distinção de cada estado. No entanto, com os recentes avanços tecnológicos provenientes da utilização da radiação Síncrotron, os estados triplamente excitados têm sido observados com alta resolução [1]-[6]. Porém, existe ainda uma carência muito grande de investigações teóricas das propriedades de tais estados. Nesse contexto, somente o método adiabático hiperesférico fornece uma classificação do espectro de tais estados, em primeira ordem de aproximação, proporcionando uma visão unificada do sistema.

Uma vez que o método adiabático hiperesférico pode ser aplicado com igual sucesso para um sistema de quatro corpos geral. Por exemplo, sistemas formados pela combinação de um elétron e um “buraco” de carga positiva (*excitons*), os quais podem ser encontrados ligados a impurezas doadoras em semi-condutores [46]-[49]. Sistemas bi-dimensionais de poucos corpos são formados em

semi-condutores dopados [50]-[52]. Ainda, sistemas positrônicos¹ de três corpos ($\text{Ps}^- = e^- e^+ e^-$) [53] e quatro corpos (Ps-H , Ps_2) podem ser formados em problemas de espalhamento por pósitrons, e são de grande interesse experimental [54] e teórico [55, 56]. Tais sistemas de quatro corpos foram pouco estudados através do formalismo adiabático hiperesférico devido às dificuldades inerentes do sistema de quatro corpos, e diversos aspectos teóricos, como a existência de estados ligados, ainda estão em aberto. Portanto esta tese abre assim a perspectiva de um estudo aprofundado de tais sistemas.

Esta tese está organizada de modo que os capítulos contenham a parte substancial e conceitual do problema, sendo os detalhes técnicos, e mesmo alguns conceituais, discutidos nos apêndices. No Capítulo 2, o qual tem um caráter geral, introduzimos o Método Adiabático Hiperesférico explorando as principais vantagens da descrição de um sistema em termos das funções de canal e curvas de potencial, e introduzindo a nomenclatura da classificação dos estados atômicos em termos do modelo de partículas independentes. No Capítulo 3 estabelecemos o Método Adiabático Hiperesférico para o sistema de três elétrons, determinando a equação do potencial, introduzindo a separação adiabática angular e deduzindo os sistemas de equações diferenciais resultantes, explorando as funções de canal para os sistemas de dois e três elétrons. No Capítulo 4, as propriedades analíticas das funções de canal, para os sistemas de dois e três elétrons, são investigadas nas coordenadas $x = \tan(\alpha/2)$ e $y = \tan(\beta/2)$ a partir da análise da estrutura das singularidades das equações diferenciais. Desta análise determinamos uma solução do tipo de Frobenius para as coordenadas x e y exibindo portanto a relação de recorrência para tais soluções. No Capítulo 5 as propriedades de simetria das funções de canal, devido ao princípio de exclusão de Pauli, são analisadas de forma a estabelecer um conjunto de condições de contorno para o sistema de três elétrons. No Capítulo 6, apresentamos os resultados obtidos neste projeto. No Capítulo 7 analisamos os resultados sob a perspectiva de novos resultados e linhas de continuação da pesquisa iniciada a partir deste trabalho.

¹O positrônio é composto por um pósitron (e^+) e um elétron (e^-) formando assim um estado ligado

CAPÍTULO 2

MÉTODO ADIABÁTICO HIPERESFÉRICO

Esse capítulo introduz o formalismo adiabático hiperesférico para um sistema geral de N -elétrons, explorando a descrição dos sistemas atômicos em termos das curvas de potencial e funções de canal. Mostraremos assim que o método proporciona uma descrição unificada dos estados ligados e ressonantes do sistema. A classificação dos níveis de energia atômicos é feita em termos dos números quânticos provenientes do modelo de partículas independentes.

2.1 Funções de canal e curvas de potencial

O conjunto de coordenadas hiperesféricas [57] para um sistema de N -elétron é definido a partir da substituição das N coordenadas radiais esféricas $\{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ por $(N - 1)$ hiperângulos $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{N-1}\}$ e uma coordenada radial R da seguinte maneira,

$$\begin{aligned} r_1 &= R \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cdots \sin \alpha_{N-2} \sin \alpha_{N-1}, \\ r_2 &= R \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cdots \sin \alpha_{N-2} \cos \alpha_{N-1}, \\ r_3 &= R \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cdots \cos \alpha_{N-2}, \\ &\vdots \\ r_{N-1} &= R \sin \alpha_1 \cos \alpha_2, \\ r_N &= R \cos \alpha_1, \\ R &= (r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + \cdots + r_{N-1}^2 + r_N^2)^{1/2}, \end{aligned} \tag{2.1}$$

com $0 \leq \alpha_i \leq \pi/2$ e $0 \leq R \leq \infty$, sendo os ângulos esféricos $\{(\theta_1, \vartheta_1), (\theta_2, \vartheta_2), \dots, (\theta_N, \vartheta_N)\}$ mantidos não modificados. A transformação das coordenadas esféricas para as coordenadas hiperesféricas é feita de forma a misturar as coordenadas individuais (radiais esféricas) de cada um dos elétrons, o

que pode ser visto pela transformação inversa de (2.1),

$$\alpha_1 = \tan^{-1} \left(\frac{r_1}{r_2} \right), \quad \alpha_2 = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}}{r_3} \right), \quad \dots, \quad \alpha_{N-1} = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_{N-1}^2}}{r_N} \right), \quad (2.2)$$

exibindo explicitamente o caráter coletivo do sistema. Dessa forma concluímos que os hiperângulos descrevem as distâncias relativas entre os elétrons, enquanto a coordenada radial dá uma idéia do tamanho do sistema. Do ponto de vista numérico a mudança de coordenadas proporciona muitos benefícios, trocando um conjunto de N coordenadas não compactas ($0 \leq r_i \leq \infty$) por $(N - 1)$ coordenadas compactas ($0 \leq \alpha_i \leq \pi/2$) e somente uma não compacta ($0 \leq R \leq \infty$). Ainda, a equação de Schrödinger, em coordenadas hiperesféricas, pode ser escrita numa forma geral,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{U}(R, \Omega) + 1/4}{R^2} + 2E_n \right] \Psi_n^{LM}(R, \Omega) = 0, \quad (2.3)$$

onde Ω denota todos os ângulos e o operador de energia potencial $\hat{U}(R, \Omega)$ contem todas as interações entre as partículas do sistema.

No contexto do Método Adiabático Hiperesférico (HAA) a função de onda total Ψ_n^{LM} , para um estado de momento angular total L , componente azimutal M e número quântico principal n , é obtida a partir de separação adiabática da parte radial R e angular Ω da equação de Schrödinger (2.3), representada pela expansão em termos das *funções de canal*, $\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega)$,

$$\Psi_n^{LM}(R, \Omega) = \sum_\lambda F_\lambda^{nL}(R) \Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega), \quad (2.4)$$

onde $F_\lambda^{nL}(R)$ são as *amplitudes radiais*. As funções de canal $\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega)$ formam um conjunto completo de funções ortogonais, as quais são autofunções da energia potencial,

$$\hat{U}(R, \Omega) \Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega) = U_\lambda^L(R) \Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega), \quad (2.5)$$

resolvida para valores fixos de R , cujos autovalores $U_\lambda^L(R)$ são as *curvas de potencial*, determinadas pelas condições de contorno do problema. Macek [10] foi quem introduziu primeiramente a idéia de tratar o hiper-raio R como uma variável adiabática. A separação adiabática do movimento radial e angular é favorecida pela semi-separabilidade da equação de Schrödinger em coordenadas hiperesféricas. Desde que R é uma coordenada invariante sob qualquer permutação dos elétrons, todas as propriedades de simetria devido ao princípio de exclusão de Pauli e todas as informações sobre as correlações eletrônicas são descritas pelas curvas de potencial e as funções de canal, as quais formam um conjunto completo de funções indexadas pelo conjunto de números quânticos λ .

A tarefa principal dentro do HAA é resolver a equação do potencial (2.5), referente à parte angular da equação de Schrödinger. As equações radiais são obtidas substituindo a expansão

(2.4) na equação de Schrödinger (2.3), obtendo assim um conjunto infinito de equações diferenciais acopladas para as amplitudes radiais F_λ^{nL} ,

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\lambda(R) + 1/4}{R^2} + 2E_n \right] F_\lambda^{nL}(R) + \sum_{\lambda'} W_{\lambda\lambda'}(R) F_{\lambda'}^{nL}(R) = 0, \quad (2.6)$$

onde

$$W_{\lambda\lambda'}(R) = 2P_{\lambda\lambda'}(R) \frac{d}{dR} + Q_{\lambda\lambda'}(R), \quad (2.7)$$

onde $P_{\lambda\lambda'}(R) = \langle \Phi_\lambda^{LM} | \frac{d}{dR} | \Phi_{\lambda'}^{LM} \rangle$ e $Q_{\lambda\lambda'}(R) = \langle \Phi_\lambda^{LM} | \frac{d^2}{dR^2} | \Phi_{\lambda'}^{LM} \rangle$, são os *acoplamentos não-adiabáticos*, provenientes da dependência radial das funções de canal $\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega)$. Na próxima seção estabelecemos as propriedades dos auto-estados da equação radial (2.6) em termos das funções de canal e curvas de potencial para um sistema atômico, de onde pode-se interpretar os estados ligados e ressonantes do sistema.

2.2 Estados ligados e ressonantes

A descrição dos estados ligados e ressonantes de um sistema atômico surgem diretamente da análise das funções de canal e curvas de potencial [38]. Um conjunto típico de curvas de potencial para sistemas atômicos (ou moleculares) é mostrado na Figura 2.1.

Se cada um dos termos de acoplamento $W_{\lambda\lambda'}(R)$ da equação (2.6) se anula quando tomamos o limite $R \rightarrow \infty$, o que é verdade para grande parte das aplicações físicas, nós poderemos distinguir os canais associados a cada uma das soluções $U_{\lambda_1}(R), U_{\lambda_2}(R), \dots$, da equação (2.6), entre *canais fechados* e *canais abertos*. Por definição, estabeleceremos que canais fechados identificam estados

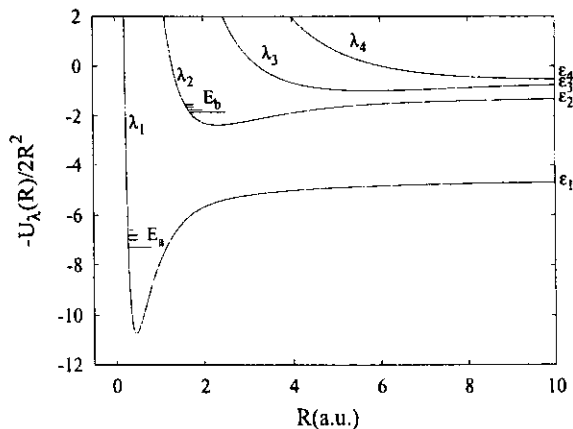


Figura 2.1: Curvas de potencial, típicas de sistemas atômicos.

ligados, e portanto cada $F_\lambda^{nL}(R)$ em (2.4) se anula assintoticamente. Em canais abertos o movimento é não-ligado e $F_\lambda^{nL}(R)$ oscila assintoticamente. As energias \mathcal{E}_i indicadas no lado direito da Figura 2.1, definem o *limiar de ionização* para cada um dos canais (ou curvas) λ_i , acima do qual o canal respectivo $F_{\lambda_i}^{nL}(R)$ tem propriedades do contínuo. Dessa forma, canais abertos são aqueles cuja energia total do sistema E é maior do que do que o limiar de ionização, $E > \mathcal{E}_i$, enquanto canais com $E < \mathcal{E}_i$ são canais fechados. Estados ligados do sistema total, i. e.,

energias

discretas ocorrem somente se todos os canais acoplados $F_{\lambda_i}^{nL}(R)$ em (2.4) forem fechados, pois caso contrário o sistema teria uma probabilidade de se encontrar num estado ligado, associado aos canais fechados de (2.4) e uma probabilidade de estar no contínuo, associada aos canais abertos de (2.4), caracterizando um estado ressonante. Assim sendo, os únicos estados ligados do sistema são aqueles associados ao canal (ou curva) mais baixo λ_1 , cujas energias são simbolicamente representadas na Figura 2.1 por E_a , uma vez que para as auto-energias associadas à todos os outros canais teremos $E < \mathcal{E}_i$ ($i \geq 2$).

Um estado *ressonante*, tende a ocorrer próximo à energia para a qual poderia existir um estado ligado se não houvessem acoplamentos entre os outros canais, isto é, se $W_{\lambda\lambda'} \simeq \delta_{\lambda\lambda'}$. A existência de um tal estado ligado tem uma influência dramática na solução do sistema acoplado (2.6) próximo à sua região de energia [38]. No entanto, na *aproximação adiabática*, a qual consiste em descartar os acoplamentos da equação (2.6), a equação radial é escrita como,

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\lambda(R) + 1/4}{R^2} + W_{\lambda\lambda}(R) + 2E \right] F_\lambda^{nL}(R) = 0, \quad (2.8)$$

de modo a podermos resolver a equação (2.8) para cada um dos canais separadamente. As auto-energias obtidas determinam os estados ligados, associados à curva mais baixa, e as posições das ressonâncias do sistema, associadas às curvas mais altas. A aproximação adiabática permite tratar os estados ressonantes como estados ligados do sistema numa primeira ordem de aproximação. A primeira aplicação método adiabático hiperesférico em física atômica foi realizada por Macek [10] em 1968, para a determinação das energias dos estados duplamente excitados do átomo de He associados ao segundo limiar de ionização ($n = 2$), obtendo resultados muito próximas das energias tanto calculadas por outros métodos como observadas experimentalmente. Desta forma, diferentemente de outros métodos, o método adiabático hiperesférico ainda fornece uma descrição dos estados ressonantes a partir da forma das curvas de potencial, o que explicaria as diferentes características das séries de Rydberg observadas para os estados multi-excitados. Estados ressonantes com maior redução na largura de decaimento são aqueles cujo os elétrons possam se aproximar mais do núcleo, o que está intimamente ligado ao aspecto repulsivo das curvas de potencial próximo de $R = 0$.

Para um sistema atômico de N -elétrons, o limite $R \rightarrow \infty$ descreve a situação onde um dos elétrons se encontra longe dos outros, de forma que os limiares de ionização \mathcal{E}_i estariam associados às auto-energias do sistema atômico ionizado. O primeiro limiar de ionização \mathcal{E}_1 (ver Figura 2.1), está associado ao estado fundamental do sistema de $(N-1)$ -elétrons e portanto as auto-energias

obtidas da curva de potencial mais baixa λ_1 são associadas aos estados onde apenas um dos elétrons esteja excitado. Os limiares de ionização para as curvas de potencial mais altas ($\mathcal{E}_i, i > 1$) estão associados aos estados excitados do sistema de $(N - 1)$ -elétrons, e as auto-energias obtidas destas curvas de potencial estão associadas aos estados eletrônicos multi-excitados. Portanto os estados ressonantes de um sistema atômico podem ser interpretados como estados eletrônicos multi-excitados. Na próxima seção apresentaremos a classificação dos níveis de energia em termos dos números quânticos provenientes do modelo de partículas independentes, demonstrando que as auto-energias de cada uma das curvas de potencial estão associadas a uma única série de Rydberg.

2.3 Classificação dos níveis de energia atômicos

O HAA por si só não oferece um conjunto de números quânticos para rotularmos as funções de canal e curvas de potencial. Até agora rotulamos as curvas de potencial através do índice λ e portanto não temos como classificar os estados das curvas de potencial (estados ligados e estados ressonantes).

Para uma tal classificação devemos procurar as constantes de movimento do sistema, isto é, bons números quânticos. Para um hamiltoniano não relativístico, tendo negligenciado o acoplamento spin-órbita, tanto o momento angular total L como o spin total S e a paridade π são bons números quânticos. A paridade π define a simetria da função de onda total do sistema com respeito à reflexão simultânea de todas as coordenadas espaciais em relação à origem, determinando as regras de seleção para as transições eletromagnéticas. O número quântico de momento angular total $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ é denotado por letras maiúsculas S, P, D, F, ... (e continuando alfabeticamente) e o número quântico de spin total S pela sua multiplicidade $(2S + 1)$ escrita acima e à esquerda da letra que denota o estado L . De modo que, 3P indica um estado com $S = 1$ e $L = 1$, 4D um estado com $S = 3/2$ e $L = 2$, e assim por diante.

O modelo de partículas independentes fornece uma possível classificação dos estados através da descrição do sistema em termos dos estados de uma única partícula (n, l, m) , sendo n o número quântico principal, l o momento angular individual (escrito em termos das letras $l = s, p, d, f, \dots$) e m a componente azimutal do momento angular. Uma vez que o potencial médio, no modelo de partículas independentes, é sempre tomado na forma radialmente simétrica, a energia de um único elétron dado um valor de l é degenerada com relação ao número quântico azimutal m , e portanto m pode ser omitido na classificação dos estados atômicos. No entanto, os auto-estados com número quântico n não são degenerados com relação à l , uma vez que o potencial não é puramente o

Coulombiano¹.

O conjunto completo de estados nl ocupados por cada um dos elétrons define uma *configuração*. Um configuração com dois elétrons na camada $1s$, dois na camada $2s$ e três em $2p$ é convencionalmente escrita como $1s^2 2s^2 2p^3$. A paridade de uma tal configuração é determinada pelos números quânticos l_1, l_2, \dots, l_N de cada um dos elétrons do sistema. Se a soma $\ell = \sum_{i=1}^N l_i$ for par então $\pi = (-1)^\ell = 1$ e a paridade é par e indicada pela letra “e”, caso ao contrário ($\pi = -1$) a paridade é ímpar, indicada pela letra “o”. Logo, um estado $1s2p^1P^o$, corresponde a configuração do sistema de dois elétrons, um na camada $1s$ e outro na camada $2p$, formando um estado de momento angular total $L = 1$, spin total $S = 0$ e paridade $\pi = -1$. Estados onde os elétrons estão numa mesma camada, $nl_1nl_2nl_3\dots$ são chamados de estados intracamadas (*intrashell states*) e caso contrário, os estados são chamadas de intercamadas (*intershell states*). Para um estudo aprofundado da estrutura atômica em termos do modelo de camadas pode ser encontrado em [37, 38].

O modelo de partículas independentes pode ser utilizado para identificarmos os estados atômicos contidos em cada uma das curvas de potencial descritas na seção anterior. Por exemplo, na Figura 2.1, se as curvas fossem para o sistema de dois elétrons com $1S^e$, restritos às configurações de momento angular individual s^2 , o primeiro limiar de ionização \mathcal{E}_1 seria a energia do estado fundamental $1s$ do átomo He^+ . Portanto, os estados eletrônicos do sistema de dois elétrons contidos na curva mais baixa λ_1 são estados pertencentes à série de Rydberg $1sns^1S^e$ ($n \geq 1$). O segundo limiar de ionização \mathcal{E}_2 seria a energia do primeiro estado excitado $2s$ do átomo He^+ . De forma que a série de Rydberg associada à curva λ_2 seria a série $2sns^1S^e$ ($n \geq 2$), o que representa uma série de estados duplamente excitados. Todas as curvas mais altas suportam estados duplamente excitados.

Agora, caso as curvas da Figura 2.1 representassem o sistema de três elétrons algumas modificações seriam notadas. Imaginemos o átomo de Li no estado $2S^e$, restrito à configurações de momento angular individual s^3 . Uma vez que os spins dos dois elétrons internos podem estar na mesma direção ou em direção opostas, os limiares de ionização estão associados aos auto-estados do Li^+ tanto para a simetria $1S^e$ como para $3S^e$. A curva mais baixa tem o limiar de ionização \mathcal{E}_1 correspondente à energia do estado fundamental do Li^+ , e os estados do lítio associados a essa curva são representados pela série de Rydberg $1s^2(1S^e)ns^2S^e$ ($n \geq 2$), definindo os estados ligados do sistema. A segunda curva no entanto teria \mathcal{E}_2 associada à energia do estado $1s2s^3S^e$ de forma que a série descrita pelos estados desta curva seria $1s2s(3S^e)ns^2S^e$ ($n \geq 2$), que são estados duplamente excitados. Para curvas mais altas, no entanto, o limiar de ionização poderá

¹Veja [38] (capítulo 2, seção 2.2.3).

estar associado à um estado duplamente excitado do Li^+ , de forma que a série de Rydberg seria para os estados triplamente excitados. No caso em que o tivéssemos átomo de Li no estado $4S^e$, devido aos spins dos dois elétrons internos serem paralelos todos o limiares de ionização estarão associados aos auto-estados do $\text{Li}^+ 3S^e$.

A classificação dos estados, pelo modelo de camadas, assume que os números quânticos de partículas independentes nl são aproximadamente bons números quânticos, o que está ligado à validade do modelo de partículas independentes, isto é, o quão fraco seja o acoplamento entre as partículas. No caso de estados ligados esse acoplamento é fraco e o modelo pode ser adotado, mas no entanto, para os estados multi-excitados a interação entre os elétrons se torna crucial desfavorecendo o modelo de partículas independentes. Como um exemplo, podemos analisar as posições aproximadas dos estados duplamente excitados através do método CI. Alguns estados podem ser visualizados na Figura (2.2) para diversos valores de L .

Na Tabela 2.1, vemos os respectivos resultados do cálculo para os estados duplamente excitados $1P^o$ do átomo de He, abaixo do limiar de ionização $\text{He}^+(N = 3)$. Era de se esperar, no entanto, que a função de onda dos dois estados mais baixos fossem predominantemente uma combinação linear dos estados $3s3p$ e $3p3d$. Porém, para o segundo estado mais baixo essa combinação linear é predominantemente dos termos $3s4p$, $3p4s$, $3p3d$, $3d4p$ e $3d4f$. Quando os acoplamentos entre muitas configurações são substanciais para um dado estado o significado de *configuração* para um tal estado é perdido e então esses coeficientes não nos dizem nada a respeito de como os elétrons se correlacionam.

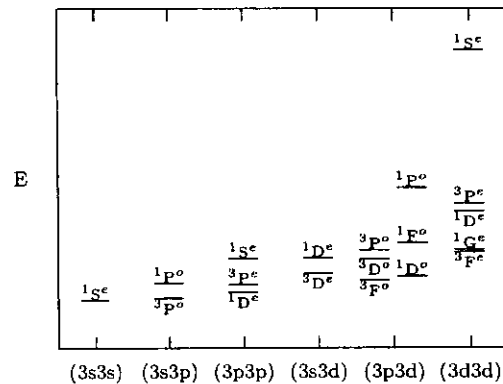


Figura 2.2: Estrutura de níveis para o átomo de He com $n = N = 3$.

Estado	Energia (Ry)	3s3p	3p3d	3s4p	3p4s	3p4d	3d4p	3d4f
1	-0.667	0.683	0.616	-0.127	-0.172	-0.239	-0.203	-0.104
2	-0.563	-0.003	-0.005	0.630	-0.630	0.330	-0.304	0.068
3	-0.554	0.503	-0.557	-0.226	-0.317	-0.054	0.231	0.476

Tabela 2.1: Coeficientes obtidos pelo CI para os três mais baixos duplamente excitados do He $1P^o$ abaixo do limite de ionização $\text{He}^+(N = 3)$.

Apesar de o HAA não oferecer um conjunto de números quânticos para o sistema, o método em sua primeira ordem de aproximação (aproximação adiabática) estabelece o ordenamento das séries de Rydberg através do ordenamento das curvas de potencial, e ainda, intensidades e larguras das ressonâncias, seguem imediatamente a partir da forma das curvas de potencial, possibilitando novas interpretações dos espectros observados, o que proporciona ao método uma visão conceitual clara e elegante.

CAPÍTULO 3

MÉTODO ADIABÁTICO HIPERESFÉRICO PARA O ÁTOMO DE LÍTIO

Neste capítulo investigaremos a quasi-separabilidade das equações angulares, impondo uma separação adiabática angular nas funções de canal do sistema de três elétrons, e determinando assim os sistemas de equações diferenciais resultantes. Desta forma poderemos explorar o movimento dos dois elétrons mais internos e o movimento do terceiro elétron, mais externo, separadamente. Analisaremos ainda o comportamento assintótico das curvas de potencial a partir das equações diferenciais determinando propriedades analíticas das curvas de potencial, para ambos os sistemas de dois e três elétrons.

O Hamiltoniano não relativístico para o átomo de lítio, escrito em termos das coordenadas de partículas independentes (coordenadas esféricas), nas unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), é dado como,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} - \frac{Z}{r_3} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|}, \quad (3.1)$$

onde Z é a carga nuclear e r_i ($i = 1, 2, 3$) é a distância radial do elétron ao núcleo. Nesta forma, a dependência angular do Hamiltoniano está contida nos termos de correlação eletrônica, dadas por $1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, e na parte referente à energia cinética do problema, dada pelo operador Laplaciano,

$$\begin{aligned} \nabla_i^2 &\equiv \nabla_i^2(r_i, \Omega_i) \\ &\equiv \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{\hat{L}_i^2(\Omega_i)}{r_i^2}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

sendo $\Omega_i \equiv \{\theta_i, \varphi_i\}$ os ângulos esféricos e \hat{L}_i^2 o momento angular de cada um dos elétrons.

As coordenadas hipersféricas para um sistema de três elétrons são definidas, conforme mencionamos anteriormente, pela substituição das coordenadas radiais r_1 , r_2 e r_3 , por um hiper-raio R e dois hiperângulos α e β (mantendo os ângulos esféricos Ω_i) da seguinte maneira,

$$\begin{aligned} r_1 &= R \sin \beta \sin \alpha, \\ r_2 &= R \sin \beta \cos \alpha, \\ r_3 &= R \cos \beta, \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde $0 \leq \alpha \leq \pi/2$, $0 \leq \beta \leq \pi/2$ e $0 \leq R \leq \infty$, substituindo portanto três coordenadas radiais, r_1 , r_2 e r_3 , ($0 \leq r_i \leq \infty$), por duas coordenadas compactas, α e β , e somente uma coordenada não compacta, R .

O caráter coletivo das coordenadas hipersféricas pode ser evidenciado ao se analisar as transformações inversas de (3.3),

$$\begin{aligned} \alpha &= \tan^{-1} \left(\frac{r_1}{r_2} \right), \\ \beta &= \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}}{r_3} \right), \\ R &= \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

de forma a misturar as coordenadas radiais dos elétrons, portanto privilegiando a descrição do sistema coletivamente. A mudança de coordenadas independentes para as coordenadas hiper-

esféricas pode ser representada graficamente através da Figura 3.1. Conforme já mencionamos, o hiper-raio R dá a idéia do tamanho do sistema como um todo. O hiperângulo α está relacionado à distância relativa (r_1/r_2) dos elétrons 1 e 2 com relação ao núcleo, enquanto o hiperângulo β , uma vez que $\rho = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$ é o hiper-raio para um sistema de dois elétrons, está relacionado à distância relativa (ρ/r_3), entre o elétron 3 e o sistema de dois elétrons residual, formado pelos elétrons 1 e 2.

A equação de Schrödinger, $H\Psi_T = E\Psi_T$ em coordenadas hipersféricas pode ser simplificada “re-escalando” a função de onda total Ψ_T da seguinte forma,

$$\Psi_T(R, \Omega) = \frac{\Psi(R, \Omega)}{R^4 \sin \alpha \cos \alpha \sin^{5/2} \beta \cos \beta}, \quad (3.5)$$

onde $\Omega \equiv \{\alpha, \beta, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_3\}$, denotando os oito ângulos coletivamente. A função de onda $\Psi(R, \Omega)$ está definida num espaço de Hilbert com elemento de volume dado por $dR d\alpha d\beta d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3$. A

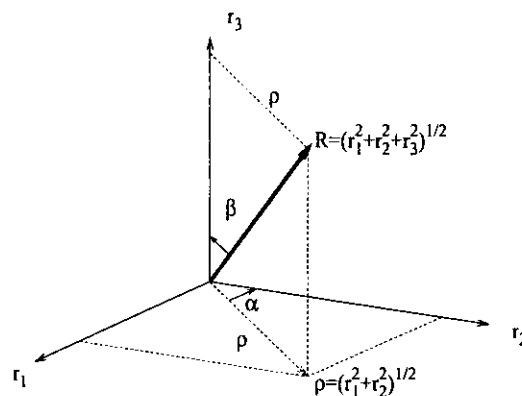


Figura 3.1: Coordenadas hipersféricas.

transformação (3.5) elimina todas as derivadas de primeira ordem, tanto radiais quanto angulares, de modo que a nova equação de Schrödinger fique,

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{U}(R, \Omega) + 1/4}{R^2} + 2E \right\} \Psi(R, \Omega) = 0, \quad (3.6)$$

onde $\hat{U}(R, \Omega)$ é o operador de energia potencial, que contém toda a dependência angular,

$$\begin{aligned} \hat{U}(R, \Omega) = & \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\hat{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\hat{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{2Z(R \sin \beta)}{\sin \alpha} + \frac{2Z(R \sin \beta)}{\cos \alpha} + 2(R \sin \beta) \hat{C}(\bar{\Omega}) \right] \\ & + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \frac{1/4}{\sin^2 \beta} - \frac{\hat{L}_3^2}{\cos^2 \beta} + \frac{2ZR}{\cos \beta} + 2R \hat{C}(\Omega), \end{aligned} \quad (3.7)$$

sendo $\bar{\Omega} = \{\alpha, \Omega_1, \Omega_2\}$ os ângulos referentes aos elétrons 1 e 2. As correlações eletrônicas, contidas em (3.7), são dadas por,

$$\hat{C}(\Omega) = -\frac{1}{\sqrt{1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12}}}, \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \hat{C}(\Omega) = & -\frac{1}{\sqrt{\sin^2 \beta \sin^2 \alpha + \cos^2 \beta - \sin \alpha \sin 2\beta \cos \theta_{13}}} \\ & - \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - \sin 2\beta \cos \alpha \cos \theta_{23}}}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde \hat{C} é o termo correspondente à interação entre os elétrons 1 e 2, \hat{C} é o termo correspondente à interação do elétron 3 com os elétrons 1 e 2, e $\cos \theta_{ij} = \cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\vartheta_i - \vartheta_j)$.

Novamente, no contexto do Método Adiabático Hiperesférico, a função de onda total para um estado de momento angular total L com componente azimutal M e número quântico principal K , é expressa em termos de uma expansão na base das funções de canal $\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega)$, indexadas pelo conjunto de números quânticos λ ,

$$\Psi_K^{LM}(R, \Omega) = \sum_\lambda J_\lambda^{KL}(R) \Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega), \quad (3.10)$$

e onde $J_\lambda^{KL}(R)$ são as amplitudes radiais. A separação adiabática entre as coordenadas angulares e radial (3.10) torna possível resolver as equações radiais e angulares separadamente. As funções de canal $\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega)$ são autofunções da energia potencial,

$$\hat{U}(R, \Omega) \Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega) = U_\lambda^L(R) \Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega), \quad (3.11)$$

resolvida impondo-se as condições de contorno do problema para valores fixos do hiper-raio R , de modo que os auto-valores $U_\lambda^L(R)$ definam as curvas de potencial do sistema. As funções de canal $\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega)$ formam um conjunto completo de funções ortonormais para cada valor do hiper-raio R , diagonalizando a parte angular da equação de Schrödinger. Uma vez sendo R invariante sob

qualquer permutação dos elétrons, todas as propriedades de simetria, exigidas pelo princípio de exclusão de Pauli, estão localizadas como propriedades das funções de canal.

A resolução da equação do potencial (3.11) é a questão central do HAA. Um tratamento adequado da equação (3.11) é crucial para a obtenção tanto de curvas de potencial como de funções de canal precisas, o que implica numa descrição precisa do sistema, uma vez que toda a informação sobre as correlações eletrônicas estão contidas no operador de energia potencial.

Substituindo a expansão (3.10) na equação Schrödinger (3.6), considerando a equação do potencial (3.11) e as relações de ortogonalidade entre as funções de canal, nós obtemos um conjunto infinito de equações diferenciais ordinárias acopladas para as amplitudes radiais J_λ^{KL} ,

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\lambda(R) + 1/4}{R^2} + 2E \right] J_\lambda^{KL}(R) + \sum_{\lambda'} \left[2P_{\lambda\lambda'}(R) \frac{d}{dR} + Q_{\lambda\lambda'}(R) \right] J_{\lambda'}^{KL}(R) = 0, \quad (3.12)$$

onde os acoplamentos não-adiabáticos $P_{\lambda\lambda'}(R)$ e $Q_{\lambda\lambda'}(R)$ são devidos à dependência radial das funções de canal, estabelecida pela separação adiabática (3.10), e dados por,

$$P_{\lambda\lambda'}(R) = \left\langle \Phi_\lambda^{LM} \left| \frac{d}{dR} \right| \Phi_{\lambda'}^{LM} \right\rangle, \quad Q_{\lambda\lambda'}(R) = \left\langle \Phi_\lambda^{LM} \left| \frac{d^2}{dR^2} \right| \Phi_{\lambda'}^{LM} \right\rangle, \quad (3.13)$$

sendo a integração é realizada nas coordenadas angulares.

A inclusão dos acoplamentos não-adiabáticos pode ser organizada de forma a gerarmos três classes de aproximações para a resolução das equações radiais. A primeira classe de aproximação é a Aproximação Adiabática extrema (*Extreme Adiabatic Approximation* - EAA), onde nenhum acoplamento é incluído, similar à aproximação de Born-Oppenheimer. A segunda classe é a Aproximação Adiabática Desacoplada (*Uncoupled Adiabatic Approximation* - UAA), onde somente os acoplamentos diagonais são considerados. As duas primeiras classes são aproximações adiabáticas onde todos os canais são fechados, possibilitando o cálculo das energias dos estados ligados e a posição dos estados ressonantes associados aos estados multi-excitados. A terceira classe é a Aproximação Adiabática Acoplada (*Coupled Adiabatic Approximation* - CAA), inclui os acoplamentos diagonais e não diagonais de modo a ser uma aproximação somente devido ao número finito de canais acoplados em (3.12). A energia do estado fundamental de um sistema de N -elétrons obtida para cada uma das aproximações, descritas anteriormente, obedecem a chamada Desigualdade Básica [58],

$$E_{EAA}^{(0)} \leq E^{(0)} \leq E_{CAA}^{(0)} \leq E_{UAA}^{(0)}, \quad (3.14)$$

sendo $E^{(0)}$ a energia variacional exata, oferecendo portanto um limite superior e um limite inferior, resolvendo-se simplesmente uma única equação nas aproximações desacopladas. O erro na EAA

é em torno de 1% para o estado fundamental do átomo de hélio e na UAA o erro decresce para cerca de 0.1% [18]-[24].

O aspecto dominante do *core* Li^+ , discutido na introdução, sugere a possibilidade de tratar o movimento dos dois elétrons mais internos e o elétron mais externo separadamente. Na próxima seção estabeleceremos portanto a segunda separação adiabática (angular), expandindo a função de canal do sistema em termos da função de canal do sistema de dois elétrons.

3.1 Equação do potencial. Separação adiabática angular

Nessa seção iremos focalizar o estudo das soluções da equação do potencial (3.11), referente à parte angular da equação de Schrödinger. Da análise do operador da energia potencial para o sistema de três elétrons (3.7) nós podemos verificar que esta pode ser reescrita em termos do operador energia potencial do sistema de dois elétrons. O termo entre colchetes em (3.7) é exatamente o operador de energia potencial do do íon Li^+ com hiper-raio dado por $\rho = R \sin \beta = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$, de modo que o potencial (3.7) pode ser reescrito como,

$$\hat{U}(R, \Omega) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \frac{\hat{u}(\rho, \bar{\Omega}) + 1/4}{\sin^2 \beta} - \frac{\hat{L}_3^2}{\cos^2 \beta} + \frac{2RZ}{\cos \beta} + 2R\hat{C}(\Omega), \quad (3.15)$$

onde $\hat{u}(\rho, \bar{\Omega})$ é o potencial do íon Li^+ dado por

$$\hat{u}(\rho, \bar{\Omega}) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\hat{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\hat{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{2\rho Z}{\sin \alpha} + \frac{2\rho Z}{\cos \alpha} + 2\rho\hat{C}(\bar{\Omega}). \quad (3.16)$$

onde \hat{C} , em (3.15), é a interação do elétron mais externo com os elétrons do *core*, equação (3.9), e \hat{C} , em (3.16), a interação entre os elétrons mais internos, equação (3.8).

Devido a quasi-separabilidade e o aspecto dominante do *core*, iremos estabelecer uma separação adiabática angular entre os hiperângulos α e β , o que tornará possível analisar o movimento dos dois elétrons mais internos e o elétron mais externo separadamente. A separação adiabática angular é obtida através da expansão da função de canal em termos das funções de canal do sistema de dois elétrons, ϕ_γ^{LM} , da seguinte maneira,

$$\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega) = \sum_\gamma F_\gamma^{\lambda L}(R, \beta) \phi_\gamma^{LM}(\rho, \bar{\Omega}), \quad (3.17)$$

onde $F_\gamma^{\lambda L}$ são as amplitudes angulares, similar às amplitudes radiais (3.10), e γ representa um conjunto de números quânticos que rotula as funções de canal do sistema de dois elétrons. As funções

de canal $\phi_\gamma^{LM}(\rho, \bar{\Omega})$ formam um conjunto completo de funções ortonormais e são determinadas a partir da resolução da equação do potencial do sistema de dois elétrons, para valores fixos de ρ ,

$$\hat{u}(\rho, \bar{\Omega})\phi_\gamma^{LM}(\rho, \bar{\Omega}) = u_\gamma(\rho)\phi_\gamma^{LM}(\rho, \bar{\Omega}), \quad (3.18)$$

sendo $u(\rho)$ as curvas de potencial do *core*. Portanto, a separação adiabática angular (3.17) torna possível a abordagem do problema de forma diferente. Tendo estabelecido as soluções do sistema de dois elétrons (3.18), e adotando como solução a expansão (3.17), a parte referente ao operador $\hat{u}(\rho, \bar{\Omega})$ em (3.15) será diagonal. Assim, as soluções da equação do potencial para o sistema de três elétrons

$$\hat{U}(R, \Omega)\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega) = U_\lambda^L(R)\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega), \quad (3.19)$$

serão dadas em termos das curvas de potencial $u_\gamma(\rho)$, dos acoplamentos coulombianos devido a interação do terceiro elétron com o *core* e de acoplamentos não-adiabáticos, provenientes agora da dependência angular $\rho = R \sin \beta$ das funções de canal do sistema de dois elétrons (3.17). Nas próximas duas seções iremos analisar portanto os sistemas de dois e três elétrons separadamente, onde definiremos os respectivos sistemas acoplados de equações diferenciais ordinárias, o que estabelece a forma alternativa à resolução do sistema de equações parciais resultantes da equação do potencial (3.19) caso não houvesse sido feita a separação adiabática angular.

3.2 Funções de canal para o sistema de dois elétrons

Tradicionalmente, as funções de canal do sistema de dois elétrons $\phi_\gamma^{LM}(\rho, \bar{\Omega})$, soluções da equação (3.18), são expandidas na base formada pelos esféricos harmônicos generalizados para a soma de momento angular de duas partículas. Porém, na presente descrição, construiremos funções de canal para o sistema de dois elétrons de modo a serem autofunções com momento angular total L , resultante da soma de momento angular de três elétrons,

$$\phi_{\bar{\lambda}(l_1 l_2) l_3}^{LM(s)}(\rho, \bar{\Omega}) = \sum_{l_1 l_2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \alpha) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3), \quad (3.20)$$

onde $\bar{\lambda}$ denota o conjunto de números quânticos que rotulam as soluções, s o spin total dos dois elétrons do *core*, e portanto intermediário para o problema de três elétrons. As funções de base $\mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}$ são os esféricos harmônicos generalizados para três partículas, dados em termos das autofunções do momento angular individual \hat{L}_i e combinadas através dos coeficientes de Clebsch-

Gordan,

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) &= \sum_{m_{12} m_3} \langle l_{12} m_{12} l_3 m_3 | LM \rangle \left[\mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{l_{12} m_{12}}(\Omega_1, \Omega_2) \right] Y_{m_3}^{l_3}(\Omega_3) = \\ &= \sum_{m_{12} m_3} \langle l_{12} m_{12} l_3 m_3 | LM \rangle \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_{12} m_{12} \rangle Y_{m_1}^{l_1}(\Omega_1) Y_{m_2}^{l_2}(\Omega_2) Y_{m_3}^{l_3}(\Omega_3), \end{aligned} \quad (3.21)$$

onde l_1 , l_2 e l_3 são os momentos individuais dos elétrons e l_{12} o momento angular intermediário, resultante da composição de l_1 e l_2 . A soma do terceiro momento angular l_3 não altera as soluções de (3.18) devido às relações de ortogonalidade entre os esféricos harmônicos. Daqui em diante iremos denotar $\bar{\Omega} \equiv \{\alpha, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_3\}$, para o conjunto de coordenadas angulares do *core*, adicionando os ângulos esféricos do elétron mais externo.

As funções $G_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}(s)}$ em (3.20) são soluções de um sistema acoplado de equações diferenciais ordinárias na coordenada α . Aplicando-se (3.20) em (3.18), e usando as relações de ortogonalidade entre os esféricos harmônicos, chegamos a,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{l_1(l_1 + 1)}{\sin^2 \alpha} - \frac{l_2(l_2 + 1)}{\cos^2 \alpha} + \frac{2\rho Z}{\sin \alpha} + \frac{2\rho Z}{\cos \alpha} - u_{\lambda}^{l_{12}(s)}(\rho) \right] G_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}(s)}(\rho, \alpha) = \\ = -2\rho \sum_{l'_1 l'_2} C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(\alpha) G_{l'_1 l'_2}^{\lambda l_{12}(s)}(\rho, \alpha), \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde os acoplamentos $C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}$ são devidos à correlação eletrônica, descritas em termos da sua expansão nos esféricos harmônicos (ver Apêndice A). Na região do domínio dos ângulos hipersféricos onde $r_1 \leq r_2$ ($0 \leq \alpha \leq \pi/4$ e $0 \leq \beta \leq \pi/2$), a expansão nos esféricos harmônicos geram acoplamentos da seguinte forma,

$$C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(\alpha) = -\frac{1}{\cos \alpha} \sum_{l=l_{min}}^{l_{max}} \chi_{l'_1 l'_2}^{l_1 l_2 (l_{12})}(\tan \alpha)^l, \quad (3.23)$$

onde a soma é restrita aos valores de $l_{min} = \max\{|l_1 - l'_1|, |l_2 - l'_2|\}$ e $l_{max} = \min\{l_1 + l'_1, l_2 + l'_2\}$, e cujo os coeficientes sejam dados em termos dos 3- j e 6- j ,

$$\begin{aligned} \chi_{l'_1 l'_2}^{l_1 l_2 (l_{12})} &= (-1)^{l+l_{12}} ((2l_1 + 1)(2l'_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l'_2 + 1))^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \left(\begin{array}{ccc} l_1 & l & l'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} l_2 & l & l'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{ccc} l'_1 & l'_2 & l_{12} \\ l_2 & l_1 & l \end{array} \right\}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

inserindo as regras de seleção para os acoplamentos do sistema de dois elétrons.

O operador $\hat{u}(0, \bar{\Omega})$, obtido fazendo-se $\rho = 0$ em (3.16), representa a energia cinética do sistema de dois elétrons, estando associado ao operador de Casimir do grupo de rotação $O(6)$. Assim sendo, em $\rho = 0$, as soluções de (3.22) são dadas em termos dos polinômios de Jacobi e autovalores dados por $u_{\lambda}(0) = -m_{\lambda}^2 = -(2\mu + l_1 + l_2 + 2)^2$, onde μ é o grau do polinômio de Jacobi, agora rotulado

por $\bar{\lambda} \equiv \{\mu, l_1, l_2\}$ [59]. Para um dado valor de $m_{\bar{\lambda}}$ obtemos um conjunto de soluções degeneradas. A degenerescência das curvas de potencial $u_{\bar{\lambda}}(\rho)$, em $\rho = 0$, é removida pela correlação eletrônica quando fazemos $\rho \neq 0$. Os acoplamentos não diagonais em (3.22) misturam soluções com valores diferentes de $(l_1 l_2)$ e portanto $\{\mu, l_1, l_2\}$ não será um conjunto de bons números quânticos. No entanto, na aproximação diagonal da equação (3.22) a simetria de rotação $O(6)$ é preservada, de modo que $\{\mu, l_1, l_2\}$ sirva, nesta aproximação, como um conjunto de bons números quânticos.

O comportamento assintótico das curvas de potencial pode ser investigado a partir da equação do potencial (3.22). No limite $\rho \rightarrow \infty$ ($r_2 \rightarrow \infty$) teremos $\alpha \simeq 0$, uma vez que $\alpha = \tan^{-1}(r_1/r_2)$, de modo que podemos reescrever a equação (3.22), substituindo $\sin \alpha \simeq \alpha$ e $\cos \alpha \simeq 1$,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{l_1(l_1+1)}{\alpha^2} - l_2(l_2+1) + \frac{2\rho Z}{\alpha} + 2\rho Z - u_{\bar{\lambda}}^{l_{12}(s)}(\rho) \right] G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \alpha) = \\ = 2\rho G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \alpha) - 2\rho \sum_{l'_1 l'_2} C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(\alpha) G_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \alpha), \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde retiramos da soma original o termo diagonal dos acoplamentos eletrônicos $C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}$, equação (3.23). Uma vez sendo $r_1 = \rho \sin \alpha$, neste limite poderemos fazer $r_1 \simeq \rho \alpha$, de modo que se multiplicarmos a equação acima por $(-1/2\rho^2)$ teremos

$$\begin{aligned} \left[\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{l_1(l_1+1)}{2r_1^2} - \frac{Z}{r_1} \right) + \frac{l_2(l_2+1)}{2\rho^2} - \frac{Z-1}{\rho} + \frac{u_{\bar{\lambda}}^{l_{12}(s)}(\rho)}{2\rho^2} \right] G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \alpha) = \\ = \frac{1}{\rho} \sum_{l'_1 l'_2} C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(\alpha) G_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \alpha), \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde o termo entre parênteses é exatamente a equação radial para o átomo de um elétron, cuja a energia é dada por $E = -Z^2/(2\bar{n}^2)$, sendo \bar{n} o número quântico principal. Assim sendo, o comportamento assintótico das curvas de potencial pode ser extraído a partir de (3.26), de modo a obtermos

$$-\frac{u_{\bar{\lambda}}^{l_{12}(s)}(\rho)}{2\rho^2} = -\frac{Z^2}{2\bar{n}^2} - \frac{(Z-1)}{\rho} + \frac{l_2(l_2+1)}{2\rho^2} + O(1/\rho^3). \quad (3.27)$$

3.3 Funções de canal para o sistema de três elétrons

A função de canal do sistema de três elétrons, conforme já discutimos, podem ser expandidas na base das funções de canal do *core*, estabelecendo a seguinte separação adiabática angular

$$\Phi_{\bar{\lambda}}^{LM(s)}(R, \Omega) = \sum_{\bar{\lambda}(l_{12})l_3} F_{\gamma}^{\lambda L(s)}(R, \beta) \phi_{\gamma}^{LM(s)}(\rho, \bar{\Omega}), \quad (3.28)$$

onde $\gamma \equiv \{\bar{\lambda}(l_{12})l_3\}$ representa os números quânticos que rotulam as soluções do sistema de dois elétrons. As amplitudes angulares $F_{\gamma}^{\lambda L(s)}$ são soluções de um sistema acoplado de equações dife-

renciais ordinárias na coordenada β . Substituindo (3.28) em (3.19), e usando as relações de ortogonalidade entre as funções de canal do sistema de dois elétrons, obtemos,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \frac{u_{\gamma'}^{(s)}(\rho) + 1/4}{\sin^2 \beta} - \frac{l_3(l_3 + 1)}{\cos^2 \beta} + \frac{2RZ}{\cos \beta} - U_{\lambda}^L(R) \right] F_{\gamma}^{\lambda L(s)}(R, \beta) = \\ = - \sum_{\gamma'} \mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) F_{\gamma'}^{\lambda L(s)}(R, \beta), \end{aligned} \quad (3.29)$$

onde portanto $\gamma \equiv \{\bar{\lambda}(l_{12})l_3\}$ e $\gamma' \equiv \{\bar{\lambda}'(l'_{12})l'_3\}$. Diferentemente do sistema de dois elétrons, nós temos agora dois tipos de acoplamentos entre as equações diferenciais. Um deles é o acoplamento coulombiano, denotado por $C_{\gamma\gamma'}^{(L)}$, resultante da interação entre o elétron mais externo com os outros dois elétrons do *core*. O outro acoplamento surge devido à dependência da base na coordenada β , originando portanto os acoplamentos não-adiabáticos angulares $p_{\gamma\gamma'}$ e $q_{\gamma\gamma'}$. Desta forma, o termo total de acoplamento é dado por,

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) = 2RC_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) \\ + \left(2p_{\gamma\gamma'}(R, \beta) \frac{\partial}{\partial \beta} + q_{\gamma\gamma'}(R, \beta) \right). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Os acoplamento não-adiabáticos angulares em (3.30) são dados por,

$$p_{\gamma\gamma'}(R, \beta) = \left\langle \phi_{\gamma}^{LM(s)} \left| \frac{\partial}{\partial \beta} \right| \phi_{\gamma'}^{LM(s)} \right\rangle, \quad (3.31)$$

$$q_{\gamma\gamma'}(R, \beta) = \left\langle \phi_{\gamma}^{LM(s)} \left| \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \right| \phi_{\gamma'}^{LM(s)} \right\rangle, \quad (3.32)$$

cuja integração é realizada nos ângulos que descrevem os elétrons do *core*, $\bar{\Omega} \equiv \{\alpha, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_3\}$. As derivadas em β nos acoplamentos (3.31) e (3.32), podem ser substituídas por derivadas em ρ , de forma a podermos reescrever os acoplamentos como,

$$p_{\gamma\gamma'}(R, \beta) = R \cos \beta p_{\gamma\gamma'}(\rho), \quad (3.33)$$

$$q_{\gamma\gamma'}(R, \beta) = R^2 \cos \beta^2 q_{\gamma\gamma'}(\rho) - R \sin \beta p_{\gamma\gamma'}(\rho), \quad (3.34)$$

sendo $p_{\gamma\gamma'}(\rho) = \langle \phi_{\gamma} | \partial / \partial \rho | \phi_{\gamma'} \rangle$ e $q_{\gamma\gamma'}(\rho) = \langle \phi_{\gamma} | \partial^2 / \partial \rho^2 | \phi_{\gamma'} \rangle$. Desde que a diferenciação acima preserva a relação de ortogonalidade entre os esféricos harmônicos generalizados, não há acoplamento entre canais com diferente configuração de momento angular $(l_1 l_2 (l_{12}) l_3)$.

As correlações eletrônicas, contidas em $C_{\gamma\gamma'}^{(L)}$ (ver Apêndice A), são dadas por,

$$C_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) = C_{\gamma\gamma'}^{[13](L)}(R, \beta) + C_{\gamma\gamma'}^{[23](L)}(R, \beta), \quad (3.35)$$

onde o primeiro termo $C_{\gamma\gamma'}^{[13](L)}$ refere-se à interação do elétron 1 com 3, e o segundo $C_{\gamma\gamma'}^{[23](L)}$ refere-se à interação do elétron 2 com 3. Cada termo em (3.35) pode ser calculado usando uma expansão nos

esféricos harmônicos adequada ao domínio das coordenadas hiperesféricas. Na região do domínio onde $r_3 \geq r_2 \geq r_1$ e $r_3 \geq r_1 \geq r_2$, teremos,

$$C_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) = -\frac{1}{\cos \beta} \sum_{l=l_{min}}^{l_{max}} k_{\gamma\gamma'}^{(l)}(\rho) (\tan \beta)^l, \quad (3.36)$$

sendo a soma restrita aos valores de $l_{min} = |l_3 - l'_3|$ e $l_{max} = l_3 + l'_3$. Os coeficientes $k_{\gamma\gamma'}^{(l)}$ são determinados através da integração angular dos termos de interação eletrônica (ver Apêndice A), e dados em termos dos coeficientes β - j e δ - j ,

$$\begin{aligned} \chi_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [13]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3 (l)} &= (-1)^{l_2 + l_{12} + l'_{12} + L} \delta_{l_2 l'_2} ((2l_1 + 1)(2l'_1 + 1)(2l_3 + 1)(2l'_3 + 1)(2l_{12} + 1)(2l'_{12} + 1))^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \begin{pmatrix} l_1 & l & l'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & l & l'_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_{12} & l'_{12} & l \\ l'_1 & l_1 & l'_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l'_3 & l'_{12} & L \\ l_{12} & l_3 & l \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \chi_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [23]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3 (l)} &= (-1)^{l_1 + l_{12} + l'_{12} + L} \delta_{l_1 l'_1} ((2l_2 + 1)(2l'_2 + 1)(2l_3 + 1)(2l'_3 + 1)(2l_{12} + 1)(2l'_{12} + 1))^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \begin{pmatrix} l_2 & l & l'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & l & l'_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_{12} & l'_{12} & l \\ l'_2 & l_2 & l'_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l'_3 & l'_{12} & L \\ l_{12} & l_3 & l \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (3.38)$$

inserindo as regras de seleção para os acoplamentos eletrônicos do sistema de três elétrons.

Da mesma forma que para o sistema de dois elétrons o operador $\hat{U}(0, \Omega)$ representa a energia cinética total do sistema, estando agora associada ao operador de Casimir do grupo de rotação $O(9)$. Suas soluções são dadas em termos dos polinômios de Jacobi nas coordenadas α e β , sendo seus autovalores dados por $U_\lambda(0) = -m_\lambda^2 = -(2\mu + 2\nu + l_1 + l_2 + l_3 + 7/2)^2$, ou, em termos de m_λ associado aos autovalores da energia cinética do problema de dois elétrons, $U_\lambda(0) = -(2\nu + m_\lambda + l_3 + 3/2)^2$, sendo μ e ν relacionados a ordem dos polinômios de Jacobi em α e β , respectivamente [59], rotulados agora por $\lambda \equiv \{\gamma, \nu, l_3\}$, onde $\gamma \equiv \{\bar{\lambda}(l_{12})l_3\}$. Para um dado valor de m_λ obtemos um conjunto de soluções degeneradas. Para $R \neq 0$ a degenerescência das curvas de potencial $U_\lambda(R)$ é removida pelas interações coulombianas e os acoplamentos não-adiabáticos, que misturam soluções com valores diferentes de γ . Desta forma $\{\gamma, \nu, l_3\}$ deixa de ser conjunto de bons números quânticos. No entanto, na aproximação diagonal $\{\gamma, \nu, l_3\}$ poderá ser considerado um conjunto de bons números quânticos.

O comportamento assintótico das curvas de potencial para o sistema de três elétrons também pode ser deduzido a partir a respectiva equação do potencial (3.29). Para o sistema de três elétrons no limite $R \rightarrow \infty$ ($r_3 \rightarrow \infty$) teremos que $\beta \simeq 0$, uma vez que $\beta = \tan^{-1}(\sqrt{r_1^2 + r_2^2}/r_3^2)$. Portanto

podemos reescrever (3.29) substituindo $\sin \beta \simeq \beta$ e $\cos \beta \simeq 0$, vindo a obter,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \frac{u_\gamma^{(s)}(\rho) + 1/4}{\beta^2} - l_3(l_3 + 1) + 2RZ - U_\lambda^L(R) \right] F_\gamma^{\lambda L}(R, \beta) = \\ = 4R - \sum_{\gamma'} \left(2R p_{\gamma\gamma'}(\rho) \frac{\partial}{\partial \beta} + R^2 q_{\gamma\gamma'}(\rho) \right) F_{\gamma'}^{\lambda L}(R, \beta) \\ - 2R \sum_{\gamma'}' C_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) F_{\gamma'}^{\lambda L}(R, \beta), \end{aligned} \quad (3.39)$$

onde desmembramos o termo de acoplamento $\mathcal{W}_{\gamma\gamma'}$ e retiramos da soma original o termo diagonal da interação $C_{\gamma\gamma'}^{(L)}$, equação (3.35). Uma vez sendo $\rho = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} = R \sin \beta$, no limite $R \rightarrow \infty$ poderemos fazer $\rho \simeq R\beta$, de modo que, se multiplicarmos a equação acima por $(1/R^2)$, teremos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{u_\gamma^{(s)}(\rho) + 1/4}{\rho^2} \right) F_\gamma^{\lambda L}(R, \beta) + \sum_{\gamma'} \left(2p_{\gamma\gamma'}(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + q_{\gamma\gamma'}(\rho) \right) F_{\gamma'}^{\lambda L}(R, \beta) \\ + \left[-\frac{l_3(l_3 + 1)}{R^2} + \frac{2(Z - 2)}{R} - \frac{U_\lambda^L(R)}{R^2} \right] F_\gamma^{\lambda L}(R, \beta) = \\ = -\frac{2}{R} \sum_{\gamma'}' C_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) F_{\gamma'}^{\lambda L}(R, \beta), \end{aligned} \quad (3.40)$$

onde os dois primeiros termos são idênticos à equação radial hipersférica para o sistema de dois elétrons, equação (3.12), cujas energias associadas são as energias dos estados ligados do íon Li^+ ($\mathcal{E}_{\bar{n}}$). Desta forma poderemos determinar o comportamento da curva de potencial para o sistema de três elétrons no limite assintótico, como sendo

$$-\frac{U_\lambda^L(R)}{2R^2} = -|\mathcal{E}_{\bar{n}}| - \frac{(Z - 2)}{R} + \frac{l_3(l_3 + 1)}{2R^2} + O(1/R^3), \quad (3.41)$$

sendo $\mathcal{E}_{\bar{n}}$ dado em unidades atômicas.

CAPÍTULO 4

PROPRIEDADES ANALÍTICAS DA FUNÇÃO DE CANAL

Com a intenção de investigar a estrutura analítica das funções de canal para o sistema de três elétrons, introduziremos neste capítulo o conjunto de novas coordenadas x e y , as quais vêm a substituir os ângulos hiperesféricos α e β . Nestas novas variáveis, os coeficientes dos sistemas de equações diferenciais (3.22) e (3.29) se tornam funções racionais de x e y , permitindo a determinação de soluções através do método de Frobenius. Em trabalhos anteriores, para o sistema de dois elétrons [18]-[24], a introdução da variável x possibilitou a determinação de soluções analíticas, a partir do estudo das singularidades do sistema de equações diferenciais. Essa metodologia veio a resolver muitos problemas com relação às instabilidades numéricas do sistema, gerando resultados altamente precisos. No presente trabalho, a separação adiabática angular nos permite estudar o movimento dos elétrons do *core* e do terceiro elétron mais externo separadamente. A análise das singularidades das equações diferenciais na coordenada x é idêntica ao sistema de dois elétrons. Da análise das singularidades das equações diferenciais na coordenada y , retiramos propriedades analíticas para as funções de canal do sistema de três elétrons, igualmente importantes e novas, proporcionando assim uma análise dos aspectos fundamentais da instabilidade numérica do problema.

4.1 Problema de 3 corpos (Li^+)

Devido à forma não polinomial da equação (3.22), uma solução do tipo de Frobenius é desaconselhada, dada a instabilidade das expansões em séries de potência das funções trigonométricas. No entanto, a introdução da variável $x = \tan(\alpha/2)$, onde $0 \leq x \leq 1$, atribui às funções trigonométricas

uma forma racional, $\sin \alpha = (2x)/(1+x^2)$ e $\cos \alpha = (1-x^2)/(1+x^2)$. Portanto, esta mudança de variável deixa todos os coeficientes do sistema de equações diferenciais (3.22) na forma de funções racionais na variável x :

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2x}{1+x^2} \frac{\partial}{\partial x} - 4 \left[\frac{l_1(l_1+1)}{4x^2} + \frac{l_2(l_2+1)}{(1-x^2)^2} \right] \right. \\ & \left. + \frac{8\rho Z}{1+x^2} \left[\frac{1}{2x} + \frac{1}{1-x^2} \right] - \frac{4u_{\lambda}^{l_1 l_2(s)}(\rho)}{(1+x^2)^2} \right\} G_{l_1 l_2}^{\lambda l_1 l_2(s)}(\rho, x) \\ & = -\frac{8\rho}{(1+x^2)^2} \sum_{l_1' l_2'} C_{l_1 l_2 l_1' l_2'}^{(l_1 l_2)}(x) G_{l_1' l_2'}^{\lambda l_1 l_2(s)}(\rho, x), \end{aligned} \quad (4.1)$$

tornando viável uma solução em termos de uma série de potência. No entanto, é necessário estudar a estrutura das singularidades da equação (4.1), que será feito na próxima seção, para avaliarmos a existência de uma solução do tipo de Frobenius. A análise apresentada na próxima seção será restrita ao caso diagonal da equação do potencial (4.1), o que não impede a utilização das propriedades, assim determinadas, para a solução geral do sistema acoplado.

4.1.1 Pontos singulares regulares

Na ausência dos termos não diagonais da correlação eletrônica $C_{l_1 l_2 l_1' l_2'}^{(l_1 l_2)}$, o sistema de equações (4.1) tem singularidades nos pontos $x_0 = 0$, $x_0 = \pm 1$ e, estendendo a análise ao plano complexo, $x_0 = \pm i$. A existência de uma solução do tipo de Frobenius para uma equação diferencial, na forma $G'' + p(x)G' + q(x)G = 0$, está ligada à estrutura das singularidades, exigindo que os pontos singulares sejam *pontos singulares regulares*, isto é, que existam os limites,

$$\lim_{x \rightarrow x_0} (x - x_0)p(x) = p_0, \quad \lim_{x \rightarrow x_0} (x - x_0)^2 q(x) = q_0, \quad (4.2)$$

garantindo assim a existência de uma solução em termos de uma série de potência em torno de cada um dos pontos singulares regulares:

$$G(\rho, x) = \eta(x) \sum_{n=0}^{\infty} c_n(\rho)(x - x_0)^n, \quad \text{com} \quad \eta(x) = (x - x_0)^r, \quad (4.3)$$

sendo r uma raiz da equação indicial $r(r-1) + p_0 r + q_0 = 0$. A partir desta análise, poderemos estabelecer uma solução para o sistema acoplado que incorpore as singularidades do problema para todo o valor de ρ .

(a) Singularidade em $x_0 = 0$. Para o ponto singular $x_0 = 0$, os limites em (4.2) existem, com $p_0 = 0$ e $q_0 = -l_1(l_1+1)$, de forma que $x_0 = 0$ seja um ponto singular regular. A equação indicial tem raízes $r = l_1 + 1$ e $r = -l_1$, mas no entanto, pela condição de finitude da função de onda, a

solução associada à raiz $r = -l_1$ é excluída. Portanto, em torno de $x = 0$ a solução é proporcional ao termo :

$$\eta_0(x) \equiv \eta(x) = (x)^{l_1+1}, \quad (4.4)$$

garantindo desta maneira a regularidade da solução em $x = 0$.

(b) Singularidades em $x_0 = \pm 1$. Para os pontos singulares $x_0 = \pm 1$, os limites em (4.2) também existem, sendo $p_0 = 0$ e $q_0 = -l_2(l_2 + 1)$ tanto para $x_0 = 1$ como para $x_0 = -1$, de forma que os pontos singulares $x_0 = \pm 1$ sejam pontos singulares regulares. Pelo fato de p_0 e q_0 serem os mesmos para $x_0 = 1$ e $x_0 = -1$ a equação indicial será a mesma, com raízes $r = l_2 + 1$ e $r = -l_2$. Novamente, pela condição de finitude da função de onda, a raiz $r = -l_2$ deve ser excluída, de modo que a solução em torno $x = 1$ é proporcional à $(x - 1)^{l_2+1}$ e em torno $x = -1$ proporcional à $(x + 1)^{l_2+1}$. No entanto, ao fazermos a solução proporcional ao produto de ambos os termos,

$$\eta_1(x) \equiv \eta(x) = (x - 1)^{l_2+1}(x + 1)^{l_2+1} = (x^2 - 1)^{l_2+1}, \quad (4.5)$$

garantimos simultaneamente a regularidade da solução em $x = 1$ e $x = -1$.

(c) Singularidades em $x_0 = \pm i$. As singularidades no plano complexo, $x_0 = \pm i$, estabelecem condições importantes para o comportamento da função de canal, tanto para valores pequenos como para valores grandes do hiper-raio ρ . Neste caso os limites em (4.2) existem, sendo $p_0 = 1$ e $q_0 = u_{\bar{\lambda}}(\rho)$ tanto para $x_0 = i$ como para $x_0 = -i$, e portanto $x_0 = \pm i$ é um ponto singular regular, com raízes da equação indicial $r = \pm \sqrt{-u_{\bar{\lambda}}(\rho)}$.

Para $\rho = 0$, as raízes da equação indicial ficam $r = \pm m_{\bar{\lambda}}$, uma vez que $u_{\bar{\lambda}}(0) = -m_{\bar{\lambda}}^2$. A solução de (4.1) em $\rho = 0$ é dada em termos dos polinômios de Jacobi $P_{\mu}^{(l_1+1/2, l_2+1/2)}(\cos 2\alpha)$, de grau μ em $\cos 2\alpha = (x^4 - 6x^2 + 1)/(1 + x^2)$, de modo que a raiz correta seja $r = -m_{\bar{\lambda}}$, [18], e a solução proporcional ao produto

$$\eta_i^0(x) \equiv \eta(x) = (x - i)^{-m_{\bar{\lambda}}}(x + i)^{-m_{\bar{\lambda}}} = (1 + x^2)^{-m_{\bar{\lambda}}}. \quad (4.6)$$

No entanto, para $\rho \neq 0$ as raízes da equação indicial $r = \pm \sqrt{-u_{\bar{\lambda}}(\rho)}$ se tornam complexas quando $u_{\bar{\lambda}}(\rho)$ for positivo, de modo a ser conveniente escrevermos $r = \pm i \sqrt{u_{\bar{\lambda}}(\rho)}$. Uma vez sendo as raízes números complexos, teremos

$$\begin{aligned} \eta_i^{\rho}(x) \equiv \eta(x) &= (x - i)^r (x + i)^r = (1 + x^2)^r = \\ &= e^{r \ln(1+x^2)} \simeq e^{-i\alpha r}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde usamos a propriedade $\ln(1 + x^2) = 2 \ln(1 + ix) - 2i \tan^{-1}(x)$, e $\alpha = 2 \tan^{-1}(x)$. De acordo com o Capítulo 3 (equação (3.27)), para valores grandes de ρ as curvas de potencial $u_{\bar{\lambda}}(\rho)/(2\rho^2)$

se aproximam das auto-energias do sistema de um elétron, $Z^2/(2n_\lambda^2)$. Assim sendo, ao fazermos $u_\lambda(\rho)/(2\rho^2) \approx Z^2/(2n_\lambda^2)$, e portanto $u_\lambda(\rho) \approx Z^2\rho^2/n_\lambda^2$, a raiz $r = i\sqrt{u_\lambda(\rho)}$ deverá ser excluída, considerando agora a condição de finitude da solução na região assintótica. Portanto, da análise das singularidades complexas do sistema de equações diferenciais (4.1) deduzimos o comportamento exponencial (decrecente) para as funções de canal do sistema de dois elétrons, pois

$$\eta(x) \equiv \eta_i^\rho(x) = e^{-(Z\rho/n_\lambda)\alpha}. \quad (4.8)$$

A partir das propriedades analíticas aqui deduzidas, podemos propor uma solução para o sistema de equações acopladas (4.1) de forma a garantir a regularidade da solução nos pontos singulares $x = 0, \pm 1$ e $\pm i$. Isto pode ser obtido considerando o produto de $\eta_0(x)$, $\eta_1(x)$, $\eta_i^0(x)$ e $\eta_i^\rho(x)$, que regularizam a solução em cada um dos pontos singulares regulares,

$$G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, x) = (2x)^{l_1+1} (1-x^2)^{l_2+1} (1+x^2)^{-m_\lambda} e^{-p_\lambda(\rho)\alpha} g_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}}(\rho, x), \quad (4.9)$$

onde fizemos $p_\lambda(\rho) = Z\rho/n_\lambda$. Assim o primeiro e segundo fator em (4.9) nos garante o comportamento correto da solução tanto em $x = 0$ em $x = 1$, e melhorando a convergência da série nas proximidades destes pontos. O terceiro termo melhora a convergência para ρ pequeno enquanto que a exponencial irá melhorar a convergência para ρ grande. Portanto a análise dos pontos singulares para o problema de três corpos leva à determinação de propriedades analíticas das funções de canal, o que proporciona soluções estáveis e convergentes. Aplicando a expressão (4.9) na equação (4.1) obtemos um sistema de equações diferenciais para as funções $g(\rho, x) = \sum_n g(R, n)x^n$, gerando uma relação de recorrência para os coeficientes $g(R, n)$, os quais serão analisados na próxima seção.

4.1.2 Relação de recorrência

A solução geral do sistema acoplado (4.1) é obtida a partir da combinação linear das soluções linearmente independentes. De acordo com o Apêndice C, seção C.1, a solução geral de (4.1) pode ser representada por,

$$G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, x) = \sum_{\hat{l}_1 \hat{l}_2} c_{\hat{l}_1 \hat{l}_2}^{(s)}(\rho) G_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, x), \quad \text{sendo,} \quad (4.10)$$

$$G_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, x) = (2x)^{l_1+1} (1-x^2)^{l_2+1} (1+x^2)^{-m_\lambda} e^{-p_\lambda(\rho)\alpha} g_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, x), \quad (4.11)$$

onde cada valor da configuração $(\hat{l}_1 \hat{l}_2)$ representa uma solução linearmente independente. A estrutura das singularidades do sistema de equações diferenciais (4.1) permite uma solução do tipo de Frobenius, de modo que as funções $g(\rho, x)$ em (4.11) possam ser representadas em termos de uma

série de potência na variável x :

$$g_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, x) = \sum_{n=0}^{\infty} g_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, n) x^n, \quad (4.12)$$

onde omitimos os índices ($\hat{l}_1 \hat{l}_2$) por simplicidade. Os coeficientes $g(\rho, n) \equiv g(n)$ de (4.12) são gerados por uma relação de recorrência determinada aplicando-se (4.9) em (4.1). Assim sendo, obtemos um novo sistema de equações diferenciais,

$$\left[A(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + B(x) \frac{\partial}{\partial x} + C(x) + 2\rho Z C_{en}(x) \right] g_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, x) = -2\rho \sum_{l'_1 l'_2} \tilde{C}_{l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(x) g_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, x), \quad (4.13)$$

onde os coeficientes¹ são dados por,

$$A(x) = x + x^3 - x^5 - x^7, \quad (4.14a)$$

$$B(x) = 2(l_1 + 1) - 4p_{\bar{\lambda}}(\rho)x - 2(2m_{\bar{\lambda}} + 2l_2 - l_1)x^2 - (10 + 2l_1 + 8l_2)x^4 + 4p_{\bar{\lambda}}(\rho)x^5 + 2(2m_{\bar{\lambda}} - 2l_2 - l_1 - 4)x^6, \quad (4.14b)$$

$$C(x) = -4p_{\bar{\lambda}}(\rho)(l_1 + 1) - 4(m_{\bar{\lambda}}l_1 + 1 + l_1 l_2 + 3/2 m_{\bar{\lambda}} + 5/2 l_2 + 1/2 l_1 + l_2^2 + u_{\bar{\lambda}}^{l_{12}(s)}(\rho) - p_{\bar{\lambda}}^2(\rho))x + 8p_{\bar{\lambda}}(\rho)(m_{\bar{\lambda}} + l_2 + 1)x^2 + 4(2m_{\bar{\lambda}}l_2 + u_{\bar{\lambda}}^{l_{12}(s)}(\rho) - p_{\bar{\lambda}}^2(\rho) - 2l_2^2 - 2l_1 - 6l_2 - 4 + m_{\bar{\lambda}}^2 + 2m_{\bar{\lambda}} - 2l_1 l_2)x^3 - 4p_{\bar{\lambda}}(\rho)(2m_{\bar{\lambda}} - l_1 - 2l_2 - 3)x^4 - 4(m_{\bar{\lambda}}^2 + 3 + 3/2 l_1 - 7/2 m_{\bar{\lambda}} - m_{\bar{\lambda}}l_1 + l_2^2 + 7/2 l_2 - 2m_{\bar{\lambda}}l_2 + l_1 l_2)x^5, \quad (4.14c)$$

$$C_{en}(x) = 2 + 4x + 4x^3 - 2x^4, \quad (4.14d)$$

$$\tilde{C}_{l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(x) = 2^{l'_1 - l_1 + 2} x^{l'_1 - l_1 + 1} (1 - x^2)^{l'_2 - l_2 + 1} C_{l'_1 l'_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(x). \quad (4.14e)$$

Para determinarmos a relação de recorrência é conveniente que os coeficientes da equação diferencial equação (4.13) sejam polinomiais. O único termo que não é necessariamente polinomial é o termo proveniente da correlação eletrônica, equação (4.14e). Portanto multiplicaremos a equação (4.13), e portanto os coeficientes (4.14a)-(4.14e), pelo fator $(1 - x^2)^{2l_2}$ de forma que (4.14e) assuma a requerida forma polinomial. Pois, uma vez sendo a correlação eletrônica (3.23) dada por

$$C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(x) = -\frac{1 + x^2}{1 - x^2} \sum_{l=l_{min}}^{l_{max}} \chi_{l'_1 l'_2}^{l_1 l_2(l_{12})} \left(\frac{2x}{1 - x^2} \right)^l, \quad (4.15)$$

¹Note que em (4.14a)-(4.14e) omitimos, por simplicidade, a dependência dos coeficientes com relação ao hiper-raio ρ e aos números quânticos. Assim $B(x) \equiv B_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}}(\rho, x)$, $C(x) \equiv C_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}}(\rho, x)$ e $\tilde{C}_{l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(x) \equiv \tilde{C}_{l'_1 l'_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(x)$.

com a soma restrita aos valores de $l_{min} = \max\{|l_1 - l'_1|, |l_2 - l'_2|\}$ e $l_{max} = \min\{l_1 + l'_1, l_2 + l'_2\}$, os coeficientes do termo (4.14e) serão proporcionais a

$$(1 - x^2)^{2l_2} \left[x^{l'_1 - l_1} (1 - x^2)^{l'_2 - l_2 + 1} \left(\frac{2x}{1 - x^2} \right)^l \right] \approx x^{l'_1 - l_1 + 1 + l} (1 - x^2)^{l_2 + l'_2 - l}, \quad (4.16)$$

onde no entanto $l'_1 - l_1 + 1 + l \geq 0$ e $(l_2 + l'_2 - l) \geq 0$, conferindo assim um comportamento polinomial para os coeficientes em (4.14e), qualquer que seja o valor de l na soma (4.15).

Portanto, considerando a expansão binomial² do termo $(1 - x^2)^{2l_2}$, os coeficientes (4.14a)-(4.14e) poderão ser reescritos da seguinte maneira,

$$\begin{aligned} A(x) &= \sum_{r=0}^{2l_2+3} A(r)x^{2r+1}, & C(x) &= \sum_{r=0}^{4l_2+5} C(r)x^r, & \tilde{C}_{l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(x) &= \sum_{r=r_i}^{r_f} \tilde{C}_{l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(r)x^r, \\ B(x) &= \sum_{r=0}^{4l_2+6} B(r)x^r, & C_{en}(x) &= \sum_{r=0}^{4l_2+4} C_{en}(r)x^r, \end{aligned}$$

onde $r_i = l'_1 - l_1 + l_{min} + 1$ e $r_f = 2(l'_2 + l_2) + l'_1 - l_1 - l_{min} + 3$. Substituindo a solução (4.12) na equação diferencial (4.13), cujos coeficientes são dados pelas equações acima, determinamos a relação de recorrência para os coeficientes $g(n)$, em termos dos coeficientes dos polinômios definidos na equação diferencial (4.13), obtendo portanto para $n \geq 1$

$$\begin{aligned} g_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}(s)}(n+1) &= \frac{-1}{(n+1)(n+2l_1+2)} \left[\sum_{r=1}^{2l_2+3} (n-2r)(n-2r+1)A(r)g_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}(s)}(n-2r+1) \right. \\ &\quad + \sum_{r=1}^{4l_2+6} (n-r+1)B(r)g_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}(s)}(n-r+1) + \sum_{r=0}^{4l_2+5} C(r)g_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}(s)}(n-r) \\ &\quad \left. + 2\rho Z \sum_{r=0}^{4l_2+4} C_{en}(r)g_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}(s)}(n-r) + 2\rho \sum_{l'_1 l'_2}^{r_f} \sum_{r=r_i} \tilde{C}_{l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(r)g_{l'_1 l'_2}^{\lambda l_{12}(s)}(n-r) \right]. \quad (4.17) \end{aligned}$$

Portanto, a relação de recorrência (4.17) determina uma forma analítica para as funções de canal do sistema de dois elétrons. Para um sistema (4.13) de \mathcal{N}_{λ} equações diferenciais acopladas, as \mathcal{N}_{λ} soluções linearmente independentes são determinadas pelas \mathcal{N}_{λ} condições iniciais,

$$g_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}}(0) = \delta_{\begin{pmatrix} l_1 l_2 \\ \hat{l}_1 \hat{l}_2 \end{pmatrix}} = \begin{cases} 1, & \text{se } (l_1 l_2) = (\hat{l}_1 \hat{l}_2) \\ 0, & \text{se } (l_1 l_2) \neq (\hat{l}_1 \hat{l}_2) \end{cases}, \quad (4.18)$$

$$g_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}}(1) = - \left(\frac{2\rho Z}{l_1 + 1} - 2\rho_{\lambda}(\rho) \right) g_{l_1 l_2}^{\lambda l_{12}}(0), \quad (4.19)$$

deduzidas a partir da relação de recorrência para os termos com $n = 0$ e $n = 1$, e inicializando portanto a relação de recorrência (4.17). A convergência da expansão (4.10) foi estudada em [18]-[24], e um pequeno número de termos é suficiente para gerar tanto curvas de potencial como funções de canal altamente precisas.

² • $(1 - x^2)^{2l_2} = \sum_{k=0}^{2l_2} (-1)^{2l_2-k} \frac{(2l_2)!}{(2l_2-k)!k!} x^{2(2l_2-k)}$

4.2 Problema de 4 corpos (Li)

Da mesma forma que as equações diferenciais (3.22), na coordenada α , a equação do potencial para o sistema de três elétrons (3.29) reescrita na coordenada $y = \tan(\beta/2)$, onde $0 \leq y \leq 1$, tem seus coeficientes dados em termos de funções racionais. Uma vez sendo $\sin \beta = (2y)/(1 + y^2)$ e $\cos \beta = (1 - y^2)/(1 + y^2)$, ficamos com

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{2y}{1 + y^2} \frac{\partial}{\partial y} + 4 \left[\frac{u_\gamma^{(s)}(R, y) + 1/4}{4y^2} - \frac{l_3(l_3 + 1)}{(1 - y^2)^2} \right] \right. \\ & \quad \left. + \frac{8RZ}{1 + y^2} \left[\frac{1}{1 - y^2} \right] - \frac{4U_\lambda^L(R)}{(1 + y^2)^2} \right\} F_\gamma^{\lambda L(s)}(R, y) = \\ & \quad = -\frac{4}{(1 + y^2)^2} \sum_{\gamma'} \mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, y) F_{\gamma'}^{\lambda L(s)}(R, y), \end{aligned} \quad (4.20)$$

onde $\gamma \equiv \{\bar{\gamma}(l_{12})l_3\}$ e $u_\gamma^{(s)}(\rho) = u_\gamma^{(s)}(R, y)$. Como no caso anterior, isto evita o uso das funções trigonométricas, tornando viável uma solução em séries de potência na coordenada y . No entanto, com o objetivo de investigar a existência de uma solução do tipo de Frobenius, analisaremos na próxima seção a estrutura das singularidades da equação (4.20), de onde poderemos deduzir diversas propriedades analíticas das funções de canal do sistema de três elétrons. A análise à seguir será restrita ao caso diagonal de (4.20), o que não impede o uso das propriedades assim determinadas para a solução geral do sistema acoplado.

4.2.1 Pontos singulares regulares

Na ausência dos termos não diagonais da interações do movimento dos dois elétrons mais internos com o terceiro elétron, $\mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}$, o sistema de equações (4.20) tem singularidades nos pontos $y_0 = 0$, $y_0 = \pm 1$ e, estendendo a análise ao plano complexo, $y_0 = \pm i$. A existência de uma solução do tipo de Frobenius para uma equação diferencial na forma $F'' + p(y)F' + q(y)F = 0$, está ligada a estrutura das singularidades exigindo que os pontos singulares sejam regulares, i.e., que existam os limites,

$$\lim_{y \rightarrow y_0} (y - y_0)p(y) = p_0, \quad \lim_{y \rightarrow y_0} (y - y_0)^2 q(y) = q_0, \quad (4.21)$$

o que garante a existência de uma solução dada em termos de uma séries de potência em torno de cada um dos pontos singulares regulares,

$$F(R, y) = \xi(y) \sum_{n=0}^{\infty} c_n(R)(y - y_0)^n, \quad \text{com} \quad \xi(y) = (y - y_0)^r, \quad (4.22)$$

onde r é uma raiz da equação indicial $r(r - 1) + p_0 r + q_0 = 0$. A partir desta análise poderemos estabelecer uma solução para o sistema acoplado de forma a incorporar as singularidades do problema para todo o valor de R .

(a) Singularidade em $y_0 = 0$. Para o ponto singular $y_0 = 0$ os limites em (4.21) existem, sendo $p_0 = 0$ e $q_0 = u_\gamma(R, 0) + 1/4 = -m_\lambda^2 + 1/4$, de forma que $y_0 = 0$ seja um ponto singular regular. A equação indicial tem raízes $r = m_\lambda + 1/2$ e $r = -m_\lambda + 1/2$. Pela condição de finitude da função de onda, a solução associada à raiz $r = -m_\lambda + 1/2$ é excluída, e portanto teremos

$$\xi_0(y) \equiv \xi(y) = (y)^{m_\lambda+1/2}, \quad (4.23)$$

garantindo a regularidade da solução em $y = 0$.

(b) Singularidades em $y_0 = \pm 1$. Para os pontos singulares $y_0 = \pm 1$, os limites em (4.21) existem, sendo $p_0 = 0$ e $q_0 = -l_3(l_3 + 1)$ tanto para $y_0 = 1$ como para $y_0 = -1$, e portanto $y_0 = \pm 1$ são pontos singulares regulares. Pelo fato de p_0 e q_0 serem os mesmos para $y_0 = 1$ e $y_0 = -1$ a equação indicial será a mesma, com raízes $r = l_3 + 1$ e $r = -l_3$. Pela condição de finitude da função de onda, a raiz $r = -l_3$ deve ser excluída, de modo que uma solução em séries de potência em torno de $y_0 = 1$ deva ser proporcional à $(y - 1)^{l_3+1}$ e em torno $y_0 = -1$ proporcional à $(y + 1)^{l_3+1}$. No entanto, ao fazermos

$$\xi_1(y) \equiv \xi(y) = (y - 1)^{l_3+1}(y + 1)^{l_3+1} = (y^2 - 1)^{l_3+1}, \quad (4.24)$$

garantimos a regularidade da solução em $y = 1$ e $y = -1$, simultaneamente.

(c) Singularidades em $y_0 = \pm i$. As singularidades no plano complexo, $y_0 = \pm i$, estabelecerem, novamente, propriedades analíticas importantes para o comportamento da função de canal, tanto para valores pequenos como para valores grandes do hiper-raio R . Pode-se verificar que neste caso os limites em (4.21) existem, sendo $p_0 = 1$ e $q_0 = U_\lambda(R)$, tanto para $y_0 = i$ como para $y_0 = -i$, e portanto $y_0 = \pm i$ são pontos singulares regulares. As raízes da equação indicial são $r = \pm\sqrt{-U_\lambda(R)}$. A discussão à seguir é análoga ao apresentado na seção anterior para as singularidades complexas na coordenada x .

Em $R = 0$, as raízes da equação indicial ficam $r = \pm m_\lambda$, uma vez que $U_\lambda(0) = -m_\lambda^2$. A solução de (4.20) em $R = 0$ é dada em termos dos polinômios de Jacobi $P_\nu^{(m_\lambda, l_3+1/2)}(\cos 2\beta)$, de grau ν em $\cos 2\beta = (y^4 - 6y^2 + 1)/(1 + y^2)$, de modo que a raiz correta seja $r = -m_\lambda$, e a solução deve ser proporcional ao produto

$$\xi_i^0(y) \equiv \xi(y) = (y - i)^{-m_\lambda}(y + i)^{-m_\lambda} = (1 + y^2)^{-m_\lambda}. \quad (4.25)$$

Para $R \neq 0$ as raízes da equação indicial $r = \pm\sqrt{-U_\lambda(R)}$ se tornam complexas quando $U_\lambda(R)$ for positivo, de modo a ser conveniente escrevermos $r = \pm i\sqrt{U_\lambda(R)}$. Uma vez sendo as raízes complexas, teremos

$$\begin{aligned} \xi_i^R(y) \equiv \xi(y) &= (y - i)^r(y + i)^r = (1 + y^2)^r = \\ &= e^{r \ln(1+y^2)} \simeq e^{-i\beta r}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

onde usamos a propriedade $\ln(1 + y^2) = 2\ln(1 + iy) - 2i \tan^{-1}(y)$, e $\beta = 2 \tan^{-1}(y)$. Para valores grandes de R as curvas de potencial $U_\lambda(R)/(2R^2)$, conforme (3.41), se aproximam das auto-energias do sistema de dois elétrons, $|\mathcal{E}_{n_\lambda}|$. Assim sendo, ao fazermos $U_\lambda(R)/(2R^2) \approx |\mathcal{E}_{n_\lambda}|$, e portanto $U_\lambda(R) \approx 2|\mathcal{E}_{n_\lambda}|R^2$, a raiz $r = i\sqrt{U_\lambda(R)}$ será excluída, considerando a condição de finitude da solução na região assintótica. Portanto, da mesma forma que para o sistema de dois elétrons, a análise das singularidades no plano complexo introduz o comportamento exponencial decrescente³ para as funções de canal do sistema de três elétrons, para valores grandes de R através do termo

$$\xi_i^R(y) \equiv \xi(y) = e^{-R\sqrt{2|\mathcal{E}_{n_\lambda}|}\beta}. \quad (4.27)$$

Desta forma, a partir das propriedades analíticas, aqui deduzidas, podemos propor uma solução para o sistema acoplado (4.20) garantindo a regularidade da solução em todos os pontos singulares $y = 0, \pm 1$ e $\pm i$. Isto é feito a partir do produto de $\xi_0(y)$, $\xi_1(y)$, $\xi_i^0(y)$ e $\xi_i^R(y)$, regularizando a solução nos pontos singulares,

$$F_\gamma^{\lambda L}(R, y) = (2y)^{m_\lambda+1/2}(1-y^2)^{l_3+1}(1+y^2)^{-m_\lambda} e^{-q_\lambda(R)\beta} f_\gamma^{\lambda L}(R, y), \quad (4.28)$$

onde fizemos $q_\lambda(R) = R\sqrt{2|\mathcal{E}_{n_\lambda}|}$. O primeiro e segundo fator nos garantem o comportamento correto da solução tanto em $y = 0$ como em $y = 1$, melhorando a convergência da série nas proximidades desses pontos. O terceiro termo melhora a convergência da série para R pequeno, enquanto a exponencial irá melhorar a convergência para R grande. Portanto a análise dos pontos singulares para o problema de três corpos leva à determinação de propriedades analíticas das funções de canal, tornando possível a obtenção de soluções estáveis e convergentes.

4.2.2 Relação de recorrência

A solução geral do sistema acoplado (4.20) é formada pela combinação linear das soluções linearmente independentes. De acordo com o Apêndice C (seção C.1) a solução geral do sistema pode ser escrita como,

$$F_\gamma^{\lambda L}(R, y) = \sum_{\hat{\gamma}} c_{\hat{\gamma}}^{(s)}(R) F_{\hat{\gamma}}^{\lambda L}(R, y), \quad \text{sendo} \quad (4.29)$$

$$F_{\hat{\gamma}}^{\lambda L}(R, y) = \sum_{\lambda} (2y)^{m_\lambda+1/2}(1-y^2)^{l_3+1}(1+y^2)^{-m_\lambda} e^{-q_\lambda(R)\beta} f_{\hat{\gamma}}^{\lambda L}(R, y), \quad (4.30)$$

onde cada valor de $\hat{\gamma} \equiv \{\hat{\lambda}(\hat{l}_{12})\hat{l}_3\}$ representa uma solução linearmente independente. Conforme mostramos na seção anterior, a estrutura do sistema de equações diferenciais (4.20) garante a existência de uma solução do tipo de Frobenius. No entanto, para podermos determinar uma

³Esse resultado, apesar de ser fisicamente esperado, não havia sido deduzido formalmente até o presente trabalho.

solução $f(R, y)$ em séries de potência na coordenada y , devemos primeiramente estabelecer uma representação em séries de potência para as funções relacionadas com o movimento dos elétrons do *core*⁴, i.e., as curvas de potencial $u_\gamma(R, y)$, os acoplamentos não-adiabáticos angulares $p_{\gamma\gamma'}(R, y)$ e $q_{\gamma\gamma'}(R, y)$, e o termo de correlação eletrônica $C_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, y)$, de forma a obtermos

$$\begin{aligned} u_\gamma(R, y) &= \sum_{n=0}^{\infty} u_\gamma^{(n)}(R)y^n, & p_{\gamma\gamma'}(R, y) &= \sum_{n=0}^{\infty} p_{\gamma\gamma'}^{(n)}(R)y^n, \\ q_{\gamma\gamma'}(R, y) &= \sum_{n=0}^{\infty} q_{\gamma\gamma'}^{(n)}(R)y^n, & C_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, y) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_{\gamma\gamma'}^{(n)}(R)y^n, \end{aligned} \quad (4.31)$$

sendo os coeficientes das expansões determinados numericamente através de um algoritmo de interpolação polinomial. Assim sendo, representaremos a solução em séries de potência da seguinte maneira,

$$f_{\gamma\tilde{\gamma}}^{\lambda L}(R, y) = \sum_{n=0}^{\infty} f_{\gamma\tilde{\gamma}}^{\lambda L}(R, n)y^n, \quad (4.32)$$

onde os coeficientes $f(R, n) \equiv f(n)$ são determinados sucessivamente através de uma relação de recorrência. O sistema de equações diferenciais para as funções $f_{\gamma\tilde{\gamma}}^{\lambda L}(R, y)$ é determinado substituindo (4.32) em (4.20),

$$\begin{aligned} \left[A(y) \frac{\partial^2}{\partial y^2} + B(y) \frac{\partial}{\partial y} + C(y) + 2RC_{en}(y) + \tilde{u}_\gamma(R, y) \right] f_{\gamma\tilde{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, y) \\ = - \sum_{\gamma'} \mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, y) f_{\gamma'\tilde{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, y), \end{aligned} \quad (4.33)$$

de modo a podermos escrever os coeficientes⁵ na forma polinomial,

$$A(y) = y^2 + y^4 - y^6 - y^8, \quad (4.34a)$$

$$\begin{aligned} B(y) &= (2m_{\tilde{\lambda}} + 1)y - 4q_\lambda(R)y^2 - 2(2m_\lambda + 1/2 + 2l_3 - m_{\tilde{\lambda}})y^3 - 2(m_{\tilde{\lambda}} \\ &+ 4l_3 + 9/2)y^5 + 4q_\lambda(R)y^6 + 4(m_\lambda - m_{\tilde{\lambda}}/2 - l_3 - 7/4)y^7, \end{aligned} \quad (4.34b)$$

$$\begin{aligned} C(y) &= m_{\tilde{\lambda}}^2 - 2q_\lambda(R)(2m_{\tilde{\lambda}} + 1)y - 4(2l_3 - q_\lambda^2(R) + m_{\tilde{\lambda}}/2 + m_{\tilde{\lambda}}l_3 + m_\lambda \\ &+ 3/4 + l_3^2 + U_\lambda^L(R) + m_\lambda m_{\tilde{\lambda}})y^2 + 8q_\lambda(R)(m_\lambda + l_3 + 1)y^3 + 4(m_{\tilde{\lambda}}^2 \\ &+ U_\lambda^L(R) - 2m_{\tilde{\lambda}} - 2l_3^2 - q_\lambda^2(R) - 5l_3 + 2m_\lambda + 2m_\lambda l_3 - 2m_{\tilde{\lambda}}l_3 - 3)y^4 \\ &- 8q_\lambda(R)(m_\lambda - m_{\tilde{\lambda}}/2 - l_3 - 5/4)y^5 - 4(m_{\tilde{\lambda}}^2 - 2m_\lambda l_3 + l_3^2 + 3l_3 \\ &- 3m_\lambda + 9/4 + 3m_{\tilde{\lambda}}/2 - m_\lambda m_{\tilde{\lambda}} + m_{\tilde{\lambda}}l_3)y^6, \end{aligned} \quad (4.34c)$$

$$C_{en}(y) = 4y^2(1 + y^2), \quad (4.34d)$$

$$\tilde{u}_\gamma(R, y) = (1 - y^2)(1 + y^2)^2 u_\gamma(R, y), \quad (4.34e)$$

⁴previamente calculados a partir da resolução do sistema de dois elétrons

⁵Note que em (4.34a)-(4.34e) omitimos, por simplicidade, a dependência dos coeficientes com relação ao hiper-raio R , e aos números quânticos. Assim, $B(y) \equiv B_{\lambda l_3}^\lambda(R, y)$, $C(y) \equiv C_{\lambda l_3}^\lambda(R, y)$.

onde $q_\lambda(R) = R\sqrt{2|\mathcal{E}_n|}$. Os termos de acoplamento, equação (3.30), podem ser escritos como

$$\mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{[ee](L)}(R, y) = \tilde{C}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, y) + \left(\tilde{d}_{\gamma\gamma'}(R, y) + \tilde{p}_{\gamma\gamma'}(R, y) \frac{\partial}{\partial y} + \tilde{q}_{\gamma\gamma'}(R, y) \right) \quad (4.35)$$

onde cada termo pode ser expresso por,

$$\begin{aligned} \tilde{d}_{\gamma\gamma'}(R, y) &= (1 - y^2)^{l'_3 - l_3} [(2m_\lambda + 1)y - 4q_\lambda(R)y^2 - 4(m_\lambda - l'_3 + 1)y^3 \\ &\quad + 4y^4 q_\lambda(R) + (-4l'_3 - 2m_\lambda - 5 + 4m_\lambda)y^5] p_{\gamma\gamma'}(R, y), \end{aligned} \quad (4.36a)$$

$$\tilde{p}_{\gamma\gamma'}(R, y) = (1 - y^2)^{l'_3 - l_3 + 1} 2y^2(1 + y^2) p_{\gamma\gamma'}(R, y), \quad (4.36b)$$

$$\tilde{q}_{\gamma\gamma'}(R, y) = (1 - y^2)^{l'_3 - l_3 + 1} 4y^2 q_{\gamma\gamma'}(R, y), \quad (4.36c)$$

$$\tilde{C}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, y) = (1 - y^2)^{l'_3 - l_3 + 1} 4y^2 C_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, y). \quad (4.36d)$$

Para se determinar a relação de recorrência para a solução (4.32), é conveniente que os coeficientes em (4.33) sejam funções polinomiais. Novamente o único termo que não é polinomial é o termo proveniente das correlações eletrônicas (4.36d). No entanto, ao multiplicarmos a equação (4.33), e portanto as equações (4.34a)-(4.36d), pelo fator $(1 - y^2)^{2l_3}$, o termo (4.36d) assumirá a requerida forma polinomial. Pois, uma vez sendo as correlações eletrônicas (4.36d) dadas por,

$$C_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, y) = -\frac{1 + y^2}{1 - y^2} \sum_{l=l_{min}}^{l_{max}} k_{\gamma\gamma'}^{(l)}(R, y) \left(\frac{2y}{1 - y^2} \right)^l, \quad (4.37)$$

com a soma restrita aos valores de $l_{min} = |l_3 - l'_3|$ e $l_{max} = l_3 + l'_3$, e sendo $k_{\gamma\gamma'}^{(l)}(R, y)$ uma série de potência em y , os coeficientes do termos (4.36d) serão proporcionais a

$$(1 - y^2)^{2l_3} \left[(1 - y^2)^{l'_3 - l_3} \left(\frac{2y}{1 - y^2} \right)^l \right] \approx (1 - y^2)^{l_3 + l'_3 - l}, \quad (4.38)$$

onde no entanto $(l_3 + l'_3 - l) \geq 0$, qualquer que seja o valor de l , deixando os coeficientes (4.36a)-(4.36d) na forma polinomial. Portanto, considerando a expansão binomial⁶ do termo $(1 - y^2)^{2l_3}$, os coeficientes (4.34a)-(4.34e) e (4.36a)-(4.36d) poderão ser reescritos como

$$\begin{aligned} A(y) &= \sum_{r=0}^{2l_3+3} A(r)y^{2r+2}, & C_{en}(y) &= \sum_{r=0}^{2l_3+1} C_{en}(r)y^{2r+2}, & \tilde{p}_{\gamma\gamma'}(R, y) &= \sum_{r=0}^{p_f} \tilde{p}_{\gamma\gamma'}(r)y^{r+1}, \\ B(y) &= \sum_{r=0}^{4l_3+6} B(r)y^{r+1}, & \tilde{u}_\gamma(R, y) &= \sum_{r=0}^{u_f} \tilde{u}_\gamma(r)y^r, & \tilde{q}_{\gamma\gamma'}(R, y) &= \sum_{r=0}^{q_f} \tilde{q}_{\gamma\gamma'}(r)y^{r+2}, \\ C(y) &= \sum_{r=0}^{4l_3+6} C(r)y^r, & \tilde{d}_{\gamma\gamma'}(R, y) &= \sum_{r=0}^{d_f} \tilde{d}_{\gamma\gamma'}(r)y^{r+2}, & \tilde{C}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, y) &= \sum_{r=k_i}^{k_f} \tilde{C}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(r)y^r, \end{aligned}$$

⁶ • $(1 - y^2)^{2l_3} = \sum_{k=0}^{2l_3} (-1)^{2l_3-k} \frac{(2l_3)!}{(2l_3-k)!k!} y^{2(2l_3-k)}$

onde $u_f = 4l_3 + N + 6$, $d_f = 2(l_3 + l'_3) + N + 4$, $p_f = 2(l_3 + l'_3) + N + 4$, $q_f = 2(l_3 + l'_3) + N + 2$, $k_i = |l_3 + l'_3| + 2$ e $k_f = 2(l_3 + l'_3) - |l_3 + l'_3| + N + 4$, sendo N o número de termos da representação em séries de potência (4.31).

Desta forma, substituindo a solução em séries de potência (4.32) na equação (4.33), determinamos a relação de recorrência para os coeficientes $f(n)$ em termos dos coeficientes dos polinômios definidos a partir da equação diferencial (4.33). Assim sendo, para $n \geq 2$ teremos,

$$\begin{aligned}
f_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n) = & \frac{-1}{n(n + 2m_{\hat{\lambda}}) + m_{\hat{\lambda}}^2 - m_{\lambda}^2} \left[\sum_{r=1}^{2l_3+3} (n - 2r)(n - 2r - 1)A(r)f_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n - 2r) \right. \\
& + \sum_{r=1}^{4l_3+6} (n - r)B(r)f_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n - r) + \sum_{r=0}^{4l_3+6} C(r)f_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n - r) \\
& + 2RZ \sum_{r=0}^{2l_3+1} C_{en}(r)f_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n - 2r - 2) + \sum_{r=0}^{u_f} \tilde{u}_{\gamma}(r)f_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n - r) \\
& + 2 \sum_{r=0}^{d_f} \sum_{\gamma'} \tilde{d}_{\gamma\gamma'}(r)f_{\gamma'\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n - r - 1) + 2 \sum_{r=0}^{p_f} \sum_{\gamma'} \tilde{p}_{\gamma\gamma'}(r)f_{\gamma'\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n - r - 1) \\
& \left. + \sum_{r=0}^{q_f} \sum_{\gamma'} \tilde{q}_{\gamma\gamma'}(r)f_{\gamma'\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n - r - 2) + 2R \sum_{r=k_i}^{k_f} \sum_{\gamma'} \tilde{C}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(r)f_{\gamma'\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, n - r) \right]. \quad (4.39)
\end{aligned}$$

Para um sistema de \mathcal{N}_{λ} equações diferenciais acopladas (4.33) as \mathcal{N}_{λ} soluções linearmente independentes são determinadas pelas \mathcal{N}_{λ} condições iniciais,

$$f_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L}(0) = \begin{cases} 1, & \text{se } \gamma = \hat{\gamma} \\ 0, & \text{se } \gamma \neq \hat{\gamma} \end{cases} \quad (4.40)$$

$$f_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L}(1) = \begin{cases} -\frac{u_{\gamma}^{(1)}(R) - 2q_{\lambda}(R)(2m_{\hat{\lambda}} + 1)}{2m_{\hat{\lambda}} + 1}, & \text{se } \gamma = \hat{\gamma} \\ -\frac{2(2m_{\hat{\lambda}} + 1)}{(m_{\hat{\lambda}} + 1)^2 - m_{\lambda}^2} p_{\gamma\hat{\gamma}}(R, 0), & \text{se } \gamma \neq \hat{\gamma} \end{cases} \quad (4.41)$$

onde $u_{\gamma}^{(1)}(R)$ é a derivada primeira da curva de potencial $u_{\gamma}(R, y)$, calculada em $y = 0$. Faremos nesta tese um breve estudo da convergência desta expansão (4.29), a qual é favorecida devido ao aspecto dominante do *core*.

No entanto, da observação de (4.39), verificamos que uma vez sendo o termo geral da relação de recorrência $f_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L(s)}(n)$ proporcional à

$$\frac{-1}{n(n + 2m_{\hat{\lambda}}) + m_{\hat{\lambda}}^2 + m_{\lambda}^2}, \quad (4.42)$$

teremos uma singularidade na relação de recorrência (4.39) ao acoplarmos canais cuja a diferença $m_{\hat{\lambda}} - m_{\lambda} = N$ seja um inteiro positivo. Essencialmente isso significa que nem todas as informações sobre as singularidades do sistema acoplado de equações diferenciais foram levados em conta de

forma a regularizar a solução. De fato, a análise das singularidades aqui apresentada, foi realizada para o sistema de equações diferenciais desacoplado. Portanto, resta ainda alguma informação a ser levada em conta de modo a regularizarmos completamente a solução, desconhecida até o momento.

Uma situação idêntica foi obtida no tratamento do sistema de equações acopladas para a coordenada radial hipersférica no átomo de hélio [18]. No caso, a singularidade na relação de recorrência levou a inclusão de um termo logarítmico na solução para por fim regularizá-la. No entanto, deixaremos a análise de tal singularidade para a continuação deste trabalho, uma vez que uma investigação profunda será necessária a fim de obtermos a compreensão total da natureza de tal sistema de equações acopladas. Para os propósitos pretendidos neste trabalho, podemos obter uma solução aproximada simplesmente excluindo o termo divergente da série, o que nos leva a resultados razoáveis limitando apenas o número de canais a serem acoplados.

CAPÍTULO 5

SIMETRIAS DA FUNÇÃO DE CANAL

Neste capítulo discutiremos a simetria da função de canal com relação às permutações das posições eletrônicas, impostas pelo Princípio de Exclusão de Pauli. A obtenção de uma função de onda total anti-simétrica estabelece um procedimento para a elaboração das condições de contorno para o sistema de três elétrons, das quais podemos determinar simultaneamente as curvas de potencial $U_\lambda(R)$ e as funções de canal $\Phi_\lambda(R, \Omega)$, soluções da equação do potencial (3.11).

As condições de contorno aqui elaboradas descrevem uma nova abordagem ao tratamento da simetrização das funções de canal, partindo de condições de contorno aplicadas diretamente às soluções do sistema de equações diferenciais, e evitando assim o uso dos operadores de projeção. A simetrização das soluções através dos operadores de projeção define um procedimento extremamente exaustivo, pois não somente envolve a determinação das soluções simetrizadas, como também implica num processo de ortogonalização das funções de base [59]. O que já não ocorre para as soluções determinadas diretamente das equações diferenciais, as quais têm suas relações de ortogonalidade preservadas.

No contexto das representações do grupo de permutação S_3 , uma base para uma dada simetria pode ser construída a partir da imposição da atuação dos geradores do grupo, obtida de suas representações matriciais. Uma base assim construída irá estabelecer uma representação matricial para todos os outros elementos do grupo com a mesma simetria. Portanto, uma condição de contorno que impõe a atuação dos geradores do grupo é suficiente para estabelecer a simetria para todos os elementos do grupo de permutações. Nas próximas seções analisaremos separadamente cada uma das possíveis simetrias para o sistema de três elétrons. As condições de contorno aqui deduzidas são obtidas a partir da expansão das funções de canal em termos das funções de canal do sistema de dois elétrons, utilizada neste trabalho. No entanto, expressões similares poderiam ser facilmente obtidas para outras formas da expansão da função de canal do sistema de três elétrons.

5.1 Princípio de Exclusão de Pauli

Uma vez sendo o hiper-raio $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2}$ invariante sob rotações, em $O(6)$ e $O(9)$, e sob a atuação de qualquer permutação das posições eletrônicas, todas as propriedades de simetria da função de onda total,

$$\Psi(R, \Omega) = \sum_{\lambda} J_{\lambda}(R) \Phi_{\lambda}(R, \Omega), \quad (5.1)$$

estão contidas nas funções de canal Φ_{λ} e, conforme veremos, dependem intimamente do valor do spin total S . Neste capítulo iremos omitir o índice λ das funções de canal, uma vez que as propriedades de simetria são válidas para cada um dos canais, i.e., para cada um dos termos contidos na expansão (5.1).

O átomo de lítio tem spin total $S = 1/2$ (dubleto) e $S = 3/2$ (quadrupletto). A função de canal é construída a partir do produto de Kronecker das representações das partes espacial Φ_S e spinorial χ_S ,

$$\Phi(R, \Omega) \equiv \chi_S \times \Phi_S(R, \Omega), \quad (5.2)$$

de modo a formar uma representação totalmente anti-simétrica com relação à troca das posições eletrônicas. Usaremos aqui as *partições* de S_3 [60, 61] para rotular as representações tanto espacial como spinorial. Assim sendo, $[21]$ identifica a representação mista de S_3 , $[3]$ a representação simétrica e $[1^3]$ a representação anti-simétrica.

As funções de spin total $S = 1/2$ ($\chi_{1/2}$) portam a representação mista $[21]$ (bi-dimensional) do grupo de permutação de três elementos S_3 , e as funções de spin total $S = 3/2$ ($\chi_{3/2}$) portam a representação simétrica $[3]$ (uni-dimensional) do grupo de permutação de S_3 . Portanto, uma vez que as funções de spin portam naturalmente uma representação do grupo de permutações S_3 , a simetria para a parte espacial das funções de canal devem ser tais que, combinadas com as funções de spin, formem a requerida representação anti-simétrica. Um estudo detalhado sobre a atuação do grupo de permutação no espaço das funções de spin e no espaço das coordenadas hiperesféricas, e também as simetrias tanto das funções spinoriais como as espaciais, pode ser encontrado em [59]. Nas próximas duas seções iremos analisar a simetria da parte espacial das funções de canal, uma vez que a simetria das funções spinoriais estão previamente estabelecidas.

5.1.1 Funções de canal $S = 1/2$

O estado fundamental do átomo de lítio e suas excitações simples têm spin total $S = 1/2$. Neste caso, sendo as funções de spin total $\chi_{1/2}$ uma base para a representação mista $[21]$ de S_3 , o único produto de Kronecker, das funções spinoriais e espaciais, que contém uma representação irredutível

anti-simétrica é o produto onde as duas representações são mistas [59]-[61].

Portanto, para o spin total $S = 1/2$, a única forma de se obter uma função de canal anti-simétrica será impondo à parte espacial a mesma simetria mista $[21]$ da parte spinorial. O produto de Kronecker para tais representações é ilustrado pela seguinte série Clebsch-Gordan em termos dos *Young tableaux*¹ [60, 61],

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \times \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \quad (5.3)$$

onde os termos do lado esquerdo da igualdade são os diagramas para a representação mista $[21]$, e do lado direito as representações simétrica $[3]$, mista $[21]$, e anti-simétrica $[1^3]$, respectivamente. As funções do dubleto de spin $S = 1/2$ formam naturalmente uma base para a representação mista bi-dimensional, a qual pode ser representada por $\chi_{1/2} = \{\chi_{1/2}^{(0)}, \chi_{1/2}^{(1)}\}$, sendo $\chi_{1/2}^{(0)}$ a função com spin intermediário $s = 0$ (singleto) e $\chi_{1/2}^{(1)}$ a função com spin intermediário $s = 1$ (triplete). A parte espacial da função de canal, no entanto, também deve ser construída de forma a servirem de base para a mesma representação mista $[21]$, e será representada por $\Phi_{1/2} = \{\Phi_{1/2}^{(0)}, \Phi_{1/2}^{(1)}\}$, sendo a primeira componente $\Phi_{1/2}^{(0)}$ um “parente” das funções do singleto de spins e a segunda componente $\Phi_{1/2}^{(1)}$ um “parente” das funções do triplete de spins. A determinação da base espacial $\Phi_{1/2}$ para a representação mista poderia ser feita através do uso dos operadores de projeção² $\{\rho_0, \rho_1\}$ associados à representação mista $[21]$ de S_3 , construída a partir de uma solução sem a simetria correta Φ como sendo $\Phi_{1/2} = \{\rho_0\Phi, \rho_1\Phi\}$. No entanto, propomos aqui uma forma diferente de obtenção de soluções simetrizadas, e que será estabelecida nas próximas seções.

A função de canal totalmente anti-simétrica é obtida calculando-se os coeficientes de Clebsch-Gordan³ para a representação anti-simétrica $[1^3]$ contida no produto de Kronecker (5.3), de forma a obtermos

$$\Phi_{1/2}(R, \Omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{1/2}^{(0)} \Phi_{1/2}^{(0)}(R, \Omega) - \chi_{1/2}^{(1)} \Phi_{1/2}^{(1)}(R, \Omega) \right), \quad (5.4)$$

onde as partes espaciais e spinoriais não podem ser separadas. A não-separabilidade das partes spinorial e espacial para $S = 1/2$ em (5.4) é um dos fatos principais que diferencia o problema de três e dois elétrons, no qual as funções spinorial e espacial são sempre separáveis.

Devido à independência do potencial (3.7) com relação ao spin, nós esperamos que as curvas de potencial para o problema de três elétrons, as quais na atual descrição do sistema são calculadas a partir das curvas de potencial e funções de canal do *core* para ambas as simetrias de spin (singleto e triplete), equação (3.29), apresentem um padrão de degenerescência de modo que $U_\lambda(R) =$

¹ou em termos das *partições* [60, 61] do grupo de permutação S_3 : $[21] \times [21] = [3] + [21] + [1^3]$.

²para maiores detalhes veja a referência [59].

³ver referências [59], [60] e [61].

$U_\lambda^{(0)}(R) = U_\lambda^{(1)}(R)$. De fato, pode-se demonstrar (ver referência [59]), através do uso dos operadores de projeção, que, para a simetria mista de S_3 , teremos,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{1/2} | \hat{U}(R, \Omega) | \Phi_{1/2} \rangle &= \langle \Phi_{1/2}^{(0)} | \hat{U}(R, \Omega) | \Phi_{1/2}^{(0)} \rangle = \\ &= \langle \Phi_{1/2}^{(1)} | \hat{U}(R, \Omega) | \Phi_{1/2}^{(1)} \rangle. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Assim sendo, seguindo a forma matricial da representação mista⁴ [21] de S_3 [60, 61], a atuação dos geradores (12) e (23) do grupo leva à,

$$(12)\Phi_{1/2}^{(0)}(R, \Omega) = \Phi_{1/2}^{(0)}(R, \Omega), \quad (5.6a)$$

$$(12)\Phi_{1/2}^{(1)}(R, \Omega) = -\Phi_{1/2}^{(1)}(R, \Omega), \quad (5.6b)$$

$$(23)\Phi_{1/2}^{(0)}(R, \Omega) = -(1/2)\Phi_{1/2}^{(0)}(R, \Omega) - (\sqrt{3}/2)\Phi_{1/2}^{(1)}(R, \Omega), \quad (5.6c)$$

$$(23)\Phi_{1/2}^{(1)}(R, \Omega) = -(\sqrt{3}/2)\Phi_{1/2}^{(0)}(R, \Omega) + (1/2)\Phi_{1/2}^{(1)}(R, \Omega), \quad (5.6d)$$

onde a atuação das permutações no espaço das coordenadas hiperesférica, o lado esquerdo de (5.6a)-(5.6d), é analisada em detalhes no Apêndice B. Das equações (5.6a)-(5.6d) iremos estabelecer, nas próximas seções, as condições de contorno do sistema de três elétrons.

De fato, as funções $\chi_{1/2} = \{\chi_{1/2}^{(0)}, \chi_{1/2}^{(1)}\}$ são respectivamente anti-simétricas e simétricas com relação à atuação da permutação (12), isto é, à troca das posições dos elétrons 1 e 2. Portanto as funções de base para a parte espacial $\Phi_{1/2} = \{\Phi_{1/2}^{(0)}, \Phi_{1/2}^{(1)}\}$, devem ser respectivamente simétricas e anti-simétricas com relação a atuação de (12), equações (5.6a) e (5.6b), de modo a obtermos uma representação anti-simétrica com relação à permutação (12).

5.1.2 Funções de canal $S = 3/2$

Para as funções de canal com $S = 3/2$ encontramos uma situação mais simples. A parte spinorial $\chi_{3/2}$ porta a representação simétrica uni-dimensional [3], de modo que o produto de Kronecker das representações spinorial e espacial, $\chi_{3/2} \times \Phi_{3/2}$, requer uma função espacial portando a representação anti-simétrica uni-dimensional [1³] do grupo S_3 . O produto de Kronecker [3] \times [1³] = [1³] é representado pela seguinte série de Clebsch-Gordan,

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \times \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \quad (5.7)$$

cuja a função de canal anti-simétrica pode ser escrita, calculando-se os coeficientes de Clebsch-Gordan, de forma que as partes spinorial e espacial sejam separáveis,

$$\Phi_{3/2}(R, \Omega) = \chi_{3/2}\Phi_{3/2}(R, \Omega) \quad (5.8)$$

⁴ $D(12) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, D(23) = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}.$

A função de spin total $S = 3/2$, $\chi_{3/2} = \{\chi_{3/2}^{(1)}\}$, tem spin intermediário $s = 1$, e a função espacial $\Phi_{3/2} = \{\Phi_{3/2}^{(1)}\}$ é um “parente” das funções do tripleto de spins. Portanto, a função de spin uma função simétrica com relação à permutação das posições eletrônicas e a parte espacial uma função anti-simétrica, de modo que a atuação dos geradores do grupo para o quarteto de spin levará a,

$$(12)\Phi_{3/2}^{(1)}(R, \Omega) = -\Phi_{3/2}^{(1)}(R, \Omega), \quad (5.9a)$$

$$(23)\Phi_{3/2}^{(1)}(R, \Omega) = -\Phi_{3/2}^{(1)}(R, \Omega). \quad (5.9b)$$

Na próxima seção iremos deduzir as condições de contorno a partir das atuações dos geradores do grupo de permutação S_3 (5.6a)-(5.6d) e (5.9a)-(5.9b). A forma das condições de contorno partem da expansão da função de canal em termos da base das funções de canal do sistema de dois elétrons, considerada neste trabalho.

5.2 Condições de Contorno

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, o produto de Kronecker das representações spinoriais e espaciais, é feito de forma a se obter uma representação irredutível anti-simétrica. Conforme vimos nas seções anteriores, a imposição da simetria necessária à parte espacial das funções de canal pode ser feita através da atuação dos geradores do grupo de permutação S_3 para uma dada simetria através das equações (5.6a)-(5.6d), (5.9a) e (5.9b), de onde estabeleceremos, nesta seção, as condições de contorno.

Neste presente trabalho, a função de canal é expandida em termos das funções de canal do sistema de dois elétrons, o que implica numa segunda separação adiabática, representada por,

$$\Phi_S^{(s)}(R, \Omega) = \sum_{\gamma} F_{\gamma}^{(s)}(R, \beta) \phi_{\gamma}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}), \quad (5.10)$$

onde $\gamma \equiv \{\bar{\lambda}(l_{12})l_3\}$, $\Omega \equiv \{\beta, \bar{\Omega}\}$ denota todos os ângulos coletivamente e $\rho = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$ é o hiper-raio do problema de dois elétrons. Conforme discutimos na seção anterior, devemos impor a atuação dos geradores (12) e (23) de S_3 às funções de canal na forma (5.10), porém, desde que as coordenadas R e $\beta = \tan^{-1}((r_1^2 + r_2^2)^{1/2}/r_3)$ são invariantes sob a atuação da permutação (12), a simetria com relação à troca das posições dos elétrons 1 e 2 são propriedades exclusivas das funções de canal $\phi_{\gamma}^{(s)}$ do *core*. As equações (5.6a), (5.6b) e (5.9a), são idênticas àquelas obtidas para o sistemas de dois elétrons. Portanto, a separação adiabática (5.10) nos permite também estabelecer a simetria com relação à (12) e (23) separadamente. Desta forma, ao estabelecermos as condições de contorno para as funções de canal do *core*, com relação à troca (12), estaremos também

garantindo a simetria da função de canal do sistema de três elétrons com relação à permutação (12). Na próxima seção determinamos primeiramente as condições de contorno para o problema de dois elétrons, e posteriormente as condições de contorno para o sistema de três elétrons.

5.2.1 Funções de canal para o sistema de dois elétrons

As condições de contorno o sistema de dois elétrons, são definidas a partir da atuação da permutação (12) nas funções de canal de forma a obtermos uma função de onda anti-simétrica. Uma vez sendo as funções do singlete de spin ($s = 0$) funções anti-simétricas e as do tripleto ($s = 1$) simétricas, as funções de canal devem ser tais que,

$$(12)\phi_\gamma^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) = (-1)^s \phi_\gamma^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}), \quad (5.11)$$

assim como as condições (5.6a), (5.6b) e (5.9a) deduzidas para o sistema de três elétrons. A função de canal do sistema de dois elétrons é escrita em termos dos esféricos harmônicos generalizados, de acordo com a seção 3.2, da seguinte forma,

$$\phi_\gamma^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) = \sum_{l_1 l_2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}(\rho, \alpha) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3). \quad (5.12)$$

A atuação de (12) na coordenada α definida pela transformação (12) $\alpha = \pi/2 - \alpha$, e a atuação de (12) nos esféricos harmônicos generalizados é dada permutando-se os índices do argumento da função (ver Apêndice B),

$$\begin{aligned} (12)\mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) &= \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_2, \Omega_1, \Omega_3) = \\ &= (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12}} \mathcal{Y}_{l_2 l_1 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3), \end{aligned} \quad (5.13)$$

onde a última igualdade pode ser deduzida a partir das propriedades dos coeficientes de Clebsch-Gordan [62]. Portanto, a equação (5.11) pode ser reescrita como,

$$\begin{aligned} \sum_{l_1 l_2} (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12}} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}(R, \pi/2 - \alpha) \mathcal{Y}_{l_2 l_1 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = \\ = (-1)^s \sum_{l_1 l_2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}(R, \alpha) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3), \end{aligned} \quad (5.14)$$

de forma a que as condições de contorno do problema recaiam sobre as componentes $G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}$, ao projetarmos a equação acima na base dos esféricos harmônicos generalizados e utilizarmos as relações de ortogonalidade, obtendo,

$$G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}(\rho, \pi/2 - \alpha) = (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12} + s} G_{l_2 l_1}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}(\rho, \alpha). \quad (5.15)$$

Portanto, aplicando a equação (5.15) para um valor arbitrário de α , digamos em $\alpha = \pi/4$ (onde $r_1 = r_2$), estabeleceremos as condições de contorno para as soluções do sistema acoplado (3.22), resolvido para valores fixos de ρ , ao impormos que,

$$G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \pi/4) = (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12} + s} G_{l_2 l_1}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \pi/4), \quad (5.16)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \pi/4) \right] = (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12} + s + 1} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_2 l_1}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \pi/4) \right]. \quad (5.17)$$

Na aproximação desacoplada de (3.22), a solução geral é formada pelas soluções com mesmo valor de $m_{\bar{\lambda}} = \sqrt{-u_{\gamma}(0)}$ e configuração de momento angular (l_1, l_2) e (l_2, l_1) , de modo que as condições de contorno (5.16) e (5.17) determinam imediatamente as curvas de potencial. No entanto, para um sistema acoplado de equações diferenciais ordinárias as condições de contorno são aplicadas às soluções linearmente independentes, definindo um sistema linear de equações algébricas, onde agora o anulamento do determinante da matriz associada determina simultaneamente o valor da curva de potencial $u_{\gamma}(\rho)$ e a respectiva função de canal para o sistema de dois elétrons com a devida simetria de permutação⁵.

5.2.2 Funções de canal $S = 1/2$

O uso das funções de canal do sistema de dois elétrons, propriamente simetrizados, garante o comportamento correto das funções de canal do sistema de três elétrons com relação à permutação (12). Portanto, as equações (5.6a) e (5.6b), para as funções de canal com $S = 1/2$, são automaticamente satisfeitas. Resta, no entanto, estabelecer a simetria com relação à permutação (23), equações (5.6c) e (5.6d). Uma vez sendo as funções de canal expandidas em termos das funções de canal do sistema de dois elétrons,

$$\Phi_{1/2}^{(s)}(R, \Omega) = \sum_{\gamma} F_{\gamma}^{(s)}(R, \beta) \phi_{\gamma}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}), \quad (5.18)$$

podemos reescrever as equações (5.6c) e (5.6d) da seguinte maneira,

$$(23) \sum_{\gamma} F_{\gamma}^{(0)} \phi_{\gamma}^{(0)} = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma} F_{\gamma}^{(0)} \phi_{\gamma}^{(0)} - \frac{\sqrt{3}}{2} \sum_{\gamma} F_{\gamma}^{(1)} \phi_{\gamma}^{(1)}, \quad (5.19)$$

$$(23) \sum_{\gamma} F_{\gamma}^{(1)} \phi_{\gamma}^{(1)} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \sum_{\gamma} F_{\gamma}^{(0)} \phi_{\gamma}^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} F_{\gamma}^{(1)} \phi_{\gamma}^{(1)}, \quad (5.20)$$

onde omitimos por simplicidade o argumento das funções. Utilizando as propriedades de ortogonalidade das funções de canal do sistema de dois elétrons, podemos chegar às condições de contorno para as componentes da função de canal $\Phi_{1/2} = \{\Phi_{1/2}^{(0)}, \Phi_{1/2}^{(1)}\}$ que por final recaem sobre as funções

⁵ veja Apêndice C, seção C.2.

$F_\gamma^{(0)}$ e $F_\gamma^{(1)}$. No entanto, das equações (5.19) e (5.20), podemos concluir que a única forma de se obter equações para as funções $F_\gamma^{(0)}$ e $F_\gamma^{(1)}$ que não misturem as componentes com diferentes valores do spin intermediário s são as equações resultantes da projeção da equação (5.19) no sub-espaço $\{\phi_\gamma^{(0)}\}$ e de (5.20) no sub-espaço $\{\phi_\gamma^{(1)}\}$. Portanto, assim procedendo, obtemos,

$$\sum_{\gamma'} \mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(0)}(R, \beta) + \frac{1}{2} F_\gamma^{(0)}(R, \beta) = 0, \quad (5.21)$$

$$\sum_{\gamma'} \mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(1)}(R, \beta) - \frac{1}{2} F_\gamma^{(1)}(R, \beta) = 0, \quad (5.22)$$

onde os elementos de matriz $\mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(s)}$, calculados em detalhes no Apêndice B, determinam a atuação das permutações na base das funções de canal, sendo representados por,

$$\mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(s)}(R, \beta) = \left\langle \phi_\gamma^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \left| (23) \left| F_{\gamma'}^{(s)}(R, \beta) \phi_{\gamma'}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \right. \right\rangle, \quad (5.23)$$

e cuja a integração feita em todos os ângulos, exceto β . Portanto, fixando um valor arbitrário de β , as equações (5.21) e (5.22) determinam as condições de contorno para as soluções do sistema de equações (3.29), $F_\gamma^{(0)}$ e $F_\gamma^{(1)}$. Uma solução assim obtida satisfaz o princípio de exclusão de Pauli para o sistema de três elétrons com spin total $S = 1/2$.

Na aproximação desacoplada de (3.29), a solução geral é formada pelas soluções degeneradas e com o mesmo valor de $m_\lambda = \sqrt{-U_\lambda(0)}$ e configuração de momento angular composta de todas as permutações possíveis de (l_1, l_2, l_3) , de modo que as condições de contorno (5.21) e (5.22) determinam imediatamente as curvas de potencial. Para um sistema acoplado de equações diferenciais ordinárias, as condições de contorno são aplicadas às soluções linearmente independentes, definindo um sistema linear de equações algébricas, onde agora o anulamento do determinante da matriz associada determina simultaneamente o valor da curva de potencial $U_\lambda(R)$ e a respectiva função de canal para o sistema de três elétrons com a devida simetria de permutação⁶.

5.2.3 Funções de canal $S = 3/2$

Analogamente ao procedimento adotado para as funções de canal do dubleto de spins $S = 1/2$, podemos determinar as condições de contorno para o quarteto de spin $S = 3/2$. Através da atuação da permutação (23), equação (5.9b), nós teremos

$$(23) \sum_{\gamma} F_\gamma^{(1)} \phi_\gamma^{(1)} = - \sum_{\gamma} F_\gamma^{(1)} \phi_\gamma^{(1)}, \quad (5.24)$$

de modo que ao projetarmos na base $\{\phi_\gamma^{(1)}\}$ definiremos a equação

$$\sum_{\gamma'} \mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(1)}(R, \beta) = -F_\gamma^{(1)}(R, \beta), \quad (5.25)$$

⁶veja Apêndice C, seção C.3.

onde para valores fixos de β , determinamos as condições de contorno para a referida simetria ($S = 3/2$). Os elementos de matriz em (5.25) são dados pela atuação da permutação (23) nas funções de base, equação (5.23). E assim como no caso de $S = 1/2$, a condição de contorno (5.25) define um sistema linear de equações linearmente independentes⁷, onde, novamente, o anulamento do determinante da matriz associada determina, para valores fixos de R , as curvas de potencial $U_\lambda(R)$ e as respectivas funções de canal com a devida simetria de permutação.

⁷veja Apêndice C, seção C.3.

CAPÍTULO 6

FUNÇÕES DE CANAL E CURVAS DE POTENCIAL. RESULTADOS

Neste capítulo iremos apresentar os principais resultados obtidos tanto para o sistema de dois elétrons como para o sistema de três elétrons. A obtenção de curvas de potencial, funções de canal e acoplamentos não-adiabáticos para o singlete e o tripleto do íon Li^+ nas configurações de momento angular s^2 , sp e p^2 , são apresentados na seção 6.1, considerando o caso diagonal da correlação eletrônica. Os resultados para o sistema de três elétrons, obtidos através da separação adiabática angular do movimento eletrônico, são apresentados na seção 6.2. Curvas de potencial para o dubleto e o quadrupeto de spins do átomo de lítio nas configurações de momento angular s^3 e sp^2 [63] são obtidas utilizando os resultados do sistema de dois elétrons, previamente obtidos na seção 6.1, considerando primeiramente o caso diagonal da interação eletrônica entre os elétrons do *core* e o elétron mais externo. Faremos ainda nesta seção uma investigação preliminar da inclusão dos acoplamentos tanto não-adiabáticos quanto coulombianos, gerados pela separação adiabática angular, passando portanto à análise de um sistema de equações acoplado para o sistema de três elétrons. A classificação dos estados duplamente e triplamente excitados, em termos dos números quânticos provenientes do modelo de partículas independentes, é apresentada na seção 6.2.2.

Na seção 6.3, estabeleceremos as principais conseqüências da separação adiabática angular proposta neste trabalho [64], apontando uma diferença fundamental com relação à separação adiabática radial, e crucial para qualquer cálculo preciso posterior. Iniciaremos a investigação considerando primeiramente um modelo atômico contendo apenas as interações elétron-núcleo e, posteriormente, verificaremos as conseqüências no modelo mais realista, incluindo as correlações eletrônicas, apresentados nesta tese.

6.1 Problema de 3 corpos (Li⁺)

Conforme vimos no Capítulo 3, as curvas de potencial e as funções de canal para o sistema de dois elétrons são os autovalores e autofunções da equação do potencial (3.18). A partir da expansão das funções de canal na base dos esféricos harmônicos (3.20), obtemos o sistema acoplado de equações diferenciais (3.22), o qual, no presente trabalho, sem os termos não diagonais da correlação eletrônica, pode ser reescrito como

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{l_1(l_1+1)}{\sin^2 \alpha} - \frac{l_2(l_2+1)}{\cos^2 \alpha} + \frac{2\rho Z}{\sin \alpha} + \frac{2\rho Z}{\cos \alpha} - u_{\lambda}^{l_{12}(s)}(\rho) + 2\rho C_{l_1 l_2}^{(l_{12})}(\alpha) \right] G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \alpha) = 0. \quad (6.1)$$

A introdução da variável $x = \tan(\alpha/2)$, conforme vimos no Capítulo 4 (seção 4.1.2), permite uma solução analítica em termos de uma série de potência (4.12), onde os coeficientes da expansão são determinados através da relação de recorrência (4.17). Nas próximas duas seções mostraremos os resultados obtidos para as curvas de potencial e acoplamentos não-adiabáticos do sistema de dois elétrons, que posteriormente serão utilizados na descrição do sistema de três elétrons.

6.1.1 Curvas de potencial

As curvas de potencial $u_{\lambda}^{l_{12}(s)}(\rho)$ e as funções de canal são determinadas simultaneamente através das condições de contorno para as soluções de (6.1),

$$G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \pi/4) = (-1)^{l_1+l_2+l_{12}+s} G_{l_2 l_1}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \pi/4), \quad (6.2)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \pi/4) \right] = (-1)^{l_1+l_2+l_{12}+s+1} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_2 l_1}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \pi/4) \right], \quad (6.3)$$

deduzidas a partir do princípio de exclusão de Pauli (ver Capítulo 5 seção 5.2.1). As condições de contorno são impostas a cada valor do hiper-raio ρ de forma a determinar o valor da curva de potencial e as componentes $G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12}(s)}$ da função de canal, uma vez que a relação de recorrência depende de $u_{\lambda}^{l_{12}(s)}(\rho)$.

A cada valor de ρ o número de termos na relação de recorrência é ajustado de forma a alcançarmos a precisão desejada. Este procedimento evita tanto a falta como o excesso de termos na expansão, o que poderia acarretar em erros numéricos que provavelmente influenciariam nos cálculos dos acoplamentos não adiabáticos. Portanto, um tratamento cuidadoso na obtenção das curvas de potencial e funções de canal é vital para se alcançar resultados numericamente estáveis.

As curvas de potencial para o íon Li⁺, tanto para o singlete quanto para o tripleto de spins, com momento angular total $l_{12} = 0, 1$ nas configurações de momento angular s^2 , sp e p^2 , isto é,

$(l_1, l_2) = (0, 0)$, $(0, 1)$ e $(1, 1)$, são mostradas na Figura 6.1. Como nós podemos observar, as curvas de potencial para os estados $^1\text{P}^o$ e $^3\text{P}^o$ são degeneradas. Isto ocorre uma vez que os acoplamentos não-diagonais da correlação eletrônica não são considerados na resolução do sistema de equações diferenciais (3.22). Essa aproximação preserva a simetria rotacional $O(6)$, possibilitando o uso dos números quânticos $\bar{\lambda} \equiv \{\mu, l_1, l_2\}$ como rótulo para as curvas de potencial e funções de canal.

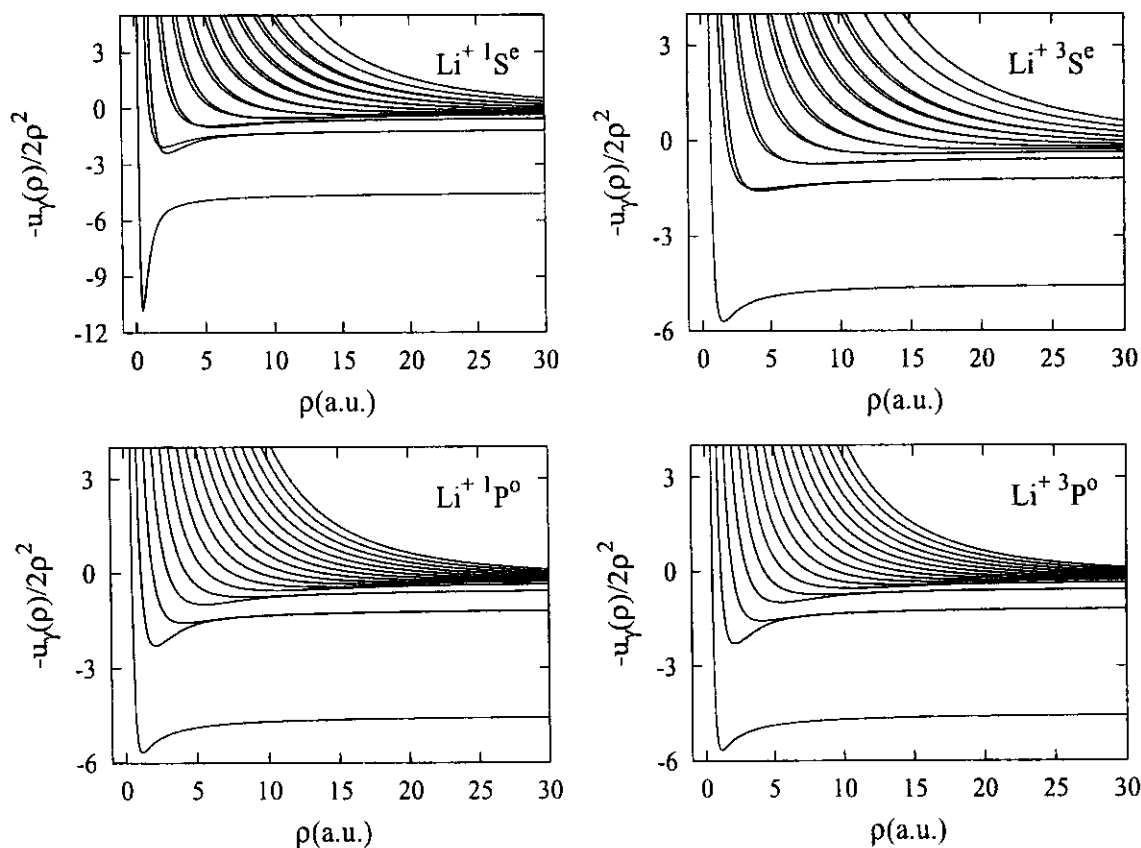


Figura 6.1: Curvas de potencial para singlete e tripleto do íon Li^+ com momento angular total $l_{12} = 0, 1$, nas configurações de momento angular s^2 , sp e p^2 .

Para cada simetria examinada ($^1\text{S}^e$, $^3\text{S}^e$, $^1\text{P}^o$ e $^3\text{P}^o$) os estados ligados estão associados às auto-energias da curva de potencial mais baixa (Figura 6.1), sendo designados por $1sns\ ^1\text{S}^e$, $1sns\ ^3\text{S}^e$ ($n \geq 2$), $1snp\ ^1\text{P}^o$ e $1snp\ ^3\text{P}^o$, respectivamente. As auto-energias das curvas mais altas, calculadas na aproximação adiabática, representam a posição das ressonâncias associadas aos estados duplamente excitados. As curvas de potencial $^1\text{S}^e$ e $^3\text{S}^e$, mostradas na Figura 6.1, suportam estados associados às séries de Rydberg: $2sns\ ^3,1\text{S}^e$, $2pnp\ ^3,1\text{S}^e$, para estados duplamente excitados. As curvas de potencial $^1\text{P}^o$ e $^3\text{P}^o$, suportam estados duplamente excitados associados às séries $2snp\ ^3,1\text{P}^o$.

Na presente aproximação, o cruzamento de curvas de potencial com a mesma configuração de momento angular ($l_1 l_2$) é permitido, evitando a estrutura de *avoid-crossings*, o que facilita o cálculo dos acoplamentos não adiabáticos, calculados na próxima seção.

6.1.2 Acoplamentos não adiabáticos

Como resultado do tratamento analítico das funções de canal, i.e., a obtenção de resultados numericamente estáveis para as curvas de potencial e funções de canal, a obtenção dos acoplamentos não-adiabáticos é feita de forma eficiente. Os acoplamentos entre os canais associados às três curvas mais baixas de cada simetria são mostrados nas Figuras 6.2, para $1S^e$ e $3S^e$, e 6.3 para $1P^o$ e $3P^o$. Na aproximação diagonal, funções de canal com diferentes configurações de momento angular ($l_1 l_2$) não acoplam, devido à ortogonalidade dos esféricos harmônicos generalizados (3.21). Neste trabalho, os acoplamentos não-adiabáticos, $p_{\gamma\gamma'}$ e $q_{\gamma\gamma'}$, são calculados usando uma formula de derivação numérica de cinco pontos e integração de Gauss-Legendre [65]. Na parte superior das Figuras 6.2 e 6.3 mostramos os acoplamentos não-adiabáticos diagonais $q_{\gamma\gamma}$, uma vez que $p_{\gamma\gamma} = 0$ [18]-[24], e parte inferior mostramos os acoplamentos não diagonais $p_{\gamma\gamma'}$ e $q_{\gamma\gamma'}$.

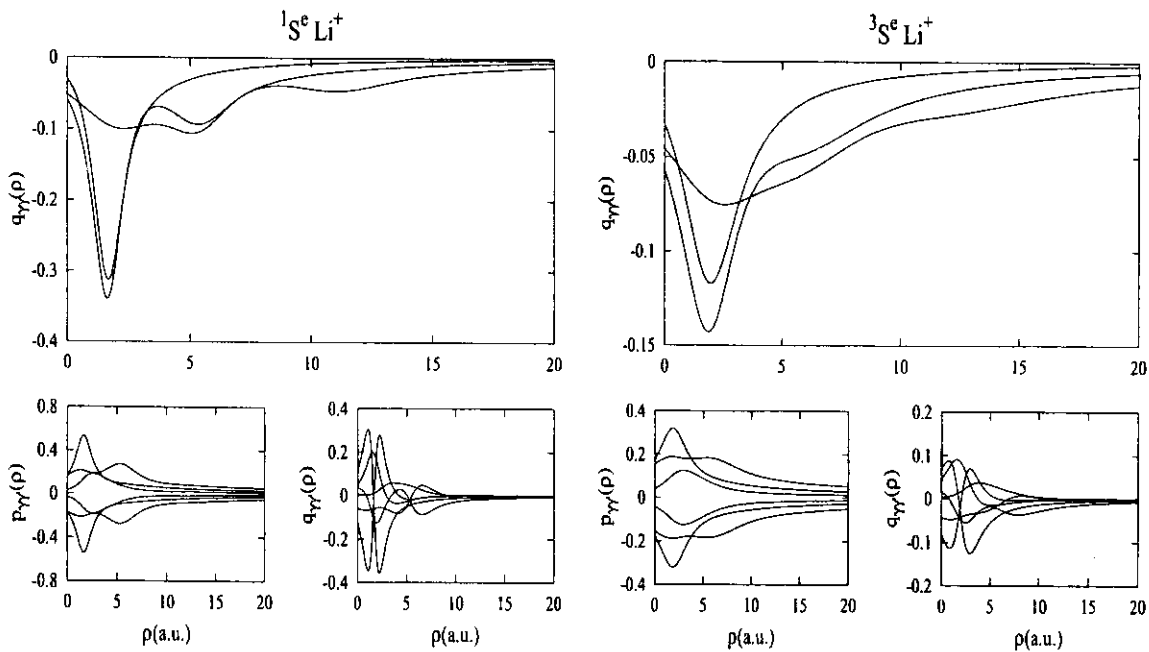


Figura 6.2: Acoplamentos não-adiabáticos, diagonais (parte superior da figura) e não diagonais (parte inferior da figura), para os três canais mais baixos do íon Li^+ com $1S^e$ e $3S^e$ nas configurações de momento angular s^2 e p^2 .

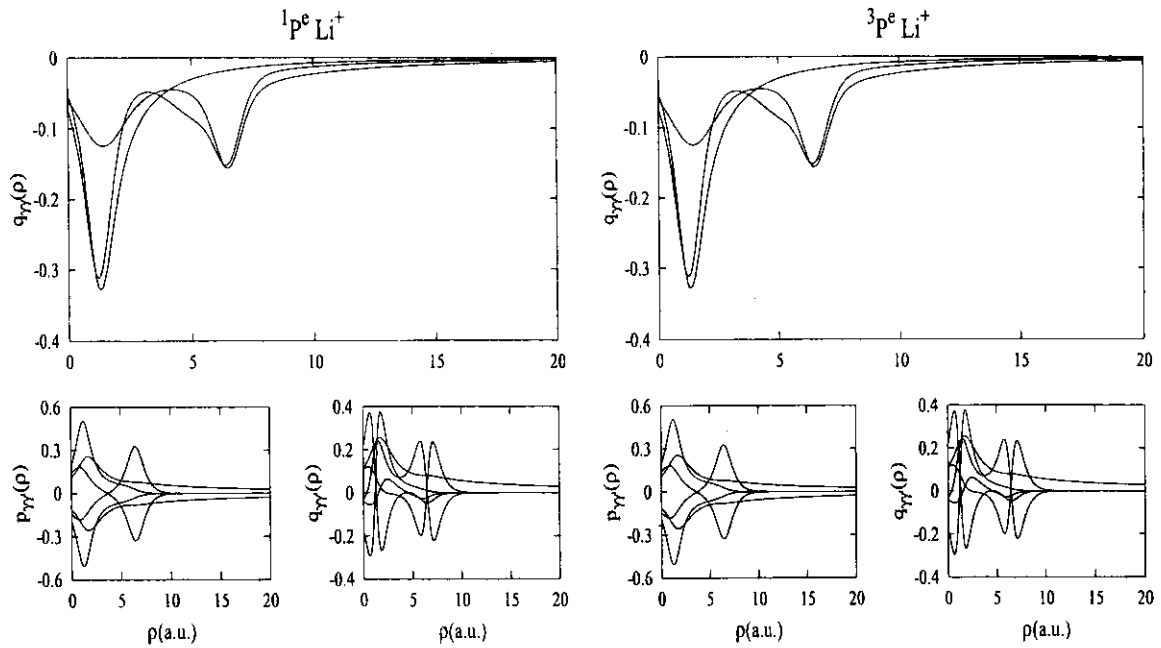


Figura 6.3: Acoplamentos não-adiabáticos, diagonais (parte superior da figura) e não diagonais (parte inferior da figura), para os três canais mais baixos do íon Li^+ com $1P^o$ e $3P^o$ na configuração de momento angular sp .

6.1.3 Classificação dos estados atômicos. Auto-energias

Conforme vimos no Capítulo 2, na aproximação adiabática radial, podemos analisar cada curva de potencial separadamente de forma que as energias obtidas para cada uma das curvas correspondam a uma série de Rydberg, tanto para os estados ligados como para os estados multi-excitados ou ressonantes, tratados agora como estados ligados do sistema. Os auto-estados associados a curva de potencial mais baixa, para cada uma das simetrias aqui estudadas ($1S^e$, $3S^e$, $1P^o$ e $3P^o$) mostradas na Figura 6.1, representam os estados ligados do sistema. Uma vez que a curva mais baixa de $1S^e$ converge assintoticamente para o estado hidrogenóide ($1s$) as auto-energias obtidas desta curva estão associadas a série de Rydberg $1sns$ ($1S^e$). As curvas mais altas convergem para os estados hidrogenídes excitados e portanto as auto-energias obtidas na aproximação adiabática determinam as posições das ressonâncias associadas aos estados duplamente excitados.

As Tabelas 6.1 e 6.2, a seguir, contêm a classificação dos estados do sistema atômico de dois elétrons em termos dos números quânticos provenientes do modelo de partículas independentes, determinando as séries de Rydberg para os estados ligados e ressonantes para as simetrias aqui estudadas, $1S^e$, $3S^e$, $1P^o$ e $3P^o$, e configuração de momento angular s^2 , sp e p^2 .

Li ⁺ ¹ S ^e : s ² /p ²			Li ⁺ ³ S ^e : s ² /p ²		
Est. Ligados	Est. Duplamente Excitados		Est. Ligados	Est. Duplamente Excitados	
1sns (¹ S ^e)	2sns (¹ S ^e)	2pnp (¹ S ^e)	1sns (³ S ^e)	2sns (³ S ^e)	2pnp (³ S ^e)
	3sns (¹ S ^e)	3pnp (¹ S ^e)		3sns (³ S ^e)	3pnp (³ S ^e)
	⋮	⋮		⋮	⋮
	n'sns (¹ S ^e)	n'pnp (¹ S ^e)		n'sns (³ S ^e)	n'pnp (³ S ^e)

Tabela 6.1: Séries de Rydberg para os estados ligados e duplamente excitados para as simetrias ¹S^e e ³S^e do Li⁺ e configuração de momento angular s² e p².

Li ⁺ ¹ P ^o : sp		Li ⁺ ³ P ^o : sp	
Est. Ligados	Est. Duplamente Excitados	Est. Ligados	Est. Duplamente Excitados
1snp (¹ P ^o)	2snp (¹ P ^o)	1snp (³ P ^o)	2snp (³ P ^o)
	3snp (¹ P ^o)		3snp (³ P ^o)
	⋮		⋮
	n'snp (¹ P ^o)		n'snp (³ P ^o)

Tabela 6.2: Séries de Rydberg para os estados ligados e duplamente excitados para as simetrias ¹P^o e ³P^o do Li⁺ e configuração de momento angular sp.

A obtenção das auto-energias é feita através da solução da equação radial, impondo a condição de anulamento da função radial $J_\gamma(\rho)$ quando $\rho \rightarrow \infty$. No entanto para a obtenção das posições das ressonâncias a equação radial é restrita à aproximação adiabática, sendo portanto escrita como

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{u_\gamma(\rho) + 1/4}{\rho^2} + q_{\gamma\gamma}(\rho) + 2E \right] J_\gamma(\rho) = 0. \quad (6.4)$$

A propagação numérica é feita usando o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo variável controlado pelo algoritmo de Bulirsch-Stoer (RK-BS : *fourth-order Runge-Kutta method with the Bulirsch-Stoer adaptative stepsize control*). As Tabelas 6.3 e 6.4 contêm as auto-energias obtidas das duas curvas de potencial mais baixas para as simetrias ¹S^e e ³S^e e configuração de momento angular s², representando portanto os estados ligados e duplamente excitados do sistema, obtidas na aproximação adiabática e representadas por E_{UAA} . Os resultados obtidos são comparados, na terceira coluna, com os principais resultados variacionais, [39] e [42], mostrando um acordo muito bom tanto para os estados ligados como para a posição das ressonâncias. Como pode-se observar quanto maior for o grau de excitação do estado menor será o erro relativo, indicado nas tabelas por ΔE_r . Esse fato e a facilidade de obtenção das energias não só para os estados mais baixos, como também para os estados altamente excitados, representam as principais vantagens do método, com relação aos métodos tradicionais de obtenção das auto-energias.

• EST. LIGADOS : $1sns \ ^1\text{S}^e \text{Li}^+$				• EST. DUPLAMENTE EXCITADOS : $2sns \ ^1\text{S}^e \text{Li}^+$			
	$E_{UAA}(a.u.)$	$E(a.u.)$	$\Delta E_r(\%)$		$E_{UAA}(a.u.)$	$E(a.u.)$	$\Delta E_r(\%)$
$1s1s$	-7.235 175 214	-7.279 913 39	-0.615 606	$2s2s$	-1.838 545 327	-1.905 781 994	-3.528 035
$1s2s$	-5.016 857 657	-5.040 876 74	-0.476 486	$2s3s$	-1.378 785 415	-1.415 462 851	-2.591 197
$1s3s$	-4.725 262 251	-4.733 756	-0.179 429	$2s4s$	-1.260 342 484	-1.278 561 078	-1.424 929
$1s4s$	-4.625 973 000	-4.629 783	-0.082 293	$2s5s$	-1.209 538 927	-1.219 424 769	-0.810 697
$1s5s$	-4.580 425 201	-4.582 427	-0.043 687	$2s6s$	-1.182 941 330		
$1s6s$	-4.540 994 541			$2s7s$	-1.167 236 091		
$1s7s$	-4.531 374 046			$2s8s$	-1.157 167 564		
$1s8s$	-4.524 779 208			$2s9s$	-1.150 320 577		
$1s9s$	-4.520 064 011			$2s10s$	-1.145 450 992		
$1s\infty s$	-4.500 000 000			$2s\infty s$	-1.125 000 000		

Tabela 6.3: Auto-energias E_{UAA} obtidas para as duas curvas de potencial mais baixas de $^1\text{S}^e$ e configuração de momento angular s^2 do Li^+ , representando os estados ligados e ressonâtes do sistema. A coluna identificada por $E(a.u.)$ representa as energias variacionais obtidas em [39] e [42].

• EST. LIGADOS : $1sns \ ^3\text{S}^e \text{Li}^+$				• EST. DUPLAMENTE EXCITADOS : $2sns \ ^3\text{S}^e \text{Li}^+$			
	$E_{UAA}(a.u.)$	$E(a.u.)$	$\Delta E_r(\%)$		$E_{UAA}(a.u.)$	$E(a.u.)$	$\Delta E_r(\%)$
$1s2s$	-5.105 160 037	-5.110 727 371	-0.108 927	$2s3s$	-1.408 803 870	-1.440 1879 93	-2.179 169
$1s3s$	-4.748 682 393	-4.752 076 450	-0.071 422	$2s4s$	-1.270 956 005	-1.286 5721 53	-1.213 779
$1s4s$	-4.635 500 958	-4.637 136 604	-0.035 272	$2s5s$	-1.214 702 050	-1.223 0270 83	-0.680 691
$1s5s$	-4.585 217 664	-4.586 092 769	-0.019 082	$2s6s$	-1.185 854 541	-1.190 7285 92	-0.409 334
$1s6s$	-4.558 554 914			$2s7s$	-1.169 039 551		
$1s7s$	-4.542 715 330			$2s8s$	-1.158 363 964		
$1s8s$	-4.532 520 151			$2s9s$	-1.151 154 869		
$1s9s$	-4.525 580 282			$2s10s$	-1.146 055 755		
$1s10s$	-4.520 646 008			$2s11s$	-1.142 315 798		
$1s\infty s$	-4.500 000 000			$2s\infty s$	-1.125 000 000		

Tabela 6.4: Auto-energias E_{UAA} obtidas para as duas curvas de potencial mais baixas de $^3\text{S}^e$ e configuração de momento angular s^2 do Li^+ , representando os estados ligados e ressonâtes do sistema. A coluna identificada por $E(a.u.)$ representa as energias variacionais obtidas em [39] e [42].

6.2 Problema de 4 corpos (Li)

No presente trabalho, as curvas de potencial e funções de canal para o átomo de lítio são obtidas introduzindo a separação adiabática angular do movimento dos dois elétrons mais internos e o terceiro elétron mais externo, explorando a quasi-separabilidade do potencial do sistema de três elétrons (3.15) em coordenadas hiperesféricas. A expansão das função de canal do sistema de três elétrons é feita na base das funções de canal do sistema de dois elétrons ϕ_γ da seguinte maneira,

$$\Phi_\lambda^{LM(s)}(R, \Omega) = \sum_\gamma F_\gamma^{\lambda L(s)}(R, \beta) \phi_\gamma^{LM(s)}(\rho, \bar{\Omega}), \quad (6.5)$$

de forma que parte do potencial (3.15) seja diagonal, substituindo portanto um sistema de equações diferenciais parciais acopladas por dois sistemas de equações ordinárias acopladas (3.22) e (3.29), cujos acoplamentos podem ser introduzidos de forma a melhorar a descrição do problema em questão. O sistema de equações (3.22) está associado ao movimento dos dois elétrons mais internos, responsável por uma parte substancial da energia total do sistema de três elétrons (Tabela 1.1). O sistema de equações (3.29) é associado ao movimento do terceiro elétron mais externo,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \frac{u_\gamma^{(s)}(\rho) + 1/4}{\sin^2 \beta} - \frac{l_3(l_3 + 1)}{\cos^2 \beta} + \frac{2RZ}{\cos \beta} - U_\lambda^L(R) \right] F_\gamma^{\lambda L(s)}(R, \beta) = - \sum_\gamma \mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) F_{\gamma'}^{\lambda L(s)}(R, \beta), \quad (6.6)$$

descrito em termos das grandezas referentes ao movimento dos elétrons mais internos, onde os acoplamentos $\mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}$ são devidos à interação coulombiana do terceiro elétron com os outros dois elétrons mais internos $C_{\gamma\gamma'}^{(L)}$, e aos acoplamentos não-adiabáticos $p_{\gamma\gamma'}$ e $q_{\gamma\gamma'}$, resultantes da separação adiabática angular,

$$\mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) = 2RC_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) + \left(2p_{\gamma\gamma'}(R, \beta) \frac{\partial}{\partial \beta} + q_{\gamma\gamma'}(R, \beta) \right). \quad (6.7)$$

Devido ao caráter dominante do sistema de dois elétrons em átomos de três elétrons, é de se esperar que os termos de acoplamentos em $\mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}$ sejam fracos de modo que o sistema (6.6) seja altamente convergente.

A formulação do problema em termos de equações diferenciais ordinárias surge da necessidade de se evitar as instabilidades numéricas intrínsecas dos algoritmos para a resolução de equações parciais. O que é de fundamental importância, uma vez que, no HAA, o cálculo preciso das propriedades do sistema requer a inclusão dos acoplamentos não-adiabáticos, os quais são extremamente sensíveis às instabilidades numéricas das funções de canal e curvas de potencial.

6.2.1 Curvas de potencial

A introdução da variável $y = \tan(\beta/2)$ (Capítulo 4) deixa os coeficientes da equação diferencial (6.6) na forma de funções racionais possibilitando uma solução em séries de potências (4.32), onde os coeficientes são determinados através da relação de recorrência (4.39). No entanto, para se determinar a relação de recorrência, precisamos calcular a representação em séries das curvas de potencial e acoplamentos referentes ao sistema de dois elétrons (4.31), o que é feito numericamente através de um algoritmo de interpolação polinomial. Nesse sentido a expansão em séries de potências na coordenada y é considerada semi-analítica.

Os coeficientes das representações em série podem ser determinados com precisão, mas no entanto, o raio de convergência da série é pequeno, limitando a descrição em séries de potências para todo o domínio da variável y . No entanto, a propagação puramente numérica do sistema de equações diferenciais é também limitado devida a presença da singularidade em $y = 0$. Os resultados mais estáveis são obtidos mesclando a descrição em séries de potências, o que regulariza a singularidade em $y = 0$, e a propagação numérica. Neste presente trabalho nós utilizamos a solução em séries de potências para valores de y próximos de $y = 0$ até um certo raio (δy), grande o suficiente para permitir, a partir de $y = \delta y$, uma propagação numérica sem a influência da singularidade em $y = 0$, e suficientemente pequeno para preservar a convergência da série. Esse procedimento tem sido utilizado em outros trabalhos [18]-[24] no tratamento da equação radial hipersférica, provando ser altamente eficiente. Neste trabalho a propagação numérica é feita usando o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo variável controlado pelo algoritmo de Bulirsch-Stoer (RK-BS : *fourth-order Runge-Kutta method with the Bulirsch-Stoer adaptive stepsize control*). Essa técnica oferece resultados rápidos e altamente precisos.

As condições de contorno (5.21),(5.22) e (5.25) definem um sistema de equações linearmente independentes para cada valor de R (ver Apêndice C), onde o anulamento do determinante associado determina tanto as curvas de potencial como as funções de canal. A análise a partir da Decomposição dos Valores Singulares (SVD : *Singular Value Decomposition*) da matriz associada ao sistema de equações nos dá, em $R = 0$, o número de soluções degeneradas, i. e., o número de curvas de potencial degeneradas, o qual nesta análise é igual ao ao número de valores singulares nulos. Clark e Greene [25] desenvolveram uma fórmula analítica para determinar o número de hipersféricos harmônicos simetrizados degenerados em $R = 0$, dado um valor de m_λ e fixado uma configuração de momento angular (l_1, l_2, l_3) , onde três possibilidades se tornam aparentes : *i*) $l_1 \neq l_2 \neq l_3$, *ii*) $l_1 = l_2 \neq l_3$ e *iii*) $l_1 = l_2 = l_3$. Nós comparamos os resultados analíticos de [25] com os obtidos a partir das condições de contorno exatas deduzidas no presente trabalho, (5.21),(5.22) e

(5.25), de forma a obtermos um completo acordo para todas as configurações de momento angular. Os resultados para algumas configurações de momento angular são apresentados na Tabela 6.5 para o dubleto (${}^2S^e$) e o quadrupletto (${}^4S^e$). Portanto, desta forma estamos provando que as condições de contorno aqui deduzidas determinam as soluções com a simetria permutacional correta diretamente através da equação diferencial sem precisar de nenhum processo de simetrização. Os atuais métodos de obtenção de curvas de potencial para o átomo de lítio fazem o uso dos operadores de projeção para se obter um conjunto de funções de canal propriamente simetrizados, o que é uma tarefa trabalhosa e indesejada, no sentido de que os elementos de matriz não são calculados com muita precisão [33].

• Li ${}^2S^e$						• Li ${}^4S^e$					
Λ	(0,0,0)	(0,1,1)	(1,1,2)	(0,2,2)	(1,2,3)	Λ	(0,0,0)	(0,1,1)	(1,1,2)	(0,2,2)	(1,2,3)
2	1	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0
4	1	2	1	1	0	4	0	1	0	0	0
6	1	3	2	2	2	6	1	1	1	1	1
8	2	4	3	3	4	8	0	2	1	1	2
10	2	5	4	4	6	10	1	2	2	2	3
12	2	6	5	5	8	12	1	3	2	2	4
14	3	7	6	6	10	14	1	3	3	3	5
16	3	8	7	7	12	16	1	4	3	3	6
18	3	9	8	8	14	18	2	4	4	4	7
20	4	10	9	9	16	20	1	5	4	4	8
22	4	11	10	10	18	22	2	5	5	5	9
24	4	12	11	11	20	24	2	6	5	5	10

Tabela 6.5: Número de soluções linearmente independentes para o dubleto ${}^2S^e$ e o quadrupletto ${}^4S^e$. Na tabela $\Lambda = m_\lambda - 7/2$ e (l_1, l_2, l_3) é a configuração de momento angular.

Para $R \neq 0$, as funções de canal são dadas em termos da separação adiabática angular,

$$\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega) = \sum_\gamma F_\gamma^{\lambda L}(R, \beta) \phi_\gamma^{LM}(\rho, \bar{\Omega}), \quad (6.8)$$

e as curvas de potencial são determinadas estabelecendo o *matching* de todas as componentes $F_\gamma(R, \beta)$ e sua primeira derivada simultaneamente em $\beta = \pi/4$ ($y = \sqrt{2} - 1$), ver Apêndice C. Isto é, as soluções e suas derivadas propagadas de $\beta = 0$ devem ter o mesmo valor, em $\beta = \pi/4$, que as soluções e suas derivadas propagadas de $\beta = \pi/2$. Como descrito do Apêndice C, essa condição de contorno define também um sistema de equações linearmente independentes onde o anulamento do determinante para cada valor de R determina as curvas de potencial. Naturalmente, desde que a condição de *matching* não leva em conta nenhuma propriedade de simetria das soluções, algumas curvas de potencial não irão pertencer ao dubleto e nem ao quadrupletto, estando

associadas à representação totalmente simétrica, e portanto devem ser excluídas.

Conforme mostramos, o cálculo das curvas de potencial para o sistema de três elétrons, equação (6.6), depende das curvas de potencial e acoplamentos não-adiabáticos do problema de dois elétrons, calculados na seção anterior, e dos acoplamentos coulombianos $C_{\gamma\gamma'}$, devido a interação do elétron mais externo com os outros dois elétrons do *core*. O cálculo dos acoplamentos coulombianos $C_{\gamma\gamma'} (= C_{\gamma'\gamma})$ é realizado através de uma integração angular, utilizando o algoritmo de Gauss-Legendre [65] (ver Apêndice A). Os acoplamentos, diagonais e não diagonais, entre os canais mais baixos podem ser vistos na Figura 6.4 para um valor fixo de R . Podemos notar que os acoplamentos não diagonais são menos intensos do que os diagonais. Na Figura 6.5 mostramos o comportamento, com relação à R , dos acoplamentos da primeira curva γ_1 de $(s^2) {}^3S^e \text{Li}^+$, com outros três canais ($\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$), verificando o fato de que uma vez estando o terceiro elétron mais distante do *core* ($r_3 \rightarrow \infty \simeq R \rightarrow \infty$) o termo $C_{\gamma\gamma'}$ deve ser menor, uma vez que este mede a interação do terceiro elétron com os elétrons do *core*.

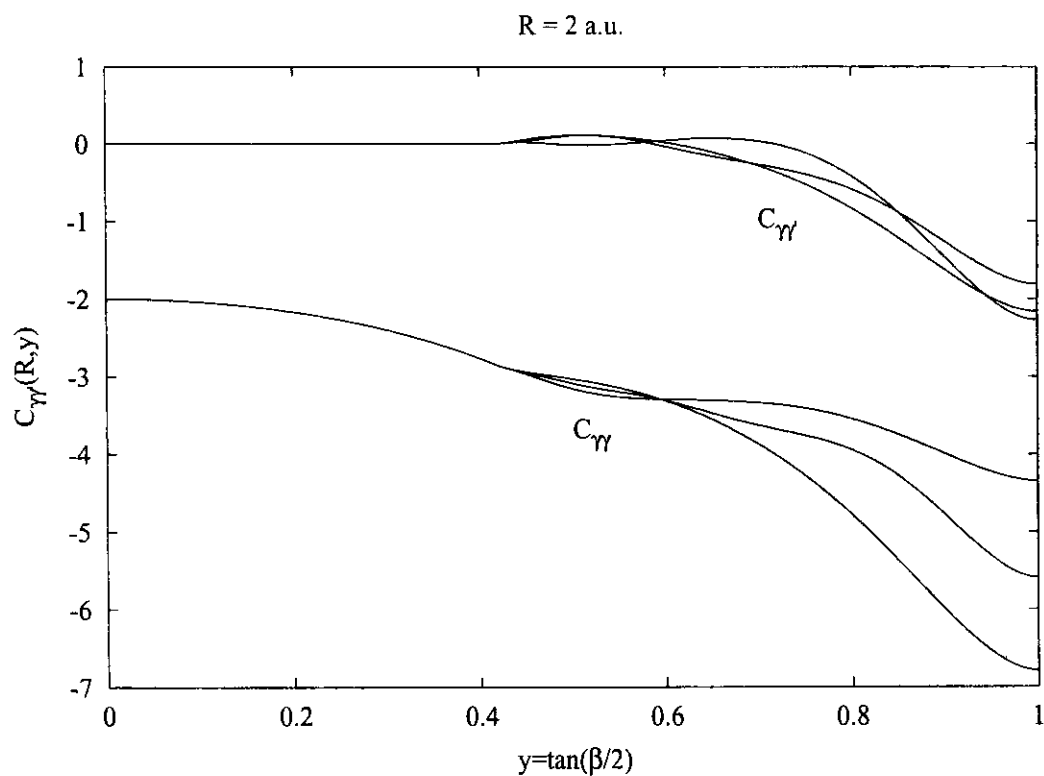


Figura 6.4: Acoplamentos coulombianos $C_{\gamma\gamma'}(R, y)$ entre os três canais mais baixos $(s^2) {}^3S^e \text{Li}^+$, em $R = 2.0$ a.u.

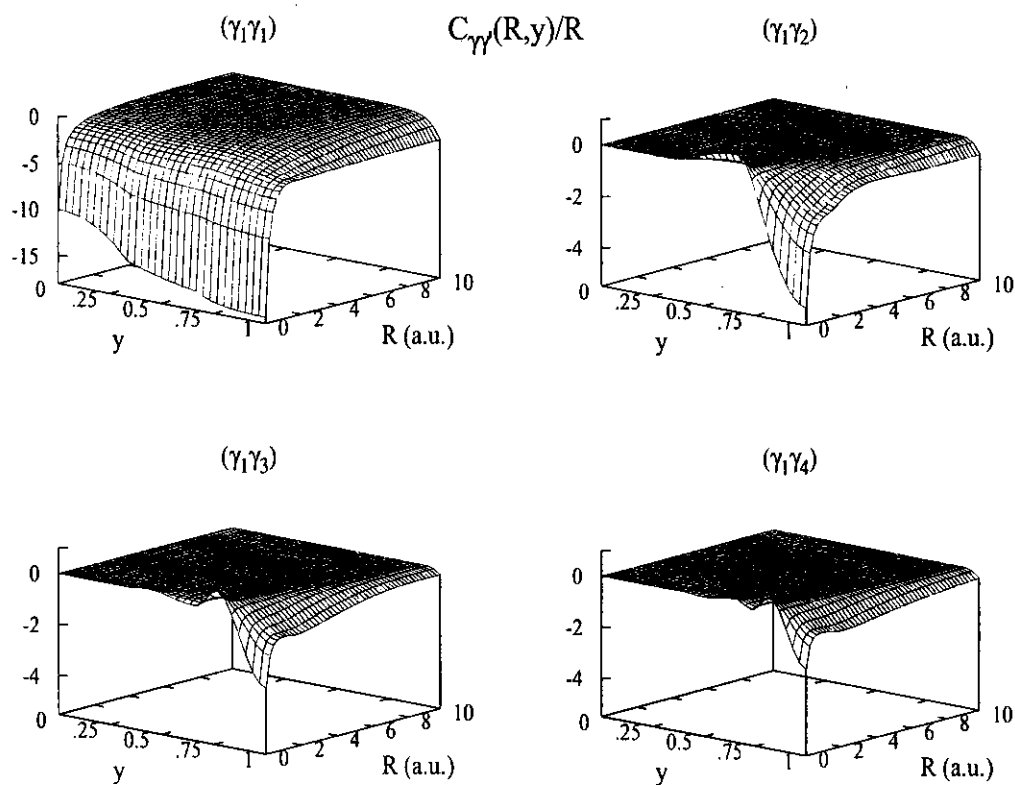


Figura 6.5: Acoplamentos coulombianos $C_{\gamma\gamma'}(R, y)$ entre o canal mais baixo e outros mais altos com relação ao aumento de R .

Na aproximação adiabática a soma em (6.8) se reduz a apenas um termo, de forma que o *matching* é estabelecido para cada componente independentemente, determinando assim o valor da curva de potencial. Nesta aproximação curvas de potencial com mesma configuração de momento angular (l_1, l_2, l_3) se cruzam, de modo que $\{\lambda, \bar{\lambda}, l_1, l_2, l_3\}$ permaneça ainda um conjunto de bons números quânticos. Os resultados para a aproximação adiabática, incluindo os termos diagonais $q_{\gamma\gamma}$ e $C_{\gamma\gamma}$ em (6.6), podem ser vistos na Figura 6.6, para o dubleto do lítio ($^2S^e$), e na Figura 6.7, para o quadrupeto do lítio ($^4S^e$), nas configurações de momento angular s^3 e sp^2 , i. e., $(l_1, l_2, l_3) = (0, 0, 0)$ e $(0, 1, 1)$. Na Figura 6.8 sobrepomos as curvas de configurações s^3 e sp^2 para cada uma das simetrias $^2S^e$ e $^4S^e$, uma vez que não há acoplamento entre estas curvas. Para as curvas $^2S^e$, ambos spins intermediários são possíveis de modo que as curvas de potencial na região assintótica $R \rightarrow \infty$, conforme 3.41, convergem tanto os estados tripleto como para estados singleto do Li^+ . Para $^4S^e$, apenas existem estados tripleto quando $R \rightarrow \infty$.

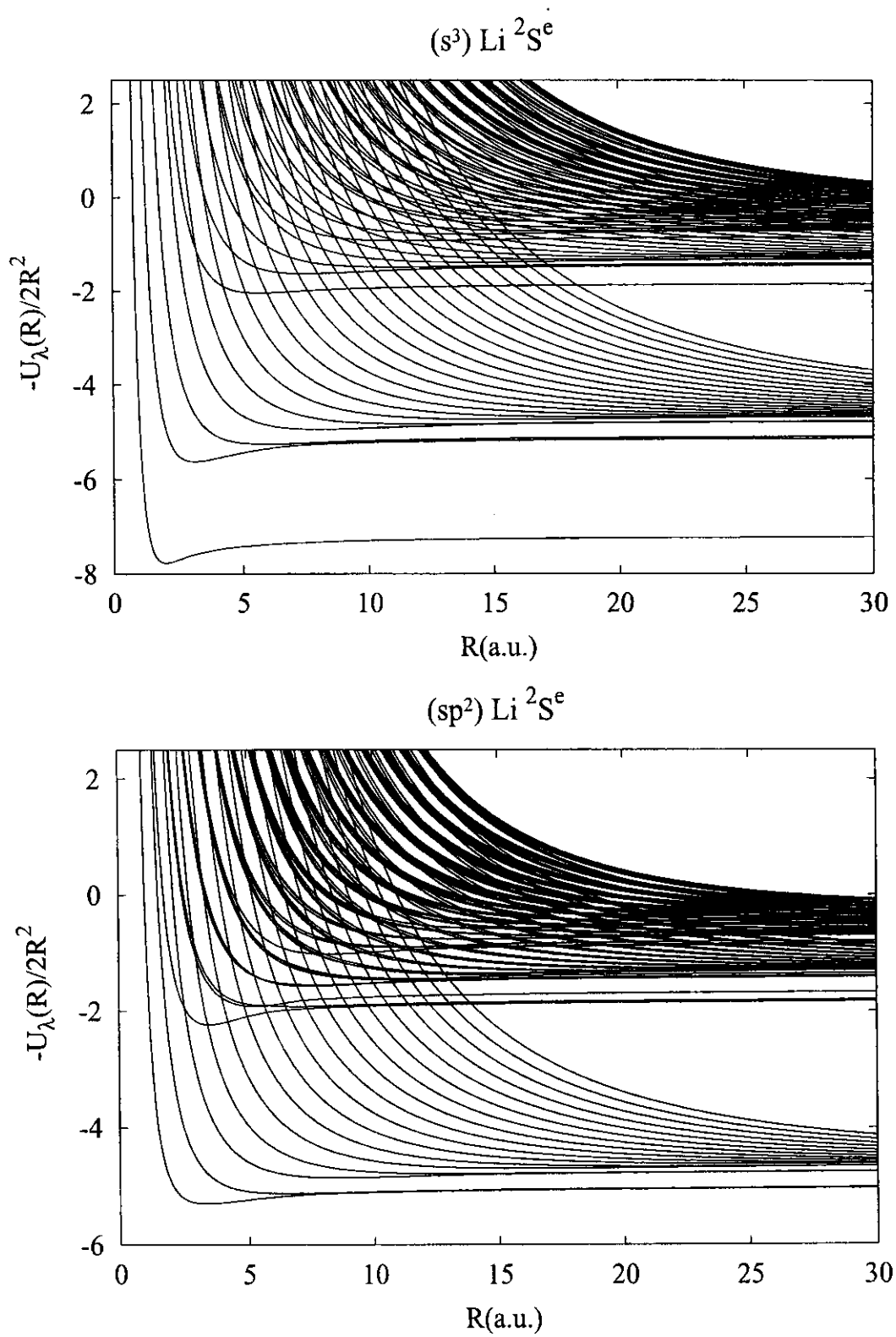


Figura 6.6: Curvas de potencial para o dubleto $^2S^e$ do átomo de lítio com configuração de momento angular s^3 e sp^2 .

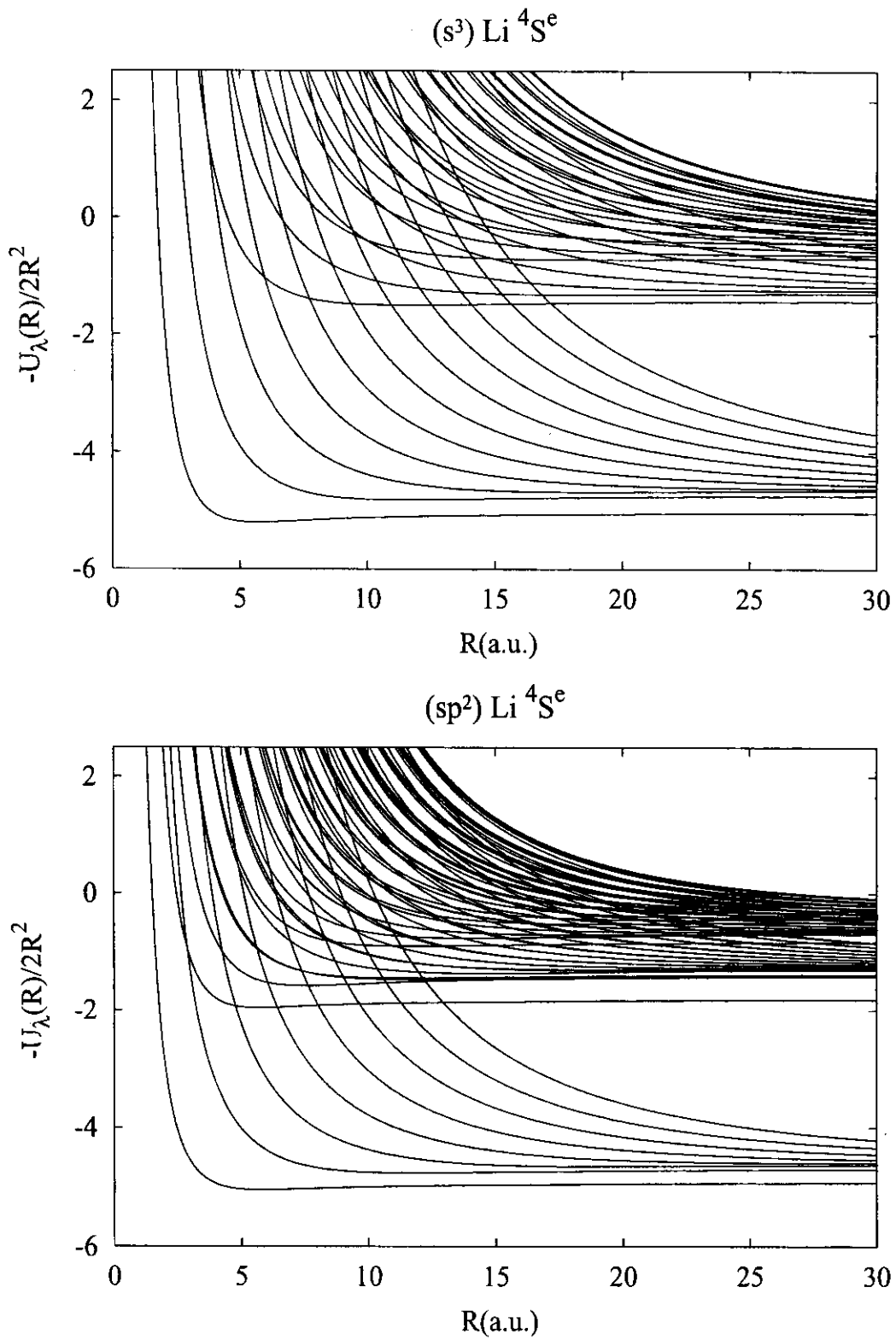


Figura 6.7: Curvas de potencial para o quadrupeto $^4\text{S}^e$ do átomo de lítio com configuração de momento angular s^3 e sp^2 .

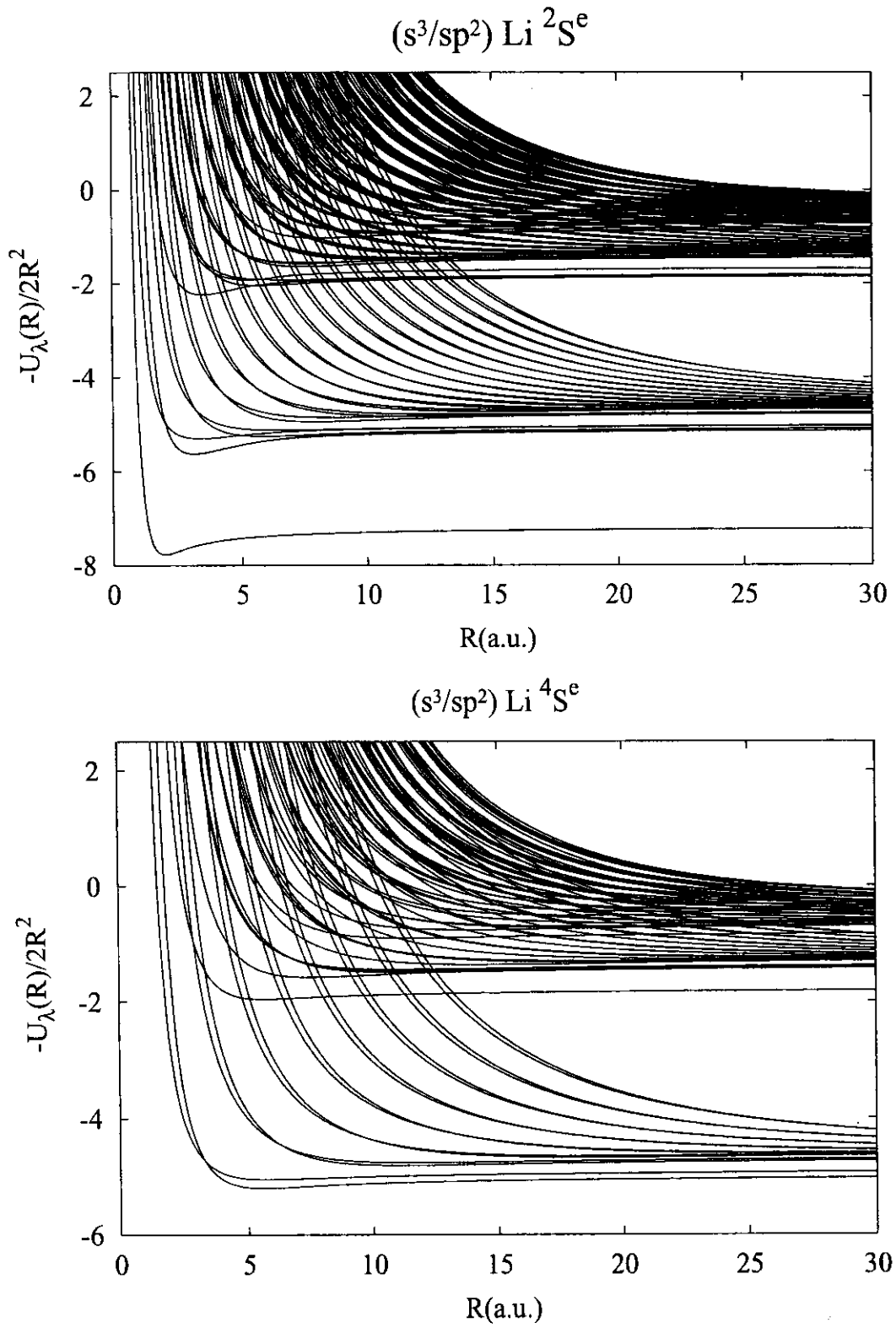


Figura 6.8: Superposição das curvas de potencial com configuração de momento angular s^3 e sp^2 para cada uma das simetrias $^2S^e$ e $^4S^e$ do átomo de lítio.

Na Figura 6.9 estabelecemos a comparação das curvas $(s^3) 2S^e$ obtidas através da separação adiabática angular (linhas sólidas) com as curvas obtidas através da diagonalização truncada (linhas tracejadas), usando-se os hiperesféricos harmônicos simetrizados como base para as funções de canal [59]. Os hiperesféricos harmônicos são autofunções da energia cinética, i. e., autofunções do potencial em $R = 0$, e como podemos ver na Figura 6.9 falham na descrição do sistema para valores grandes de R , devido ao longo alcance das interações coulombianas.

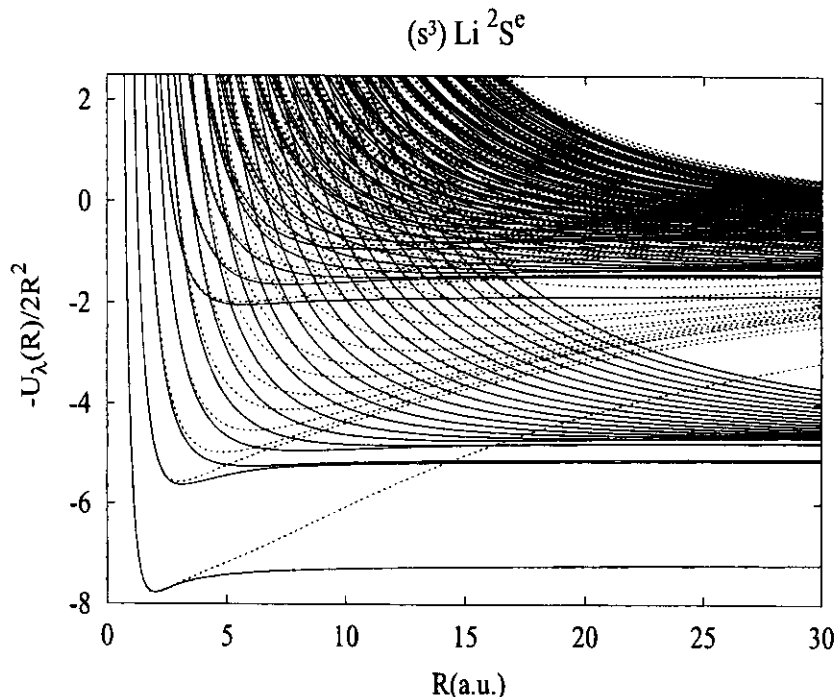


Figura 6.9: Comparação das curvas de potencial $(s^3) 2S^e$ calculadas no presente trabalho (linhas sólidas) com as curvas obtidas pela diagonalização truncada (linhas tracejadas).

A investigação dos efeitos da inclusão dos acoplamentos não-diagonais $\mathcal{W}_{\gamma\gamma'}$ é considerada aqui de forma preliminar. Isso devido aos resultados analíticos apresentados no Capítulo 4 mostrarem, que o sistema acoplado de equações diferenciais angulares (6.6) devem ser tratados de forma semelhante às equações radiais [18] e não como as equações angulares em α . Pois, assim como as equações radiais [18], o fato do termo geral $f_{\gamma\gamma'}^{\lambda L}(n)$ da relação de recorrência (4.39) ser proporcional à $-1/[n(n + 2m_{\tilde{\lambda}}) + m_{\tilde{\lambda}}^2 + m_{\lambda}^2]$, introduz singularidades quando acoplamos canais cuja a diferença $m_{\tilde{\lambda}} - m_{\lambda}$ seja um inteiro positivo. No entanto, uma vez que iremos expandir a solução em séries numa pequena região δy , nós poderemos excluir os termos divergentes da série, numa primeira ordem de aproximação, e como resultado o número de canais acoplados será limitado, porém suficiente ao propósito de fazer um estudo preliminar de tal sistema de equações.

Os termos de acoplamentos não-adiabáticos foram calculados na seção anterior e os termos não diagonais da interação coulombianas são mostrados nas Figuras 6.4 e 6.5. Mostramos aqui a influência dos acoplamentos para a curva de potencial mais baixa do lítio com a simetria $^2S^e$. Foram acopladas até quatro canais, onde o resultado é mostrado na Figura 6.10, de forma a estabelecer um certo padrão de convergência. Como era de se esperar, na região de valores intermediários de R a convergência é mais lenta, conforme podemos ver na Figura 6.10-(b), pois nesta região a influência da correlação eletrônica é predominante. Nas regiões para valores pequenos e grandes de R , Figuras 6.10-(a) e 6.10-(c), a convergência é favorecida, uma vez que para R pequeno a energia cinética é predominante e para valores grandes de R a interação entre o elétron externo com os elétrons do *core* é pequena.

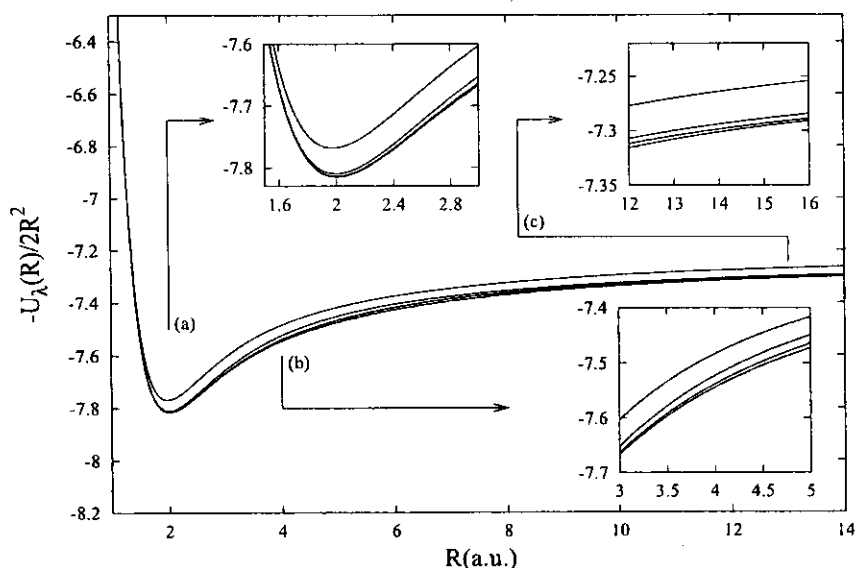


Figura 6.10: Convergência da curva de potencial mais baixa de $^2S^e$, com relação à adição dos acoplamentos $W_{\gamma\gamma'}$.

Na Tabela 6.6 listamos os valores da curva mais baixa de $^2S^e$ para valores fixos de R , calculados no caso diagonal (UAA) e com dois (CAA-2), três (CAA-3) e quatro (CAA-4) canais acoplados. Comparamos esses resultados com o valor da curva $U_D(R)$, calculada através da diagonalização truncada [59], usando-se os hipersféricos harmônicos simetrizados. Podemos verificar o padrão de convergência das curvas calculadas pelos dois métodos apenas para valores pequenos de R , pois sendo os hipersféricos harmônicos autofunções da energia cinética do problema, de modo que as curvas assim calculadas, venham a falhar a partir de valores intermediários de R . A partir de $R = 0.1$ vemos claramente que $U_D(R)$ não converge, devendo-se aumentar o número de termos na base, atualmente composta por 117 hipersféricos harmônicos simetrizados de configuração de

$-U_\lambda(R)$	$R = 0.01$	$R = 0.05$	$R = 0.10$	$R = 0.50$	
UAA	29.883 654	28.412 914	26.562 191	11.194 733	
CAA-2	29.883 652	28.412 875	26.561 983	11.188 953	
CAA-3	29.883 652	28.412 874	26.561 977	11.188 724	
CAA-4	29.883 652	28.412 874	26.561 978	11.188 702	
$U_D(R)$	29.883 652	28.412 886	26.562 027	11.190 774	
$-U_\lambda(R)$	$R = 1.00$	$R = 2.00$	$R = 5.00$	$R = 15.0$	$-U_\lambda(R)/2R^2$
UAA	-9.833 668	-62.140 858	-370.820 112	-3266.444 368	-7.258 765
CAA-2	-9.871 153	-62.478 827	-372.478 225	-3279.879 557	-7.288 621
CAA-3	-9.873 071	-62.513 454	-373.231 702	-3281.969 147	-7.293 265
CAA-4	-9.873 404	-62.521 464	-373.633 275	-3283.003 612	-7.295 566
$U_D(R)$	-9.857 516	-62.288 643	-358.387 549	-2264.277 823	-7.279 913 [39]

Tabela 6.6: Convergência da curva de potencial mais baixa com relação à introdução dos acoplamentos não-adiabáticos e coulombianos. Os resultados numéricos são comparados com os valores obtidos pela diagonalização truncada $U_\lambda^D(R)$ usando-se os hiperesféricos harmônicos simetrizados.

momento angular s^3 . Esse resultado é importante pois mostra que com apenas alguns acoplamentos podemos alcançar um valor satisfatório para as curvas de potencial. O último bloco da Tabela 6.6 mostra o valor da curva $-U_\lambda(R)/2R^2$ para $R = 15.0$ a.u., o qual se aproxima da energia do estado fundamental do íon Li^+ , conforme mostramos no Capítulo 3, equação (3.41). O valor calculado variacionalmente para o estado fundamental do Li^+ é -7.279913 a.u. [39] o qual é comparado a nosso melhor valor (CAA-4) -7.228899 , de acordo com (3.41), estabelecendo um erro relativo de 0.7%.

Na próxima seção identificamos os estados contidos em cada uma das curvas de potencial obtidas na aproximação adiabática, de forma a podermos classificar as curvas de potencial para o átomo de lítio, como curvas portando os estados ligados, estados duplamente excitados e triplamente excitados, o que representa uma das vantagens do HAA, obtidas ao se descrever o sistema em termos das curvas de potencial.

6.2.2 Classificação dos estados duplamente e triplamente excitados.

Novamente podemos analisar cada curva de potencial separadamente de forma que as energias obtidas para cada uma das curvas correspondam a uma série de Rydberg, tanto para os estados ligados como para os estados multi-excitados ou ressonantes, possibilitando a classificação dos estados em termos dos números quânticos provenientes do modelo de partículas independentes. Para as curvas de potencial do $(s^3) \text{Li } ^2\text{S}^e$, Figura 6.6, nós podemos distinguir três grupos de curvas. Na Figura 6.11 mostramos as curvas de potencial $(s^3) \text{Li } ^2\text{S}^e$, sendo as curvas mais baixas

de cada grupo indicadas na figura por uma linha sólida. O primeiro grupo (Grupo-I) é formado pela curva de potencial mais baixa, e as auto-energias obtidas desta curva representam os únicos estados ligados do sistema, i.e., o estado fundamental e suas excitações, associados à série de Rydberg $1s^2(1S^e)ns$ ($n \geq 2$) convergindo para o estado fundamental $1s^2 1S^e$ do íon Li^+ , conforme indicado no lado direito da Figura 6.11. As duas curvas mais baixas do segundo grupo (Grupo-II) portam as energias das séries de Rydberg $1s2s(1S^e)ns$ e $1s2s(3S^e)ns$ convergindo para os estados $1s2s 1S^e$ e $1s2s 3S^e$, respectivamente. Portanto, as séries de Rydberg $1s2s(1S^e)ns$ e $1s2s(3S^e)ns$ são associadas aos estados duplamente excitados, i.e., às posições das ressonâncias associadas aos estados duplamente excitados.

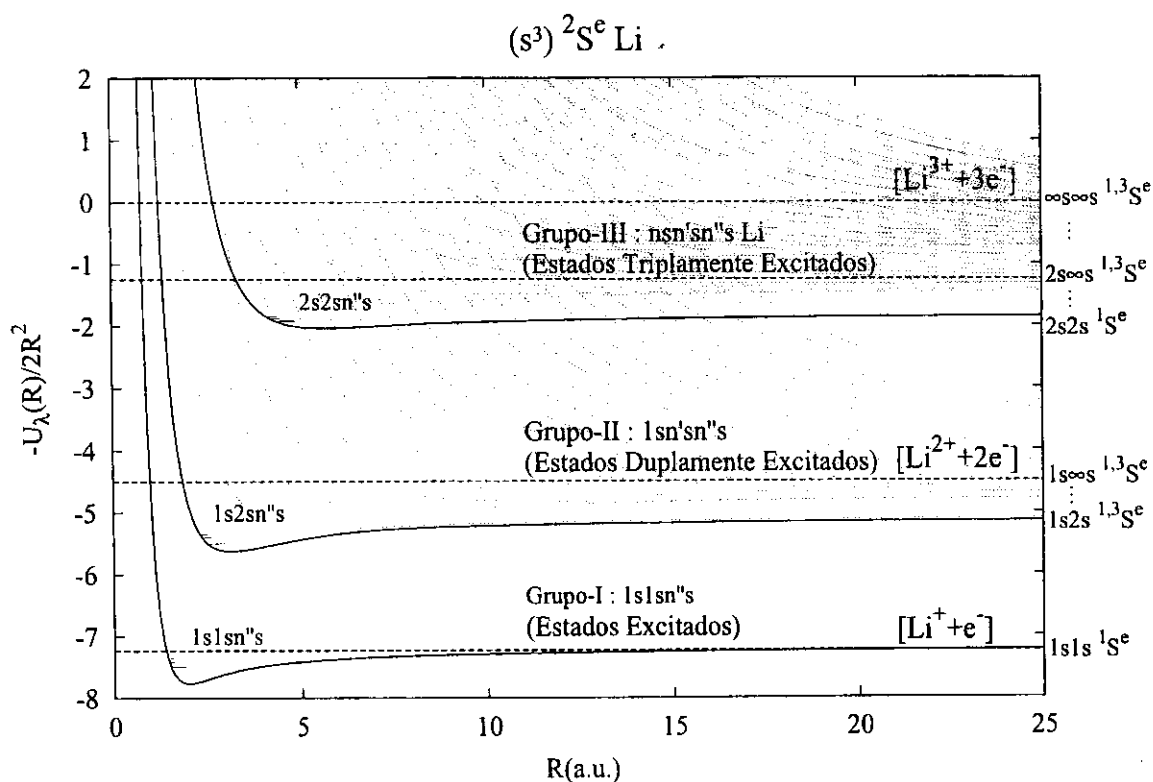


Figura 6.11: Classificação dos estados excitados $1s1sn''s 2S^e$, duplamente excitados $1sn'sn''s 2S^e$ e triplamente excitados $nsn'sn''s 2S^e$, em termos das curvas de potencial $U_\lambda(R)$

As curvas mais altas deste grupo portam os estados $1sns(1S^e)n's$ e $1sns(3S^e)n's$ ($n' \geq n \geq 2$), de forma que todas as curvas desse segundo grupo converjam para os estados ligados do íon Li^+ e, portanto, os estados associados à essas curvas representam uma série de Rydberg para os estados duplamente excitados do átomo de lítio. A curva mais baixa do terceiro grupo (Grupo-III) converge para o estado duplamente excitado $2s2s 1S^e$ do Li^+ e suas auto-energias são representadas pela série $2s2s(1S^e)ns$ associadas portando aos estados triplamente excitados do átomo de lítio. As curvas

mais altas portam os estados triplamente excitados associados às séries de Rydberg $nsn's(^1S^e)n''s$ e $nsn's(^3S^e)n''s$ ($n'' \geq n' \geq n \geq 2$), convergindo para os estados duplamente excitados $nsn's^1S^e$ e $nsn's^3S^e$ do íon Li^+ . As linhas horizontais indicadas na Figura 6.11 definem os limiares de ionização simples ($\text{Li}^+ + e^-$), ionização dupla ($\text{Li}^{2+} + 2e^-$) e ionização tripla ($\text{Li}^{3+} + 3e^-$) do sistema. Desta forma, fica evidente que a descrição do sistema atômico em termos das curvas de potencial hiperesféricas proporciona uma visão conceitual clara e elegante de diversos aspectos físicos do problema.

As Figuras 6.12 e 6.13 mostram as curvas de potencial $(s^3)^2S^e$ do átomo de lítio, suportando os estados duplamente e triplamente excitados excitados, do Grupo-II e Grupo-III respectivamente, convergindo para os estados excitados $1sns^1,3S^e$ e $nsn's^1,3S^e$ do Li^+ , uma vez que ambas as simetrias do sistema de dois elétrons (singleto e tripleto) são possíveis, para o dubleto $S = 1/2$ do sistema de três elétrons. Nas figuras, destacamos as primeiras curvas de cada grupo, indicando a correspondente série de Rydberg e o limiar assintótico correspondente.

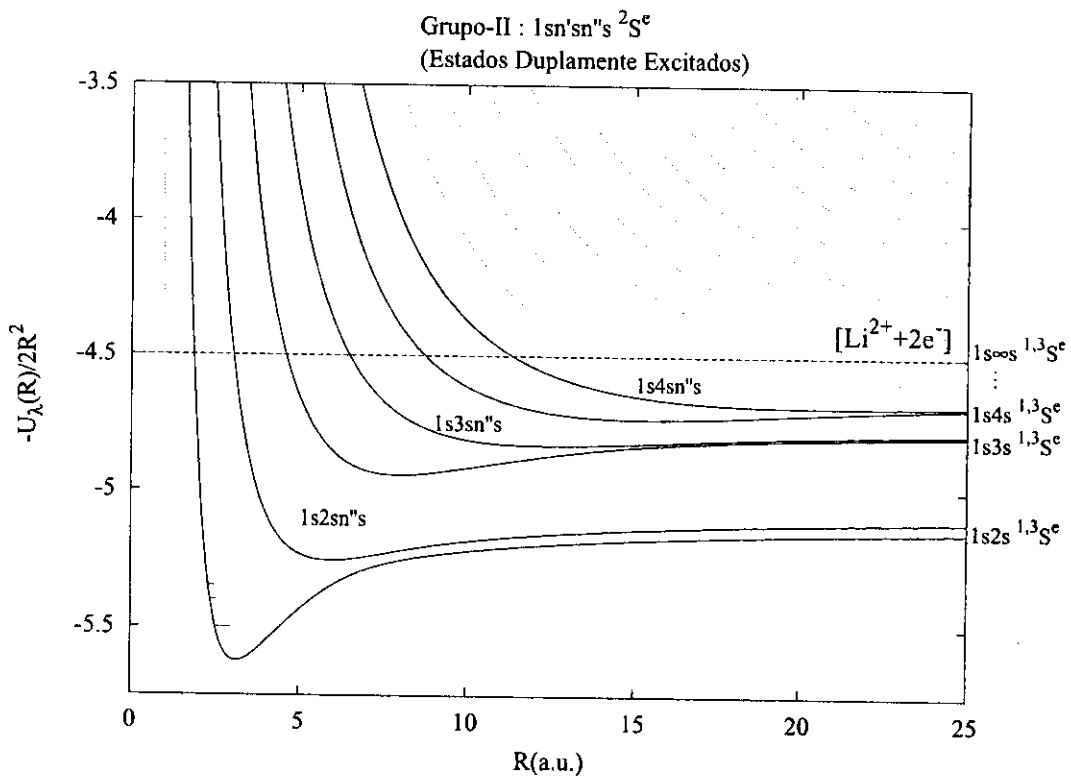


Figura 6.12: Grupo de curvas de potencial $(s^3)^2S^e$ Li (Grupo-II), suportando os estados duplamente excitados e convergindo para os estados excitados $1sns^1,3S^e$ do Li^+ .

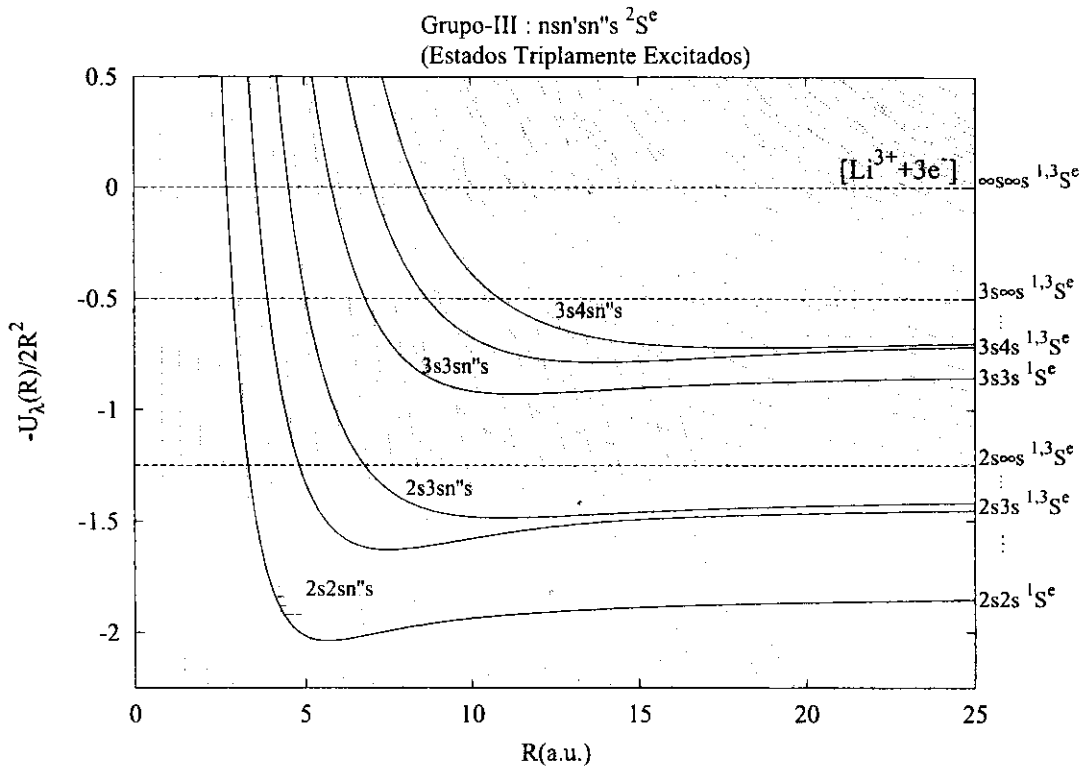


Figura 6.13: Grupo de curvas de potencial (s^3) $^2S^e$ Li (Grupo-III), suportando os estados triplamente excitados e convergindo para os estados duplamente excitados $nsn's$ $^1,3S^e$ do Li^+ .

Para as curvas de potencial do lítio (sp^2) $^2S^e$, Figura 6.6, (s^3) $^4S^e$ e (sp^2) $^4S^e$, Figura 6.7, a análise é a mesma, exceto pelo fato de estas curvas não formarem estados ligados, de modo a terem apenas dois grupos de curvas (Grupo-II e Grupo-III) portando os estados duplamente e triplamente excitados, e também pelo fato de que as curvas de potencial (s^3) $^4S^e$ e (sp^2) $^4S^e$, do quarteto do Li, convergem na região assintótica apenas para os estados associados ao tripleto Li^+ . Nas Tabelas 6.7 e 6.8 mostramos as séries de Rydberg, para as configurações de momento angular (s^3) e (sp^2), associadas a cada uma das curvas de potencial, fazendo a distinção das curvas portando os estados duplamente excitados (Grupo-II) e das curvas portando os triplamente excitados (Grupo-III).

Li $2S^e : s^3$					
Grupo-I	Grupo-II		Grupo-III		
$1s^2(1S^e)n''s$	$1s2s(1S^e)n''s$	$1s2s(3S^e)n''s$	$2s2s(1S^e)n''s$	—	
	$1s3s(1S^e)n''s$	$1s3s(3S^e)n''s$	$2s3s(1S^e)n''s$	$2s3s(3S^e)n''s$	
	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
	$1sn's(1S^e)n''s$	$1sn's(3S^e)n''s$	$2sn's(1S^e)n''s$	$2sn's(3S^e)n''s$	
			\vdots	\vdots	
			$nsn's(1S^e)n''s$	$nsn's(3S^e)n''s$	

Li $2S^e : sp^2$					
Grupo-II		Grupo-III			
$1s2p(1P^o)n''s$	$1s2p(3P^o)n''s$	$2s2p(1P^o)n''p$	$2s2p(3P^o)n''p$	$2p2p(1S^e)n''s$	—
$1s3p(1P^o)n''s$	$1s3p(3P^o)n''s$	$2s3p(1P^o)n''p$	$2s3p(3P^o)n''p$	$2p3p(1S^e)n''s$	$2p3p(3S^e)n''s$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$1sn'p(1P^o)n''s$	$1sn'p(3P^o)n''s$	$2sn'p(1P^o)n''p$	$2sn'p(3P^o)n''p$	$2pn'p(1S^e)n''s$	$2pn'p(3S^e)n''s$
		\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
		$nsn'p(1P^o)n''p$	$nsn'p(3P^o)n''p$	$npn'p(1S^e)n''s$	$npn'p(3S^e)n''s$

Tabela 6.7: Séries de Rydberg para os estados excitados, duplamente excitados e triplamente excitados do dubleto Li $2S^e$ nas configurações de momento angular s^3 e sp^2

Li $4S^e : s^3$		Li $4S^e : sp^2$		
Grupo-II	Grupo-III	Grupo-II	Grupo-III	
$1s2s(3S^e)n''s$	—	$1s2p(3P^o)n''s$	$2s2p(3P^o)n''p$	—
$1s3s(3S^e)n''s$	$2s3s(3S^e)n''s$	$1s3p(3P^o)n''s$	$2s3p(3P^o)n''p$	$2p3p(3S^e)n''s$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$1sn's(3S^e)n''s$	$2sn's(3S^e)n''s$	$1sn'p(3P^o)n''s$	$2sn'p(3P^o)n''p$	$2pn'p(3S^e)n''s$
	\vdots		\vdots	\vdots
	$nsn's(3S^e)n''s$		$nsn'p(3P^o)n''p$	$npn'p(3S^e)n''s$

Tabela 6.8: Séries de Rydberg para os estados excitados, duplamente excitados e triplamente excitados do quadrupeto Li $4S^e$ nas configurações de momento angular s^3 e sp^2

6.2.3 Auto-energias

Na aproximação adiabática radial, podemos analisar cada curva de potencial separadamente de forma que as energias obtidas para cada uma das curvas correspondam a uma série de Rydberg, tanto para os estados ligados como para os estados multi-excitados ou ressonantes, os quais são tratados agora como estados ligados do sistema. A obtenção das auto-energias é feita através da solução da equação radial, impondo a condição de anulamento da função radial $J_\gamma(R)$ quando $R \rightarrow \infty$. No entanto para a obtenção das posições das ressonâncias a equação radial é restrita à aproximação adiabática, sendo portanto escrita como

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_\lambda(R) + 1/4}{R^2} + 2E \right] J_\lambda(R) = 0 \quad (6.9)$$

Analisamos os auto-estados das primeiras curvas de cada um dos grupos (I, II e III) para o duplete $^2S^e$ do átomo de lítio, mostradas em maior destaque na Figura 6.14. A primeira curva do Grupo-I contém os estados $1s^2(1S^e)ns \ ^2S^e$. As duas primeiras curvas do Grupo-II contêm as séries de Rydberg $1s2s(1S^e)ns \ ^2S^e$ e $1s2s(3S^e)ns \ ^2S^e$, respectivamente. A primeira curva do Grupo-III contém a série de Rydberg $2s2s(1S^e)ns \ ^2S^e$, associada aos estados triplamente excitados.

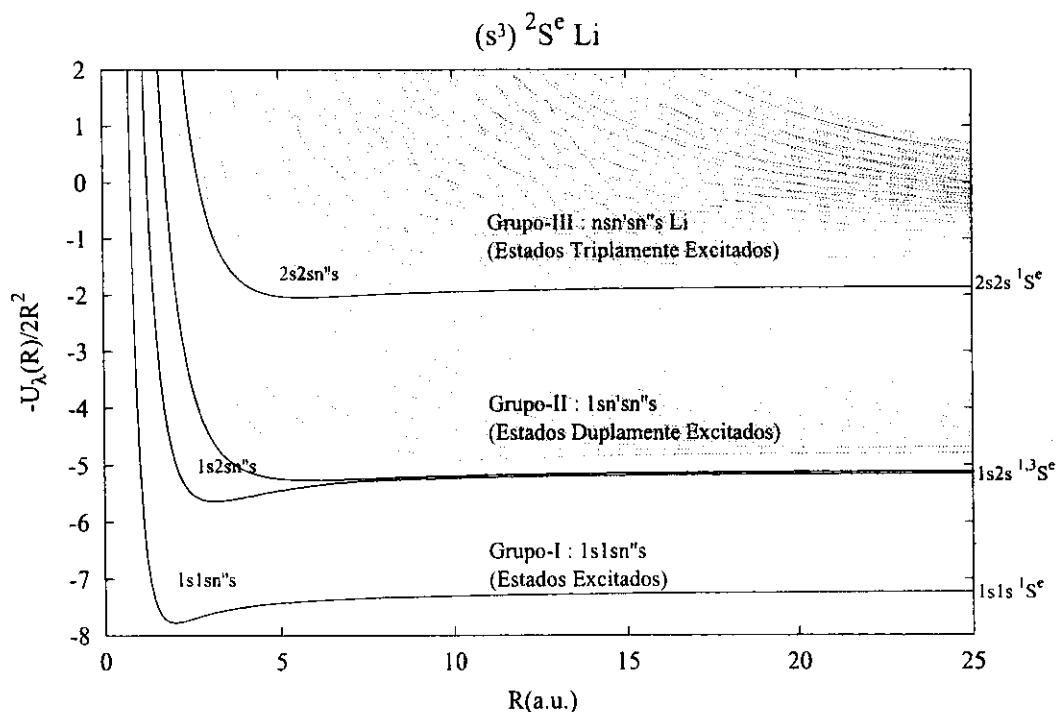


Figura 6.14: Curvas de potencial do lítio.

A propagação numérica é feita usando o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo variável controlado pelo algoritmo de Bulirsch-Stoer (RK-BS : *fourth-order Runge-Kutta method*

with the Bulirsch-Stoer adaptative stepsize control). A Tabela 6.9 mostra os resultados para os estados ligados, duplamente e triplamente excitados, obtidos na aproximação adiabática extrema, indicadas na tabela por E_{EAA} . Os resultados são comparados, na terceira coluna, com os principais resultados variacionais (veja as referências [40], [41] e [43]-[45]) mostrando um acordo muito bom tanto para os estados ligados como para a posição das ressonâncias. Como pode-se observar quanto maior for o grau de excitação do estado menor será o erro relativo, indicado nas tabelas por ΔE_r . Esse fato e a facilidade de obtenção das energias não só para os estados mais baixos, como também para os estados altamente excitados, representam as principais vantagens do método, com relação aos métodos tradicionais de obtenção das auto-energias.

• EST. LIGADOS : $1s^2(1S^e)ns\ 2S^e\ Li$				• EST. DUPLAMENTE EXCITADOS : $1s2s(1S^e)ns\ 2S^e\ Li$			
	$E_{EAA}(a.u.)$	$E(a.u.)$	$\Delta E_r(\%)$		$E_{EAA}(a.u.)$	$E(a.u.)$	$\Delta E_r(\%)$
$1s^2(1S^e)2s$	-7.503 335 875	-7.478 060 326	0.337	$1s2s(1S^e)2s$	-5.135 751 639	-5.157 5984	-0.423
$1s^2(1S^e)3s$	-7.357 153 657	-7.353 9380	0.043	$1s2s(1S^e)3s$	-5.085 111 354	-5.096 0572	-0.214
$1s^2(1S^e)4s$	-7.319 503 607	-7.318 3707	0.015	$1s2s(1S^e)4s$	-5.066 917 813	-5.090 2615	-0.458
$1s^2(1S^e)5s$	-7.303 984 926	-7.303 3914	0.008	$1s2s(1S^e)5s$	-5.058 082 241		
$1s^2(1S^e)6s$	-7.296 089 755			$1s2s(1S^e)6s$	-5.053 100 462		
$1s^2(1S^e)7s$	-7.291 528 671			$1s2s(1S^e)7s$	-5.050 011 055		
$1s^2(1S^e)8s$	-7.288 656 783			$1s2s(1S^e)8s$	-5.047 962 150		
$1s^2(1S^e)9s$	-7.286 729 493			$1s2s(1S^e)9s$	-5.046 533 328		
$1s^2(1S^e)10s$	-7.285 289 422			$1s2s(1S^e)10s$	-5.045 497 194		
$1s^2(1S^e)$	-7.279 913 39			$1s2s(1S^e)$	-5.040 876 74		

• EST. DUPLAMENTE EXCITADOS : $1s2s(3S^e)ns\ 2S^e\ Li$				• EST. TRIPLAMENTE EXCITADOS : $2s2s(1S^e)ns\ 2S^e\ Li$			
	$E_{EAA}(a.u.)$	$E(a.u.)$	$\Delta E_r(\%)$		$E_{EAA}(a.u.)$	$E(a.u.)$	$\Delta E_r(\%)$
$1s2s(3S^e)2s$	-5.193 706 363	-5.199 7068	-0.115	$2s2s(1S^e)3s$	-1.988 934 150	-2.010 162	-1.056
$1s2s(3S^e)3s$	-5.150 777 083	-5.151 0328	-0.005	$2s2s(1S^e)4s$	-1.944 489 595	-1.956 148	-0.595
$1s2s(3S^e)4s$	-5.134 887 132	-5.135 5058	-0.012	$2s2s(1S^e)5s$	-1.927 386 456	-1.926 483	0.047
$1s2s(3S^e)5s$	-5.126 923 374			$2s2s(1S^e)6s$	-1.918 919 129		
$1s2s(3S^e)6s$	-5.122 345 817			$2s2s(1S^e)7s$	-1.914 099 524		
$1s2s(3S^e)7s$	-5.119 469 908			$2s2s(1S^e)8s$	-1.911 093 320		
$1s2s(3S^e)8s$	-5.117 544 511			$2s2s(1S^e)9s$	-1.909 091 668		
$1s2s(3S^e)9s$	-5.116 192 129			$2s2s(1S^e)10s$	-1.907 691 726		
$1s2s(3S^e)10s$	-5.115 205 137			$2s2s(1S^e)11s$	-1.906 674 257		
$1s2s(3S^e)$	-5.110 727 371			$2s2s(1S^e)$	-1.905 781 994		

Tabela 6.9: Auto-energias E_{EAA} e posições das ressonâncias dos estados duplamente e triplamente excitados, para o átomo de lítio, comparadas com as energias variacionais [40], [41] e [43]-[45].

A Figura 6.15 mostra a disposição dos níveis de energia para cada uma das séries de Rydberg aqui estudadas. Através desta Figura podemos notar o padrão de regularidade de cada uma das séries, convergindo para o seu respectivo limiar de ionização.

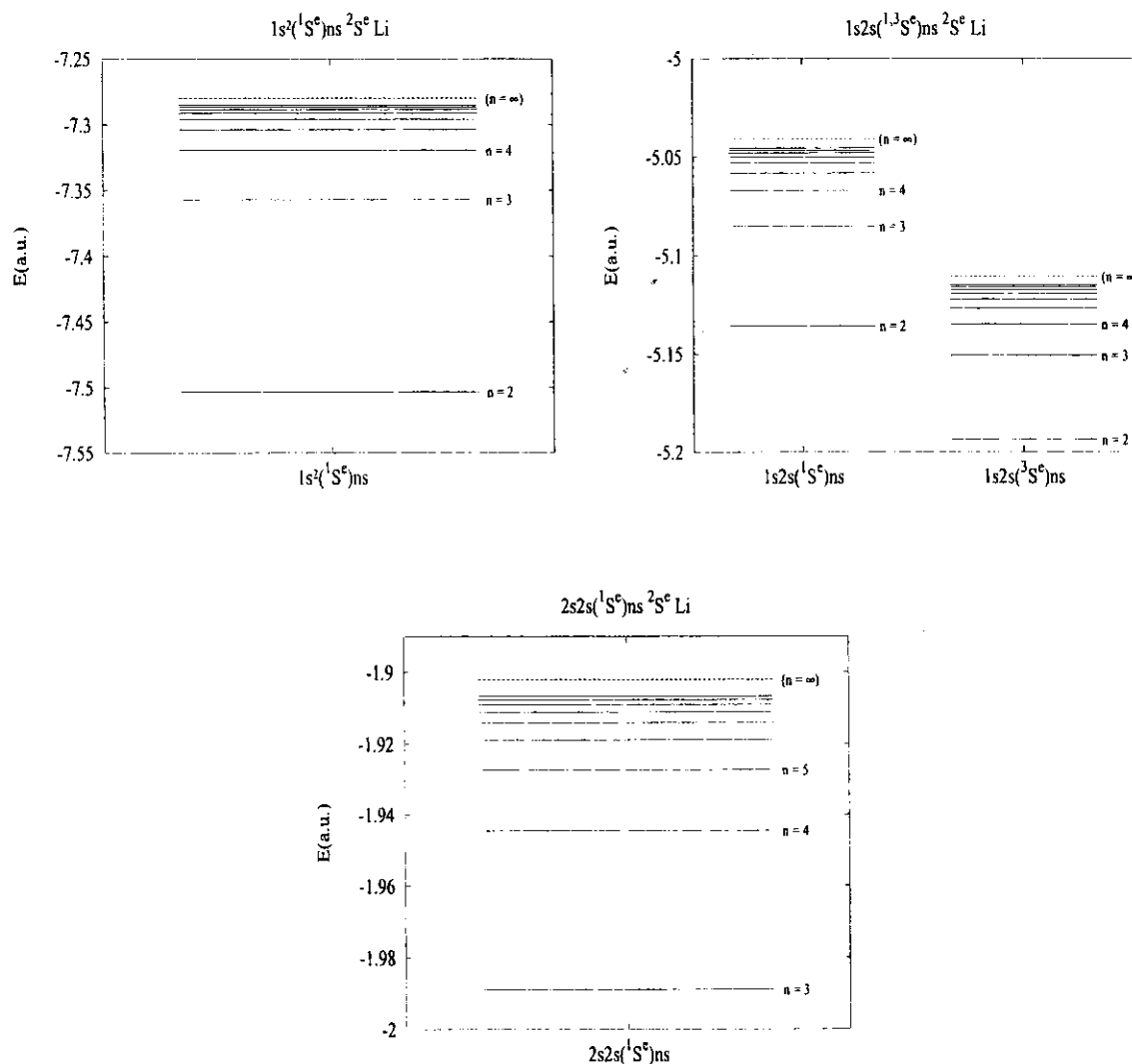


Figura 6.15: Séries de Rydberg $1s^2(1S^e)ns$, $1s2s(1S^e)ns$, $1s2s(3S^e)ns$ e $2s2s(1S^e)ns$ do átomo de lítio na simetria $2S^e$.

Na figura, associada às séries $1s2s(1S^e)ns$, e $1s2s(3S^e)ns$ de estados duplamente excitados, podemos observar a primeira superposição de duas séries distintas. Experimentalmente, estas superposições se tornam um obstáculo para a observação de tais estados, vindo a se tornar crítico para a observação dos estados triplamente excitados, onde diversas superposições são encontradas.

6.3 Separação adiabática angular. Quebra de simetria.

O hiper-raio R é invariante sob qualquer permutação das posições eletrônicas e sob rotações em $O(9)$ e, portanto, todas as propriedades de simetria estão localizadas nas equações angulares, i.e., nas funções de canal. A segunda separação adiabática, estabelecida neste trabalho, introduz acoplamentos adiabáticos (angulares-radiais : $\rho = R \sin \beta$) e também acoplamentos devido à interação do elétron mais externo com os elétrons do *core*.

O objetivo principal desta seção deriva da observação que para as curvas de potencial do dubleto de spins é de se esperar um tipo particular de degenerescência. As funções de canal para $S = 1/2$ têm duas componentes (ver Capítulo 5), uma, $\Phi_\lambda^{(0)}$, parente do singlete, e a outra, $\Phi_\lambda^{(1)}$, parente do tripleto de spins do sistema de dois elétrons. Essas duas componentes são combinadas de modo a formar uma função de canal anti-simétrica,

$$\Phi_\lambda(R, \Omega) = \chi^{(0)} \Phi_\lambda^{(0)}(R, \Omega) - \chi^{(1)} \Phi_\lambda^{(1)}(R, \Omega), \quad (6.10)$$

onde $\chi^{(s)}$ são as componentes dos auto-estado de spin $S = 1/2$, com spins intermediário $s = 0$ e $s = 1$. Devido à invariância do operador potencial com relação ao spin, equação (3.7), as curvas de potencial $S = 1/2$ para o sistema de três elétrons calculadas usando-se as curvas de potencial do singlete e tripleto de dois elétrons, devem apresentar o seguinte padrão de degenerescência : $U_\lambda(R) = U_\lambda^{(0)}(R) = U_\lambda^{(1)}(R)$.

Uma vez que os acoplamentos em (3.29) dependem essencialmente do hiper-raio do sistema de dois elétrons ρ , eles são invariantes sob as permutações das posições dos dois elétrons mais internos e sob rotações em $O(6)$ (na ausência da correlação eletrônica não-diagonal). No entanto, eles não são invariantes sob as permutações dos três elétrons e sob rotações em $O(9)$, individualmente, de modo que a invariância do Hamiltoniano é somente obtida considerando todos os acoplamentos. Nesse sentido, a separação adiabática angular preserva as simetrias mais internas (S_2 e $O(6)$) mas não preserva as simetrias mais externas (S_3 e $O(9)$).

Portanto, uma vez que a degenerescência na mecânica quântica está relacionada à existência de grupos de simetria sobre o qual o Hamiltoniano é invariante, a separação adiabática angular remove artificialmente a degenerescência requerida para as curvas de potencial do dubleto de spins, acima mencionada, causando portanto uma quebra de simetria. Dessa forma estabelecemos que os cálculos não-adiabáticos, i.e., a inclusão dos termos não-diagonais, não somente corrige a descrição do sistema devido à separação adiabática angular, mas também recupera a invariância do Hamiltoniano em ambos aspectos, permutacional e rotacional, de forma a re-estabelecer a degenerescência natural do sistema.

Portanto, com a finalidade de recuperar a invariância do Hamiltoniano, iremos analisar as curvas de potencial do sistema de três elétrons quando os acoplamentos são introduzidos sistematicamente. Nas Tabelas 6.10 e 6.11 nós listamos o valor das cinco curvas de potencial mais baixas da configuração s^3 de $2S^e$, para valores fixos de R , calculadas usando as curvas de potencial $1S^e$, $U_\lambda^{(0)}$, e $1S^e$, $U_\lambda^{(1)}$, do íon Li^+ . Na Tabela 6.10 as curvas levam em conta apenas a interação elétron-núcleo, para podermos estudar o sistema sem se preocupar com o efeito das correlações eletrônicas. Na Tabela 6.11, porém, analisamos as curvas de potencial introduzindo o termo diagonal da correlações eletrônicas.

A primeira coluna da cada tabela classifica as curvas de potencial com relação ao número quântico m_λ , degenerado em $R = 0$, de modo que $U_\lambda(0) = -(m_\lambda + 7/2)^2$. Para cada valor fixo de R a segunda coluna lista os valores das curvas na aproximação diagonal (UAA), e a terceira e quarta colunas listam os valores das curvas calculadas com dois (CAA-2) e três (CAA-3) canais acoplados. Para valores pequenos de R a influência tanto dos acoplamentos não-adiabáticos quanto dos acoplamentos coulombianos é mais importante para as curvas mais altas. Isto pode ser visto comparando os valores das curvas na segunda coluna das Tabelas 6.10 e 6.11 para $R = 0.01$, onde é possível claramente verificar a quebra de simetria (perda da degenerescência) uma vez que era esperado que $U_\lambda^{(0)}(R) = U_\lambda^{(1)}(R)$. No entanto a degenerescência é recuperada com uma boa precisão quando os acoplamentos são incluídos (colunas três e quatro). Para valores intermediários de R , essa quebra de simetria é mais intensa, porém, com apenas alguns acoplamentos, o padrão de degenerescência pode ser obtido. Novamente comparamos os resultados numéricos com os resultados obtidos da diagonalização truncada, U_λ^D [59], de forma a estabelecermos um acordo muito bom para valores pequenos de R . Como é de se esperar, para valores intermediários de R o processo de diagonalização falha, e nossos resultados indicam o valor correto.

As figuras à seguir mostram a comparação das curvas de potencial $U_\lambda^{(0)}(R)$ e $U_\lambda^{(1)}(R)$, calculadas com até três canais na aproximação elétron-núcleo (Figura 6.16), e com os termos diagonais da correlação eletrônica (Figura 6.16). As curvas para a aproximação elétron-núcleo com mais de um canal não podem ser distinguidas visualmente. Podemos notar que de uma forma geral a quebra de simetria é mais intensa para as curvas obtidas com o termo diagonal da correlação eletrônica (Figura 6.16), uma vez que as interações eletrônicas são predominantes, principalmente na região intermediária de R .

As Figuras 6.18 e 6.19 exibem explicitamente a diferença entre curvas de potencial calculadas com spins intermediários diferentes $|\Delta U_\lambda(R)| = |U_\lambda^{(1)}(R) - U_\lambda^{(0)}(R)|$, na aproximação elétron-núcleo 6.18 e na aproximação diagonal da correlação eletrônica 6.19.

$(R = 0.01)$				$(R = 0.05)$			
$-U_\lambda^{(s)}$	UAA	CAA-2	CAA-3	$-U_\lambda^{(s)}$	UAA	CAA-2	CAA-3
$-U_2^{(0)}$	29.789 515	29.789 514	29.789 515	$-U_2^{(0)}$	27.941 722	27.941 697	27.941 697
$-U_2^{(1)}$	29.789 515	29.789 514	29.789 515	$-U_2^{(1)}$	27.941 701	27.941 697	27.941 697
$-U_2^D$			29.789 515	$-U_2^D$			27.941 701
$-U_4^{(0)}$	55.741 679	55.743 735	55.743 735	$-U_4^{(0)}$	53.702 663	53.713 279	53.713 277
$-U_4^{(1)}$	55.743 735	55.743 734	55.743 735	$-U_4^{(1)}$	53.713 301	53.713 277	53.713 276
$-U_4^D$			55.743 735	$-U_4^D$			53.713 285
$-U_6^{(0)}$	89.703 632	89.701 336	89.701 336	$-U_6^{(0)}$	87.512 774	87.500 941	87.500 937
$-U_6^{(1)}$	89.702 487	89.701 335	89.701 335	$-U_6^{(1)}$	87.506 822	87.500 937	87.500 936
$-U_6^D$			89.701 336	$-U_6^D$			87.500 949
$-U_8^{(0)}$	131.680 135	131.684 804	131.684 880	$-U_8^{(0)}$	129.396 805	129.420 720	129.421 079
$-U_8^{(1)}$	131.683 736	131.684 880	131.684 880	$-U_8^{(1)}$	129.415 297	129.421 090	129.421 077
$-U_8^D$			131.684 880	$-U_8^D$			129.421 097
$-U_8^{(0)}$	131.668 664	131.668 088	131.669 163	$-U_8^{(0)}$	129.337 771	129.334 849	129.340 313
$-U_8^{(1)}$	131.670 306	131.669 162	131.669 162	$-U_8^{(1)}$	129.346 150	129.340 313	129.340 311
$-U_8^D$			131.669 162	$-U_8^D$			129.340 330

$(R = 0.10)$			
$-U_\lambda^{(s)}$	UAA	CAA-2	CAA-3
$-U_2^{(0)}$	25.618 423	25.618 316	25.618 314
$-U_2^{(1)}$	25.618 332	25.618 315	25.618 314
$-U_2^D$			25.618 334
$-U_4^{(0)}$	51.140 764	51.162 877	51.162 868
$-U_4^{(1)}$	51.162 967	51.162 869	51.162 867
$-U_4^D$			51.162 903
$-U_6^{(0)}$	84.761 910	84.737 345	84.737 328
$-U_6^{(1)}$	84.766 806	84.737 331	84.737 326
$-U_6^D$			84.737 382
$-U_8^{(0)}$	126.533 940	126.583 248	126.583 906
$-U_8^{(1)}$	126.572 173	126.583 956	126.583 903
$-U_8^D$			126.583 985
$-U_8^{(0)}$	126.411 488	126.405 564	126.416 706
$-U_8^{(1)}$	126.428 681	126.416 718	126.416 709
$-U_8^D$			126.416 790

Tabela 6.10: Convergência das curvas de potencial quando os acoplamentos não-adiabáticos são introduzidos. Os resultados são comparados com os valores das curvas $-U_\lambda^D(R)$ obtidas pela diagonalização truncada na aproximação elétron-núcleo.

$-U_\lambda^{(s)}$	$(R = 0.01)$			$-U_\lambda^{(s)}$	$(R = 0.05)$		
	UAA	CAA-2	CAA-3		UAA	CAA-2	CAA-3
$-U_2^{(0)}$	29.883 654	29.883 652	29.883 652	$-U_2^{(0)}$	28.412 925	28.412 876	28.412 874
$-U_2^{(1)}$	29.883 653	29.883 652	29.883 652	$-U_2^{(1)}$	28.412 914	28.412 876	28.412 874
$-U_2^D$			29.883 652	$-U_2^D$			28.412 886
$-U_4^{(0)}$	55.839 439	55.836 983	55.836 983	$-U_4^{(0)}$	54.192 098	54.179 782	54.179 763
$-U_4^{(1)}$	55.836 985	55.836 982	55.836 983	$-U_4^{(1)}$	54.179 823	54.179 766	54.179 763
$-U_4^D$			55.836 983	$-U_4^D$			54.179 785
$-U_6^{(0)}$	89.807 273	89.803 964	89.803 964	$-U_6^{(0)}$	88.032 470	88.014 814	88.014 794
$-U_6^{(1)}$	89.801 393	89.803 964	89.803 964	$-U_6^{(1)}$	88.001 884	88.014 836	88.014 794
$-U_6^D$			89.803 964	$-U_6^D$			88.014 825
$-U_8^{(0)}$	131.775 298	131.780 259	131.780 619	$-U_8^{(0)}$	129.872 774	129.897 969	129.899 749
$-U_8^{(1)}$	131.780 561	131.780 619	131.780 617	$-U_8^{(1)}$	129.899 509	129.899 802	129.899 745
$-U_8^D$			131.780 619	$-U_8^D$			129.899 793
$-U_8^{(0)}$	131.769 481	131.771 601	131.765 566	$-U_8^{(0)}$	129.842 390	129.853 220	129.822 803
$-U_8^{(1)}$	131.765 624	131.765 565	131.765 565	$-U_8^{(1)}$	129.823 120	129.822 787	129.822 782
$-U_8^D$			131.765 567	$-U_8^D$			129.822 833

$-U_\lambda^{(s)}$	$(R = 0.10)$		
	UAA	CAA-2	CAA-3
$-U_2^{(0)}$	26.562 191	26.561 983	26.561 977
$-U_2^{(1)}$	26.562 144	26.561 983	26.561 977
$-U_2^D$			26.562 027
$-U_4^{(0)}$	52.121 275	52.096 548	52.096 473
$-U_4^{(1)}$	52.096 717	52.096 484	52.096 472
$-U_4^D$			52.096 563
$-U_6^{(0)}$	85.805 195	85.766 953	85.766 870
$-U_6^{(1)}$	85.740 899	85.767 048	85.766 874
$-U_6^D$			85.767 005
$-U_8^{(0)}$	127.486 257	127.537 680	127.541 185
$-U_8^{(1)}$	127.540 796	127.541 406	127.541 177
$-U_8^D$			127.541 373
$-U_8^{(0)}$	127.422 089	127.444 329	127.382 886
$-U_8^{(1)}$	127.383 596	127.382 823	127.382 800
$-U_8^D$			127.383 011

Tabela 6.11: Convergência das curvas de potencial quando os acoplamentos não-adiabáticos e coulombianos são introduzidos. Os resultados são comparados com os valores das curvas $-U_\lambda^D(R)$ obtidas pela diagonalização truncada na aproximação elétron-elétron.

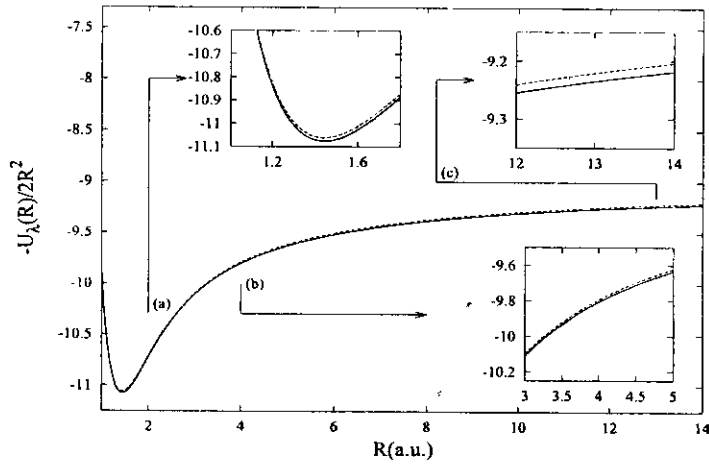


Figura 6.16: Comparação entre a curva de potencial mais baixa, $U_\lambda^{(1)}(R)$ (linha sólida) e $U_\lambda^{(0)}(R)$ (linha tracejada), calculadas com até três canais acoplados, na aproximação elétron-núcleo.

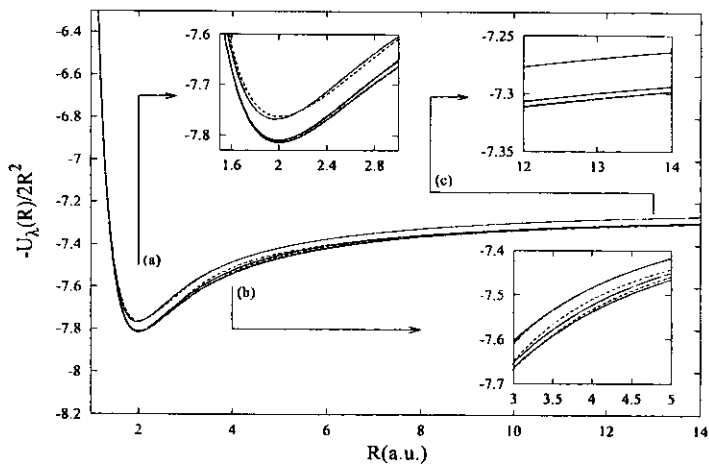


Figura 6.17: Comparação entre a curva de potencial mais baixa, $U_\lambda^{(1)}(R)$ (linha sólida) e $U_\lambda^{(0)}(R)$ (linha tracejada), calculadas com até três canais acoplados, na aproximação diagonal da correlação eletrônica.

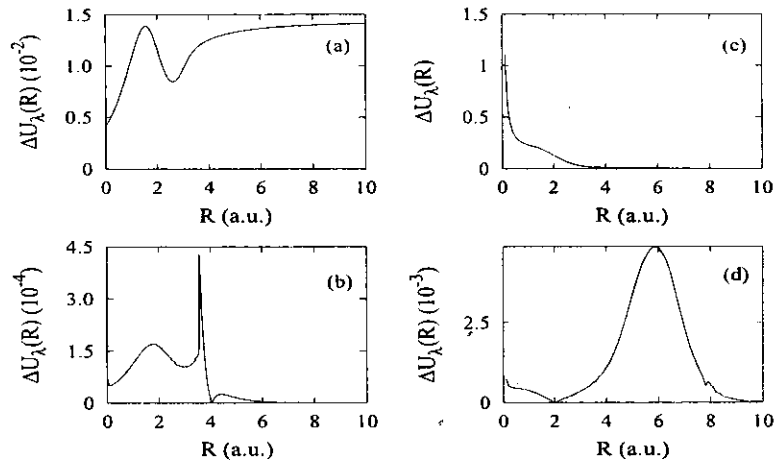


Figura 6.18: Diferença $|\Delta U_\lambda(R)| = |U_\lambda^{(1)}(R) - U_\lambda^{(0)}(R)|$ para a curva mais baixa ($\lambda = 2$) com um e dois canais, (a) e (b) respectivamente, e para a segunda curva mais baixa ($\lambda = 4$) com um e dois canais, (c) e (d) respectivamente, na aproximação elétron núcleo.

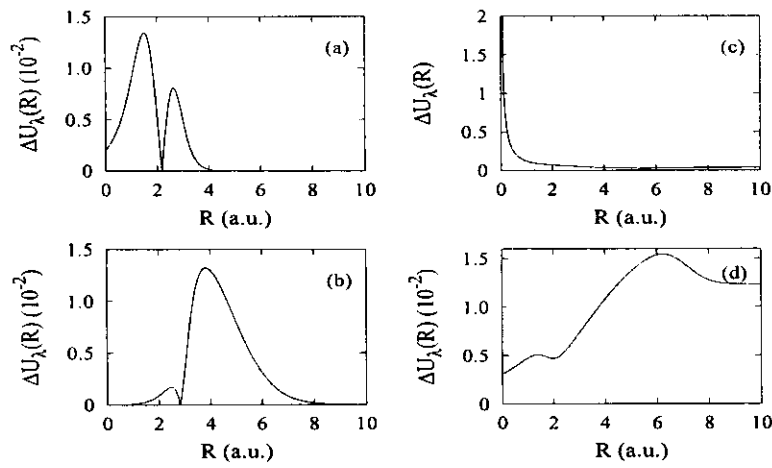


Figura 6.19: Diferença $|\Delta U_\lambda(R)| = |U_\lambda^{(1)}(R) - U_\lambda^{(0)}(R)|$ para a curva mais baixa ($\lambda = 2$) com um e dois canais, (a) e (b) respectivamente, e para a segunda curva mais baixa ($\lambda = 4$) com um e dois canais, (c) e (d) respectivamente, na aproximação diagonal da correlação eletrônica.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que o Método Adiabático Hiperesférico (HAA), oferece uma visão conceitual clara para a descrição do sistema atômico de três elétrons, a qual pode ser estendida com o mesmo sucesso para qualquer sistema de quatro corpos. A concepção do sistema em termos das funções de canal e curvas de potencial, nos permite identificar grupos de curvas suportando as séries de Rydberg para os estados ligados, duplamente excitados e triplamente excitados do sistema, postulando em primeira ordem que o ordenamento das séries, intensidades e larguras das ressonâncias, seguem imediatamente a partir da forma e ordenamento das curvas de potencial.

A separação adiabática entre os hiperângulos α e β , favorecida devido ao caráter dominante do *core*, nos permite analisar o movimento dos elétrons mais internos e o mais externo separadamente, introduzindo na análise da parte angular do sistema de três elétrons os conceitos bem-conhecidos da resolução de um sistema quasi-separável através de uma separação adiabática. Os resultados aqui obtidos na aproximação diagonal da correlação eletrônica, nos permite apontar essa descrição como uma forma alternativa para o tratamento do sistema de três elétrons. As curvas de potencial aqui obtidas, tanto para o dubleto como para o quadrupletto do átomo de lítio, são resultados de rotinas altamente estáveis, rápidas e precisas. A principal vantagem desta abordagem é a possibilidade de se evitar as instabilidades numéricas intrínsecas dos algoritmos de resolução de equações parciais [36]. Isto é possível devido à redução do problema a dois sistemas de equações ordinárias (em α e β) cujo os acoplamentos podem ser incluídos sistematicamente de forma a alcançar a precisão desejada. A análise preliminar do sistema acoplado demonstra, conforme era de se esperar, que com apenas alguns acoplamentos podemos alcançar uma precisão satisfatória. Mostramos também que a condição de *matching* da solução e sua derivada primeira, utilizada para a determinação das curvas de potencial do sistema de três elétrons, é um procedimento altamente eficiente, além de

ser uma condição de contorno exata, o que é de fundamental importância.

Um dos fatos que diferencia este trabalho dos até então apresentados na literatura, é que a inclusão dos termos não-diagonais da correlação eletrônica do sistema de dois elétrons, na presente concepção do sistema, não obstrui a obtenção das posições das ressonâncias associadas aos estados duplamente e triplamente excitados na aproximação adiabática. Os atuais métodos de obtenção de curvas de potencial, resolvendo diretamente, ou não, a equação parcial, somente conseguem o desacoplamento das curvas, necessário para a obtenção das posições das ressonâncias, descartando todos os acoplamentos não-diagonais da correlação eletrônica. Portanto, o fato de podermos manter integralmente a correlação dos dois elétrons mais internos e obtermos curvas de potencial desacopladas, apenas considerando a aproximação diagonal dos acoplamentos do terceiro elétron, nós possibilita uma descrição mais realista não somente dos estados ligados como também dos estados duplamente e triplamente excitados na aproximação adiabática devido ao caráter dominante do *core*. Portanto uma perspectiva deste trabalho é a obtenção das posições das ressonâncias, incluindo os termos não-diagonais da correlação eletrônica referente ao sistema de dois elétrons, e posteriormente a inclusão dos termos não-diagonais da correlação eletrônica do terceiro elétron com os elétrons mais internos, o que define uma das linhas de continuidade deste projeto. No entanto, mesmo na aproximação conferida aos resultados aqui apresentados, ainda podemos utilizar as nossas funções de canal como base para uma diagonalização da energia potencial, de forma então à parte do hamiltoniano ser diagonal nesta base. Assim, poderíamos determinar um novo conjunto de curvas de potencial e funções de canal, mais precisas, definindo uma outra linha de continuidade deste projeto.

As propriedades analíticas das funções de canal, aqui deduzidas, partem da generalização da metodologia apresentada em [18]. A substituição dos hiperângulos α e β pelas coordenadas $x = \tan(\alpha/2)$ e $y = \tan(\beta/2)$ torna possível a análise das soluções em termos de uma série de potência tanto na coordenada x como na coordenada y , as quais utilizamos para a obtenção de todos os resultados aqui apresentados. Partindo da análise das singularidades das equações diferenciais, nós obtemos uma solução para o sistema de equações ordinárias (4.33) da seguinte forma,

$$F_{\gamma}^{\lambda L}(R, y) = (2y)^{m_{\lambda}+1/2}(1-y^2)^{l_{\lambda}+1}(1+y^2)^{-m_{\lambda}} e^{-q_{\lambda}(R)\beta} f_{\gamma}^{\lambda L}(R, y), \quad (7.1)$$

onde $q_{\lambda}(R) = R\sqrt{2|\mathcal{E}_{n_{\lambda}}|}$, e $\mathcal{E}_{n_{\lambda}}$ é a energia do sistema de dois elétrons. Esta forma incorpora o comportamento correto da solução tanto para $y = 0$ como para $y = 1$. O termo exponencial da solução, até então desconhecido na literatura e deduzido neste trabalho, melhora a convergência dos cálculos na região assintótica, e assim como no sistema de dois elétrons, tem importância

fundamental para a obtenção de resultados estáveis para valores grandes de R . Pelo fato de o sistema acoplado (4.33) ser altamente sensível às condições iniciais em $y = 0$, a solução em termos de uma série de potência (4.32) é a técnica mais adequada próximo de $y = 0$.

No entanto, o resultado analítico mais promissor, porém ainda não completamente investigado, parte de observação da forma do termos geral da relação de recorrência (4.39),

$$f_{\gamma\bar{\gamma}}^{\lambda L}(n) \approx \frac{-1}{n(n + 2m_{\gamma}) + m_{\bar{\gamma}}^2 + m_{\gamma}^2}, \quad (7.2)$$

o qual tem uma singularidade quando acoplamos canais cuja a diferença $m_{\gamma} - m_{\bar{\gamma}} = N$ venha a se tornar um inteiro positivo. Essencialmente isso significa que nem todas as informações sobre as singularidades do sistema acoplado de equações diferenciais foram levadas em conta de forma a regularizar por completo a solução. Portanto, resta ainda alguma informação, desconhecida até o momento, a ser levada em conta de modo a regularizarmos completamente a solução. Uma situação idêntica foi obtida no tratamento do sistema de equações acopladas para a coordenada radial hipersférica no átomo de hélio [18], levando a inclusão de um termo logaritmo na solução para por fim regularizá-la. No entanto, essa situação não é de todo inesperada, dada a semelhança entre as equações em β (3.29) e as equações radiais (3.12), de tal forma que a equação (3.29) no limite assintótico aproxima da forma das equações radiais do sistema de dois elétrons (3.40). Portanto, um termo logarítmico nas soluções na coordenada y , não é de todo inesperado. A existência de uma singularidade logarítmica foi primeiramente estabelecida por Bartlett [66] para a variável radial do átomo de hélio, baseado no trabalho de Pierce [67], e foi utilizada em diversos trabalhos [18]-[24], [68], exercendo um papel fundamental para a obtenção de resultados altamente precisos. Portanto, dentro das perspectivas deste trabalho, está a proposta da análise da solução da equação (4.33) seguindo a expansão de Fock [69],

$$f_{\gamma\bar{\gamma}}^{\lambda L}(R, y) = \sum_{m=0}^{\infty} (\ln y)^m \sum_{n=0}^{\infty} f_{\gamma\bar{\gamma}}^{\lambda L}(n, m) y^n, \quad (7.3)$$

onde a relação de recorrência para os coeficientes $f_{\gamma\bar{\gamma}}^{\lambda L}$ seja obtida com dois índices (m e n), e de forma a incluir o comportamento logarítmico na solução para por fim regularizá-la. Esse resultado, obviamente, pode explicar algumas das instabilidades numéricas presentes na obtenção de soluções para o sistema atômico de três elétrons, independentemente do método assumido.

A determinação de curvas de potencial e funções de canal precisas é de fundamental importância para a obtenção de acoplamentos não-adiabáticos igualmente precisos, uma vez sendo os acoplamentos não-adiabáticos radiais extremamente sensíveis à instabilidades numéricas nas funções de canal. E, apesar da aproximação adiabática oferecer em primeira ordem uma boa descrição de

muitos aspectos do sistema de três elétrons, o cálculo preciso das energias dos estados fundamental, excitados e altamente excitados, valores para a largura e posições das ressonâncias, e outras grandezas de interesse físico, somente são obtidos incluindo os acoplamento não-adiabáticos. Portanto, com este trabalho demos início à elaboração de um método capaz de obter curvas de potencial e funções de canal precisas, baseado em propriedades analíticas, de modo a que o HAA venha novamente a se tornar um método numericamente competitivo, repetindo o mesmo sucesso obtido para os sistemas de dois elétrons.

O estágio posterior da obtenção de curvas de potencial e funções de canal precisas, o que portanto possibilita o cálculo dos acoplamentos não-adiabáticos, passa primeiramente pela obtenção de energias para os estados ligados (excitados e altamente excitados) do sistema. Esse passo avalia a qualidade das curvas de canal e funções de canal previamente determinadas. O segundo passo consiste na determinação das forças de oscilador, o que avalia a qualidade da função de onda total. Desta forma temos viabilizado a determinação dos *phase-shift* e o estudo de foto-ionização do sistema atômico de três elétrons.

No entanto, a metodologia aqui desenvolvida pode ser generalizada para o estudos de sistemas de quatro corpos exóticos. Por exemplo, sistemas formados pela combinação de um elétron e um “buraco” de carga positiva (*excitons*), os quais podem ser encontrados ligados a impurezas doadoras em semi-condutores [46]-[49]. Sistemas bi-dimensionais de poucos corpos são formados em semi-condutores dopados [50]-[52]. Ainda, sistemas positrônicos de três corpos ($Ps^- = e^- e^+ e^-$) [53] e quatro corpos ($Ps-H$, Ps_2) podem ser formados em problemas de espalhamento por pósitrons, e são de grande interesse experimental [54] e teórico [55, 56]. Tais sistemas de quatro corpos foram pouco estudados através do formalismo adiabático hiperesférico devido às dificuldades inerentes do sistema de quatro corpos, e diversos aspectos teóricos, como a existência de estados ligados, ainda estão em aberto, de forma que esta tese abre uma nova perspectiva de um estudo aprofundado de tais sistemas.

APÊNDICES

APÊNDICE A

CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

A.1 Interação Coulombiana

A correlação eletrônica exerce um papel fundamental na descrição dos sistemas atômicos. Ainda hoje prevalece a questão de como melhor tratar esses termos de modo a se obter uma descrição mais realista do problema. No Método Adiabático Hiperesférico iremos expandir a correlação eletrônica em termos dos esféricos harmônicos [62], da seguinte maneira,

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_m^l(\hat{r}) Y_m^l(\hat{r}'), \quad (\text{A.1})$$

onde Y_m^l são os esféricos harmônicos, \hat{r} e \hat{r}' representam os ângulos esféricos de cada um dos elétrons, $r_{<}$ é o módulo da distância do elétron mais próximo do núcleo e $r_{>}$ o módulo da distância do elétron mais distante do núcleo. Portanto teremos sempre duas expansões possíveis para a interação eletrônica, uma vez que $r \geq r'$ ou $r \leq r'$, de forma a termos portanto diferentes expansões para as regiões do domínio das coordenadas hiperesféricas.

Assim sendo, a correlação eletrônica para o sistema de três elétrons é dada, em coordenadas hiperesféricas ($r_1 = R \sin \beta \sin \alpha$, $r_2 = R \sin \beta \cos \alpha$, $r_3 = R \cos \beta$), por

$$\begin{aligned} \hat{C}(\Omega) &= -\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|} = \hat{C}_{12}(\Omega) + \hat{C}_{13}(\Omega) + \hat{C}_{23}(\Omega) = \\ &= -\frac{1}{\sin \beta \sqrt{1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12}}} - \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \beta \sin^2 \alpha + \cos^2 \beta - \sin \alpha \sin 2\beta \cos \theta_{13}}} \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - \sin 2\beta \cos \alpha \cos \theta_{23}}}, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

onde $\hat{C}_{12}(\Omega)$ corresponde ao termo de interação do elétron "1" com o "2", $\hat{C}_{13}(\Omega)$ é o termo de interação do elétron "1" com o "3" e $\hat{C}_{23}(\Omega)$ é o termo de interação do elétron "2" com o

“3”. De acordo com (A.1), termos diferentes expansões nas regiões do domínio das coordenadas hiperesféricas, da seguinte forma

$$\hat{C}_{12}(\Omega) = \begin{cases} \hat{C}_{12}^+(\Omega) = -\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \frac{(\cot \alpha)^l}{\sin \beta \sin \alpha} Y_m^l(\Omega_1) Y_m^{l*}(\Omega_2) & (r_1 \geq r_2) \\ \hat{C}_{12}^-(\Omega) = -\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \frac{(\tan \alpha)^l}{\sin \beta \cos \alpha} Y_m^l(\Omega_1) Y_m^{l*}(\Omega_2) & (r_1 \leq r_2), \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{C}_{13}(\Omega) = \begin{cases} \hat{C}_{13}^+(\Omega) = -\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \frac{(\cot \beta)^l}{(\sin \alpha)^{l+1} \sin \beta} Y_m^l(\Omega_1) Y_m^{l*}(\Omega_3) & (r_1 \geq r_3) \\ \hat{C}_{13}^-(\Omega) = -\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \frac{(\sin \alpha \tan \beta)^l}{\cos \beta} Y_m^l(\Omega_1) Y_m^{l*}(\Omega_3) & (r_1 \leq r_3), \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{C}_{23}(\Omega) = \begin{cases} \hat{C}_{23}^+(\Omega) = -\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \frac{(\cot \beta)^l}{(\cos \alpha)^{l+1} \sin \beta} Y_m^l(\Omega_2) Y_m^{l*}(\Omega_3) & (r_2 \geq r_3) \\ \hat{C}_{23}^-(\Omega) = -\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \frac{(\cos \alpha \tan \beta)^l}{\cos \beta} Y_m^l(\Omega_2) Y_m^{l*}(\Omega_3) & (r_2 \leq r_3). \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Da Figura A.1 podemos distinguir seis regiões do domínio dos hiper-ângulos α e β . A curva \overline{AD} representa o conjunto de pontos onde $r_1 = r_3$, \overline{BE} os pontos onde $r_2 = r_3$ e \overline{CF} os pontos onde $r_1 = r_2$. Cada uma das regiões do domínio é associada a um certo conjunto de pontos de modo a definir para cada região uma expansão para as correlações eletrônicas, acima deduzidas. Desta forma, analisando as regiões do domínio teremos que,

$$\begin{aligned} R_I &\equiv \{r_3 \geq r_2 \geq r_1\} \rightarrow \{\hat{C}_{12}^-, \hat{C}_{13}^-, \hat{C}_{23}^-\} \\ R_{II} &\equiv \{r_3 \geq r_1 \geq r_2\} \rightarrow \{\hat{C}_{12}^+, \hat{C}_{13}^-, \hat{C}_{23}^-\} \\ R_{III} &\equiv \{r_1 \geq r_3 \geq r_2\} \rightarrow \{\hat{C}_{12}^+, \hat{C}_{13}^+, \hat{C}_{23}^-\} \\ R_{IV} &\equiv \{r_1 \geq r_2 \geq r_3\} \rightarrow \{\hat{C}_{12}^+, \hat{C}_{13}^+, \hat{C}_{23}^+\} \\ R_V &\equiv \{r_2 \geq r_1 \geq r_3\} \rightarrow \{\hat{C}_{12}^-, \hat{C}_{13}^+, \hat{C}_{23}^+\} \\ R_{VI} &\equiv \{r_2 \geq r_3 \geq r_1\} \rightarrow \{\hat{C}_{12}^-, \hat{C}_{13}^-, \hat{C}_{23}^+\} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Portanto, para cada região acima estabelecida é necessário se determinar a equação diferencial a qual a função de canal obedece. As funções de canal do problema de dois elétrons e três elétrons serão expandidas na base dos esféricos harmônicos generalizados para três partículas $\mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}$, os quais são definidos por

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) &= \sum_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3} \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_{12} m_{12} \rangle \langle l_{12} m_{12} l_3 m_3 | LM \rangle \\ &\times Y_{m_1}^{l_1}(\Omega_1) Y_{m_2}^{l_2}(\Omega_2) Y_{m_3}^{l_3}(\Omega_3), \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

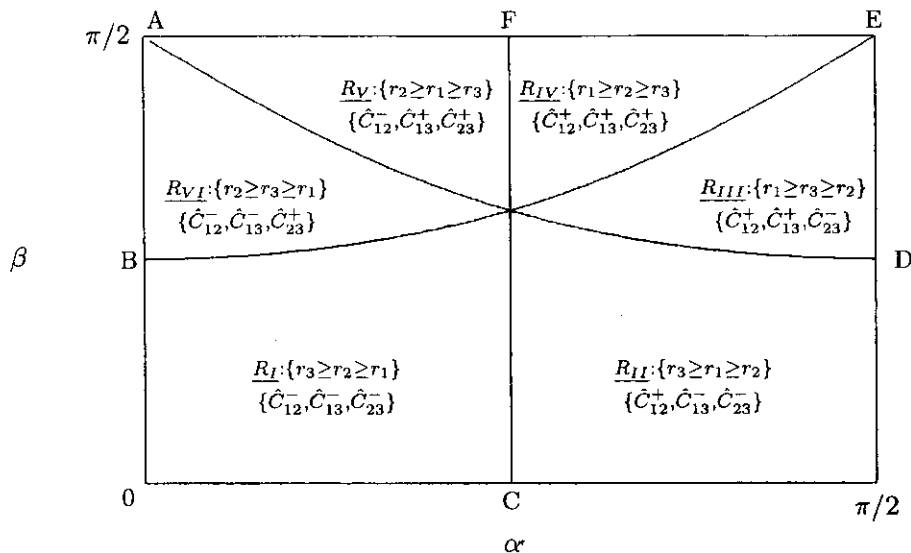


Figura A.1: Expansões da correlação eletrônica em relação às regiões do domínio dos ângulos hipersféricos α e β

sendo l_1 , l_2 e l_3 os momento angulares de cada um dos elétrons. Portanto, na próxima seção, calcularemos integrais nos ângulos esféricos de forma que os termos de acoplamento na equação do potencial, devido às interações do tipo elétron-elétron, serão da seguinte forma

$$C_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}(\alpha, \beta) = \langle \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) | \hat{C}(\Omega) | \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) \rangle, \quad (\text{A.8})$$

o que implica em cálculos de integrais nas coordenadas esféricas do tipo

$$\int \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM*} \left(\sum_{m=-l}^l Y_m^l(\Omega_i) Y_m^{l*}(\Omega_j) \right) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3, \quad (\text{A.9})$$

e que podem ser calculadas analiticamente [62] em termos dos símbolos $3-j$ e $6-j$, ficando, portanto, as interações coulombianas do tipo elétron-elétron da seguinte maneira

$$C_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}(\alpha, \beta) = \begin{cases} C_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3(+)}(\alpha, \beta) = - \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \chi_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3(l)} \left(\frac{(\cot \alpha)^l}{\sin \beta \sin \alpha} \right), \\ C_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3(-)}(\alpha, \beta) = - \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \chi_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3(l)} \left(\frac{(\tan \alpha)^l}{\sin \beta \cos \alpha} \right), \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

com $l_{\min} = \max\{|l_1 - l'_1|, |l_2 - l'_2|\}$ e $l_{\max} = \min\{l_1 + l'_1, l_2 + l'_2\}$,

$$C_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}(\alpha, \beta) = \begin{cases} C_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3(+)}(\alpha, \beta) = - \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \chi_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3(l)} \left(\frac{(\cot \beta)^l}{(\sin \alpha)^{l+1} \sin \beta} \right), \\ C_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3(-)}(\alpha, \beta) = - \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \chi_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3(l)} \left(\frac{(\sin \alpha \tan \beta)^l}{\cos \beta} \right), \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

com $l_{min} = \max\{|l_1 - l'_1|, |l_3 - l'_3|\}$ e $l_{max} = \min\{l_1 + l'_1, l_3 + l'_3\}$,

$$C_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [23]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}(\alpha, \beta) = \begin{cases} C_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [23]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3 (+)}(\alpha, \beta) = - \sum_{l=l_{min}}^{l_{max}} \chi_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [23]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3 (l)} \left(\frac{(\cot \beta)^l}{(\cos \alpha)^{l+1} \sin \beta} \right), \\ C_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [23]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3 (-)}(\alpha, \beta) = - \sum_{l=l_{min}}^{l_{max}} \chi_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [23]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3 (l)} \left(\frac{(\cos \alpha \tan \beta)^l}{\cos \beta} \right), \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

com $l_{min} = \max\{|l_2 - l'_2|, |l_3 - l'_3|\}$ e $l_{max} = \min\{l_2 + l'_2, l_3 + l'_3\}$, e onde os coeficientes das somas são dados em termos dos símbolos $\mathcal{3}\text{-}j$ e $\mathcal{6}\text{-}j$,

$$\chi_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [12]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3 (l)} = \delta_{l_1 l'_1} \delta_{l_2 l'_2} (-1)^{l+l_{12}} \sqrt{(2l_1+1)(2l'_1+1)(2l_2+1)(2l'_2+1)} \\ \begin{pmatrix} l_1 & l & l'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l & l'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l'_1 & l'_2 & l'_{12} \\ l_2 & l_1 & l \end{Bmatrix}, \quad (\text{A.13})$$

$$\chi_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [13]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3 (l)} = \delta_{l_2 l'_2} (-1)^{l_2+l_{12}+l'_{12}+L} \sqrt{(2l_1+1)(2l'_1+1)(2l_{12}+1)(2l'_{12}+1)(2l_3+1)(2l'_3+1)} \\ \begin{pmatrix} l_1 & l & l'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & l & l'_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_{12} & l'_{12} & l \\ l'_1 & l_1 & l'_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l'_3 & l'_{12} & L \\ l_{12} & l_3 & l \end{Bmatrix}, \quad (\text{A.14})$$

$$\chi_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3 [23]}^{l_1 l_2 (l_{12}) l_3 (l)} = \delta_{l_1 l'_1} (-1)^{l_1+l_{12}+l'_{12}+L} \sqrt{(2l_2+1)(2l'_2+1)(2l_{12}+1)(2l'_{12}+1)(2l_3+1)(2l'_3+1)} \\ \begin{pmatrix} l_2 & l & l'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & l & l'_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_{12} & l'_{12} & l \\ l'_2 & l_2 & l'_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l'_3 & l'_{12} & L \\ l_{12} & l_3 & l \end{Bmatrix}, \quad (\text{A.15})$$

introduzindo, através dos $\mathcal{3}\text{-}j$, as regras de seleção para os acoplamentos entre as funções de momento angular, pois para l_i , l e l'_i inteiros positivos e verificando-se a desigualdade triangular, $|l_i - l'_i| \leq l \leq l_i + l'_i$, sendo $(-1)^{l_i+l+l'_i} = -1$ teremos

$$\begin{pmatrix} l_i & l & l'_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0, \quad (\text{A.16})$$

restringindo os acoplamentos para as funções de *momentum* angular de mesma paridade. Na próxima seção iremos deduzir os termos de acoplamento das equações diferenciais (3.22) e (3.29) obtidas a partir da separação adiabática angular do movimento dos dois elétrons mais internos e com o movimento do elétron mais externo.

A.2 Cálculo dos termos de acoplamento

Podemos escrever o operador de energia potencial do sistema de três elétrons de forma a ressaltarmos a quasi-separabilidade do sistema com relação às coordenadas α e β , da seguinte forma,

$$\hat{U}(R, \Omega) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \frac{\hat{u}(\rho, \bar{\Omega}) + 1/4}{\sin^2 \beta} - \frac{\hat{L}_3^2}{\cos^2 \beta} + \frac{2RZ}{\cos \beta} + 2R\hat{C}(\Omega), \quad (\text{A.17})$$

onde toda a dependência na coordenada α está contida no potencial do íon Li^+ escrito em função do hiper-raio do sistema de dois elétrons ρ ,

$$\hat{u}(\rho, \bar{\Omega}) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{\hat{L}_1^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{\hat{L}_2^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{2\rho Z}{\sin \alpha} + \frac{2\rho Z}{\cos \alpha} + 2\rho\hat{C}(\bar{\Omega}). \quad (\text{A.18})$$

onde \hat{C} é a interação do elétron mais externo com os elétrons do *core* e \hat{C} a interação entre os elétrons mais internos, dados por

$$\hat{C}(\Omega) = -\frac{1}{\sqrt{1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12}}}, \quad (\text{A.19})$$

$$\hat{C}(\Omega) = -\frac{1}{\sqrt{\sin^2 \beta \sin^2 \alpha + \cos^2 \beta - \sin \alpha \sin 2\beta \cos \theta_{13}}} - \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - \sin 2\beta \cos \alpha \cos \theta_{23}}}. \quad (\text{A.20})$$

Ao adotarmos a aproximação de que a função de canal para o lítio possa ser expandida em termos das funções de canal do problema de dois elétrons, estabeleceremos a separação adiabática angular, a qual é representada pela seguinte expressão para as funções de canal

$$\Phi_\lambda^{LM}(R, \Omega) = \sum_\gamma F_\gamma^{L\lambda}(R, \beta) \phi_\gamma^{LM}(\rho, \bar{\Omega}) \quad (\text{A.21})$$

onde fizemos $\gamma \equiv \{\bar{\lambda}(l_{12})l_3\}$, e sendo as funções de canal do sistema de dois elétrons ϕ_γ^{LM} expandida em termos dos esféricos harmônicos generalizados da seguinte maneira

$$\phi_\gamma^{LM}(\rho, \bar{\Omega}) = \sum_{l_1 l_2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}}(\rho, \alpha) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3). \quad (\text{A.22})$$

Assim sendo, os acoplamentos para a equação do potencial do sistema de dois elétrons, equação (3.22), serão dados em termos de integrais nos esféricos harmônicos, deduzidas na seção anterior, de modo a termos,

$$C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})}(\alpha) = \begin{cases} C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})+}(\alpha) = -\frac{1}{\sin \alpha} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \chi_{l'_1 l'_2(l)}^{l_1 l_2 (l_{12})} (\cot \alpha)^l & (r_1 \geq r_2) \\ C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_{12})-}(\alpha) = -\frac{1}{\cos \alpha} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \chi_{l'_1 l'_2(l)}^{l_1 l_2 (l_{12})} (\tan \alpha)^l & (r_1 \leq r_2), \end{cases} \quad (\text{A.23})$$

onde a soma é restrita aos valores de $l_{min} = \max\{|l_1 - l'_1|, |l_2 - l'_2|\}$ e $l_{max} = \min\{l_1 + l'_1, l_2 + l'_2\}$, e cujo os coeficientes sejam dados em termos dos 3-j e 6-j,

$$\chi_{l'_1 l'_2(l)}^{l_1 l_2(l_{12})} = (-1)^{l+l_{12}} ((2l_1 + 1)(2l'_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l'_2 + 1))^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l & l'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l & l'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l'_1 & l'_2 & l_{12} \\ l_2 & l_1 & l \end{Bmatrix}, \quad (\text{A.24})$$

inserindo as regras de seleção para os acoplamentos do sistema de dois elétrons

Para o sistema de três elétrons, ao integrarmos a equação do potencial a equação resultante será um sistema de equações diferenciais acopladas na variável independente β , cujo os termos de acoplamento se devem à separação adiabática introduzida na expansão acima e às correlações eletrônicas. A partir das expressões deduzidas para as correlações eletrônicas podemos obter a forma dos acoplamentos

$$C_{\gamma\gamma'}^{[13]}(R, \beta) = \langle \phi_\gamma^{LM} | \hat{C}_{13} | \phi_{\gamma'}^{LM} \rangle = - \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \sum_{l=l_{min}^{[13]}}^{l_{max}^{[13]}} \chi_{l'_1 l'_2(l)}^{l_1 l_2(l_{12}) l_3(l)} \int_0^{\pi/2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}}(\rho, \alpha) G_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda}'}(\rho, \alpha) \left\{ \left(\frac{(\cot \beta)^l}{(\sin \alpha)^{l+1} \sin \beta} \right) \Theta(\sin \alpha - \cot \beta) + \left(\frac{(\sin \alpha \tan \beta)^l}{\cos \beta} \right) \Theta(\cot \beta - \sin \alpha) \right\} d\Omega_\alpha \quad (\text{A.25})$$

$$C_{\gamma\gamma'}^{[23]}(R, \beta) = \langle \phi_\gamma^{LM} | \hat{C}_{23} | \phi_{\gamma'}^{LM} \rangle = - \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \sum_{l=l_{min}^{[23]}}^{l_{max}^{[23]}} \chi_{l'_1 l'_2(l)}^{l_1 l_2(l_{12}) l_3(l)} \int_0^{\pi/2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}}(\rho, \alpha) G_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda}'}(\rho, \alpha) \left\{ \left(\frac{(\cot \beta)^l}{(\cos \alpha)^{l+1} \sin \beta} \right) \Theta(\cos \alpha - \cot \beta) + \left(\frac{(\cos \alpha \tan \beta)^l}{\cos \beta} \right) \Theta(\cot \beta - \cos \alpha) \right\} d\Omega_\alpha \quad (\text{A.26})$$

onde $l_{min}^{[13]} = \max\{|l_1 - l'_1|, |l_3 - l'_3|\}$, $l_{max}^{[13]} = \min\{l_1 + l'_1, l_3 + l'_3\}$, $l_{min}^{[23]} = \max\{|l_2 - l'_2|, |l_3 - l'_3|\}$ e $l_{max}^{[23]} = \min\{l_2 + l'_2, l_3 + l'_3\}$, e os coeficientes dados por,

$$\chi_{l'_1 l'_2(l)}^{l_1 l_2(l_{12}) l_3(l)} = \delta_{l_2 l'_2} (-1)^{l_2 + l_{12} + l'_2 + L} \sqrt{(2l_1 + 1)(2l'_1 + 1)(2l_{12} + 1)(2l'_{12} + 1)(2l_3 + 1)(2l'_3 + 1)} \begin{pmatrix} l_1 & l & l'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & l & l'_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_{12} & l'_{12} & l \\ l'_1 & l_1 & l'_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l'_3 & l'_{12} & L \\ l_{12} & l_3 & l \end{Bmatrix}, \quad (\text{A.27})$$

$$\chi_{l'_1 l'_2(l)}^{l_1 l_2(l_{12}) l_3(l)} = \delta_{l_1 l'_1} (-1)^{l_1 + l_{12} + l'_1 + L} \sqrt{(2l_2 + 1)(2l'_2 + 1)(2l_{12} + 1)(2l'_{12} + 1)(2l_3 + 1)(2l'_3 + 1)} \begin{pmatrix} l_2 & l & l'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & l & l'_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_{12} & l'_{12} & l \\ l'_2 & l_2 & l'_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l'_3 & l'_{12} & L \\ l_{12} & l_3 & l \end{Bmatrix}, \quad (\text{A.28})$$

introduzindo as regras de seleção para os acoplamentos de sistema de três elétrons. Podemos reescrever os termos de (A.25) e (A.26) trocando-se a ordem das somas em $(l_1 l_2 l'_1 l'_2)$ e l (essa troca

introduz apenas termos nulos na soma) de modo a ficarmos com,

$$C_{\gamma\gamma'}^{[13]}(R, \beta) = - \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \left\{ \frac{(\cot \beta)^l}{\sin \beta} k_{\gamma\gamma'(+)}^{[13](l)}(R, \beta) + \frac{(\tan \beta)^l}{\cos \beta} k_{\gamma\gamma'(-)}^{[13](l)}(R, \beta) \right\}, \quad (\text{A.29})$$

$$C_{\gamma\gamma'}^{[23]}(R, \beta) = - \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \left\{ \frac{(\cot \beta)^l}{\sin \beta} k_{\gamma\gamma'(+)}^{[23](l)}(R, \beta) + \frac{(\tan \beta)^l}{\cos \beta} k_{\gamma\gamma'(-)}^{[23](l)}(R, \beta) \right\}, \quad (\text{A.30})$$

onde cada uma das integrais acima são dadas por

$$k_{\gamma\gamma'(+)}^{[13](l)}(R, \beta) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \chi_{l'_1 l'_2 (l'_2) l'_3}^{l_1 l_2 (l_1 2) l_3 (l)} [13] \int_0^{\pi/2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}}(\rho, \alpha) \frac{1}{(\sin \alpha)^{l+1}} G_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda}'}(\rho, \alpha) \Theta(\sin \alpha - \cot \beta) d\Omega_\alpha \quad (\text{A.31})$$

$$k_{\gamma\gamma'(-)}^{[13](l)}(R, \beta) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \chi_{l'_1 l'_2 (l'_2) l'_3}^{l_1 l_2 (l_1 2) l_3 (l)} [13] \int_0^{\pi/2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}}(\rho, \alpha) (\sin \alpha)^l G_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda}'}(\rho, \alpha) \Theta(\cot \beta - \sin \alpha) d\Omega_\alpha \quad (\text{A.32})$$

$$k_{\gamma\gamma'(+)}^{[23](l)}(R, \beta) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \chi_{l'_1 l'_2 (l'_2) l'_3}^{l_1 l_2 (l_1 2) l_3 (l)} [13] \int_0^{\pi/2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}}(\rho, \alpha) \frac{1}{(\cos \alpha)^{l+1}} G_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda}'}(\rho, \alpha) \Theta(\cos \alpha - \cot \beta) d\Omega_\alpha \quad (\text{A.33})$$

$$k_{\gamma\gamma'(-)}^{[23](l)}(R, \beta) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{l'_1 l'_2} \chi_{l'_1 l'_2 (l'_2) l'_3}^{l_1 l_2 (l_1 2) l_3 (l)} [13] \int_0^{\pi/2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}}(\rho, \alpha) (\cos \alpha)^l G_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda}'}(\rho, \alpha) \Theta(\cot \beta - \cos \alpha) d\Omega_\alpha \quad (\text{A.34})$$

tendo então obtido integrais que dependem apenas das grandezas do sistema de dois elétrons. Cada termo de (A.29) e (A.30) tem uma maior ou menor influência dependendo da região do domínio dos ângulos hiperesféricos.

APÊNDICE B

ATUAÇÃO DE S_3 NAS COORDENADAS HIPERESFÉRICAS

Determinaremos aqui a atuação das permutações no espaço das funções em coordenadas hiperesféricas, como sendo a atuação das permutações no argumento das funções. Definimos a atuação da permutação P nas funções da seguinte maneira : $P\Phi(r_1, r_2, r_3) = \Phi(P(r_1, r_2, r_3))$, e impondo a multiplicação *direita-esquerda* para os elementos do grupo, estabelecendo o isomorfismo correto dos elementos do grupo e suas representações, e de forma a obtermos no espaço das funções representações unitárias [59].

B.1 Atuação nos hiperângulos

Primeiramente analisaremos a atuação das permutações nos hiper-ângulos α e β . Uma sendo as coordenadas hiperesféricas dadas por

$$\begin{aligned} r_1 &= R \sin \beta \sin \alpha & \alpha &= \tan^{-1} \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \\ r_2 &= R \sin \beta \cos \alpha & \beta &= \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2}}{r_3} \right) \\ r_3 &= R \cos \beta & R &= \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

a atuação das permutações do grupo $S_3 \equiv \{e, (12), (13), (23), (123), (132)\}$ é definida trocando-se os índices das coordenadas r_1 , r_2 e r_3 , e usando as seguintes relações trigonométricas,

$$\tan^{-1}(\cot \theta) = \frac{\pi}{2} - \theta, \quad (\text{B.2})$$

$$\tan^{-1} \left(\frac{1}{\cos \theta} \right) = \cot^{-1}(\cos \theta), \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2, \quad (\text{B.3})$$

de modo então à obtermos

$$\begin{aligned}
 (12)\alpha &= \tan^{-1}(\cot \alpha) = \frac{\pi}{2} - \alpha, & (12)\beta &= \tan^{-1}(\tan \beta) = \beta, \\
 (13)\alpha &= \tan^{-1}\left(\frac{\cot \beta}{\cos \alpha}\right), & (13)\beta &= \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{\cot^2 \beta + \cos^2 \alpha}}{\sin \alpha}\right), \\
 (23)\alpha &= \tan^{-1}\left(\frac{\sin \alpha}{\cot \beta}\right), & (23)\beta &= \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{\cot^2 \beta + \sin^2 \alpha}}{\cos \alpha}\right), \\
 (123)\alpha &= \tan^{-1}\left(\frac{\cos \alpha}{\cot \beta}\right), & (123)\beta &= \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{\cot^2 \beta + \cos^2 \alpha}}{\sin \alpha}\right), \\
 (132)\alpha &= \tan^{-1}\left(\frac{\cot \beta}{\sin \alpha}\right), & (132)\beta &= \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{\cot^2 \beta + \sin^2 \alpha}}{\cos \alpha}\right),
 \end{aligned}$$

o que mostra a não invariança da atuação do grupo de permutações nas coordenadas hipersféricas.

Uma vez sendo o domínio das coordenadas hipersféricas α e β dividido em seis regiões, ilustradas na Figura (B.1), onde a linha \overline{AD} define os pontos onde $r_1 = r_3$, \overline{BE} onde $r_2 = r_3$ e \overline{CF} define o conjunto de pontos onde $r_1 = r_2$. As seis regiões definem portanto os seguintes conjuntos,

$$\begin{aligned}
 R_I &: \{r_3 \geq r_2 \geq r_1\}, & R_{II} &: \{r_3 \geq r_1 \geq r_2\}, \\
 R_{III} &: \{r_1 \geq r_3 \geq r_2\}, & R_{IV} &: \{r_1 \geq r_2 \geq r_3\}, \\
 R_V &: \{r_2 \geq r_1 \geq r_3\}, & R_{VI} &: \{r_2 \geq r_3 \geq r_1\}.
 \end{aligned}
 \tag{B.4}$$

de modo que o grupo de permutação atua nas coordenadas hipersféricas mudando os pontos de

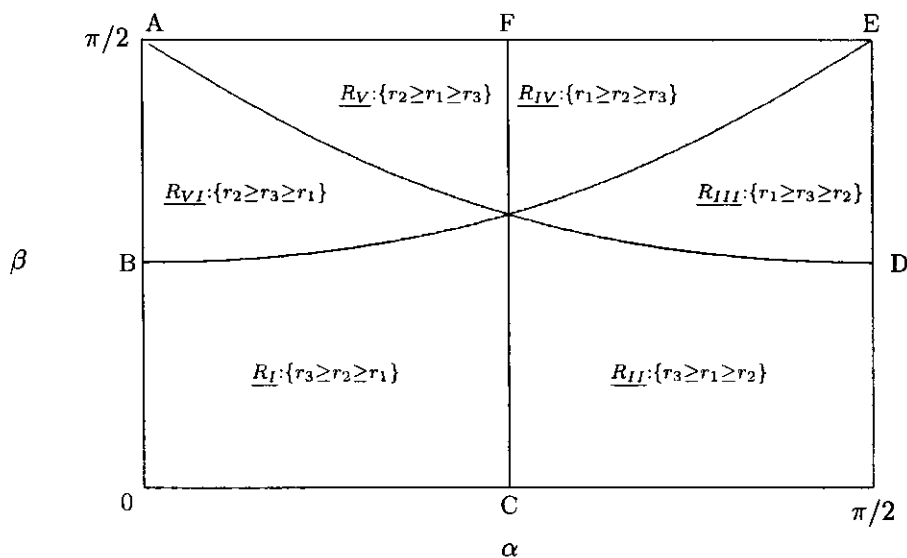


Figura B.1: Domínio dos hiperângulos α e β .

uma região à outra. Se escolhermos, por exemplo, R_I o grupo de permutação atua nos pontos

deste conjunto levando-os para pontos de outra região da seguinte forma,

$$\begin{aligned} eR_I &= R_I, & (12)R_I &= R_{II}, \\ (13)R_I &= R_{IV}, & (132)R_I &= R_{III}, \\ (23)R_I &= R_{VI}, & (123)R_I &= R_V, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

de modo então basta apenas conhecermos os valores da função de canal em apenas uma dessas regiões para obtermos os valores nas outras regiões através da atuação das permutações.

B.2 Atuação nos esféricos harmônicos

Para a parte esférica as permutações atuam também no argumento das funções, trocando os índices dos ângulos esféricos Ω_1 , Ω_2 e Ω_3 . A parte esférica das funções de canal é dada em termos dos esféricos harmônicos generalizados para três partículas, definidos em termos dos coeficientes de Clebsch-Gordan,

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) &= \sum_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3} \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_{12} m_{12} \rangle \langle l_{12} m_{12} l_3 m_3 | LM \rangle \\ &\quad \times Y_{m_1}^{l_1}(\Omega_1) Y_{m_2}^{l_2}(\Omega_2) Y_{m_3}^{l_3}(\Omega_3), \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

de modo que a atuação de uma permutação nos esféricos harmônicos generalizados gera uma combinação linear de esféricos harmônicos de mesmo *momentum* angular total L

$$\mathbf{P} \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = \sum_{l'_1 l'_2 l'_3 (l'_{12})} \mathcal{A}_{[\mathbf{P}] l_1 l_2 l_3 l'_1 l'_2 l'_3}^{(l_{12} l'_{12})} \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) \quad (\text{B.7})$$

onde os coeficientes da combinação linear podem ser determinados analiticamente [62], em termos dos símbolos $3-j$ e $6-j$,

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{[12] l_1 l_2 l_3 l'_1 l'_2 l'_3}^{(l_{12} l'_{12})} &= \int \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3}^{LM*}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) (12) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) d\Omega \\ &= \delta_{l_1 l'_1} \delta_{l_2 l'_2} \delta_{l_3 l'_3} \delta_{l_{12} l'_{12}} (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12}}, \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{[13] l_1 l_2 l_3 l'_1 l'_2 l'_3}^{(l_{12} l'_{12})} &= \int \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3}^{LM*}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) (13) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) d\Omega \\ &= \delta_{l_1 l'_1} \delta_{l_2 l'_2} \delta_{l_3 l'_3} \sqrt{(2l_{12} + 1)(2l'_{12} + 1)} \begin{Bmatrix} l_{12} & l_3 & L \\ l'_{12} & l_1 & l_2 \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{[23]l_1 l_2 l_3 l'_1 l'_2 l'_3}^{(l_{12} l'_{12})} &= \int \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3}^{LM*}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) (23) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) d\Omega \\
&= \delta_{l_1 l'_1} \delta_{l_2 l'_2} \delta_{l_3 l'_3} (-1)^{l_2 + l_3 + l_{12} + l'_{12}} \sqrt{(2l_{12} + 1)(2l'_{12} + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} l_{12} & l_3 & L \\ l'_{12} & l_2 & l_1 \end{array} \right\} \quad (\text{B.10})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{[123]l_1 l_2 l_3 l'_1 l'_2 l'_3}^{(l_{12} l'_{12})} &= \int \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3}^{LM*}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) (123) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) d\Omega \\
&= \delta_{l_1 l'_2} \delta_{l_2 l'_3} \delta_{l_3 l'_1} (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12}} \sqrt{(2l_{12} + 1)(2l'_{12} + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} l_{12} & l_3 & L \\ l'_{12} & l_2 & l_1 \end{array} \right\}, \quad (\text{B.11})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{[132]l_1 l_2 l_3 l'_1 l'_2 l'_3}^{(l_{12} l'_{12})} &= \int \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2 (l'_{12}) l'_3}^{LM*}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) (132) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) d\Omega \\
&= \delta_{l_1 l'_3} \delta_{l_2 l'_1} \delta_{l_3 l'_2} (-1)^{l_2 + l_3 + l'_{12}} \sqrt{(2l_{12} + 1)(2l'_{12} + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} l_{12} & l_3 & L \\ l'_{12} & l_1 & l_2 \end{array} \right\}. \quad (\text{B.12})
\end{aligned}$$

B.3 Atuação nas funções de canal

A expansão das função de canal do sistema de três elétrons é feita na base das funções de canal do sistema de dois elétrons ϕ_γ da seguinte maneira,

$$\Phi_\lambda^{LM(s)}(R, \Omega) = \sum_\gamma F_\gamma^{\lambda L(s)}(R, \beta) \phi_\gamma^{LM(s)}(\rho, \bar{\Omega}), \quad (\text{B.13})$$

$$\phi_\gamma^{LM(s)}(\rho, \bar{\Omega}) = \sum_{l_1 l_2} G_{l_1 l_2}^{\gamma \bar{\lambda} l_{12}(s)}(\rho, \alpha) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3), \quad (\text{B.14})$$

onde fizemos $\gamma \equiv \{\bar{\lambda}(l_{12})l_3\}$. Estudaremos aqui apenas a atuação da permutação (23) nas funções de canal, porém formulas idênticas são alcançadas para as outras permutações. Sendo então

$$\bar{\alpha} \equiv (23)\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{\sin \alpha}{\cot \beta} \right), \quad (\text{B.15})$$

$$\bar{\beta} \equiv (23)\beta = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{\cot^2 \beta + \sin^2 \alpha}}{\cos \alpha} \right), \quad (\text{B.16})$$

a atuação da permutação (23) em (B.13), qualquer que seja a representação irredutível de S_3 , conforme vimos no Capítulo 5, envolve o cálculo de elementos de matriz do tipo, omitindo L, M e λ por simplicidade,

$$\mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(s)}(R, \beta) = \left\langle \phi_\gamma^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \left| (23) \right| F_{\gamma'}^{(s)}(R, \beta) \phi_{\gamma'}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \right\rangle, \quad (\text{B.17})$$

devido a não invariança da atuação do grupo de permutação nas coordenadas hiperesféricas e sendo a integração feita em todos os ângulos, esféricos e hiperesféricos, exceto β . Uma vez sendo

$$(23) \mathcal{Y}_{l_1 l_2 (l_{12}) l_3}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = \sum_{(\bar{l}_{12})} \mathcal{A}_{[23]l_1 l_2 l_3}^{(\bar{l}_{12} l_{12})} \mathcal{Y}_{l_1 l_3 (\bar{l}_{12}) l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3), \quad (\text{B.18})$$

de modo a termos

$$(23)F_{\gamma'}^{(s)}(R, \beta)\phi_{\gamma'}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) = F_{\gamma'}^{(s)}(R, \tilde{\beta}) \sum_{l_1 l_2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda}' l_2 (s)}(\tilde{\rho}, \tilde{\alpha}) \sum_{(\bar{l}_{12})} A_{[23]l_1 l_2 l_3}^{(\bar{l}_{12} l_{12})} \mathcal{Y}_{l_1 l_3 (\bar{l}_{12}) l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3), \quad (\text{B.19})$$

onde $\tilde{\rho} = R \sin \tilde{\beta}$, $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}(\alpha, \beta)$ e $\tilde{\beta} = \tilde{\beta}(\alpha, \beta)$, de forma a podemos determinar o elemento de matriz aplicando (B.14) em (B.17) e usando as relações de ortogonalidade dos esféricos harmônicos generalizados, teremos

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(s)}(R, \beta) &= \left\langle \phi_{\gamma}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \left| (23) \left| F_{\gamma'}^{(s)}(R, \beta) \phi_{\gamma'}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \right. \right\rangle \\ &= \sum_{l_1 l_2} A_{[23]l_1 l_2 l_3}^{(l_{12} l_{12})} \int_0^{\pi/2} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_{12} (s)}(\rho, \alpha) F_{\gamma'}^{(s)}(R, \tilde{\beta}) G_{l_1 l_3}^{\bar{\lambda}' l_{12} (s)}(\tilde{\rho}, \tilde{\alpha}) d\Omega_{\alpha}. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

APÊNDICE C

SISTEMA ACOPLADO DE EQUAÇÕES

DIFERENCIAIS

Iremos primeiramente analisar as soluções de um sistema de equações diferenciais ordinárias geral, de forma a posteriormente aplicarmos as condições de contorno para as soluções dos sistemas de dois e três elétrons.

C.1 Solução geral

Considerando, portanto, um sistema de $N_c \times N_c$ equações diferenciais de segunda ordem, representado por

$$\begin{cases} \mathcal{D}^2[y] F_{\gamma_1}(y) + \sum_j \mathcal{W}_{\gamma_1 \gamma_j}(y) F_{\gamma_j}(y) = 0 \\ \mathcal{D}^2[y] F_{\gamma_2}(y) + \sum_j \mathcal{W}_{\gamma_2 \gamma_j}(y) F_{\gamma_j}(y) = 0 \\ \vdots \\ \mathcal{D}^2[y] F_{\gamma_c}(y) + \sum_j \mathcal{W}_{\gamma_c \gamma_j}(y) F_{\gamma_j}(y) = 0 \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

onde fizemos $\gamma_{N_c} \equiv \gamma_c$, sendo $\mathcal{D}^2[y]$ um operador diferencial de segunda ordem (arbitrário) e $\mathcal{W}_{ij}(y)$ o termo de acoplamento entre as soluções F_{γ_j} . O sistema de equações (C.1) pode ser representado na forma matricial da seguinte maneira,

$$(\mathcal{D}^2[y] + \mathcal{W}(y)) \mathcal{F}(y) = 0, \quad \text{onde} \quad \mathcal{F}(y) = \begin{pmatrix} F_{\gamma_1}(y) \\ F_{\gamma_2}(y) \\ \vdots \\ F_{\gamma_c}(y) \end{pmatrix}. \quad (\text{C.2})$$

É esperado para o sistema (C.1) um conjunto N_c soluções linearmente independentes, as quais podem ser representadas por,

$$\mathcal{F}_{\hat{\gamma}_1}(y) = \begin{pmatrix} F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1}(y) \\ F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1}(y) \\ \vdots \\ F_{\gamma_c \hat{\gamma}_1}(y) \end{pmatrix}, \mathcal{F}_{\hat{\gamma}_2}(y) = \begin{pmatrix} F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_2}(y) \\ F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_2}(y) \\ \vdots \\ F_{\gamma_c \hat{\gamma}_2}(y) \end{pmatrix}, \dots, \mathcal{F}_{\hat{\gamma}_c}(y) = \begin{pmatrix} F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_c}(y) \\ F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_c}(y) \\ \vdots \\ F_{\gamma_c \hat{\gamma}_c}(y) \end{pmatrix}, \quad (\text{C.3})$$

onde agora $\hat{\gamma}_i$ é o índice que rotula cada uma das soluções linearmente independentes. Cada uma destas soluções está associado um conjunto apropriado de condições iniciais para a função $F_{\gamma_i}(y)$ e sua derivada $F'_{\gamma_i}(y)$, num certo valor $y = a$, da seguinte forma

$$\mathcal{F}_{\hat{\gamma}_1}(a) = \begin{pmatrix} F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1}(a) \\ F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1}(a) \\ \vdots \\ F_{\gamma_c \hat{\gamma}_1}(a) \end{pmatrix}, \mathcal{F}'_{\hat{\gamma}_1}(a) = \begin{pmatrix} F'_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1}(a) \\ F'_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1}(a) \\ \vdots \\ F'_{\gamma_c \hat{\gamma}_1}(a) \end{pmatrix}, \quad (\text{C.4})$$

$$\vdots$$

$$\mathcal{F}_{\hat{\gamma}_c}(a) = \begin{pmatrix} F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_c}(a) \\ F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_c}(a) \\ \vdots \\ F_{\gamma_c \hat{\gamma}_c}(a) \end{pmatrix}, \mathcal{F}'_{\hat{\gamma}_c}(a) = \begin{pmatrix} F'_{\gamma_1 \hat{\gamma}_c}(a) \\ F'_{\gamma_2 \hat{\gamma}_c}(a) \\ \vdots \\ F'_{\gamma_c \hat{\gamma}_c}(a) \end{pmatrix}, \quad (\text{C.5})$$

de modo a podermos determinar a solução geral como a combinação das soluções linearmente independentes (Princípio de Superposição),

$$\mathcal{F}(y) = c_{\hat{\gamma}_1} \mathcal{F}_{\hat{\gamma}_1}(y) + c_{\hat{\gamma}_2} \mathcal{F}_{\hat{\gamma}_2}(y) + \dots + c_{\hat{\gamma}_c} \mathcal{F}_{\hat{\gamma}_c}(y), \quad (\text{C.6})$$

ou então vetorialmente como

$$\mathcal{F}(y) = c_{\hat{\gamma}_1} \begin{pmatrix} F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1}(y) \\ F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1}(y) \\ \vdots \\ F_{\gamma_c \hat{\gamma}_1}(y) \end{pmatrix} + c_{\hat{\gamma}_2} \begin{pmatrix} F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_2}(y) \\ F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_2}(y) \\ \vdots \\ F_{\gamma_c \hat{\gamma}_2}(y) \end{pmatrix} + \dots + c_{\hat{\gamma}_c} \begin{pmatrix} F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_c}(y) \\ F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_c}(y) \\ \vdots \\ F_{\gamma_c \hat{\gamma}_c}(y) \end{pmatrix} + \quad (\text{C.7})$$

sendo portanto cada componente da solução geral escrita como

$$\mathcal{F}_{\gamma_i}(y) = \sum_{j=1}^{N_c} c_{\hat{\gamma}_j} F_{\gamma_i \hat{\gamma}_j}(y). \quad (\text{C.8})$$

Nas próximas seções utilizaremos a mesma notação para analisar as soluções dos sistemas de equações acoplados associados aos sistemas de dois e três elétrons, de forma a aplicarmos as condições de contorno à tais soluções.

C.2 Condição de contorno. Sistema de dois elétrons

As curvas de potencial para o sistema de dois elétrons são determinadas a partir da imposição das condições de contorno para as funções de canal, as quais recaem sobre às soluções do sistema de equações acopladas,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{l_1(l_1+1)}{\sin^2 \alpha} - \frac{l_2(l_2+1)}{\cos^2 \alpha} + \frac{2\rho Z}{\sin \alpha} + \frac{2\rho Z}{\cos \alpha} - u_{\lambda}^{l_1 l_2(s)}(\rho) \right] G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \alpha) = -2\rho \sum_{l'_1 l'_2} C_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{(l_1 l_2)}(\alpha) G_{l'_1 l'_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \alpha), \quad (\text{C.9})$$

de modo que, em $\alpha = \pi/4$, as funções $G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}$ venham a obedecer as equações abaixo,

$$G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) = (-1)^{l_1+l_2+l_1 l_2+s} G_{l_2 l_1}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4), \quad (\text{C.10})$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) \right] = (-1)^{l_1+l_2+l_1 l_2+s+1} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_2 l_1}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) \right]. \quad (\text{C.11})$$

No entanto, a solução geral do sistema, conforme vimos na seção anterior, é formada pela combinação linear das soluções linearmente independentes, obtidas de um certo conjunto de condições iniciais, de modo a podermos escrever para a solução de (C.9),

$$G_{l_1 l_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \alpha) = \sum_{\hat{l}_1 \hat{l}_2} c_{\hat{l}_1 \hat{l}_2}^{(s)}(\rho) G_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \alpha), \quad (\text{C.12})$$

onde agora cada valor da configuração $(\hat{l}_1 \hat{l}_2)$ rotula uma das soluções linearmente independente. Assim sendo, as condições de contorno recaem agora nas soluções independentes. Aplicando (C.12) em (C.10) e (C.11) teremos as seguintes equações,

$$\sum_{\hat{l}_1 \hat{l}_2} \left[G_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) - (-1)^{l_1+l_2+l_1 l_2+s} G_{l_2 l_1 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) \right] c_{\hat{l}_1 \hat{l}_2}^{(s)}(\rho) = 0, \quad (\text{C.13})$$

$$\sum_{\hat{l}_1 \hat{l}_2} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) - (-1)^{l_1+l_2+l_1 l_2+s+1} \frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_2 l_1 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) \right] c_{\hat{l}_1 \hat{l}_2}^{(s)}(\rho) = 0, \quad (\text{C.14})$$

as quais podem ser representadas na forma matricial da seguinte maneira,

$$\sum_{\hat{\gamma}} M_{\hat{\gamma}\hat{\gamma}}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho) c_{\hat{\gamma}}^{(s)}(\rho) = 0, \quad (\text{C.15})$$

$$\sum_{\hat{\gamma}} \partial M_{\hat{\gamma}\hat{\gamma}}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho) c_{\hat{\gamma}}^{(s)}(\rho) = 0, \quad (\text{C.16})$$

onde $\gamma = (l_1 l_2)$ e $\hat{\gamma} = (\hat{l}_1 \hat{l}_2)$, e

$$M_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho) = G_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) - (-1)^{l_1+l_2+l_1 l_2+s} G_{l_2 l_1 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) \quad (\text{C.17})$$

$$\partial M_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho) = \frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) - (-1)^{l_1+l_2+l_1 l_2+s+1} \frac{\partial}{\partial \alpha} G_{l_2 l_1 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_1 l_2(s)}(\rho, \pi/4) \quad (\text{C.18})$$

de forma que, uma vez sendo $\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}$ o número de canais acoplados, i.e., o número de equações acopladas, cada uma das equações (C.15) e (C.16) definem um sistema de $\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}/2$ equações e $\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}$ incógnitas ($c_{\bar{\gamma}}^{(s)}$), devido à propriedade de simetria das matrizes M e ∂M com relação a troca de l_1 por l_2 ,

$$M_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}(\rho) = (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12} + s} M_{l_2 l_1 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}(\rho), \quad (\text{C.19})$$

$$\partial M_{l_1 l_2 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}(\rho) = (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12} + s + 1} \partial M_{l_2 l_1 \hat{l}_1 \hat{l}_2}^{\bar{\lambda} l_{12}^{(s)}}(\rho), \quad (\text{C.20})$$

determinando no total um conjunto de $\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}$ equações e $\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}$ incógnitas, onde o anulamento do determinante associado à matriz do sistema, para cada valor de ρ , determina as curvas de potencial $u_{\bar{\lambda}}^{l_{12}^{(s)}}(\rho)$ e conseqüentemente os coeficientes $c_{\bar{\gamma}}^{(s)}(R)$ da solução geral. Matricialmente o sistema formado pelas equações (C.15) e (C.16) pode ser escrito como

$$\begin{pmatrix} M_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1} & M_{\gamma_1 \hat{\gamma}_2} & \cdots & M_{\gamma_1 \hat{\gamma}_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}}} \\ M_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1} & M_{\gamma_2 \hat{\gamma}_2} & \cdots & M_{\gamma_2 \hat{\gamma}_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ M_{\gamma_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}/2} \hat{\gamma}_1} & M_{\gamma_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}/2} \hat{\gamma}_2} & \cdots & M_{\gamma_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}/2} \hat{\gamma}_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}}} \\ \partial M_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1} & \partial M_{\gamma_1 \hat{\gamma}_2} & \cdots & \partial M_{\gamma_1 \hat{\gamma}_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}}} \\ \partial M_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1} & \partial M_{\gamma_2 \hat{\gamma}_2} & \cdots & \partial M_{\gamma_2 \hat{\gamma}_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \partial M_{\gamma_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}/2} \hat{\gamma}_1} & \partial M_{\gamma_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}/2} \hat{\gamma}_2} & \cdots & \partial M_{\gamma_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}/2} \hat{\gamma}_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\hat{\gamma}_1} \\ c_{\hat{\gamma}_2} \\ \vdots \\ c_{\hat{\gamma}_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}/2}} \\ \vdots \\ c_{\hat{\gamma}_{\mathcal{N}_{\bar{\lambda}}}} \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{C.21})$$

ou numa forma mais compacta

$$\mathcal{M} \vec{c} = 0, \quad (\text{C.22})$$

onde a condição $\det|\mathcal{M}| = 0$ determina as curvas de potencial e os coeficientes das funções de canal.

C.3 Condição de contorno. Sistema de três elétrons

Da mesma forma, as curvas de potencial para o sistema de três elétrons são determinadas a partir da imposição das condições de contorno para as funções de canal, as quais recaem sobre às soluções do sistema de equações acopladas,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \frac{u_{\bar{\gamma}}^{(s)}(\rho) + 1/4}{\sin^2 \beta} - \frac{l_3(l_3 + 1)}{\cos^2 \beta} + \frac{2RZ}{\cos \beta} - U_{\bar{\lambda}}^L(R) \right] F_{\bar{\gamma}}^{\lambda L(s)}(R, \beta) = \\ = - \sum_{\bar{\gamma}'} W_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}'}^{(L)}(R, \beta) F_{\bar{\gamma}'}^{\lambda L(s)}(R, \beta), \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

de modo que, para um valor arbitrário de $\beta (= \pi/4)$, as funções $F_{\gamma'}^{\lambda L(s)}$ venham a obedecer as equações

$$\sum_{\gamma'} \mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(0)}(R, \beta) + \frac{1}{2} F_{\gamma}^{(0)}(R, \beta) = 0, \quad (\text{C.24})$$

$$\sum_{\gamma'} \mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(1)}(R, \beta) - \frac{1}{2} F_{\gamma}^{(1)}(R, \beta) = 0, \quad (\text{C.25})$$

para o dubleto de spins ($S = 1/2$) e

$$\sum_{\gamma'} \mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(1)}(R, \beta) = -F_{\gamma}^{(1)}(R, \beta), \quad (\text{C.26})$$

para o quadrupletto de spins ($S = 3/2$), onde os elementos de matriz $\tilde{\mathcal{F}}_{\gamma\gamma'}^{(s)}$, são calculados de acordo com o Apêndice B, sendo no entanto,

$$\mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(s)}(R, \beta) = \left\langle \phi_{\gamma}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \left| (23) \left| F_{\gamma'}^{(s)}(R, \beta) \phi_{\gamma'}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \right. \right. \right\rangle. \quad (\text{C.27})$$

A solução geral do sistema, conforme vimos na seção C.1, é formada pela combinação linear das soluções linearmente independentes, obtidas de um certo conjunto de condições iniciais, de modo a podermos escrever a solução de (C.23) como

$$F_{\gamma}^{\lambda L}(R, y) = \sum_{\hat{\gamma}} c_{\hat{\gamma}}^{(s)}(R) F_{\gamma\hat{\gamma}}^{\lambda L}(R, y), \quad (\text{C.28})$$

onde agora cada valor de $\hat{\gamma} = \{\hat{\lambda}(\hat{l}_{12})\hat{l}_3\}$ rotula uma das soluções linearmente independente.

Dubleto $S = 1/2$

Para as soluções do dubleto $S = 1/2$ cada uma das equações (C.24) e (C.25) de determinam um sistema linear de equações algébricas de modo a determinar os coeficientes para cada uma de suas componentes ($s = 0$ e $s = 1$) independentemente. Portanto, reescrevendo (C.24) e (C.25) de forma mais compacta

$$\sum_{\gamma'} \mathcal{F}_{\gamma\gamma'}^{(s)}(R, \beta) + \frac{(-1)^s}{2} F_{\gamma}^{(s)}(R, \beta) = 0, \quad (\text{C.29})$$

e aplicando (C.28) em (C.29) teremos

$$\sum_{\hat{\gamma}} \left[\sum_{\gamma'} \left\langle \phi_{\gamma}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \left| (23) \left| F_{\gamma'}^{(s)}(R, \beta) \phi_{\gamma'}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \right. \right. \right\rangle + \frac{(-1)^s}{2} F_{\gamma\hat{\gamma}}^{(s)}(R, \beta) \right] c_{\hat{\gamma}}^{(s)}(R) = 0, \quad (\text{C.30})$$

a qual pode ser interpretada matricialmente através de

$$\sum_{\hat{\gamma}} D_{\gamma\hat{\gamma}}^{(s)}(R, \beta) c_{\hat{\gamma}}^{(s)}(R) = 0, \quad (\text{C.31})$$

sendo

$$D_{\gamma\hat{\gamma}}^{(s)}(R, \beta) = \sum_{\gamma'} \left\langle \phi_{\gamma'}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \left| (23) \left| F_{\gamma'\hat{\gamma}}^{(s)}(R, \beta) \phi_{\gamma'}^{(s)}(\rho, \bar{\Omega}) \right\rangle + \frac{(-1)^s}{2} F_{\gamma\hat{\gamma}}^{(s)}(R, \beta) \right. \quad (\text{C.32})$$

determinando, uma vez sendo \mathcal{N}_λ o número de canais acoplados, um sistema de \mathcal{N}_λ equações e \mathcal{N}_λ incógnitas para cada uma das componentes ($s = 0$ e $s = 1$), podendo ser representado matricialmente por

$$\begin{pmatrix} D_{\gamma_1\hat{\gamma}_1}^{(s)} & D_{\gamma_1\hat{\gamma}_2}^{(s)} & \cdots & D_{\gamma_1\hat{\gamma}_{\mathcal{N}_\lambda}}^{(s)} \\ D_{\gamma_2\hat{\gamma}_1}^{(s)} & D_{\gamma_2\hat{\gamma}_2}^{(s)} & \cdots & D_{\gamma_2\hat{\gamma}_{\mathcal{N}_\lambda}}^{(s)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ D_{\gamma_{\mathcal{N}_\lambda}\hat{\gamma}_1}^{(s)} & D_{\gamma_{\mathcal{N}_\lambda}\hat{\gamma}_2}^{(s)} & \cdots & D_{\gamma_{\mathcal{N}_\lambda}\hat{\gamma}_{\mathcal{N}_\lambda}}^{(s)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\hat{\gamma}_1} \\ c_{\hat{\gamma}_2} \\ \vdots \\ c_{\hat{\gamma}_{\mathcal{N}_\lambda}} \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{C.33})$$

ou numa forma mais compacta

$$D\vec{c} = 0, \quad (\text{C.34})$$

onde o anulamento do determinante associado à matriz do sistema, para cada valor de R , determina as curvas de potencial $U_\lambda^L(R)$, associadas ao dubleto de spin, e conseqüentemente os coeficientes $c_{\hat{\gamma}}^{(s)}(R)$ da solução geral.

Quadrupletto $S = 3/2$

Para as soluções do quadrupletto $S = 3/2$ a equação (C.26) determinam da mesma maneira um sistema linear de equações algébricas de modo a determinar os coeficientes da solução geral (C.28).

Portanto, aplicando (C.28) em (C.29) teremos

$$\sum_{\hat{\gamma}} \left[\sum_{\gamma'} \left\langle \phi_{\gamma'}^{(1)}(\rho, \bar{\Omega}) \left| (23) \left| F_{\gamma'\hat{\gamma}}^{(1)}(R, \beta) \phi_{\gamma'}^{(1)}(\rho, \bar{\Omega}) \right\rangle + F_{\gamma\hat{\gamma}}^{(1)}(R, \beta) \right\rangle c_{\hat{\gamma}}^{(1)}(R) = 0, \quad (\text{C.35})$$

a qual pode ser interpretada matricialmente através de

$$\sum_{\hat{\gamma}} Q_{\gamma\hat{\gamma}}^{(1)}(R, \beta) c_{\hat{\gamma}}^{(1)}(R) = 0, \quad (\text{C.36})$$

sendo

$$Q_{\gamma\hat{\gamma}}^{(1)}(R, \beta) = \sum_{\gamma'} \left\langle \phi_{\gamma'}^{(1)}(\rho, \bar{\Omega}) \left| (23) \left| F_{\gamma'\hat{\gamma}}^{(1)}(R, \beta) \phi_{\gamma'}^{(1)}(\rho, \bar{\Omega}) \right\rangle + F_{\gamma\hat{\gamma}}^{(1)}(R, \beta) \right. \quad (\text{C.37})$$

determinando assim um sistema de \mathcal{N}_λ equações e \mathcal{N}_λ incógnitas, podendo ser representado matricialmente por

$$\begin{pmatrix} Q_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1}^{(1)} & Q_{\gamma_1 \hat{\gamma}_2}^{(1)} & \cdots & Q_{\gamma_1 \hat{\gamma}_{\mathcal{N}_\lambda}}^{(1)} \\ Q_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1}^{(1)} & Q_{\gamma_2 \hat{\gamma}_2}^{(1)} & \cdots & Q_{\gamma_2 \hat{\gamma}_{\mathcal{N}_\lambda}}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ Q_{\gamma_{\mathcal{N}_\lambda} \hat{\gamma}_1}^{(1)} & Q_{\gamma_{\mathcal{N}_\lambda} \hat{\gamma}_2}^{(1)} & \cdots & Q_{\gamma_{\mathcal{N}_\lambda} \hat{\gamma}_{\mathcal{N}_\lambda}}^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\hat{\gamma}_1} \\ c_{\hat{\gamma}_2} \\ \vdots \\ c_{\hat{\gamma}_{\mathcal{N}_\lambda}} \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{C.38})$$

ou numa forma mais compacta

$$Q\vec{c} = 0, \quad (\text{C.39})$$

onde o anulamento do determinante associado à matriz do sistema, para cada valor de R , determina as curvas de potencial $U_\lambda^L(R)$, associadas ao quadrupletto de spin, e conseqüentemente os coeficientes $c_{\hat{\gamma}}^{(1)}(R)$ da solução geral.

C.4 Condição de *Matching*

Uma forma alternativa de se obter as soluções do sistema de equações acoplado,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \frac{u_{\hat{\gamma}}^{(s)}(\rho) + 1/4}{\sin^2 \beta} - \frac{l_3(l_3 + 1)}{\cos^2 \beta} + \frac{2RZ}{\cos \beta} - U_\lambda^L(R) \right] F_\gamma^{\lambda L(s)}(R, \beta) = \\ = - \sum_{\gamma'} \mathcal{W}_{\gamma\gamma'}^{(L)}(R, \beta) F_{\gamma'}^{\lambda L(s)}(R, \beta), \end{aligned} \quad (\text{C.40})$$

de forma a determinarmos, a cada valor de R , as curvas de potencial, é alcançada estabelecendo o *matching* de todas as componentes da solução geral,

$$F_\gamma^{\lambda L}(R, y) = \sum_{\hat{\gamma}} c_{\hat{\gamma}}^{(s)}(R) F_{\hat{\gamma}}^{\lambda L}(R, y), \quad (\text{C.41})$$

bem com as suas derivadas, simultaneamente, em um certo valor de $\beta = \beta_c$. Isto é, as soluções e suas derivadas propagadas de $\beta = 0$ devem ter o mesmo valor do que as soluções e suas derivadas propagadas de $\beta = \pi/2$ em $\beta = \pi/4$, estabelecendo portanto uma condição de contorno que requer apenas a continuidade da função e sua derivada em $\beta = \beta_c$.

Sendo portanto a solução e a derivada da solução do sistema de equações diferenciais acoplado em torno de $\beta = 0$ dado por

$$F_\gamma^{(-)}(R, \beta) = \sum_{\hat{\gamma}} c_{\hat{\gamma}}(R) F_{\hat{\gamma}}^{(-)}(R, \beta) \quad (\text{C.42})$$

$$\dot{F}_\gamma^{(-)}(R, \beta) = \sum_{\hat{\gamma}} c_{\hat{\gamma}}(R) \dot{F}_{\hat{\gamma}}^{(-)}(R, \beta), \quad (\text{C.43})$$

onde o ponto indica a derivada primeira com relação à β , e sendo a solução e derivada da solução do sistema acoplado em torno de $\beta = \pi/2$ dado por

$$F_{\hat{\gamma}}^{(+)}(R, \beta) = \sum_{\hat{\gamma}} d_{\hat{\gamma}}(R) F_{\hat{\gamma}\hat{\gamma}}^{(+)}(R, \beta) \quad (\text{C.44})$$

$$\dot{F}_{\hat{\gamma}}^{(+)}(R, \beta) = \sum_{\hat{\gamma}} d_{\hat{\gamma}}(R) \dot{F}_{\hat{\gamma}\hat{\gamma}}^{(+)}(R, \beta). \quad (\text{C.45})$$

A condição de *matching* requer que ambas as funções e suas derivadas sejam iguais em $\beta = \beta_c$,

$$F_{\hat{\gamma}}^{(-)}(R, \beta_c) = F_{\hat{\gamma}}^{(+)}(R, \beta_c), \quad (\text{C.46})$$

$$\dot{F}_{\hat{\gamma}}^{(-)}(R, \beta_c) = \dot{F}_{\hat{\gamma}}^{(+)}(R, \beta_c) \quad (\text{C.47})$$

resultando no seguinte conjunto de equações

$$\sum_{\hat{\gamma}} c_{\hat{\gamma}}(R) F_{\hat{\gamma}\hat{\gamma}}^{(-)}(R, \beta_c) - \sum_{\hat{\gamma}} d_{\hat{\gamma}}(R) F_{\hat{\gamma}\hat{\gamma}}^{(+)}(R, \beta_c) = 0, \quad (\text{C.48})$$

$$\sum_{\hat{\gamma}} c_{\hat{\gamma}}(R) \dot{F}_{\hat{\gamma}\hat{\gamma}}^{(-)}(R, \beta_c) - \sum_{\hat{\gamma}} d_{\hat{\gamma}}(R) \dot{F}_{\hat{\gamma}\hat{\gamma}}^{(+)}(R, \beta_c) = 0, \quad (\text{C.49})$$

e portanto determinando, uma vez sendo \mathcal{N}_λ o número de canais acoplados, um sistema de $2\mathcal{N}_\lambda$ equações e $2\mathcal{N}_\lambda$ incógnitas ($c_{\hat{\gamma}}$ e $d_{\hat{\gamma}}$), e podendo ser representado matricialmente por

$$\left(\begin{array}{cccc|cccc} F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1}^{(-)} & F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_2}^{(-)} & \cdots & F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_{N_c}}^{(-)} & F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1}^{(+)} & F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_2}^{(+)} & \cdots & F_{\gamma_1 \hat{\gamma}_{N_c}}^{(+)} \\ F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1}^{(-)} & F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_2}^{(-)} & \cdots & F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_{N_c}}^{(-)} & F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1}^{(+)} & F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_2}^{(+)} & \cdots & F_{\gamma_2 \hat{\gamma}_{N_c}}^{(+)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ F_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_1}^{(-)} & F_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_2}^{(-)} & \cdots & F_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_{N_c}}^{(-)} & F_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_1}^{(+)} & F_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_2}^{(+)} & \cdots & F_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_{N_c}}^{(+)} \\ \hline \dot{F}_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1}^{(-)} & \dot{F}_{\gamma_1 \hat{\gamma}_2}^{(-)} & \cdots & \dot{F}_{\gamma_1 \hat{\gamma}_{N_c}}^{(-)} & \dot{F}_{\gamma_1 \hat{\gamma}_1}^{(+)} & \dot{F}_{\gamma_1 \hat{\gamma}_2}^{(+)} & \cdots & \dot{F}_{\gamma_1 \hat{\gamma}_{N_c}}^{(+)} \\ \dot{F}_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1}^{(-)} & \dot{F}_{\gamma_2 \hat{\gamma}_2}^{(-)} & \cdots & \dot{F}_{\gamma_2 \hat{\gamma}_{N_c}}^{(-)} & \dot{F}_{\gamma_2 \hat{\gamma}_1}^{(+)} & \dot{F}_{\gamma_2 \hat{\gamma}_2}^{(+)} & \cdots & \dot{F}_{\gamma_2 \hat{\gamma}_{N_c}}^{(+)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dot{F}_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_1}^{(-)} & \dot{F}_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_2}^{(-)} & \cdots & \dot{F}_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_{N_c}}^{(-)} & \dot{F}_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_1}^{(+)} & \dot{F}_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_2}^{(+)} & \cdots & \dot{F}_{\gamma_{N_c} \hat{\gamma}_{N_c}}^{(+)} \end{array} \right) \begin{pmatrix} c_{\hat{\gamma}_1} \\ c_{\hat{\gamma}_2} \\ \vdots \\ c_{\hat{\gamma}_{N_c}} \\ -d_{\hat{\gamma}_1} \\ -d_{\hat{\gamma}_2} \\ \vdots \\ -d_{\hat{\gamma}_{N_c}} \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{C.50})$$

ou numa forma mais compacta,

$$\mathcal{F} \vec{v} = 0, \quad (\text{C.51})$$

onde novamente o anulamento do determinante ($\det|\mathcal{F}| = 0$) associado à matriz do sistema determina as curvas de potencial $U_\lambda^L(R)$ e conseqüentemente os coeficientes $c_{\hat{\gamma}}(R)$ e $d_{\hat{\gamma}}(R)$ da solução geral. No entanto, desde que a condição de *matching* não leva em conta nenhuma propriedade de simetria das soluções, pois partimos de uma condição de contorno que requer apenas a continuidade da função e sua derivada, algumas curvas de potencial não irão pertencer ao dupletto e nem ao quadrupletto, estados associadas à representação totalmente simétrica e devem se excluídas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.L. Ederer, T. Lucatorto and R.P. Madden, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1537 (1970).
- [2] L.M. Kiernan, E.T. Kennedy, J-P. Mosnier, J.T. Costello and B.F. Sonntag, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2359 (1994).
- [3] Y. Azuma *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2419 (1997).
- [4] S. Diehl *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1677 (2000).
- [5] A.A. Hasan *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4522 (1999).
- [6] N. Vaeck e J.E. Hansen, *J. Phys. B* **25**, 883 (1992).
- [7] S. Buckman, C.W. Clark, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 539 (1994).
- [8] R.P. Madden and K. Codling, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 516 (1963); R.P. Madden and K. Codling, *Astrophys. J.* **141**, 364 (1965).
- [9] J.W. Cooper, U. Fano and F. Prats *Phys. Rev. Lett.* **10**, 518 (1963).
- [10] Macek, J. H., *J. Phys. B* **1**, 831 (1968).
- [11] U. Fano and C.D. Lin, *Atomic Physics* (Plenum, New York, 1975), vol. 4, p. 47.; U. Fano, *Rep. Prog. Phys.* **46**, 97 (1983).
- [12] C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **10**, 1986 (1975); C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **12**, 493 (1975); C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **14**, 14 (1976).
- [13] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 475 (1927).
- [14] V.A. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [15] C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **23**, 1585 (1981); C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **25**, 76 (1982); C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **26**, 2305 (1982); C.D. Lin, *Phys. Rep.* **257**, 1 (1995).

- [16] D.R. Herrick and M.E. Kellman, Phys. Rev. A **21** 2, 418 (1980); D.R. Herrick, M.E. Kellman, and R.D. Poliak, Phys. Rev. A **21** 4, 1517 (1980); D.R. Herrick and M.E. Kellman, Phys. Rev. A **21** 4, 1536 (1980).
- [17] C.D. Lin, Phys. Rev. Lett. **51** 15, 1348 (1983); C.D. Lin, Phys. Rev. A **29** 3, 1019 (1984); S. Watanabe e C.D. Lin, Phys. Rev. A **34** 2, 823 (1986).
- [18] J.E. Hornos, S.W. MacDowell and C.D. Caldwell, Phys. Rev. A **33**, 2212 (1986).
- [19] M. Masili, J.E. Hornos, and J.J. De Groote, Phys. Rev. A **52**, 3362 (1995).
- [20] J.J. De Groote, M. Masili, and J.E. Hornos, J. Phys. B **31**, 4755 (1998).
- [21] J.J. De Groote, M. Masili, and J.E. Hornos, Phys. Rev. A **62**, 032508 (2000).
- [22] M. Masili, J.J. De Groote, J.E. Hornos, J. Phys. B **33**, 2641 (2000).
- [23] M. Masili, A.F. Starace, Phys. Rev. A **62** 033403 (2000).
- [24] M. Masili and J.J. De Groote, *Low-lying doubly excited states of the helium isoelectronic series*, submetido (2002).
- [25] C.W. Clark and C.H. Greene, Phys. Rev. A **21**, 1786 (1980).
- [26] C.H. Greene and C.W. Clark, Phys. Rev. A **30**, 2161 (1984).
- [27] S. Watanabe, M. Le Dourneuf, and L. Pelamourgues, J. Phys. (Paris), Colloq. **43**, C2-223 (1982); S. Watanabe, in *Multiphoton Processes*, Cambridge Studies in Modern Optics Vol. 8, edited by S. J. Smith and P. L. Knight (Cambridge University Press, Cambridge, 1988), pp. 292-303.
- [28] C.G. Bao and C.D. Lin, Few-Body System **16**, 47 (1994).
- [29] Xiazhou Yang, Jinhua Xi, C.G. Bao, and C.D. Lin, Phys. Rev. A **52**, 2029 (1995).
- [30] Xiazhou Yang, C.G. Bao and C.D. Lin, Phys. Rev. A **53**, 3934 (1996).
- [31] X. Yang, C.G. Bao and C.D. Lin, Phys. Rev. Lett. **76** 17, 3096 (1996).
- [32] T. Morishita, O.I. Tolstikhin, S. Watanabe, and M. Matsuzawa, Phys. Rev. A **56**, 3559 (1997);
- [33] T. Morishita and C.D. Lin, Phys. Rev. A **57**, 4268 (1998).

- [34] C.G. Bao, Xiazhou Yang, and C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **55**, 4168 (1997); T. Morishita, Yong Li, and C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **58**, 4214 (1998); T. Morishita and C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **59**, 4268 (1999); T. Morishita and C.D. Lin, *J. Phys. B* **34**, L105 (2001).
- [35] T. Morishita, C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **57** 6, 4268 (1998); T. Morishita, C.D. Lin, *J. Phys. B* **31** 5, L209 (1998); T. Morishita, C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **59** 3, 1835 (1999); T. Morishita, C.D. Lin, *J. Phys. B* **34** 4, L105 (2001); T. Morishita, C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **64**, art. no. 052502 (2001).
- [36] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery; *Numerical Recipes*, 2nd Edition, Cambridge University Press, 1992.
- [37] Cowan, R.D. *Theory of Atomic Structure and Spectra*, Berkeley, University of California, c1981. Alamos Series in Basic and Applied Sciences
- [38] H. Friedrich, *Theoretical Atomic Physics*, Springes-Verlag, 1991.
- [39] Y. Accad, C. L. Pekeris, and B. Schiff, *Phys. Rev. A* (**46**) 516 (1971).
- [40] Z.-W. Wang, X.-W. Zhu, and K.T. Chung, *Phys. Rev. A* (**46**) 6914 (1992).
- [41] Ying Zhang and Kwong T. Chung, *Phys. Rev. A* (**58**) 1098 (1998).
- [42] L. Lipsky, R. Anania, M.J. Conneely, *Atm. Data Nucl. Data Tables* **20**, 127 (1977).
- [43] L. Lipsky, and M.J. Conneely, *Atm. Data Nucl. Data Tables preprint* (2002).
- [44] Lianhua Qu, Zhiwen Wang, Baiwen Li, *Phys. Let. A* (**240**) 65 (1998).
- [45] D.K. McKenzie and G. W. Drake, *Phys. Rev. A* (**44**) R6973 (1991).
- [46] H. T. Coelho, J. J. De Groote, J. E. Hornos, *Phys. Rev. A* **46**, 5443 (1992)
- [47] J. J. De Groote, J. E. Hornos, H. T. Coelho, C. D. Caldwell, *Phys. Rev. B* **46**, 2101 (1992)
- [48] J. J. De Groote, A. S. dos Santos, J. E. Hornos, *Phys. Rev. B* **58**, 10383 (1998)
- [49] A. S. dos Santos, M. Masili and J.J. De Groote, *Phys. Rev. B* **64**, 195210 (2001)
- [50] A. S. dos Santos, J.J. De Groote, L. Ioriatti *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 6841 (2002)
- [51] D. E. Phelps and K. K. Bajaj, *Phys. Rev. B* **27**, 4883 (1983); T. Pang and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1635 (1990)

- [52] W. Y. Ruan, K. S. Chan and E. Y. B. Pun, *Phys. Rev. B* **63**, 205204 (2001)
- [53] J. Botero and Chris Greene, *Phys. Rev. A* **32**, 1249 (1985); Y. K. Ho and Chris Greene, *Phys. Rev. A* **35**, 3169 (1987)
- [54] J. P. Sullivan, S. J. Gilbert, J. P. Marler, L. D. Barnes, S. J. Buckman, C. M. Surko, *Nucl. Instrum. Meth. B* **192**, 3 (2002); S. J. Gilbert, L. D. Barnes, J. P. Sullivan, C. M. Surko *Phys. Rev. Lett.* **88**, 043201 (2002); J. P. Sullivan, S. J. Gilbert, S. J. Buckman, C. M. Surko, *J. Phys. B* **34**, 1467 (2001); J. P. Sullivan, Gilbert SJ, C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1494 (2001); S. J. Gilbert, J. Sullivan, R. G. Greaves, C. M. Surko, *Nucl. Instrum. Meth. B* **171**, 81 (2000); S. J. Gilbert, R. G. Greaves, C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5032 (1999)
- [55] S. K. Adhikari, *Nucl. Instrum. Meth. B* **192**, 74 (2002); S. K. Adhikari, *Phys. Lett. A* **294**, 308 (2002); S. K. Adhikari, *Phys. Rev. A* **63**, 054502 (2001); S. K. Adhikari, P. Mandal, *J. Phys. B* **34**, 1187 (2001); S. K. Adhikari, *Nucl. Phys. A* **684**, 666C (2001)
- [56] M. T. D. Varella, C. R. C. de Carvalho, M. A. P. Lima, E. P. da Silva, *Phys. Rev. A* **63**, 052705 (2001); C. R. C. de Carvalho, M. T. D. Varella, M. A. P. Lima, E. P. da Silva, J. S. E. Germano, *Nucl. Instrum. Meth. B* **171**, 33 (2000)
- [57] Yu. F. Smirnov and V. K. Shitikova, *Sov. J. Part. Nucl.* **8**, n.4, 344 (1977)
- [58] H.T. Coelho and J.E. Hornos, *Phys. Rev. A* **43**, 6379 (1991).
- [59] J.P. D’Incao Dissertação (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- [60] Jin-Quan Chen; *Group Theory for Physicists*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. .
- [61] Hamermesh, M.; *Group Theory and its Application to Physical Problems*, 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company INC.
- [62] Albert Messiah, *Quantum Mechanics* vol. II; 3rd Edition, Amsterdam: North Holland Publishing Company, (1965).
- [63] J. P. D’Incao, *Potential curves and hyperspherical channel functions for the lithium atom*, em revisão (2002).
- [64] J. P. D’Incao, *Hyperspherical angular adiabatic separation for three-electron atomic systems*, submetido (2002).

- [65] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, 3rd Edition, Washington: (March 1965).
- [66] H. Bartlett, *Phys. Rev.* **51**, 661 (1937)
- [67] J. Pierce, *Am. Math. Monthly* **43**, 530 (1936)
- [68] J.H. Macek, *Phys. Rev.* **160**, 170 (1967); J.M. Feagin, J. Macek and A.F. Starace, *Phys. Rev. A* **32**, 3219 (1985).
- [69] V. A. Fock, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.* **18**, 161 (1954).