

ANA CARLA PEIXOTO BITENCOURT

Estudo de Processos Envolvendo a Interação da Radiação com  
Sistemas Moleculares: Transições Radiativas e Fotodissociação com  
Acoplamento Não Adiabático.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INSTITUTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Salvador - Agosto de 2004

ANA CARLA PEIXOTO BITENCOURT

Estudo de Processos Envolvendo a Interação da Radiação com  
Sistemas Moleculares: Transições Radiativas e Fotodissociação com  
Acoplamento Não Adiabático.

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Física da Universidade de Federal da  
Bahia como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em Física.

**Orientador:** Prof. Dr. José David Manguiera Vianna  
**Co-Orientador:** Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INSTITUTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Salvador - Agosto de 2004

*À minha família:  
minha mãe Dete,  
meu pai Antonio (in memoriam),  
minha irmã Déa e  
meu irmão Carlinhos.*

# Agradecimentos

As palavras, em geral, não traduzem a intimidade dos sentimentos. Mesmo tendo consciência disto, tentarei expressar a gratidão que sinto a tantas pessoas que fizeram parte da minha caminhada na realização deste trabalho.

À minha mãe pela sua extrema dedicação, cuidado e colo sempre presentes, pela sua força e cumplicidade; ao meu pai (*in memoriam*) uma saudade infinita, perda irreparável, que falta você me faz! Sou imensamente grata a vocês, pelos seus ensinamentos, incentivos e carinho que me acompanharão sempre. Enfim, pela vida!

Ao meus irmãos, de sangue e emprestados, Déa, Carlinhos, Wellington, Ana Cláudia e Cristina, pelos momentos de alegria e de tristeza que vivenciamos juntos, pelo apoio, carinho e cumplicidade. Em particular para Carlinhos e Ana Cláudia, pelo abrigo, críticas e sermões.

Ao professor David Vianna e ao professor Frederico Prudente, o primeiro que desde a graduação com a iniciação científica acompanha meus passos, e aos dois pela orientação, empenho na minha formação, incentivo e paciência. A minha gratidão pelo espírito científico e entusiasmo com que exercem a vida acadêmica e me contagiam sempre. Enfim, sou grata aos dois por terem aceitado a dura tarefa de me orientar.

À professora Wan-Ü Lydia Tchang-Brillet do Département d'Atomes et Molécules en Astrophysique, Observatoire de Paris-Meudon, France, pelo interesse e concessão de alguns dados usados no trabalho.

Aos professores Delmiro, Ademir, Marciano, Fernando, Edmar, Arthur e especialmente à professora Maria das Graças, que incentivaram e contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos professores das disciplinas do Mestrado, Roberto Andrade, Aurino, Ademir e Gildemar, sempre pacientes e prestativos. E, aos demais professores do IF-UFBa pela agradável convivência

desde a minha graduação.

Às amigas Cristiane, Madaya, Rejane e Flora, pela convivência saudável na sala dos estudantes do mestrado, pela paciência de me aturar, pelos incentivos, ombro amigo e, sobretudo, pelos dias e pelas noites em que nos encontrávamos para festejar e para lamentar.

Aos colegas do mestrado: Marco Antônio, Ângelo, Micael, Sandro, Genilson, David Santana, Tenilson, Maurício, Raimundo Nonato, dentre outros, que compartilharam comigo das mais diversas situações.

Aos amigos “extra IF” que também acompanharam minhas “crises existenciais”, Bryneo, Alan, Patrícia, Anderson Gadéa, Anderson Santana, Saulo, Marciano, Jailton, dentre outros. Em particular, a Bryneo pelo carinho, cuidado, paciência e companheirismo.

Aos funcionários do IF-UFBa, personagens importantes na realização deste trabalho: Orlando, Júlia, Valtério, Eraldina, Dalva, dentre outros.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

# Resumo

Nesta dissertação estudamos alguns problemas básicos da dinâmica molecular na interação da radiação com a matéria. Em particular, estudamos o processo de transições radiativas e o processo de fotodissociação quando existe acoplamento não-adiabático entre estados eletrônicos excitados. Nestes processos exploramos os seguintes aspectos metodológicos. No caso das transições radiativas, desenvolvemos um algoritmo baseado no método de redes neurais para ajuste de propriedades eletrônicas e o aplicamos para a obtenção das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$  e da correspondente função momento de transição dipolar do sistema OH. A partir das curvas obtidas, calculamos os estados vibracionais dos estados eletrônicos supracitados, as probabilidades de transição  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  e o tempo de vida radiativo do estado  $A^2\Sigma^+$  do sistema OH. No caso da fotodissociação, calculamos a seção de choque no formalismo de Green em conjunto com o método do potencial imaginário negativo. Neste cálculo, propomos o método da representação da variável discreta otimizado para os potenciais diabáticos e o aplicamos para calcular a seção de choque da predissociação eletrônica Rydberg-valence  $B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$  da molécula CO.

# Abstract

In this dissertation we have studied some basic problems in molecular dynamics in the interaction of radiation with matter. In special, we have studied the radioactive transition process and the photodissociation process when non-adiabatic coupling between the excited electronic states exists. In these processes, we have explored the following methodological aspects. In the case of the radioactive transitions, we have developed an algorithm based on neural networks to fit electronic properties; we have applied this algorithm to obtain potential energy curves of the  $X^2\Pi$  and  $A^2\Sigma^+$  electronic states and the correspondent dipolar transition moment function of the OH system. Starting from this point we have calculated the vibrational states of the electronic states above mentioned,  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  transition probabilities and the radioactive lifetime of the  $A^2\Sigma^+$  state to the OH system. In the photodissociation case we have calculated the cross section in the Green formalism together with the negative imaginary potential method. In this calculation we have proposed a numerical optimization to the diabatic potential discrete variable representation method and we have applied it to calculate the cross section of the  $B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$  Rydberg-valence predissociation interaction in the CO molecule.

# Sumário

<b>Resumo</b> . . . . .	i
<b>Abstract</b> . . . . .	ii
<b>Lista de Tabelas</b> . . . . .	vi
<b>Lista de Figuras</b> . . . . .	vii
<b>1 Introdução</b> . . . . .	1
<b>2 Problema Molecular</b> . . . . .	8
2.1 Estabelecimento do Problema . . . . .	9
2.2 Representação Diabática . . . . .	13
2.3 Representação Adiabática . . . . .	15
2.3.1 Aproximação de Born - Oppenheimer . . . . .	18
2.4 Transformação Adiabática - Diabática . . . . .	19
2.5 Caso Particular de Dois Estados Eletrônicos . . . . .	23
<b>3 Interação da Radiação com a Matéria</b> . . . . .	27
3.1 Teoria Eletromagnética de Maxwell . . . . .	28
3.2 Tratamento Semiclássico da Interação com a Matéria . . . . .	31
3.2.1 Taxa de Transição . . . . .	34
3.3 Processo de Absorção . . . . .	40
3.3.1 Seção de Choque de Fotodissociação . . . . .	41



3.4	Processo de Emissão . . . . .	43
3.4.1	Emissão Espontânea . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Problema Eletrônico . . . . .</b>	<b>46</b>
4.1	Estrutura Eletrônica . . . . .	47
4.2	Ajuste de Superfície de Energia Potencial . . . . .	51
4.3	Redes Neurais . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Estados Vibracionais e Rotacionais . . . . .</b>	<b>59</b>
5.1	Formulação Variacional para Dois Estados Eletrônicos . . . . .	61
5.1.1	Molécula Diatômica com Potenciais Diabáticos . . . . .	65
5.2	Representação da Variável Discreta (DVR) . . . . .	67
5.2.1	Formulação da DVR . . . . .	68
5.2.2	DVR Igualmente Espaçada . . . . .	72
5.2.3	DVR Otimizada para Potenciais . . . . .	74
5.3	DVR na Representação Diabática . . . . .	77
5.3.1	DVR Otimizada para Potenciais Diabáticos . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Operador de Green e Potencial Imaginário Negativo . . . . .</b>	<b>83</b>
6.1	Estado de espalhamento . . . . .	84
6.2	Seção de Choque de Fotodissociação na Formulação de Green . . . . .	86
6.3	Potencial Imaginário Negativo . . . . .	90
<b>7</b>	<b>Transições <math>A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi</math> do Sistema OH . . . . .</b>	<b>92</b>
7.1	Considerações Iniciais . . . . .	93
7.2	Ajuste de PEC e DTMF . . . . .	96
7.2.1	Estados Vibracionais . . . . .	99
7.2.2	Probabilidades de Transições . . . . .	103
7.3	Conclusão . . . . .	107

<b>8</b>	<b>Predissociação Eletrônica <math>B^1\Sigma^+</math> - <math>D^1\Sigma^+</math> da Molécula CO</b> . . . . .	108
8.1	Considerações Iniciais . . . . .	109
8.2	Potenciais da Molécula CO . . . . .	111
8.2.1	Processo de Otimização da DVR . . . . .	113
8.3	Seção de Choque de Fotodissociação: $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$ . . . . .	117
8.4	Ressonância e Estados Metaestáveis . . . . .	122
8.5	Conclusão . . . . .	125
<b>9</b>	<b>Conclusão e Perspectivas</b> . . . . .	127
	<b>Apêndice A</b> . . . . .	131
	<b>Bibliografia</b> . . . . .	134

# Lista de Tabelas

7.1	Diferença de energias vibracionais do estado eletrônico $X^2\Pi$ do sistema OH . . . .	100
7.2	Diferença de energias vibracionais do estado eletrônico $A^2\Sigma^+$ do sistema OH. . . .	101
7.3	Fator de Franck-Condon dos níveis vibracionais da transição $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ do sistema OH. . . . .	102
7.4	Probabilidade de transição vibracional para a transição $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ do sistema OH variando as funções de momento de transição. . . . .	104
7.5	Probabilidade de transição vibracional para a transição $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ do sistema OH variando os estados vibracionais e as funções de momento de transição. . . .	105
7.6	Tempo de vida radiativa para o estado $A^2\Sigma^+$ do sistema OH. . . . .	106
7.7	Pesos sinápticos da rede neural 1-3t-1l dos ajustes das PEC's fundamental ( $X^2\Pi$ ) e excitada ( $A^2\Sigma^+$ ) e a correspondente DTMF do sistema OH. . . . .	106
8.1	Número de autofunções associadas aos potenciais diabáticos dos estados eletrônicos $B^1\Sigma^+$ e $D^1\Sigma^+$ da molécula CO usadas na construção da DPO-DVR. . . . .	116
8.2	Energia dos estados de ressonância de $B^1\Sigma^+$ - $D^1\Sigma^+$ da molécula CO. . . . .	124
8.3	Largura de linha dos estados de ressonância de $B^1\Sigma^+$ - $D^1\Sigma^+$ da molécula CO. .	124

# Lista de Figuras

4.1	Esquema ilustrativo de uma rede neural com arquitetura 1-3s-1l. . . . .	57
5.1	Funções DVR igualmente espaçadas (IE-DVR), geradas por funções de onda de uma partícula numa caixa unidimensional . . . . .	73
5.2	Funções DVR geradas numericamente (NG-DVR) usando autofunções do oscilador harmônico (Soares Neto e Costa 1998). . . . .	76
7.1	Curvas de treinamento de uma rede neural no ajuste da energia potencial do estado $A^2\Sigma^+$ do sistema OH. . . . .	97
7.2	Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos fundamental $X^2\Pi$ e excitado $A^2\Sigma^+$ do sistema OH usando redes neurais. . . . .	98
7.3	Função momento de transição dipolar para $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ do sistema OH usando rede neural. . . . .	98
8.1	Curvas de energia potencial diabática correspondente ao estado eletrônico $B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$ da molécula CO. . . . .	112
8.2	Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos fundamental $X^1\Sigma^+$ e excitados $B^1\Sigma^+$ e $D^1\Sigma^+$ da molécula CO. . . . .	113
8.3	Autofunções dos potenciais diabáticos $V_1$ ( $B^1\Sigma^+$ ) e $V_2$ ( $D^1\Sigma^+$ ) usando uma DVR igualmente espaçada. . . . .	115
8.4	Funções de base da representação da variável discreta otimizada para os potenciais diabáticos dos estados eletrônicos $B^1\Sigma^+$ e $D^1\Sigma^+$ da molécula CO. . . . .	116
8.5	Seção de choque de fotodissociação da transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$ da molécula CO usando 52, 55 e 56 pontos otimizados. . . . .	118
8.6	Seção de choque de fotodissociação da transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$ da molécula CO usando 60, 62 e 73 pontos otimizados. . . . .	119

- 8.7 Seção de choque de fotodissociação para as seguintes faixas de energia:  $6700 \text{ cm}^{-1}$  a  $6900 \text{ cm}^{-1}$  e  $17200 \text{ cm}^{-1}$  a  $17600 \text{ cm}^{-1}$ , usando 52, 55 e 56 pontos otimizados. . 120
- 8.8 Seção de choque de fotodissociação para as seguintes faixas de energia:  $6700 \text{ cm}^{-1}$  a  $6900 \text{ cm}^{-1}$  e  $18500 \text{ cm}^{-1}$  a  $20500 \text{ cm}^{-1}$ , usando 60, 62 e 73 pontos otimizados. . 121

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo da interação da radiação com a matéria é um importante tema em Física Atômica e Molecular pois é uma das fontes para análise espectroscópica da matéria. A radiação pode ser espalhada e/ou causar transições entre os estados quânticos dos átomos ou moléculas; os processos observados nas transições são a absorção - quando a transição é para um estado de maior energia, e a emissão - quando a transição é para um estado de menor energia. Muitas propriedades dos sistemas atômicos ou moleculares podem ser obtidas a partir do estudo da absorção e da emissão de radiação, por exemplo, probabilidade de transições, tempo de vida, seção de choque de fotodissociação e fotoionização, estados metaestáveis. Em particular, na aproximação de campo fraco o termo de interação no Hamiltoniano do problema pode ser tratado como uma perturbação responsável pelas transições (Loudon 1983).

A determinação dos estados quânticos dos sistemas moleculares é realizado através da Teoria Quântica, em geral, na formulação não-relativística, e compreende várias etapas (Szabo e Ostlund 1996, Zhang 1999). Uma aproximação usada na maioria dos cálculos em física molecular, que permite a separação entre o movimento eletrônico e nuclear, é devido a Born e Oppenheimer (1927). A aproximação de Born e Oppenheimer (BO) identifica diferentes escalas de energias: eletrônica, de rotação da molécula, de vibração nuclear. O cálculo da estrutura eletrônica é oneroso pois se trata de um problema de muitos corpos envolvendo partículas idênticas com interação Coulombiana. Na aproximação de Born-Oppenheimer, apenas um estado eletrônico é considerado e a energia eletrônica em função das coordenadas nucleares define a superfície de energia potencial (PES)<sup>1</sup>, que é de fundamental importância para a dinâmica dos núcleos nas moléculas.

A obtenção de PES teóricas compreende duas etapas principais: (i) o cálculo *ab initio* e/ou

---

<sup>1</sup>PES, do inglês Potential Energy Surface.

semi-empírico preciso da estrutura eletrônica e (ii) o ajuste das PES's a partir destes pontos. O processo de ajuste permite conhecer a energia eletrônica em muitas configurações nucleares. Tradicionalmente este processo é feito por séries de potências em um sistema de coordenadas apropriado (Simons, Parr e Finlan 1973, Murrell, Carter e Farantos 1984, Spirko, Jensen e Bunker 1985), por funções locais como no caso do “spline” cúbico (Sathyamurthy e Raff 1975, Bowman, Bittmann e Harding 1985, Press, Flannery e Teukolsky 1986), ou por potenciais semi-empíricos com parâmetros ajustáveis para reproduzir resultados experimentais e teóricos (Mezey 1987, Tully 1980). Os métodos usuais de ajustes, entretanto, apresentam dificuldades e erros que crescem com o aumento dos graus de liberdade do sistema (Mezey 1987). Assim, procedimentos alternativos para estes métodos têm sido constantemente investigados (Ho e Rabitz 1996, Kedziora e Shavitt 1997, Frishman, Hoffman e Kouri 1997, Makarov e Metiu 1998, Aquilanti, Capecchi e Cavalli 2000, Yu, Andersson e Nyman 2000, Collins 2002). Um deles é o método de Rede Neural Multicamada (NN)<sup>2</sup> que, no ajuste de superfícies permite, em princípio, tratar sistemas poliatômicos sem custos computacionais proibitivos. Uma das vantagens deste método é que o conhecimento prévio de características como mínimos e singularidades da forma funcional a ser ajustada é dispensado. Por causa da sua versatilidade, o método de redes neurais tem sido aplicado com grande sucesso em muitas áreas do conhecimento, inclusive na química teórica e física atômica e molecular (Androsiuk, Kulak e Sienicki 1993, Lagris, Likas e Fotiadis 1997, Silva, Acioli e Pedroza 1997, Braga, Braga e Belchior 1997, Kiss, Mandi e Beck 2000, de Souza e Canuto 2001, Sugawara 2001, Bohr, Frimand e Jalkanen 2001, Cho, No e Scheraga 2002).

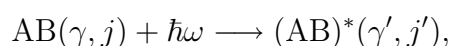
Por outro lado, a separação entre os graus de liberdade dos elétrons e dos núcleos falha se houver degenerescência dos autovalores do Hamiltoniano eletrônico (Gordon e Avron 2000). Neste caso, a aproximação de Born-Oppenheimer deixa de ser válida e a dinâmica dos núcleos envolve diferentes estados eletrônicos. De fato, muitos processos acontecem na natureza envolvendo dois ou mais estados eletrônicos com acoplamento não adiabático, com a possibilidade de transição de um estado para outro. Para estudar estes processos, existem duas propostas na definição da base eletrônica usada para expandir a função de onda molecular, chamadas respectivamente de representação diabática e representação adiabática. Esse problema não está completamente resolvido

---

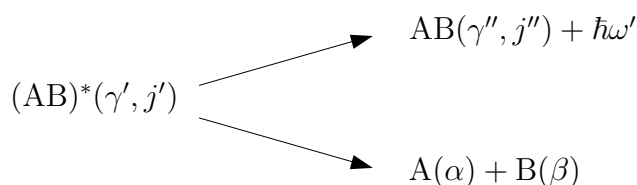
<sup>2</sup>NN, do inglês Neural Network.

e ainda é foco de grandes discussões na literatura, como pode ser visto nas referências (Mead e Truhlar 1982, Baer 1985, Parlant e Yarkony 1992, Baer e Alijah 2000, Kendrick, Mead e Truhlar 2000, Baer 2000). A dificuldade encontrada na representação diabática para descrever o problema molecular está no grande número de estados eletrônicos necessários para compor a base, enquanto que na representação adiabática precisa-se de um conjunto reduzido desses estados eletrônicos (e apenas um estado eletrônico na aproximação de Born-Oppenheimer). Quando uma base eletrônica “infinita” é usada, as duas representações contêm as mesmas informações e, portanto, espera-se que estejam relacionadas por uma transformação de base (Baer 1985). Um aspecto importante aqui é a obtenção de uma transformação entre as representações adiabática e diabática, motivada em unir as informações contidas nas funções de onda da representação adiabática com a simplicidade e eficiência da equação para os núcleos fornecida na representação diabática.

Pictoricamente, podemos ilustrar a interação como segue: um sistema molecular AB, em um determinado estado eletrônico, rotacional e vibracional, quando é atingido por um fóton de energia  $\hbar\omega$  “passa” para um estado excitado  $(AB)^*$ , ou seja,



onde  $(\gamma, j)$  e  $(\gamma', j')$ , representam, respectivamente, os estados quânticos do sistema molecular antes e depois de absorver um fóton;  $\gamma$  e  $\gamma'$  indicam os estados eletrônicos, enquanto  $j$  e  $j'$  os estados rovibracionais. Neste estágio o sistema molecular pode decair emitindo um fóton ou dissociar:



Os argumentos  $\gamma''$  e  $j''$  representam, respectivamente, os estados eletrônico e rovibracional do sistema molecular depois da emissão do fóton de energia  $\hbar\omega'$ . Quando o sistema dissocia,  $\alpha$  e  $\beta$ , indicam, respectivamente, os estados quânticos dos fragmentos A e B. A determinação dos estados quânticos moleculares  $\alpha$  e  $\beta$  é parte fundamental na compreensão da quebra de ligações,



na transferência de energia interna e nas transições radiativas e não radiativas. A fragmentação de uma molécula estável (ligada) através da absorção de um ou mais fótons é chamada de fotodissociação, e caracterizada como um processo de meio-espalhamento. Uma propriedade de interesse neste caso é a seção de choque de fotodissociação total, isto é, sobre todos os estados de espalhamento possíveis. Seu cálculo pode ser realizado, por exemplo, diretamente através da teoria de espalhamento independente do tempo (Heather e Light 1983, Engel e Schinke 1988), usando o método do canal artificial (Balint-Kurti e Shapiro 1981a, 1981b) e usando o método do potencial imaginário negativo (Prudente 1996, Schinke 1998). Em particular, os estados de espalhamento obtidos em termos dos operadores de Green têm eficiente representação fornecida pelo método do potencial imaginário negativo (NIP)<sup>3</sup>.

Quando o estado final tem energia numa região de forte acoplamento não adiabático entre estados eletrônicos excitados, a dinâmica molecular deve contemplar os estados eletrônicos envolvidos, e o operador Hamiltoniano molecular é um operador matricial  $n \times n$ , onde  $n$  é o número de estados eletrônicos envolvidos neste processo. Quando existem acoplamentos não adiabáticos entre estados eletrônicos, a solução do problema nuclear, ou seja, a determinação dos estados rovibracionais, consiste em determinar as soluções estacionárias (ou quase estacionárias) de um conjunto de equações diferenciais acopladas fornecidas pela representação adiabática ou diabática (Mead e Truhlar 1982, Baer 1985, Parlant e Yarkony 1992).

Nos processos citados acima, a determinação dos estados rovibracionais deve ser bastante acurada; assim, é necessário a utilização de métodos numéricos eficientes. Para o cálculo de estados excitados, os métodos mais utilizados são os métodos variacionais que permitem tratar sistemas de até quatro átomos com excelente precisão (Bačić e Light 1989, Tennyson 2000). Para tratar sistemas poliatômicos (com mais de quatro átomos) existem outras metodologias alternativas como, por exemplo, a aproximação perturbativa baseada nos modos normais de vibração (Wilson, Decius e Cross 1955, Papousek e Aliev 1982), o método do campo auto-consistente vibracional (Bowman 1978, Ratner e Gerber 1986) e algumas classes de métodos usando o Monte Carlo quântico (Prudente, Costa e Acioli 2000). Em particular, a aplicação do princípio variacional em problemas de estado ligado é muito usual e formalmente simples (Bačić e

---

<sup>3</sup>NIP, do inglês Negative Imaginary Potential.

Light 1989, Tennyson 2000). A formulação variacional expande a função de onda do problema em funções de base e a obtenção destas funções pode ser realizada através, por exemplo, das funções de base globais (Preiskon, Frye e Clementi 1991, Goodfriend 1991, Crawford e Yang 1992), do método elemento finito (Askar 1974, Linderberg 1987, Soares Neto e Prudente 1994) e do método da representação da variável discreta (Lill, Parker e Light 1982, Muckerman 1990, Colbert e Miller 1992). A formulação variacional será bastante explorada nesta dissertação usando o método da representação da variável discreta (DVR)<sup>4</sup>, que fornece um procedimento simples e eficiente para avaliar as integrais do procedimento variacional.

Nas situações onde existe acoplamento, o número de funções de base necessárias para tratar esse tipo de problema tende a aumentar bastante, implicando em um maior esforço computacional devido às dimensões das matrizes associadas ao princípio variacional. Além disso, o cálculo de estados metaestáveis, estados que apresentam características de estado ligado com um tempo de vida finito, e a determinação da seção de choque de fotodissociação na formulação de Green usando o método do potencial imaginário negativo exigem a diagonalização e/ou a inversão destas matrizes um número grande de vezes. Assim, torna-se de grande importância buscar procedimentos que reduzam o número de funções de base utilizadas para expandir as funções de onda do problema e conseqüentemente diminuam o tempo computacional necessário para realizar os cálculos. No presente trabalho propomos uma forma de construir uma base DVR que seja adaptada aos potenciais diabáticos, de forma a reduzir o número de funções necessárias para uma boa descrição do problema físico e, conseqüentemente, que diminuam o custo computacional devido às dimensões das matrizes.

Usando métodos independentes do tempo, nesta dissertação, tratamos o problema nuclear (Vianna, Fazzio e Canuto 2004) abordando as etapas básicas dos seguintes processos: (i) transições radiativas (decaimento a partir de um estado eletrônico excitado) e (ii) fotodissociação com acoplamento não adiabático (dissociação quando existe acoplamento não-adiabático entre estados eletrônicos excitados). Nestes processos, vamos explorar os seguintes aspectos metodológicos: no caso das transições radiativas, estamos interessados no ajuste de propriedades eletrônicas, a saber, energia potencial e momento de transição dipolar, usando o método de rede neural; no caso

---

<sup>4</sup>DVR, do inglês Discrete Variable Representation.

da fotodissociação com acoplamento não adiabático, propomos uma extensão na definição das funções de base do método DVR usando a otimização numérica das funções de base DVR devido a Echave e Clary (1992) e Soares Neto e Costa (1998). Em particular, estamos interessados no problema nuclear que envolve dois estados eletrônicos na representação diabática e neste caso, desenvolvemos o método DVR otimizado numericamente para dois potenciais diabáticos.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira. No capítulo 2 contextualizamos as possíveis abordagens na solução do problema molecular completo, a saber, as representações diabática e adiabática - onde a aproximação BO está inserida - bem como a transformação entre estas representações. Neste capítulo discutimos também a validade da aproximação BO. Para estudar o processo de interação da radiação com a matéria, apresentado no capítulo 3, usamos o tratamento semiclássico e a teoria de perturbação dependente do tempo. Neste contexto abordamos os processos de emissão espontânea e de fotodissociação de moléculas, no caso de campo fraco e na aproximação de dipolo. No capítulo 4 abordamos o problema eletrônico, onde discutimos as etapas envolvidas na determinação das superfícies de energia potencial e das funções de momento de transição dipolar. Neste capítulo apresentamos alguns métodos relacionados com o ajuste das superfícies. Em particular, discutimos o método de rede neural com retro-propagação de erros aplicado para estes ajustes. No capítulo 5 apresentamos o problema nuclear quando existe acoplamento entre dois estados eletrônicos na representação diabática. A metodologia empregada neste caso é o método variacional em conjunto com o método da representação da variável discreta, utilizado para calcular a representação matricial do operador Hamiltoniano molecular. Uma das principais contribuições desta dissertação diz respeito à otimização da representação da variável discreta para potenciais diabáticos. O capítulo 6 trata do desenvolvimento da seção de choque de fotodissociação na representação diabática usando o formalismo dos operadores de Green, em conjunto com o método do potencial imaginário negativo.

Os resultados apresentados aqui são divididos em duas etapas. Na primeira, capítulo 7, empregamos o algoritmo baseado no método de redes neurais para ajuste de funções de interesse. Este algoritmo foi aplicado para um sistema linear, o sistema OH. Neste contexto, foram calculados os estados rovibracionais, probabilidades de transições e tempo de vida radiativo para comparar os diversos ajustes. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na referência (Bittencourt, Prudente e Vianna 2004). A segunda etapa está apresentada no

capítulo 8; neste capítulo nossa proposta de extensão do método da representação da variável discreta para potenciais diabáticos é aplicada ao sistema molecular CO que apresenta acoplamento não adiabático entre dois estados eletrônicos excitados. Seção de choque de fotodissociação da transição  $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$  bem como a análise de ressonância e estados metaestáveis de CO é apresentada. No capítulo 9 apresentamos as conclusões e perspectivas deste trabalho.

# Capítulo 2

## Problema Molecular

O estudo de átomos e moléculas é realizado através da Teoria Quântica, em geral, na formulação não-relativística, e compreende várias etapas, em face da complexidade destes sistemas (Wilson et al. 1955, Weissbluth 1978, Wilson 1984, Szabo e Ostlund 1996, Zhang 1999, Vianna et al. 2004). Desde o surgimento da Mecânica Quântica um grande esforço foi feito na tentativa de melhor descrever e explicar os resultados experimentais relacionados a átomos e moléculas como, por exemplo, os espectros de emissão/absorção e as reações químicas. O tratamento é feito a partir da dinâmica dos seus constituintes, os elétrons que “orbitam” em torno dos núcleos, que, por sua vez, são formados pelos prótons e neutrons. O átomo de hidrogênio, um problema de duas partículas, é o único com solução exata. Para todos os outros sistemas, a julgar pelo número de partículas, vários métodos aproximativos devem ser utilizados. Levando-se em conta a massa das partículas envolvidas (a massa do próton é aproximadamente 1836 vezes a massa do elétron), já nos primeiros estudos observou-se que uma consideração básica seria possível: o tratamento diferenciado da dinâmica dos elétrons e dos núcleos, onde os elétrons mover-se-iam em torno dos núcleos parados e os núcleos mover-se-iam em um potencial efetivo criado pelos elétrons adicionada à repulsão nuclear. Essa aproximação, devido a Born e Oppenheimer (1927), é usada na maioria dos cálculos em física molecular. Inicialmente, tal teoria identifica escalas de energias diferentes: a escala eletrônica que, em unidades atômicas, é da ordem de 1, a escala de rotação da molécula, da ordem de  $1/M$ , e a escala da vibração nuclear, da ordem de  $(1/M)^{\frac{1}{2}}$ , onde  $M$  é a razão entre a massa do núcleo e do elétron (Gerder 1969, Messiah 1970). A consideração dos elétrons como os graus de liberdade rápidos é central para a teoria. A separação entre graus de liberdade rápidos, dos elétrons, e lentos, dos núcleos, falha se houver degenerescência dos autovalores do Hamiltoniano eletrônico (Gordon e Avron 2000). Neste caso a aproximação de Born-Oppenheimer deixa de ser válida e a dinâmica dos núcleos deve envolver diferentes estados eletrônicos (Smith 1969, Mead e Truhlar 1982, Baer 1985, Parlant e Yarkony 1992, Kendrick

et al. 2000, Kendrick, Mead e Truhlar 2002).

Neste capítulo será apresentado os tipos de tratamentos possíveis do problema molecular completo e está dividido da seguinte maneira. A seção 2.1 estabelece o problema a ser resolvido. Nas seções 2.2 e 2.3 apresentamos as possíveis propostas para definição da base eletrônica na expansão da função de onda molecular, chamadas de representação diabática (seção 2.2) e representação adiabática (seção 2.3). No contexto da representação adiabática, subseção 2.3.1, discute-se a validade da aproximação de Born-Oppenheimer. Na seção 2.4 apresentamos a conexão entre as representações, visando a obtenção de uma base diabática a partir de uma base adiabática. Finalizamos com o caso em que dois estados eletrônicos são necessários para o cálculo da dinâmica dos núcleos, que é de particular interesse no presente trabalho. O desenvolvimento deste capítulo foi baseado principalmente nos trabalhos de Mead e Truhlar (1982), Baer (1985) e Parlant e Yarkony (1992).

## 2.1 Estabelecimento do Problema

A definição matemática do problema molecular, no âmbito da Mecânica Quântica não relativística, é dada pela equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_{mol}(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{R}}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{R}}; t) = 0 \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{r}$  e  $\tilde{\mathbf{R}}$  representam todas as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, e  $\hat{H}_{mol}$  é o operador Hamiltoniano do sistema molecular. Ao longo do texto as equações serão apresentadas em unidades atômicas (u.a.) onde a constante  $\hbar$ , a massa e a carga do elétron são iguais a 1(um).

Para uma molécula de  $\mathcal{N}_A$  núcleos e  $\mathcal{N}$  elétrons e na ausência de campos externos, o Hamiltoniano molecular é dado por (Szabo e Ostlund 1996):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{mol}(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{R}}) = & - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{1}{2M_A} \nabla_{\tilde{\mathbf{R}}_A}^2 + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j>i}^{\mathcal{N}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{\mathcal{N}_A} \sum_{B>A}^{\mathcal{N}_A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ & - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{A=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ,  $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \tilde{\mathbf{R}}_A|$  é a distância entre o

elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ,  $R_{AB} = |\tilde{\mathbf{R}}_A - \tilde{\mathbf{R}}_B|$  é a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ ,  $M_A$  e  $Z_A$  denotam, respectivamente, a massa e a carga do núcleo  $A$ . Os dois primeiros termos são referentes a energia cinética dos elétrons ( $\hat{T}_e$ ) e dos núcleos ( $\hat{T}_N$ ), respectivamente. Os outros termos são devido a interação de Coulomb. Assim, o terceiro e o quarto são os termos de repulsão elétron-elétron ( $\hat{V}_{el,el}$ ) e núcleon-núcleo ( $\hat{V}_{N,N}$ ), respectivamente. O último é o termo de atração elétron-núcleo ( $\hat{V}_{el,N}$ ).

Considerando um sistema de coordenadas que separe o movimento de translação do centro de massa dos movimentos internos da molécula, podemos remover o movimento do centro de massa e definir um vetor  $\mathbf{R}$  com dimensão  $3\mathcal{N}_A - 3$  para o sistema com  $\mathcal{N}_A$  átomos. Por conveniência, também podemos fazer um escalonamento de massa nas coordenadas nucleares tal que todas as massas nucleares reduzidas tenham o mesmo valor  $M$  (Mead e Truhlar 1982, Baer 1985, Parlant e Yarkony 1992).<sup>1</sup> Dessa forma, a Hamiltoniano molecular pode ser escrito como

$$\hat{H}_{mol}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j>i}^{\mathcal{N}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{\mathcal{N}_A} \sum_{B>A}^{\mathcal{N}_A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{A=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.3)$$

onde  $M$  é dada em termos das massas dos núcleos. O operador diferencial  $\nabla_{\mathbf{R}}$  denota um operador vetorial de dimensão  $3\mathcal{N}_A - 3$ ,

$$\nabla_{\mathbf{R}} = \left( \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_{3\mathcal{N}_A-3}} \right) = \left( \partial_{x_1}, \partial_{x_2}, \partial_{x_3}, \dots, \partial_{x_{3\mathcal{N}_A-3}} \right), \quad (2.4)$$

portanto,

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 = \left( \partial_{x_1}^2 + \partial_{x_2}^2 + \partial_{x_3}^2 + \dots + \partial_{x_{3\mathcal{N}_A-3}}^2 \right). \quad (2.5)$$

Como  $\hat{H}_{mol}$  não depende do tempo, a solução da equação (2.1) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi(t). \quad (2.6)$$

---

<sup>1</sup>Deve-se observar que há um outro procedimento em que nas equações aparece um termo de massa (Sutcliffe 1994).

Usando a função (2.6) e multiplicando a equação (2.1) por  $\frac{1}{\chi\psi}$ , obtém-se

$$\frac{i}{\chi(t)} \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = \frac{1}{\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})} \hat{H}_{mol}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.7)$$

Para que esta igualdade seja satisfeita é necessário que os dois lados de (2.7) sejam iguais a uma constante, que é a energia molecular  $E_{mol}$ . A parte temporal fica

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = E_{mol} \chi(t), \quad (2.8)$$

cuja solução é:

$$\chi(t) = e^{-iE_{mol}t}.$$

Por outro lado, o problema independente do tempo (a parte espacial) é dado pela seguinte equação de autovalor

$$\hat{H}_{mol}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{mol} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.9)$$

cujas soluções  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  são os estados estacionários do sistema molecular. Assim, a função de onda total do problema (2.1) é dada por

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{-iE_{mol}t}. \quad (2.10)$$

Dessa forma, o problema molecular consiste em encontrar soluções da equação (2.9), que é conhecida como a equação de Schrödinger independente do tempo.

Seguindo o procedimento de Born e Oppenheimer escreve-se o Hamiltoniano  $\hat{H}_{mol}$  da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{mol}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= -\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ \hat{H}_{mol}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &\equiv \hat{T}_N + \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde  $\hat{T}_N$  é o operador energia cinética nuclear e  $\hat{H}_{el}$  é o operador Hamiltoniano eletrônico, dado



por

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j>i}^{\mathcal{N}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{A=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{\mathcal{N}_A} \sum_{B>A}^{\mathcal{N}_A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.12)$$

que depende parametricamente das coordenadas dos núcleos, devido aos dois últimos termos.

Usando a expressão (2.11) para reescrever a equação (2.9), tem-se

$$\left[ \hat{T}_N + \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{mol} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.13)$$

A função de onda  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  pode ser calculada em termos de um conjunto completo de funções de base eletrônica  $\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$ , ( $\alpha = 1, 2, \dots, \infty$ ), da seguinte maneira:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{\infty} \xi_\alpha(\mathbf{R}) \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0), \quad (2.14)$$

onde as funções de base  $\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$ , ( $\alpha = 1, 2, \dots, \infty$ ), são as soluções da seguinte equação de autovalor

$$\hat{H}_{el} \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) = E_\alpha^{el}(\mathbf{R}_0) \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0); \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \infty). \quad (2.15)$$

Dessa forma,  $\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$  são autofunções do operador eletrônico (2.12) com as propriedades de ortogonalidade no espaço das coordenadas eletrônicas:

$$\int \zeta_\alpha^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \zeta_\beta(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.16)$$

e completeza

$$\sum_{\alpha} \zeta_\alpha^*(\mathbf{r}'; \mathbf{R}_0) \zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.17)$$

formando uma base completa no espaço de Hilbert. As funções  $\xi_\alpha(\mathbf{R})$ , ( $\alpha = 1, 2, \dots, \infty$ ), identificadas como autofunções nucleares, representam os coeficientes da expansão exata de  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  na base  $\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$  [equação (2.14)]. O problema eletrônico será abordado no capítulo 4, onde serão discutidas as dificuldades intrínsecas no cálculo das energias e autofunções eletrônicas.

Na equação (2.15),  $E_\alpha^{el}(\mathbf{R}_0)$ , ( $\alpha = 1, 2, \dots, \infty$ ), são os autovalores eletrônicos e  $\mathbf{R}_0$  representa um conjunto de coordenadas nucleares que pode ser igual ou não à  $\mathbf{R}$ . Uma questão a ser discutida nas próximas seções diz respeito aos tipos de base eletrônica na expansão (2.14), para a

solução da equação (2.13). Eles podem ser obtidos de duas maneiras, chamadas de representação diabática e adiabática.

## 2.2 Representação Diabática

Na Representação Diabática (RD) a base eletrônica é obtida para uma única configuração nuclear ( $\mathbf{R}_0$  constante), ou seja,  $\zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$  não varia com as coordenadas dos núcleos. Dessa forma,  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  na expressão (2.14) é dada em termos de um conjunto de base eletrônica fixo em relação às coordenadas nucleares. Substituindo a expansão (2.14) na equação (2.13), obtém-se

$$\left( \hat{T}_N + \hat{H}_{el} \right) \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) = E_{mol} \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0), \quad (2.18)$$

o índice  $d$  denota a base diabática. Portanto,

$$\sum_{\alpha} \left[ \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \hat{T}_N \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) + \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \hat{H}_{el} \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \right] = \sum_{\alpha} E_{mol} \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}). \quad (2.19)$$

Escrevendo o Hamiltoniano eletrônico de maneira conveniente,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,el}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{el,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{N,N}(\mathbf{R}) \\ &\quad + \hat{V}_{el,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{V}_{N,N}(\mathbf{R}_0) - \hat{V}_{el,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) - \hat{V}_{N,N}(\mathbf{R}_0) \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde  $\mathbf{R}_0$  deve ser entendido como um conjunto de coordenadas nucleares numa determinada configuração,  $\hat{V}_{el,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  e  $\hat{V}_{N,N}(\mathbf{R}_0)$  são os termos de interação, respectivamente, entre os pares elétron-núcleo e núcleo-núcleo nesta configuração particular. A expressão (2.20) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{V}_{el,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{N,N}(\mathbf{R}) - \hat{V}_{el,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) - \hat{V}_{N,N}(\mathbf{R}_0) \\ &= \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \end{aligned} \quad (2.21)$$

onde  $\hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  contém os termos do potencial de Coulomb que dependem das coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$ :

$$\hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{V}_{el,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{N,N}(\mathbf{R}) \quad (2.22)$$

e

$$\hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = \hat{V}_{el,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{V}_{N,N}(\mathbf{R}_0) \quad (2.23)$$

Substituindo a expressão (2.21) na equação (2.19), obtém-se

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \left[ \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \hat{T}_N \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) + \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) [\hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)] \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \right] \\ = \sum_{\alpha} E_{mol} \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0). \end{aligned}$$

Multiplicando à esquerda pelo complexo conjugado  $\zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$  e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, obtém-se

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \left[ \int \zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \right] \hat{T}_N \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \\ + \sum_{\alpha} \left[ \int \zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) [\hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)] \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \right] \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \\ = \sum_{\alpha} E_{mol} \left[ \int \zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \right] \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}). \quad (2.24) \end{aligned}$$

Usando a equação (2.15) e as propriedades (2.16) obtém-se que

$$\begin{aligned} \hat{T}_N \xi_{\beta}^d(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha} \left[ \int \zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) [\hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + E_{\alpha}^{el}(\mathbf{R}_0)] \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \right] \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \\ = E_{mol} \xi_{\beta}^d(\mathbf{R}). \quad (2.25) \end{aligned}$$

Em notação matricial, a equação (2.25) tem a forma

$$\mathbf{T}_N \boldsymbol{\xi}^d(\mathbf{R}) + [\mathbf{U}(\mathbf{R}; \mathbf{R}_0) - E_{mol} \cdot \mathbf{1}] \boldsymbol{\xi}^d(\mathbf{R}) = 0, \quad (2.26)$$

onde  $\boldsymbol{\xi}^{dT}(\mathbf{R})$  é o vetor linha  $(\xi_1^d, \xi_2^d, \dots)$  e  $\mathbf{U}(\mathbf{R}; \mathbf{R}_0)$  é a matriz potencial diabática com os elementos:

$$\begin{aligned} U_{\beta\alpha}(\mathbf{R}; \mathbf{R}_0) &= \int \zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) [\hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + E_{\alpha}^{el}(\mathbf{R}_0)] \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \\ &= E_{\alpha}^{el}(\mathbf{R}_0) \delta_{\alpha\beta} + \int \zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) [\hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{v}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)] \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Explicitando o operador  $\hat{T}_N$ , a equação (2.26) fica

$$\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \boldsymbol{\xi}^d(\mathbf{R}) + [\mathbf{U}(\mathbf{R}; \mathbf{R}_0) - E_{mol} \cdot \mathbf{1}] \boldsymbol{\xi}^d(\mathbf{R}) = 0. \quad (2.28)$$

O conjunto de equações acopladas (2.28) é resultado do tratamento diabático do problema molecular. O termo não-diagonal da equação (2.28) é devido à matriz  $\mathbf{U}(\mathbf{R}; \mathbf{R}_0)$ , cujos elementos diagonais são as superfícies de energia potencial diabáticas e os elementos fora da diagonal são os termos de acoplamento diabáticos entre os diferentes estados eletrônicos. Estes últimos são diretamente responsáveis pelas transições não adiabáticas entre diferentes estados eletrônicos, ou seja, de uma superfície diabática para outra. Uma dificuldade que é encontrada nesta representação passa pela necessidade de um conjunto muito grande de funções base  $\zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$  para descrever de maneira satisfatória o sistema molecular. Como citado acima, tal base é obtida a partir da solução do problema eletrônico para uma determinada configuração nuclear [equação (2.15)]. Entretanto, o cálculo *ab initio* dos estados eletrônicos tem um alto custo computacional, especialmente para os estados excitados e para sistemas com um grande número de elétrons, muitas vezes sem alcançar a precisão desejada. Apresentaremos na próxima seção uma outra proposta de escolha das funções de base  $\zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$ , que é a representação adiabática.

### 2.3 Representação Adiabática

Na Representação Adiabática (RA) a base eletrônica depende parametricamente das coordenadas dos núcleos e temos, portanto, informações da estrutura eletrônica para configurações nucleares diferentes. É exatamente neste contexto que aparece o conceito tão importante e familiar de superfície de energia potencial eletrônica adiabática, interpretada como sendo um potencial efetivo sentido pelos núcleos devido ao movimento dos elétrons. Veremos que o operador matricial

de energia potencial na representação adiabática é diagonal e nos conduz à aproximação de Born-Oppenheimer quando não existe cruzamento ou acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos. Neste caso, apenas um estado eletrônico é considerado no cálculo de estados rovibracionais ou no estudo de processos de espalhamento envolvendo átomos e moléculas.

A base eletrônica adiabática, utilizada para expandir a função de onda molecular, depende parametricamente da configuração nuclear, ou seja,  $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}$  nas expressões (2.14) e (2.15). Desta forma, tem-se que

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{\infty} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.29)$$

$$\hat{H}_{el} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\alpha}^{el}(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}); \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \infty) \quad (2.30)$$

onde  $E_{\alpha}^{el}(\mathbf{R})$ , ( $\alpha = 1, 2, \dots, \infty$ ), chamadas de superfícies de energia potencial adiabáticas, dependem das coordenadas nucleares e são interpretadas para cada estado eletrônico  $\alpha$  como o potencial efetivo no qual os núcleos se movem. Sua obtenção é a partir da solução do problema eletrônico discutida no capítulo 4.

O procedimento aqui é análogo ao realizado na seção 2.2, lembrando que neste caso o operador  $\hat{T}_N$  também atua nas funções  $\zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ . Dessa forma, substituindo a expressão (2.29) na equação (2.13), obtém-se

$$\begin{aligned} & - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M} [\xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) + 2[\nabla_{\mathbf{R}} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R})] \cdot [\nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R})]] \\ & + \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) H_{el} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{mol} \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \end{aligned}$$

Multiplicando a expressão acima por  $\zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e integrando em  $\mathbf{r}$ , temos

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \frac{1}{2M} \left[ \int \zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \right] \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M} \left[ \int \zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \right] \nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \\ + 2 \sum_{\alpha} \frac{1}{2M} [\nabla_{\mathbf{R}} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R})] \cdot \int \zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \\ - \sum_{\alpha} \left[ \int \zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \right] (E_{\alpha}^{el}(\mathbf{R}) - E_{mol}) \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) = 0, \end{aligned}$$

onde usamos a equação (2.30). Empregando a relação de ortogonalidade (2.16), obtém-se

$$-\frac{1}{2M} \left[ \nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_{\beta}^a(\mathbf{R}) + 2 \sum_{\alpha} \vec{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha} \tau_{\beta\alpha}^{(2)} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \right] + (E_{\beta}^{el}(\mathbf{R}) - E_{mol}) \xi_{\beta}^a(\mathbf{R}) = 0, \quad (2.31)$$

onde

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)}(\mathbf{R}) &= \int \zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \\ \tau_{\beta\alpha}^{(2)}(\mathbf{R}) &= \int \zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, \infty) \end{aligned} \quad (2.32)$$

são conhecidos, para  $\alpha \neq \beta$ , como termos de acoplamento não adiabáticos de primeira e de segunda ordem, respectivamente, e  $\tau_{\beta\beta}^{(2)}$  são chamados de termos adiabáticos. Em notação matricial,

$$-\frac{1}{2M} \left[ \nabla_{\mathbf{R}}^2 + 2\vec{\boldsymbol{\tau}}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} + \boldsymbol{\tau}^{(2)} \right] \boldsymbol{\xi}^a(\mathbf{R}) + [\mathbf{E}^{el}(\mathbf{R}) - E_{mol} \cdot \mathbf{1}] \boldsymbol{\xi}^a(\mathbf{R}) = 0, \quad (2.33)$$

onde  $\mathbf{E}^{el}(\mathbf{R})$ , chamada de matriz adiabática, é uma matriz diagonal cujos elementos são as superfícies de energia potencial adiabáticas construídas a partir do cálculo da energia eletrônica para diferentes configurações nucleares. Segundo a expressão (2.32),  $\vec{\boldsymbol{\tau}}^{(1)}$  é uma matriz anti-simétrica se as funções eletrônicas forem reais (Szabo e Ostlund 1996).

A representação adiabática apresenta dificuldades relacionadas à determinação de  $\vec{\boldsymbol{\tau}}^{(1)}$ ,  $\boldsymbol{\tau}^{(2)}$  e no cálculo da dinâmica dos núcleos. A solução das equações acopladas (2.33) é onerosa, principalmente por causa do termo  $\vec{\boldsymbol{\tau}}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}}$ , chamado de termo derivativo. Como se nota, as equações acopladas apresentam derivadas de primeira e segunda ordem nas autofunções nucleares. Por outro lado, no cálculo de  $\vec{\boldsymbol{\tau}}^{(1)}$  e  $\boldsymbol{\tau}^{(2)}$  aparecem derivadas de primeira e segunda ordem, respectivamente, nas autofunções eletrônicas (com relação às coordenadas nucleares). Estes fatores tornam as equações (2.33) de difícil tratamento numérico (Parlant e Yarkony 1992). Por outro lado, a vantagem na parte eletrônica é que serão necessários menos estados eletrônicos, em comparação com a representação diabática, para descrever bem um estado molecular.

Comparando as equações (2.28) e (2.33) nota-se que as equações (2.28) para o estudo da dinâmica dos núcleos são mais simples do que as equações (2.33). Entretanto, a representação adiabática é mais usual, e obrigatória sobretudo no âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer que será apresentado a seguir, seção 2.3.1, pois esta fornece os potenciais efetivos sentidos pe-

los núcleos, ou seja, as superfícies de energia potencial adiabáticas associadas a cada estado eletrônico.

É com o propósito de unir as vantagens das representações, principalmente a importância da base adiabática e a simplicidade das equações diabáticas (2.28), que é proposta uma “nova representação diabática” por meio de uma transformação na base adiabática (Mead e Truhlar 1982, Baer 1985, Parlant e Yarkony 1992). As questões correlatas serão tratadas na seção 2.4.

### 2.3.1 Aproximação de Born - Oppenheimer

A aproximação de Born e Oppenheimer (1927) consiste em assumir os termos  $\vec{\tau}^{(1)}$  e  $\tau^{(2)}$  como sendo nulos. Desta forma, a equação (2.33) fica:

$$-\frac{1}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2\xi^a(\mathbf{R}) + [\mathbf{E}^{el}(\mathbf{R}) - E_{mol} \cdot \mathbf{1}] \xi^a(\mathbf{R}) = 0. \quad (2.34)$$

Esta equação depende apenas das coordenadas nucleares e descreve a dinâmica dos núcleos da molécula. Como os termos da equação (2.34) são diagonais, podemos escrever explicitamente uma equação para cada  $\alpha$ -ésimo estado eletrônico

$$\hat{H}_{nu}^\alpha(\mathbf{R})\xi_\alpha^a(\mathbf{R}) = E_{mol}\xi_\alpha^a(\mathbf{R}), \quad (2.35)$$

com  $\hat{H}_{nu}^\alpha$ , Hamiltoniano nuclear, dado por

$$\hat{H}_{nu} = -\frac{1}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_\alpha^{el}(\mathbf{R}) \quad (2.36)$$

onde  $E_\alpha^{el}(\mathbf{R})$  é o potencial sentido pelos núcleos quando a molécula estiver no  $\alpha$ -ésimo estado eletrônico. Esta aproximação é válida quando não existe acoplamento ou cruzamento entre os diferentes estados eletrônicos e é justificada pela ordem de grandeza dos níveis de energia envolvidos na molécula, a saber, eletrônico, vibracional e rotacional. Sempre que for possível considerar apenas uma superfície adiabática como sendo o potencial efetivo sentido pelos núcleos estamos nos referindo então à aproximação introduzida por Born e Oppenheimer. De fato, quando a variação de  $\zeta_\alpha^a(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  com relação às coordenadas nucleares é pequena, os termos de acoplamentos são pequenos e podem ser desprezados quando comparados com o primeiro termo

de (2.33)<sup>2</sup>.

No apêndice A desenvolvemos explicitamente o problema nuclear para moléculas diatômicas dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, ou seja, para a equação (2.35), cujo resultado será usado em varias partes do presente trabalho.

## 2.4 Transformação Adiabática - Diabática

A dificuldade encontrada na representação diabática para descrever o problema molecular, como discutido acima, está no número de estados eletrônicos necessários para compor a base, enquanto que na representação adiabática precisamos de um conjunto reduzido desses estados eletrônicos (e apenas um estado eletrônico na aproximação de Born-Oppenheimer). Quando usamos uma base eletrônica “infinita”, as duas representações contém as mesmas informações e, portanto, espera-se que estejam relacionadas por uma transformação de base (Baer 1985). Nesta seção discutimos a obtenção de uma transformação entre as representações adiabática e diabática, motivada em unir as informações contidas nas funções de onda da representação adiabática com a simplicidade e eficiência da equação para os núcleos fornecida na representação diabática.

No que segue, apresentamos as condições de uma transformação na base adiabática que nos leva à equação diabática para os núcleos. Inicialmente propomos a seguinte transformação na equação (2.33):

$$\xi^a(\mathbf{R}) = \Lambda(\mathbf{R})\eta(\mathbf{R}). \quad (2.37)$$

Usando a expressão (2.37) na equação (2.33), tem-se

$$\begin{aligned} & \Lambda \nabla_{\mathbf{R}}^2 \eta(\mathbf{R}) + 2 \left[ \nabla_{\mathbf{R}} \Lambda + \vec{\tau}^{(1)} \Lambda \right] \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \eta(\mathbf{R}) \\ & + \left\{ \left[ \nabla_{\mathbf{R}}^2 + 2\vec{\tau}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} + \tau^{(2)} \right] \Lambda - 2M [E^{el}(\mathbf{R}) - E_{mol}] \Lambda \right\} \eta(\mathbf{R}) = 0, \end{aligned} \quad (2.38)$$

---

<sup>2</sup>Uma outra aproximação utilizada é a aproximação adiabática onde, neste caso, somente os termos  $\alpha \neq \beta$  da equação (2.31) são considerados nulos. Os  $\tau_{\beta\beta}^{(2)}$  são acrescentados à superfície de energia potencial, pois os termos  $\vec{\tau}_{\beta\beta}^{(1)}$  são identicamente nulos.



onde as seguintes identidades foram utilizadas:

$$\nabla_{\mathbf{R}}(\Lambda\eta) = \Lambda\nabla_{\mathbf{R}}\eta + \eta\nabla_{\mathbf{R}}\Lambda \quad (2.39)$$

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2(\Lambda\eta) = \Lambda\nabla_{\mathbf{R}}^2\eta + 2(\nabla_{\mathbf{R}}\Lambda) \cdot (\nabla_{\mathbf{R}}\eta) + \eta(\nabla_{\mathbf{R}}^2\Lambda). \quad (2.40)$$

A matriz  $\Lambda$  pode ser escolhida (Baer 1985) de tal forma que os coeficientes de  $\nabla_{\mathbf{R}}\eta$  em (2.38) sejam nulos. Ou seja, a matriz de transformação  $\Lambda$  deve ser uma solução da equação vetorial:

$$\nabla_{\mathbf{R}}\Lambda + \vec{\tau}^{(1)}\Lambda = 0. \quad (2.41)$$

Nos casos em que a equação (2.41) tem solução, pode-se mostrar que sob certas condições (Baer 1985), dentre elas a completeza da base eletrônica,  $\Lambda$  também satisfaz a equação

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2\Lambda + 2\vec{\tau}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}}\Lambda + \tau^{(2)}\Lambda = 0. \quad (2.42)$$

Esta afirmação pode ser verificada aplicando o operador  $\nabla_{\mathbf{R}}$  na equação (2.41),

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2\Lambda + (\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \vec{\tau}^{(1)})\Lambda + \vec{\tau}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}}\Lambda = 0. \quad (2.43)$$

Desenvolvendo o segundo termo através da equação (2.32)

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \vec{\tau}^{(1)} &= \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \left[ \int \zeta_{\beta}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \right] \\ &= \int \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\beta}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} + \int \zeta_{\beta}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.44)$$

mas, usando a propriedade de completeza (2.17) e a equação (2.32):

$$\begin{aligned} \int \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\beta}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} &= \sum_{\gamma} \int \int \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\beta}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_{\gamma}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_{\gamma}^*(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{r}' \\ &= \sum_{\gamma} \vec{\tau}_{\gamma\beta}^{(1)} \cdot \vec{\tau}_{\gamma\alpha}^{(1)} \\ &= \sum_{\gamma} (-\vec{\tau}_{\beta\gamma}^{(1)}) \cdot \vec{\tau}_{\gamma\alpha}^{(1)}, \end{aligned} \quad (2.45)$$

onde

$$\vec{\tau}_{\gamma\beta}^{(1)} = -\vec{\tau}_{\beta\gamma}^{(1)}. \quad (2.46)$$

Em notação matricial, a equação (2.44) fica

$$\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \vec{\tau}^{(1)} = -\vec{\tau}^{(1)} \cdot \vec{\tau}^{(1)} + \boldsymbol{\tau}^{(2)}, \quad (2.47)$$

Substituindo o resultado (2.47) na equação (2.43),

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 \boldsymbol{\Lambda} - \vec{\tau}^{(1)} \cdot \vec{\tau}^{(1)} \boldsymbol{\Lambda} + \boldsymbol{\tau}^{(2)} \boldsymbol{\Lambda} + \vec{\tau}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\Lambda} = 0. \quad (2.48)$$

mas, segundo a equação (2.41),

$$\vec{\tau}^{(1)} \boldsymbol{\Lambda} = -\nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\Lambda}, \quad (2.49)$$

Portanto, as equações (2.48) e (2.49) fornecem a equação (2.42), confirmando a afirmação acima de que as equações (2.41) e (2.42) são satisfeitas simultaneamente.

Outro resultado da equação (2.41) é que  $\boldsymbol{\Lambda}$  é uma matriz ortogonal. De fato, tomando a transposta da equação (2.41) e usando a propriedade (2.46), tem-se

$$\nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\Lambda}^\dagger - \vec{\tau}^{(1)} \boldsymbol{\Lambda}^\dagger = 0. \quad (2.50)$$

Multiplicando a equação (2.41) à esquerda por  $\boldsymbol{\Lambda}^\dagger$  e a equação (2.50) à direita por  $\boldsymbol{\Lambda}$  e somando os resultados,

$$\boldsymbol{\Lambda}^\dagger (\nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\Lambda}) + (\nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\Lambda}^\dagger) \boldsymbol{\Lambda} = 0. \quad (2.51)$$

A equação (2.51) fornece

$$\nabla_{\mathbf{R}} (\boldsymbol{\Lambda}^\dagger \boldsymbol{\Lambda}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{C} = \boldsymbol{\Lambda}^\dagger \boldsymbol{\Lambda}, \quad (2.52)$$

onde  $\mathbf{C}$  é uma matriz constante independente de todas as coordenadas na definição de  $\nabla_{\mathbf{R}}$ . Escolhendo  $\boldsymbol{\Lambda}$  como sendo a matriz identidade numa dada configuração  $\boldsymbol{\Lambda}(\mathbf{R}_0) = \mathbf{I}$ , então  $\mathbf{C}$  também é igual à  $\mathbf{I}$  implicando que  $\boldsymbol{\Lambda}$  é ortogonal em todas as configurações nucleares.

Usando então as expressões (2.41) e (2.42), a equação (2.38) se reduz à

$$\boldsymbol{\Lambda} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \boldsymbol{\eta}(\mathbf{R}) - 2M \left[ \mathbf{E}^{el}(\mathbf{R}) - \mathbf{E}_{mol} \right] \boldsymbol{\Lambda} \boldsymbol{\eta} = 0. \quad (2.53)$$

Multiplicando (2.53) à esquerda por  $\Lambda^\dagger$  obtém-se uma equação para  $\eta(\mathbf{R})$

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 \eta(\mathbf{R}) - 2M [\mathbf{V}(\mathbf{R}) - \mathbf{E}_{mol}] \eta(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.54)$$

ou ainda,

$$-\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \eta(\mathbf{R}) + [\mathbf{V}(\mathbf{R}) - \mathbf{E}_{mol}] \eta(\mathbf{R}) = 0. \quad (2.55)$$

Verificando a semelhança da equação (2.55) com à obtida na representação diabática, equação (2.33), podemos interpretar  $\mathbf{V}(\mathbf{R})$  como sendo uma matriz potencial diabática dada por

$$\mathbf{V}(\mathbf{R}) = \Lambda^\dagger \mathbf{E}^{el}(\mathbf{R}) \Lambda. \quad (2.56)$$

Recapitulando, a equação adiabática (2.33) transformada pela expressão (2.37), com  $\Lambda$  satisfazendo as equações (2.41) e (2.42), nos transporta para uma equação semelhante àquela obtida na representação diabática (2.28), com novas funções diabáticas  $\eta(\mathbf{R})$  para os núcleos.

A matriz  $\mathbf{V}(\mathbf{R})$  é diferente da matriz diabática  $\mathbf{U}(\mathbf{R}; \mathbf{R}_0)$ , pois suas definições dependem de bases completas e impraticáveis. Mas, em princípio, quando o conjunto de base adiabática é suficientemente grande as duas matrizes diabáticas  $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{V}$  devem fornecer as mesmas informações (Baer 1985). Entretanto, a proposta de construir bases diabáticas a partir de bases adiabáticas menores, em geral, não permite a construção de bases estritamente diabáticas<sup>3,4</sup>. No caso particular de moléculas diatômicas, para as quais só existe um grau de liberdade interno, a equação (2.41) é unidimensional e a solução é trivial, existindo então bases estritamente diabáticas a partir de bases adiabáticas, como é discutido na referência (Mead e Truhlar 1982).

Quando o sistema molecular de interesse apresenta acoplamento não-adiabático é natural recorrer à representação diabática obtida pela transformação A-D por algumas razões. Dentre elas, o fato que essa transformação fornece uma equação para a dinâmica dos núcleos mais simples, semelhante a da representação diabática. Tudo se passa como se a transformação adiabática-diabática trocasse os termos de acoplamento não-adiabáticos da representação adiabática pela matriz potencial diabática  $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ . Na seção seguinte será apresentada a matriz de transformação no caso de dois estados eletrônicos acoplados,

---

<sup>3</sup>O termo *base estritamente diabática* refere-se ao caso em que todos os termos de acoplamento derivativos desaparecem.

<sup>4</sup>Esse problema não está completamente resolvido e ainda é foco de grandes discussões na literatura (ver referências (Baer e Alijah 2000, Kendrick et al. 2000, Baer 2000)). Entretanto, não apresentamos tais discussões pois elas não fazem parte do escopo do nosso trabalho.

de particular interesse no presente trabalho.

## 2.5 Caso Particular de Dois Estados Eletrônicos

Trataremos aqui o caso de acoplamento não adiabático entre dois dos infinitos estados eletrônicos. Como a matriz de transformação adiabática-diabática  $\mathbf{\Lambda}$  deve ser ortogonal, ela pode ser escrita como:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta(\mathbf{R}) & -\text{sen}\vartheta(\mathbf{R}) \\ \text{sen}\vartheta(\mathbf{R}) & \cos\vartheta(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

onde a função  $\vartheta(\mathbf{R})$  é determinada através da solução da equação (2.41) com o termo de acoplamento.

Usando a equação (2.46), então

$$\vec{\tau}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\tau}^{(1)} \\ -\vec{\tau}^{(1)} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.58)$$

e segundo a equação (2.32), para o caso de dois estados eletrônicos  $\zeta_1^a(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e  $\zeta_2^a(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , temos

$$\vec{\tau}^{(1)}(\mathbf{R}) = \int \zeta_1^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_2^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r}. \quad (2.59)$$

Dessa forma, substituindo as equações (2.57) e (2.58) na equação (2.41), obtém-se

$$\nabla_{\mathbf{R}} \vartheta(\mathbf{R}) = \vec{\tau}^{(1)}(\mathbf{R}). \quad (2.60)$$

Aplicando o operador rotacional na equação (2.60), tem-se

$$\nabla_{\mathbf{R}} \times \nabla_{\mathbf{R}} \vartheta(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \vec{\tau}^{(1)}(\mathbf{R}). \quad (2.61)$$

Como  $\nabla_{\mathbf{R}} \times \nabla_{\mathbf{R}} \vartheta(\mathbf{R})$  é sempre nulo, a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$\nabla_{\mathbf{R}} \times \vec{\tau}^{(1)}(\mathbf{R}) = 0. \quad (2.62)$$

Então, usando duas coordenadas quaisquer do operador  $\nabla_{\mathbf{R}}$ , definido na equação (2.3), temos

$$\partial_{x_1} \tau_{x_2}^{(1)}(\mathbf{R}) - \partial_{x_2} \tau_{x_1}^{(1)}(\mathbf{R}) = 0, \quad (2.63)$$

onde

$$\begin{aligned}\tau_{x_1}^{(1)}(\mathbf{R}) &= \int \zeta_1^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \partial_{x_1} \zeta_2^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} = \left( \tau_{x_1}^{(1)} \right)_{12} \\ \tau_{x_2}^{(1)}(\mathbf{R}) &= \int \zeta_1^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \partial_{x_2} \zeta_2^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} = \left( \tau_{x_2}^{(1)} \right)_{12}.\end{aligned}\quad (2.64)$$

Desenvolvendo os termos da equação (2.63):

$$\partial_{x_1} \tau_{x_2}^{(1)}(\mathbf{R}) - \partial_{x_2} \tau_{x_1}^{(1)}(\mathbf{R}) = \int \partial_{x_1} \zeta_1^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \partial_{x_2} \zeta_2^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} - \int \partial_{x_2} \zeta_1^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \partial_{x_1} \zeta_2^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r}. \quad (2.65)$$

Em geral, o termo do lado direito da equação (2.65) não é zero e a equação (2.63) não tem solução.

Mas, usando a relação de completeza (2.17),

$$\begin{aligned}\partial_{x_1} \tau_{x_2}^{(1)}(\mathbf{R}) - \partial_{x_2} \tau_{x_1}^{(1)}(\mathbf{R}) &= \int \int \partial_{x_1} \zeta_1^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{\alpha} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^{a*}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) \partial_{x_2} \zeta_2^a(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{r}' \\ &- \int \int \partial_{x_2} \zeta_1^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{\alpha} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^{a*}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) \partial_{x_1} \zeta_2^a(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{r}' \\ &= \sum_{\alpha} \int \partial_{x_1} \zeta_1^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \int \zeta_{\alpha}^{a*}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) \partial_{x_2} \zeta_2^a(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r}' \\ &- \sum_{\alpha} \int \partial_{x_2} \zeta_1^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \int \zeta_{\alpha}^{a*}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) \partial_{x_1} \zeta_2^a(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r}'\end{aligned}$$

que pode ser escrita, segundo as equações (2.64), na forma

$$\begin{aligned}\partial_{x_1} \tau_{x_2}^{(1)}(\mathbf{R}) - \partial_{x_2} \tau_{x_1}^{(1)}(\mathbf{R}) &= \sum_{\alpha=3}^{\infty} \left[ \left( \tau_{x_1}^{(1)} \right)_{\alpha 1} \left( \tau_{x_2}^{(1)} \right)_{\alpha 2} - \left( \tau_{x_2}^{(1)} \right)_{\alpha 1} \left( \tau_{x_1}^{(1)} \right)_{\alpha 2} \right] \\ &= - \sum_{\alpha=3}^{\infty} \left[ \left( \tau_{x_1}^{(1)} \right)_{1\alpha} \left( \tau_{x_2}^{(1)} \right)_{\alpha 2} - \left( \tau_{x_2}^{(1)} \right)_{1\alpha} \left( \tau_{x_1}^{(1)} \right)_{\alpha 2} \right],\end{aligned}\quad (2.66)$$

Em geral, o lado direito da equação (2.65) se anula somente se  $\alpha = 1, 2$ , ou seja, somente se tentamos representar os estados eletrônicos de interesse para todo  $\mathbf{R}$  em termos de dois estados eletrônicos.

Para um sistema diatômico, cuja parte angular está resolvida, e com centro de massa removido, temos somente um grau de liberdade interno, portanto a equação (2.60) se torna trivial

$$\frac{d}{dR} \vartheta(R) = \tau^{(1)}(R), \quad (2.67)$$

onde  $R$  é a distância entre os núcleos. Integrando (2.67), obtém-se

$$\vartheta(R) = \vartheta(R_0) + \int_{R_0}^R \tau^{(1)}(R) dR. \quad (2.68)$$

O procedimento de mudar a representação é um problema em aberto; as críticas passam pela dificuldade de solução das equações (2.41) e (2.42). Mesmo no caso de dois estados eletrônicos encontramos a equação (2.60) que para sistemas poliatômicos não pode ser, em geral, resolvida exatamente (Parlant e Yarkony 1992). Nestes casos, busca-se então construir uma base aproximadamente adiabática baseada não em uma transformação matemática mas em argumentos físicos (Garrett e Truhlar 1981).

Quando podemos determinar  $\vartheta(\mathbf{R})$ , resolvendo o conjunto de equações acopladas (2.63), os estados  $\eta(\mathbf{R})$  e  $\xi(\mathbf{R})$  ficam conectados pela transformação (2.57), ou seja,

$$\begin{pmatrix} \xi_1^a(\mathbf{R}) \\ \xi_2^a(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta(\mathbf{R}) & -\text{sen}\vartheta(\mathbf{R}) \\ \text{sen}\vartheta(\mathbf{R}) & \cos\vartheta(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1(\mathbf{R}) \\ \eta_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}. \quad (2.69)$$

Considerando a equação (2.55), podemos escrever a equação dos núcleos para o caso de dois estados eletrônicos acoplados

$$\left( -\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \mathbf{V}(\mathbf{R}) \right) \begin{pmatrix} \eta_1(\mathbf{R}) \\ \eta_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = E_{mol} \begin{pmatrix} \eta_1(\mathbf{R}) \\ \eta_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

onde o Hamiltoniano nuclear é dado pela matriz

$$\hat{\mathbf{H}}^d = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{V}_{11}(\mathbf{R}) & \hat{V}_{12}(\mathbf{R}) \\ \hat{V}_{21}(\mathbf{R}) & \hat{V}_{22}(\mathbf{R}) \end{pmatrix}. \quad (2.71)$$

Segundo a equação (2.56), os potenciais diabáticos  $\hat{V}_{IJ}$ ,  $I, J = 1, 2$  se relacionam com os potenciais adiabáticos  $E_I^{el}$ ,  $I = 1, 2$  por

$$\begin{aligned} \hat{V}_{11} &= E_1^{el} \cos^2\vartheta + E_2^{el} \text{sen}^2\vartheta \\ \hat{V}_{22} &= E_1^{el} \text{sen}^2\vartheta + E_2^{el} \cos^2\vartheta \\ \hat{V}_{12} &= \hat{V}_{21} = \frac{1}{2} (E_2^{el} - E_1^{el}) \text{sen}2\vartheta, \end{aligned} \quad (2.72)$$

pois  $\hat{\mathbf{H}}_{nu}^d$  deve ser hermitiana, portanto  $V_{12}(\mathbf{R}) = V_{21}(\mathbf{R})$ . Então,

$$\hat{\mathbf{H}}^d = \begin{pmatrix} \hat{H}_{11}^d & \hat{V}_{12} \\ V_{12} & \hat{H}_{22}^d \end{pmatrix}.$$

Pode-se notar uma semelhança entre os termos da diagonal da equação (2.70) com a equação nuclear na aproximação de Born-Oppenheimer (2.34).

Apesar dos elementos do operador Hamiltoniano nuclear apresentarem os potenciais diabáticos obtidos a partir de potenciais adiabáticos, chamaremos  $\mathbf{V}(\mathbf{R})$  simplesmente de potencial diabático. Dessa forma, os elementos da diagonal são os potenciais diabáticos e os elementos fora da diagonal são os acoplamentos não adiabáticos. Em particular, o problema nuclear para sistemas diatômicos com acoplamento entre dois estados eletrônicos será apresentado no capítulo 5, onde discutimos a determinação dos estados vibracionais das moléculas a partir da solução da equação (2.70).

# Capítulo 3

## Interação da Radiação com a Matéria

O processo de interação da radiação com a matéria pode ser estudado através de um tratamento semiclássico ou usando o formalismo da segunda quantização.

Segundo a teoria clássica, a radiação é descrita pelo Eletromagnetismo Clássico de Maxwell, sendo tratada como uma quantidade algébrica, ou seja, como uma função das coordenadas de posição e do tempo (Jackson 1998). No tratamento semiclássico da interação considera-se o campo de radiação clássico e a matéria quantum-mecanicamente, ou seja, segundo a mecânica quântica (Schatz e Ratner 1983, Loudon 1983, Schinke 1993). Como a radiação pode apresentar características ondulatórias ou corpusculares, dependendo do processo estudado, algumas considerações *ad hoc* devem ser feitas. Por exemplo, a de que associados ao campo estão os fótons cuja energia é dada por  $\hbar\omega$ .

A abordagem mais geral, no estudo da interação, consiste num tratamento estritamente quântico e utiliza o formalismo da segunda quantização. Com este procedimento, a radiação é tratada em termos de operadores, com seu caráter corpuscular manifestado através da quantização do campo de radiação clássico (Sakurai 1994, Schatz e Ratner 1983, Loudon 1983). Neste caso, tanto a matéria quanto o campo são quantizados.

As duas abordagens fornecem o mesmo resultado no limite quando o número de fótons envolvidos no processo é muito grande. No presente trabalho usamos o tratamento semiclássico da interação, que é suficiente para o entendimento dos processos de nosso interesse.

Este capítulo está dividido da seguinte maneira. Na seção 3.1 apresenta-se, para os fins do presente trabalho, uma breve revisão da teoria clássica de Maxwell para o campo eletromagnético. A interação da radiação com a matéria na formulação semiclássica é discutida na seção 3.2. Para examinar as transições entre os estados quânticos da matéria, sob a influência dos fótons do campo de radiação, aborda-se na seção 3.2.1 alguns resultados da teoria de perturbação dependente do tempo de primeira ordem (Pauling e Wilson 1935). Dessa forma, ainda na seção 3.2.1, apresentam-se as expressões para a taxa de transição entre os estados da molécula. Nas seções 3.3 e 3.4 abordam-se os processos de absorção e emissão, respectivamente. Em particular, o interesse está na obtenção da seção de choque



de fotodissociação [seção 3.3.1] e da probabilidade de transição no processo de emissão espontânea [seção 3.4.1].

### 3.1 Teoria Eletromagnética de Maxwell

O campo eletromagnético pode ser descrito pelo conjunto de equações diferenciais acopladas para o campo elétrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  e a indução magnética  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  (Jackson 1998), chamadas de equações de Maxwell, que no meio vácuo e no SI, são dadas por

$$\begin{aligned} \epsilon_o \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho & \quad e \quad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 & \quad e \quad \nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_o \mu_o \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_o \mathbf{J} \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde  $\rho(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  são as fontes do campo eletromagnético, respectivamente, as densidades de carga e de corrente. As constantes  $\epsilon_o$  e  $\mu_o$  são, respectivamente, a permissividade elétrica e permeabilidade magnética no espaço livre ou vácuo.

Pode-se reescrever as equações de Maxwell (3.1) pela introdução de dois potenciais, um escalar  $\phi(\mathbf{r}, t)$  e outro vetorial  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , como será apresentado abaixo. Desta forma, o número de equações necessárias para determinar  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  é reduzido (Jackson 1998).

Sabendo que para um dado campo vetorial  $\mathbf{A}$  tem-se  $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$ , então é possível reescrever a primeira equação de  $\mathbf{B}$  da seguinte forma:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (3.2)$$

Substituindo esse resultado na segunda equação de  $\mathbf{E}$ , obtém-se

$$\nabla \times \left( \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0. \quad (3.3)$$

Mas, para um campo escalar  $\phi$  qualquer tem-se  $\nabla \times \nabla \phi = 0$ . Desta forma, a equação (3.3) deve satisfazer a seguinte relação

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \phi, \quad (3.4)$$

onde o sinal menos é convenção na literatura. Portanto, o campo elétrico é dado por:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}. \quad (3.5)$$

Dessa forma, o problema de determinar os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ , equações (3.2) e (3.5), se transforma em encontrar os potenciais  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  e  $\phi(\mathbf{r}, t)$ .

As expressões (3.2) e (3.5) não definem unicamente os potenciais. As mudanças nos potenciais, que não alteram os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ , são chamadas de transformação de calibre (Jackson 1998, Schiff 1968):

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= \mathbf{A} + \nabla\chi \\ \phi' &= \phi - \frac{\partial\chi}{\partial t}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

onde a função de calibre  $\chi$  é uma função arbitrária de  $\mathbf{r}$  e  $t$ .

As equações para a determinação dos potenciais são obtidas a partir das equações para os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  (3.1) da seguinte forma. Combinando  $\epsilon_o\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho$  com (3.5), obtém-se

$$\nabla^2\phi - \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \mathbf{A}) = -\frac{\rho}{\epsilon_o} \quad (3.7)$$

e substituindo os campos dados pelas expressões (3.2) e (3.5) na segunda equação de  $\mathbf{B}$ , obtém-se

$$\nabla^2\mathbf{A} - \epsilon_o\mu_o\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla\left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \epsilon_o\mu_o\frac{\partial\phi}{\partial t}\right) = -\mu_o\mathbf{J}. \quad (3.8)$$

A equação (3.8) pode ser simplificada usando a transformação de calibre (3.6), de  $\mathbf{A}$  e  $\phi$  para  $\mathbf{A}'$  e  $\phi'$ , tal que os novos potenciais satisfaçam a chamada condição de Lorentz:

$$\nabla \cdot \mathbf{A}' + \epsilon_o\mu_o\frac{\partial\phi'}{\partial t} = 0. \quad (3.9)$$

A função de calibre  $\chi$  então satisfaz a equação:

$$\nabla^2\chi - \epsilon_o\mu_o\frac{\partial^2\chi}{\partial t^2} = -\left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \epsilon_o\mu_o\frac{\partial\phi}{\partial t}\right). \quad (3.10)$$

Dessa forma, as equações para os potenciais são dadas por:

$$\begin{aligned}\nabla^2\phi' - \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \mathbf{A}') &= -\frac{\rho}{\epsilon_o} \\ \nabla^2\mathbf{A}' - \epsilon_o\mu_o\frac{\partial^2\mathbf{A}'}{\partial t^2} &= -\mu_o\mathbf{J}.\end{aligned}\quad (3.11)$$

Na ausência de cargas,  $\rho = 0$  e  $\mathbf{J} = 0$ , é possível escolher a função de calibre tal que  $\nabla \cdot \mathbf{A}' = 0$  e  $\phi' = 0$  para todo  $\mathbf{r}$  e  $t$ , sem perda de generalidade (Jackson 1998, Schiff 1968). Estas condições para os potenciais caracterizam o calibre de Coulomb, também chamado de calibre de radiação. Desta forma, a equação (3.11) resulta em

$$\nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} = 0, \quad (3.12)$$

onde  $c = (\epsilon_o\mu_o)^{-\frac{1}{2}}$  é a velocidade de propagação da luz no vácuo. Portanto, o potencial vetor  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  satisfaz uma equação de onda, cuja solução considerada é uma onda plana monocromática que se propaga livremente no espaço

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \left( e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right) \quad (3.13)$$

$$= 2A_0\hat{\mathbf{e}}\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t) \quad (3.14)$$

onde  $\omega^2 = k^2c^2$ ,  $\mathbf{k}$  é a direção de propagação da onda eletromagnética,  $A_0$  é a amplitude da onda e  $\hat{\mathbf{e}}$  é um versor na direção do potencial vetor  $\mathbf{A}$ .

Impondo-se o calibre de Coulomb sobre o potencial vetor,

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = -2\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = 0, \quad (3.15)$$

obtém-se que  $\mathbf{A}_0$  e  $\mathbf{k}$  devem ser perpendiculares entre si, característica de ondas transversais. Neste contexto, os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ , equações (3.2) e (3.5), são então dados por

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = -2\omega A_0\hat{\mathbf{e}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (3.16)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = -2A_0(\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}) \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (3.17)$$

Note que os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  são perpendiculares entre si e à direção  $\mathbf{k}$ .

Falta ainda determinar a constante  $A_0$ . Sabe-se que a densidade de energia do campo de radiação é dada por  $\frac{1}{2}(\epsilon_o|\mathbf{E}|^2 + \mu_o^{-1}|\mathbf{B}|^2)$  (Jackson 1998). Por outro lado, segundo a Teoria Quântica, o campo de

radiação, formado por fótons ou quanta de luz, tem a densidade de energia dada por  $\frac{N\hbar\omega}{V}$  (Sakurai 1994), onde  $N$  é o número de fótons com frequência  $\omega$ , e  $V$  é o volume que confina o campo. A relação entre essas densidades de energia é determinada considerando a média espaço-temporal da densidade de energia do campo clássico. Então, integrando a densidade de energia em um período, segue que

$$\begin{aligned} \frac{N\hbar\omega}{V} &= \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^{-1} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt \frac{1}{2} \left[ \epsilon_o \overline{\mathbf{E}^2} + \mu_o^{-1} \overline{\mathbf{B}^2} \right] \\ &= \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^{-1} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt 2A_0^2 \omega^2 \epsilon_o \overline{\sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = A_0^2 \omega^2 \epsilon_o, \end{aligned}$$

onde foi usado  $|\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$  e a média espacial  $\overline{\sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \frac{1}{2}$ , portanto obtém-se que

$$A_0(\omega) = \left( \frac{\hbar N}{2\epsilon_o \omega V} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.18)$$

O vetor de Poynting representa a densidade de corrente de energia, isto é, a taxa de energia através de uma área unitária normal à direção da propagação  $\mathbf{k}$ ,

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B}. \quad (3.19)$$

A intensidade da radiação na direção de  $\mathbf{k}$  é dada em função da média sobre um período de  $\mathbf{S}$ ,

$$\mathcal{I}(\omega) \equiv \overline{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{k}} = 2\epsilon_o \omega^2 c A_0^2(\omega), \quad (3.20)$$

e substituindo  $A_0$  pela expressão (3.18),

$$\mathcal{I}(\omega) = \frac{N\hbar\omega}{V} c. \quad (3.21)$$

As grandezas  $A_0(\omega)$  e  $\mathcal{I}(\omega)$ , em função da energia do fóton, permitem fazer uma abordagem semiclássica da interação da radiação com a matéria.

### 3.2 Tratamento Semiclássico da Interação com a Matéria

O Hamiltoniano de uma partícula com carga  $q$  e massa  $m$  em um campo eletromagnético é dado por (Bransden e Joachain 1967)

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 + q\phi. \quad (3.22)$$

onde  $\mathbf{P}$  é o momentum linear da partícula,  $\phi$  e  $\mathbf{A}$  são os potenciais escalar e vetorial do campo eletromagnético apresentado na seção 3.1. No tratamento semiclássico da interação da radiação com a matéria trata-se o campo classicamente e a matéria quanticamente. Dessa forma,  $\mathbf{P}$  representa o operador momentum linear da partícula, ou seja,  $\mathbf{P} \rightarrow -i\hbar\nabla$ , e o Hamiltoniano fica

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - q\mathbf{A})^2, \quad (3.23)$$

onde estamos considerando o calibre de Coulomb ( $\phi = 0$ ). Como  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{A}$  não comutam, alguns cuidados são necessários no desenvolvimento do termo quadrático no Hamiltoniano (3.23). Então,

$$(-i\hbar\nabla - q\mathbf{A})^2 = -\hbar^2\nabla^2 + i\hbar q(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + q^2\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \quad (3.24)$$

Mas, usando o calibre de Coulomb obtém-se que:

$$(\nabla \cdot \mathbf{A}\psi) = (\nabla \cdot \mathbf{A})\psi + (\mathbf{A} \cdot \nabla)\psi = (\mathbf{A} \cdot \nabla)\psi, \quad (3.25)$$

e, então, a expressão (3.24) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2 = -\hbar^2\nabla^2 + 2i\hbar q \mathbf{A} \cdot \nabla + q^2\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \quad (3.26)$$

Substituindo o termo (3.26) no Hamiltoniano de interação (3.23), obtém-se

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \quad (3.27)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética da partícula, o segundo representa a interação da radiação com a matéria e o último diz respeito apenas ao campo, ou seja, é considerado como termo da radiação livre.

Para um campo eletromagnético fraco, pode-se considerar que a interação entre a radiação e a matéria se dá basicamente pelo termo  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$ , pois, neste caso,  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$  é comparativamente muito menor (Loudon 1983, Schinke 1993) e pode ser desprezado. Assim, o Hamiltoniano (3.27) fica

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \quad (3.28)$$

onde o primeiro termo é o operador de energia cinética, ou seja, o Hamiltoniano de uma partícula livre,

e o segundo termo caracteriza a interação ou acoplamento da radiação com a matéria.

Inspirando-se na discussão anterior e ignorando os termos que dependem do spin<sup>1</sup>, o Hamiltoniano para um sistema molecular em interação com o campo eletromagnético é dado por

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t))^2 + \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{1}{2M_B} (\mathbf{P}_B - eZ_B\mathbf{A}(\mathbf{R}_B, t))^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.29)$$

onde  $q = -e$  para os elétrons,  $q = eZ_B$  para o  $B$ -ésimo núcleo, os índices  $i$  e  $B$  dizem respeito, respectivamente, aos elétrons e núcleos da molécula,  $\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla_i$  e  $\mathbf{P}_B = -i\hbar\nabla_B$  são, respectivamente, o momentum linear do  $i$ -ésimo elétron e do  $B$ -ésimo núcleo,  $\mathbf{r}$  representa as  $3\mathcal{N}$  coordenadas eletrônicas e  $\mathbf{R}$  as  $3\mathcal{N}$  nucleares. O termo  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  representa os potenciais da interação Coulombiana dos elétrons e núcleos. Na aproximação de campo fraco, o Hamiltoniano molecular não relativístico fica

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{2m_e} (-\hbar^2\nabla_i^2 + 2i\hbar e \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \nabla_i) \\ &+ \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{1}{2M_B} (-\hbar^2\nabla_B^2 - 2i\hbar e Z_B \mathbf{A}(\mathbf{R}_B, t) \cdot \nabla_B) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \end{aligned}$$

ou seja,

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \mathcal{V}(t) \quad (3.30)$$

onde o termo  $H_0$  é o Hamiltoniano molecular do sistema isolado<sup>2</sup> e  $\hat{\mathcal{V}}(t)$  é o Hamiltoniano de interação da radiação com a matéria, dado por

$$\hat{\mathcal{V}}(t) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{e}{m_e} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i - \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{eZ_B}{M_B} \mathbf{A}(\mathbf{R}_B, t) \cdot \mathbf{P}_B, \quad (3.31)$$

cujos termos se referem à interação dos elétrons e núcleos com o campo eletromagnético, através do potencial vetor  $\mathbf{A}$ , dado pela expressão (3.14).

Nesta aproximação de campo fraco, a intensidade do campo eletromagnético é pequena e o termo de interação  $\hat{\mathcal{V}}(t)$  pode ser tratado como uma perturbação responsável pelas transições moleculares causadas pelos fótons do campo de radiação. Neste contexto os processos envolvem apenas um fóton (Loudon 1983).

<sup>1</sup>Esta aproximação é chamada de acoplamento mínimo e não leva em conta as interações do tipo spin-spin e spin-órbita, por exemplo.

<sup>2</sup>Este Hamiltoniano molecular foi apresentado no capítulo 2 em unidades atômicas, equação (2.2).

### 3.2.1 Taxa de Transição

Na aproximação de campo fraco, o método utilizado para tratar a interação, fornecendo a taxa de transição entre os níveis quânticos moleculares disponíveis, a saber, eletrônico, vibracional e rotacional, é a teoria de perturbação dependente do tempo<sup>3</sup>. Este método nos fornece as expressões matemáticas para calcular as transições induzidas pelo campo eletromagnético.

Como citado na seção anterior,  $\hat{H}(t)$ , equação (3.30), pode ser separado em uma parte  $\hat{H}_0$  que não depende do tempo mais a perturbação  $\hat{V}(t)$ . No desenvolvimento da teoria de perturbação é assumido que o problema, quando  $\hat{V}(t) = 0$ , pode ser resolvido exatamente<sup>4</sup>.

A equação de Schrödinger associada à  $\hat{H}(t)$ , na representação das coordenadas, é dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \left( \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t), \quad (3.32)$$

sendo  $\hat{H}_0$  o Hamiltoniano molecular na ausência de campos externos, cujos estados estacionários são fornecidos por

$$\hat{H}_0 \psi_N^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_N \psi_N^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad (3.33)$$

onde  $\psi_N^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  são funções de onda moleculares normalizadas, com a parte temporal dada por  $e^{-i\frac{E_N}{\hbar}t}$ ; os autovalores  $E_N$  correspondem à energia total do sistema molecular. Como o conjunto dessas funções é completo e funciona como base, a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$  pode ser expandida da seguinte maneira:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \sum_N C_N(t) e^{-i\frac{E_N}{\hbar}t} \psi_N^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.34)$$

que, assumindo normalizada, fornece

$$\sum_N |C_N(t)|^2 = 1. \quad (3.35)$$

A base  $\{\psi_N^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$  é formada pelos conjuntos discreto e contínuo, o último correspondendo aos estados não ligados das autofunções estacionárias da molécula.

Substituindo a expansão (3.34) na equação (3.32) e usando o fato de que as autofunções moleculares são ortonormais

$$\int \psi_F^{0*} \psi_N^0 d^{3N} \mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R} = \delta_{FN},$$

<sup>3</sup>Os detalhes da teoria de perturbação dependente do tempo podem ser encontrados, por exemplo, nas referências (Schatz e Ratner 1983, Sakurai 1994, Bransden e Joachain 1967).

<sup>4</sup>Nos capítulos 2, 4 e 5 discutimos como resolver o problema molecular independente do tempo.

onde  $d^{3N}\mathbf{r}$  e  $d^{3N_A}\mathbf{R}$  representam os elementos de volume no espaço dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, obtém-se

$$i\hbar\frac{d}{dt}C_F(t) = \sum_N \hat{V}_{FN}(t)C_N(t)e^{i\omega_{FN}t}, \quad F = 0, 1, 2, \dots \quad (3.36)$$

onde

$$\hat{V}_{FN}(t) = \int \psi_F^{0*}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\hat{V}(t)\psi_N^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d^{3N}\mathbf{r}d^{3N_A}\mathbf{R} \quad (3.37)$$

e  $\omega_{FN}$ , chamada de frequência de “Bohr” ou de transição, é dada por

$$\omega_{FN} = \frac{E_F - E_N}{\hbar}. \quad (3.38)$$

Portanto, a teoria de perturbação fornece um conjunto de equações diferenciais de 1ª ordem acopladas (3.36) que descreve a evolução do sistema molecular sob a perturbação externa  $\hat{V}(t)$ .

Considerando apenas uma das autofunções de  $\hat{H}_0$ , digamos  $\psi_I^0$ , representando o estado molecular ocupado no momento inicial (antes do campo ser ligado), tem-se a seguinte condição

$$C_N(t \leq 0) = \delta_{NI} \quad (3.39)$$

ou seja,  $C_{N=I}(0) = 1$  e  $C_{N \neq I}(0) = 0$ . Quando o campo for ligado, ou seja,  $\hat{V}(t) \neq 0$ , os outros estados moleculares diferentes de  $\psi_I^0$  também serão populados pelas transições causadas por  $\hat{V}(t)$ .

O sistema de equações (3.36) pode ser resolvido por aproximações sucessivas (Sakurai 1994, Schatz e Ratner 1983, Bransden e Joachain 1967). Assumindo que a interação  $\hat{V}_{NI}(t)$  é muito pequena pode-se usar apenas a primeira ordem da aproximação, que consiste em substituir os coeficientes  $C_N(t)$  do lado direito da equação (3.36) pelos seus valores iniciais  $\delta_{NI}$ . Dessa forma, a evolução de cada estado  $F \neq I$  passa a ser governada por

$$C_F^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_{FI}(t')e^{i\omega_{FI}t'}. \quad (3.40)$$

Mas,  $\int \psi_F^{0*}\Psi d^{3N}\mathbf{r}d^{3N_A}\mathbf{R} = C_F(t)e^{-i\frac{E_F}{\hbar}t}$ , cujo módulo ao quadrado fornece a probabilidade  $\mathcal{P}_F$  de encontrar a molécula no estado estacionário  $\psi_F^0$ , no tempo  $t$ , ou seja,

$$\mathcal{P}_F = \left| C_F^{(1)}(t) \right|^2. \quad (3.41)$$



A taxa de transição é definida como a probabilidade de transição por unidade de tempo, ou seja,

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F} = \frac{d}{dt} \mathcal{P}_F(t). \quad (3.42)$$

Para obter esta propriedade é necessário calcular os elementos de matriz do potencial de interação entre as autofunções de  $\hat{H}_0$ , dados pela expressão (3.37). Substituindo na expressão (3.31) a solução (3.13) do potencial vetor, obtém-se o potencial de interação da radiação com a matéria da seguinte forma

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{V}}(t) = & \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{e}{m_e} A_0 \left( e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} e^{+i\omega t} \right) \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{p}_i \\ & - \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{eZ_B}{M_B} A_0 \left( e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} e^{+i\omega t} \right) \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{P}_B \end{aligned} \quad (3.43)$$

ou

$$\hat{\mathcal{V}}(t) = \hat{\mathcal{U}}(\mathbf{k}) e^{-i\omega t} + \hat{\mathcal{U}}(-\mathbf{k}) e^{i\omega t}, \quad (3.44)$$

onde

$$\hat{\mathcal{U}}(\pm\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{e}{m_e} A_0 e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{p}_i - \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{eZ_B}{M_B} A_0 e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{P}_B. \quad (3.45)$$

Assim, o potencial de interação da radiação com a matéria tem a forma harmônica ou periódica.

A taxa de transição, definida na expressão (3.41) no caso de perturbação harmônica, é dada pela regra de ouro de Fermi (Sakurai 1994, Schatz e Ratner 1983, Bransden e Joachain 1967), ou seja

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F} = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{\mathcal{U}}_{FI}|^2 \delta(E_F - E_I \pm \hbar\omega), \quad (3.46)$$

onde

$$\hat{\mathcal{U}}_{FI} = \int \psi_F^{0*} \hat{\mathcal{U}} \psi_I^0 d^{3N} \mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R}. \quad (3.47)$$

A função delta garante que somente estados tendo energia  $E_F = E_I \pm \hbar\omega$  podem participar dos processos, isto é, a energia deve ser conservada. Portanto, os processos observados são a absorção e a emissão de fótons estimuladas na molécula pelo campo de radiação. O termo proporcional a  $e^{-i\omega t}$  é responsável pela **absorção** e tem-se  $E_F = E_I + \hbar\omega$  (o estado final tem energia maior que o inicial), enquanto o termo contendo  $e^{i\omega t}$  é responsável pela **emissão** e resulta em  $E_F = E_I - \hbar\omega$  (o estado inicial tem energia maior que o final). Então, usando a definição (3.38) e a propriedade da função delta

$\delta(bx) = \frac{1}{b}\delta(x)$ , tem-se que

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{abs}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{\mathcal{U}}_{FI}(\mathbf{k})|^2 \delta(\omega_{FI} - \omega) \quad (3.48)$$

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{emi}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{\mathcal{U}}_{FI}(-\mathbf{k})|^2 \delta(\omega_{FI} + \omega), \quad (3.49)$$

onde  $\omega_{FI} = |\omega_{FI}|$  na absorção e  $\omega_{FI} = -|\omega_{FI}|$  na emissão, sendo  $|\hat{\mathcal{U}}_{FI}(\mathbf{k})|^2 = |\hat{\mathcal{U}}_{FI}(-\mathbf{k})|^2$ .

Em muitos casos de interesse prático o comprimento de onda da radiação pode ser considerado muito grande em relação às dimensões moleculares, ou seja,  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$  e  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B \ll 1$ . Os elementos de matriz  $\mathcal{U}_{FI}$ , equação (3.47), podem ser simplificados fazendo a seguinte expansão no potencial perturbativo (Sakurai 1994, Schatz e Ratner 1983)

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 \pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2}{2} + \dots \quad (3.50)$$

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} = 1 \pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B + \frac{(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B)^2}{2} + \dots \quad (3.51)$$

com os termos dominantes sendo

$$\begin{aligned} e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &\simeq 1 \\ e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} &\simeq 1, \end{aligned} \quad (3.52)$$

que consiste em assumir que os campos elétrico e magnético são praticamente constantes nas dimensões da molécula; esta aproximação é conhecida como aproximação de dipolo.

Usando as aproximações (3.52) no potencial da equação (3.45),  $\mathcal{U}_{FI}$  fica então

$$\mathcal{U}_{FI}(\pm\mathbf{k}) = \int \psi_F^{0*} \left[ \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{eA_0}{m_e} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_i - \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{eZ_B A_0}{M_B} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P}_B \right] \psi_I^0 d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R}, \quad (3.53)$$

ou seja, na aproximação de dipolo tem-se  $\mathcal{U}_{FI}(\mathbf{k}) = \mathcal{U}_{FI}(-\mathbf{k})$ ,

$$\mathcal{U}_{FI} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{eA_0}{m_e} \int \psi_F^{0*} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_i \psi_I^0 d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R} - \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{eZ_B A_0}{M_B} \int \psi_F^{0*} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P}_B \psi_I^0 d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R}. \quad (3.54)$$

Considerando as seguintes igualdades (Schatz e Ratner 1983),

$$\mathbf{p}_i = \frac{im_e}{\hbar} [\hat{H}_0, \mathbf{r}_i] \quad (3.55)$$

$$\mathbf{P}_B = \frac{iM_B}{\hbar}[\hat{H}_0, \mathbf{R}_B] \quad (3.56)$$

e as substituindo na equação (3.54), obtém-se

$$\mathcal{U}_{FI} = -\frac{iA_0(E_F - E_I)}{\hbar} \hat{\mathbf{e}} \cdot \int \psi_F^{0*} \left[ -\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} e\mathbf{r}_i + \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} eZ_B\mathbf{R}_B \right] \psi_I^0 d^{3\mathcal{N}}\mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A}\mathbf{R} \quad (3.57)$$

$$= iA_0\omega_{FI} \hat{\mathbf{e}} \cdot \int \psi_F^{0*} \left[ -\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} e\mathbf{r}_i + \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} eZ_B\mathbf{R}_B \right] \psi_I^0 d^{3\mathcal{N}}\mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A}\mathbf{R}, \quad (3.58)$$

onde a equação (3.33) foi usada.

Reescrevendo a equação (3.58), obtém-se

$$\mathcal{U}_{FI} = iA_0\omega_{FI} \hat{\mathbf{e}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{FI}, \quad (3.59)$$

onde  $\boldsymbol{\mu}_{FI}$  são os elementos de matriz do operador de dipolo para moléculas, dado por

$$\boldsymbol{\mu} = e\mathcal{D}, \quad (3.60)$$

com

$$\mathcal{D} = -\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \mathbf{r}_i + \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} Z_B\mathbf{R}_B. \quad (3.61)$$

As transições provocadas pela interação de dipolo, na teoria de perturbação de primeira ordem, são chamadas de transições de dipolo elétrico.

Calculando o módulo ao quadrado da expressão (3.59) e usando as expressões (3.18) e (3.60), obtém-se

$$|\mathcal{U}_{FI}|^2 = \frac{\hbar e^2 N}{2\epsilon_0 \omega V} \omega_{FI}^2 |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathcal{D}_{FI}|^2, \quad (3.62)$$

onde  $\mathcal{D}_{FI} = \int_V \psi_F^0 \mathcal{D} \psi_I^0 d^{3\mathcal{N}}\mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A}\mathbf{R}$ .

Portanto, segundo as expressões (3.48) e (3.49), as taxas de absorção e emissão são dadas por

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}(\omega) = 4\pi^2 \alpha c \frac{N\omega_{FI}^2}{V\omega} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathcal{D}_{FI}|^2 \delta(\omega_{FI} \mp \omega), \quad (3.63)$$

onde o sinal  $(-)$  diz respeito à absorção, o sinal  $(+)$  à emissão, e  $\alpha$  é chamada de constante de estrutura fina, dada por

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}. \quad (3.64)$$

Os estados moleculares, seguindo a notação do capítulo 2, são expressos da seguinte forma

$$\psi_I^0 = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \xi_{I,\alpha}(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.65)$$

$$\psi_F^0 = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \xi_{F,\alpha}(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (3.66)$$

onde  $\{\zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$  representa a base eletrônica e  $\{\xi_{I,\alpha}(\mathbf{R})\}$  representa o conjunto de “coeficientes” dependentes das coordenadas nucleares. Vale lembrar que esses coeficientes representam os respectivos estados dos núcleos das moléculas para um estado eletrônico associado. Escrevendo  $\boldsymbol{\mu}$  como sendo

$$\boldsymbol{\mu} = - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} e \mathbf{r}_i + \sum_{B=1}^{\mathcal{N}_A} e Z_B \mathbf{R}_B = \boldsymbol{\mu}^r + \boldsymbol{\mu}^R, \quad (3.67)$$

os elementos de matriz do momento de dipolo da molécula, equação (3.60), usando as expressões (3.65) e (3.66), são dados por

$$\begin{aligned} \int \psi_F^{0*} \boldsymbol{\mu} \psi_I^0 d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R} &= \sum_{\alpha,\beta=0}^{\infty} \int \zeta_{\beta}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \xi_{F,\beta}^*(\mathbf{R}) [\boldsymbol{\mu}^r + \boldsymbol{\mu}^R] \xi_{I,\alpha}(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R} \\ &= \sum_{\alpha,\beta=0}^{\infty} \int \xi_{F,\beta}^* \left[ \int \zeta_{\beta}^* \boldsymbol{\mu}^r \zeta_{\alpha} d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} \right] \xi_{I,\alpha} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R} + \sum_{\alpha,\beta=0}^{\infty} \int \xi_{F,\beta}^* \left[ \int \zeta_{\beta}^* \boldsymbol{\mu}^R \zeta_{\alpha} d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} \right] \xi_{I,\alpha} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R} \\ &= \sum_{\alpha,\beta=0}^{\infty} \int \xi_{F,\beta}^* \boldsymbol{\mu}_{\beta\alpha}^r(\mathbf{R}) \xi_{I,\alpha} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R} + \sum_{\alpha,\beta=0}^{\infty} \delta_{\beta\alpha} \int \xi_{F,\beta}^* \boldsymbol{\mu}^R \xi_{I,\alpha} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R} . \quad (3.68) \end{aligned}$$

O termo  $\boldsymbol{\mu}_{\beta\alpha}^r(\mathbf{R}) = \int \zeta_{\beta}^* \boldsymbol{\mu}^r \zeta_{\alpha} d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r}$  é a função de momento de transição dipolar eletrônico. O termo

$$\int \xi_{F,\beta}^* \boldsymbol{\mu}^R \xi_{I,\alpha} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R}$$

só existe quando a transição acontece entre estados rovibracionais do mesmo estado eletrônico ( $\beta = \alpha$ ) e não será considerado no presente trabalho, pois todos os processos tratados aqui envolvem pelo menos dois estados eletrônicos. Portanto, para os nossos interesses,

$$\int \psi_F^{0*} \boldsymbol{\mu} \psi_I^0 d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R} \rightarrow \int \psi_F^{0*} \boldsymbol{\mu}^r \psi_I^0 d^{3\mathcal{N}} \mathbf{r} d^{3\mathcal{N}_A} \mathbf{R}, \quad (3.69)$$

onde

$$\boldsymbol{\mu}^r = - \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} e \mathbf{r}_i = e \mathbf{d}. \quad (3.70)$$

Pode-se então reescrever o resultado (3.63) da seguinte forma,

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}(\omega) = 4\pi^2 \alpha c \frac{N\omega_{FI}^2}{V\omega} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{FI}|^2 \delta(\omega_{FI} \mp \omega), \quad (3.71)$$

onde  $\mathbf{d}_{FI} = \int \psi_F^{0*} \mathbf{d} \psi_I^0 d^{3N} \mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R}$ .

Nas seções seguintes serão explorados dois processos. No estudo da absorção de radiação pelo sistema molecular, o interesse particular está no cálculo da seção de choque de fotodissociação, ou seja, a seção de choque de absorção quando o estado final está no contínuo. Quando se trata da emissão, o interesse está na emissão espontânea de fótons por um sistema molecular que se encontra em um estado excitado.

### 3.3 Processo de Absorção

A taxa de absorção, segundo (3.71), é dada por

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{abs} = 4\pi^2 \alpha c \frac{N\omega_{FI}^2}{V\omega} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{FI}|^2 \delta(\omega_{FI} - \omega), \quad (3.72)$$

com  $E_F > E_I$ . Integrando a expressão (3.72) na frequência da radiação  $\omega$ , obtém-se a taxa de absorção para a transição do estado inicial  $|\psi_I^0\rangle$  para o estado final  $|\psi_F^0\rangle$ , ou seja,

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{abs} = 4\pi^2 \alpha c \frac{N\omega_{FI}}{V} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{FI}|^2, \quad (3.73)$$

que pode ser reescrita usando a expressão (3.21). Portanto

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{abs} = \frac{4\pi^2 \alpha}{\hbar} \mathcal{I}(\omega_{FI}) |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{FI}|^2. \quad (3.74)$$

A quantidade de particular interesse neste contexto é a seção de choque de absorção, definida como

$$\begin{aligned} \sigma_{FI} &= \frac{\text{Energia da radiação absorvida na transição}}{\text{Intensidade da radiação incidente}} \\ &= \frac{\hbar\omega_{FI} \mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{abs}}{\mathcal{I}(\omega_{FI})} \end{aligned} \quad (3.75)$$

que tem unidade de área. Usando as expressões (3.74), obtém-se

$$\sigma_{FI} = 4\pi^2 \alpha \omega_{FI} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{FI}|^2, \quad (3.76)$$

ou ainda, substituindo a constante (3.64),

$$\sigma_{FI} = \frac{\pi e^2}{\hbar c \epsilon_0} \omega_{FI} \left| \int \psi_F^{0*} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{d} \psi_I^0 d^3\mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R} \right|^2. \quad (3.77)$$

Quando o estado final está em uma região do contínuo de energia do Hamiltoniano molecular total e pode ser associada a uma fragmentação molecular tem-se o processo de fotodissociação. Em particular, trataremos a situação em que existe, seja na representação diabática ou na adiabática, acoplamento não adiabático entre estados eletrônicos excitados.

### 3.3.1 Seção de Choque de Fotodissociação

A energia eletromagnética da radiação envolvida num processo de absorção é convertida em energia interna, podendo “quebrar” ou dissociar a molécula. A fragmentação de uma molécula estável (ligada) através da absorção de um ou mais fótons é chamada de fotodissociação. Este é um processo de meio-espalhamento típico que envolve transições nas moléculas de um estado inicial ligado para um estado final de espalhamento. A probabilidade de observar assintoticamente (em  $t \rightarrow \infty$ ) os fragmentos em uma dada direção é a seção de choque de fotodissociação que, para uma transição específica, é dada pela equação (3.77).

Um dos processos estudados no presente trabalho é chamado de predissociação eletrônica: inicialmente a molécula vai para um estado eletrônico excitado ligado e, posteriormente, pode ocorrer uma transição não-adiabática para um estado eletrônico excitado dissociativo, fragmentando a molécula. A probabilidade dessa transição depende dos termos de acoplamento não-adiabático entre os estados eletrônicos. Em outras palavras, o fóton excita primeiro a molécula de um estado inicial para um estado eletrônico ligado; a esse processo segue uma transição não-adiabática da qual resulta que os fragmentos ficam em um estado eletrônico diferente do que foi inicialmente excitado pelo fóton. O termo predissociação significa que a molécula dissocia antes que decaia para o estado eletrônico fundamental pela emissão de um fóton.

Vale ressaltar que o acoplamento não-adiabático, na presente formulação, só existe entre os estados eletrônicos excitados. O estado inicial da molécula  $\psi_I^0$  é determinado pelo estado rovibracional associado ao estado eletrônico fundamental.

Para identificar as transições moleculares a partir dos estados eletrônicos  $\{\zeta(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$  e vibracionais  $\{\xi(\mathbf{R})\}$  vamos reescrever as autofunções da molécula da seguinte maneira:

- O estado inicial,

$$\psi_I^0 = \psi_{i,0} = \zeta_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \xi_{i,0}(\mathbf{R}), \quad (3.78)$$

com energia  $E_i$ ,  $\mathbf{i}$  indica o conjunto dos números quânticos rovibracionais e 0 indica o estado eletrônico fundamental.

- O estado excitado,

$$\psi_F^0 = \psi_{E,\mathbf{n},l}^\pm = \sum_{\gamma=1,2} \zeta_\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \xi_{E,\mathbf{n},l}^{\gamma\pm}(\mathbf{R}) \quad (3.79)$$

com energia  $E = E_i + \hbar\omega$ ,  $\gamma$  indica o estado eletrônico excitado ligado ( $\gamma = 1$ ) acoplado com o estado eletrônico “repulsivo” ( $\gamma = 2$ ),  $\mathbf{n}$  e  $l$  indicam, respectivamente, o conjunto dos números quânticos rovibracionais e o estado eletrônico dos fragmentos. Os sinais + e – representam, respectivamente, uma onda saindo, chamada “outgoing”, e chegando, chamada “incoming”, durante o processo de espalhamento.

Da seção de choque de absorção, equação (3.77), usando a notação das equações (3.78) e (3.79), resulta para seção de choque de fotodissociação parcial:

$$\sigma_{\mathbf{n}\beta,i0}(\omega) = 4\pi^2 \alpha \omega \left| \int \psi_{E,\mathbf{n},\beta}^{\pm*} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d} \psi_{i,0} d^{3N} \mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R} \right|^2, \quad (3.80)$$

onde os elementos de matriz são dados por

$$\begin{aligned} \int \psi_{E,\mathbf{n},\beta}^{\pm*} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d} \psi_{i,0} d^{3N} \mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R} &= \sum_{\gamma} \int \xi_{E,\mathbf{n},\beta}^{\gamma\pm*}(\mathbf{R}) \zeta_\gamma^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d} \zeta_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \xi_{i,0}(\mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R} \\ &= \sum_{\gamma} \int \xi_{E,\mathbf{n},l}^{\gamma\pm*}(\mathbf{R}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{\gamma 0} \xi_{i,0}(\mathbf{R}) d^{3N_A} \mathbf{R}. \end{aligned} \quad (3.81)$$

com  $\mathbf{d}_{\gamma 0} = \frac{1}{e} \int \zeta_\gamma^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \boldsymbol{\mu}^r \zeta_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r}$  e  $\gamma = 1, 2$ .

Portanto, usando as expressões (3.64), (3.70) e (3.81),

$$\sigma_{\mathbf{n}l,i0}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar c \epsilon_0} \omega \left| \sum_{\gamma=1,2} \int \xi_{E,\mathbf{n},l}^{\gamma\pm*}(\mathbf{R}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\gamma 0}^r \xi_{i,0}(\mathbf{R}) d^{3N_A} \mathbf{R} \right|^2, \quad (3.82)$$

onde  $\boldsymbol{\mu}_{\gamma 0}^r$  são os elementos de matriz do momento de transição dipolar eletrônico, dado por

$$\boldsymbol{\mu}_{\gamma 0}^r(\mathbf{R}) = \int \zeta_\gamma^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \boldsymbol{\mu}^r \zeta_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r}, \quad \gamma = 1, 2. \quad (3.83)$$

Somando a expressão (3.80), ou (3.82), sobre todos os estados de espalhamento possíveis, encontramos a seção de choque de fotodissociação total (Schinke 1993)

$$\sigma_{i0}(\omega) = \sum_{nl} \sigma_{nl,i0}(\omega), \quad (3.84)$$

que constitui o ponto de partida para quase todas as teorias dinâmicas de fotodissociação.

Para calcular a seção de choque de fotodissociação parcial (3.82) ou total (3.84) é necessário conhecer:

1. os potenciais dos estados eletrônicos envolvidos: fundamental, excitados ( $\gamma = 1, 2$ ) e respectivo acoplamento;
2. o  $i$ -ésimo estado rovibracional ligado do estado eletrônico fundamental;
3. o momento de transição dipolar eletrônico entre os estados fundamental e excitados  $\boldsymbol{\mu}_{\gamma 0}^r$ ,  $\gamma = 1, 2$ .

As informações do item 1 são utilizadas na determinação dos estados rovibracionais, abordados no capítulo 5. No cálculo do item 3 têm importância as considerações de simetria do sistema (Vianna 1989). O cálculo da seção de choque é baseado no formalismo de Green (capítulo 6), utilizando o método do potencial imaginário negativo (seção 6.3) em conjunto com o método da representação da variável discreta (seções 5.2 e 5.3).

### 3.4 Processo de Emissão

A taxa de emissão, segundo (3.71), é dada por

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{emi} = 4\pi^2 \alpha c \frac{N\omega_{FI}^2}{V\omega} |\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{d}_{FI}|^2 \delta(\omega_{FI} + \omega), \quad (3.85)$$

com  $E_F < E_I$  ou seja,  $\omega_{FI} = -|\omega_{FI}|$ . Como esperado, as taxas de absorção e emissão coincidem.

A taxa de transição do estado inicial  $\psi_I^0$  para o estado final  $\psi_F^0$ , dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$ , é dada por

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{emi} d\Omega = \int \frac{V k^2 dk}{(2\pi)^3} 4\pi^2 \alpha c \frac{N\omega_{FI}^2}{V\omega} |\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{d}_{FI}|^2 \delta(\omega_{FI} - \omega) d\Omega, \quad (3.86)$$

onde

$$\frac{V d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \frac{V k^2 dk d\Omega}{(2\pi)^3} \quad (3.87)$$

é o número de fótons com vetor de onda entre  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ .



De maneira análoga à seção 3.3, integrando a expressão (3.86) na frequência da radiação  $\omega$  ( $k = \omega/c$ ), obtém-se

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{emi} d\Omega = -\frac{\alpha}{2\pi c^2} N \omega_{FI}^3 |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{FI}|^2 d\Omega. \quad (3.88)$$

Se definirmos  $\theta$  como o ângulo entre os vetores  $\hat{\mathbf{e}}$  e  $\mathbf{d}_{FI}$ , podemos escrever

$$\mathcal{W}_{I \rightarrow F}^{emi} d\Omega = -\frac{\alpha}{2\pi c^2} N \omega_{FI}^3 |\mathbf{d}_{FI}|^2 \cos^2 \theta d\Omega. \quad (3.89)$$

Integrando (3.89) em  $d\Omega$ , obtém-se

$$\mathcal{W}_{total}^{emi}(I \rightarrow F) = -\frac{2}{3c^2} \alpha N \omega_{FI}^3 |\mathbf{d}_{FI}|^2, \quad (3.90)$$

onde foi usado  $\int \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4\pi}{3}$ . Considerando as direções de polarização do fóton, o resultado (3.90) deve ser multiplicado por 2. Então,

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{total}^{emi}(I \rightarrow F) &= -\frac{4e^2}{3\hbar c^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} N \omega_{FI}^3 |\mathbf{d}_{FI}|^2 \\ &= -\frac{e^2 \omega_{FI}^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} N |\mathbf{d}_{FI}|^2 \end{aligned} \quad (3.91)$$

onde a constante  $\alpha$  foi substituída, usando (3.64).

Como se demonstra (Sakurai 1994), este resultado só é correto no limite em que o número de fótons  $N$  envolvidos no processo é muito grande.

### 3.4.1 Emissão Espontânea

Segundo a expressão (3.91), a probabilidade de emissão total por unidade de tempo é proporcional a  $N$ . Neste caso, a probabilidade de transição varia linearmente com a quantidade de fótons e não existiria emissão quando  $N = 0$ . Isto significaria que um átomo ou molécula num estado excitado não poderia emitir se não existia algum campo externo estimulando a transição. Na realidade, este não é o caso pois emissões espontâneas também podem ocorrer. Pode-se corrigir o resultado (3.91), de maneira *ad hoc*, substituindo  $N$  por  $N + 1$ . Assim,

$$\mathcal{W}_{total}^{emi}(I \rightarrow F) = -\frac{e^2 \omega_{FI}^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} (N + 1) |\mathbf{d}_{FI}|^2. \quad (3.92)$$

Dessa forma, a emissão espontânea também é contemplada, ou seja, mesmo na ausência dos fótons do campo de radiação, poderá ocorrer transições no sistema molecular com a emissão de um fóton, desde que o sistema no momento inicial se encontre num estado excitado. O resultado (3.92) pode ser obtido diretamente do tratamento da interação da radiação com a matéria no formalismo da segunda quantização, ou seja, quando se faz a quantização do campo eletromagnético (Schatz e Ratner 1983, Bransden e Joachain 1967).

Na expressão (3.92), para  $N = 0$  tem-se o fator 1 que diz respeito a essa emissão residual ou espontânea que ocorre na ausência de um campo que estimule transições (Bransden e Joachain 1967), isto é,

$$\mathcal{W}_{total}^{emi}(I \rightarrow F) = -\frac{e^2 \omega_{FI}^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\mathbf{d}_{FI}|^2, \quad (3.93)$$

ou ainda,

$$\mathcal{W}_{total}^{emi}(I \rightarrow F) = \frac{e^2 |\omega_{FI}|^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\mathbf{d}_{FI}|^2. \quad (3.94)$$

A taxa de emissão espontânea (3.94), obtida por Einstein em 1916 (Loudon 1983), é conhecida como Coeficiente de Einstein  $\mathcal{A}_{FI}$ . Usando  $|\boldsymbol{\mu}_{FI}^r|^2 = e^2 |\mathbf{d}_{FI}|^2$ , tem-se

$$\mathcal{A}_{FI} = \frac{|\omega_{FI}|^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\boldsymbol{\mu}_{FI}^r|^2. \quad (3.95)$$

Assim, um sistema cujo estado inicial é excitado e tem energia  $E_I$ , independente de interação com a radiação, pode sofrer uma transição para o estado de energia  $E_F = E_I - \hbar\omega_{FI}$ , emitindo um fóton com frequência  $\omega = \omega_{FI}$ .

A soma da taxa de transição total (ou dos coeficientes de Einstein  $\mathcal{A}_{FI}$ ) sobre todos os estados finais possíveis, com energia menor que  $E_I$ , fornece a taxa de decaimento radiativo total que pode ser identificada com o inverso do tempo de vida radiativo  $\tau$ ,

$$\tau_i = \left( \sum_F \mathcal{A}_{FI} \right)^{-1}, \quad (3.96)$$

ou seja,

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{E_F < E_I} \frac{|\omega_{FI}|^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\boldsymbol{\mu}_{FI}^r|^2. \quad (3.97)$$

As quantidades (3.95) e (3.97) serão abordadas e calculadas para o sistema OH, no capítulo 7.

# Capítulo 4

## Problema Eletrônico

Na solução do problema molecular, como discutido no capítulo 2, a estrutura eletrônica é tratada separadamente do problema nuclear. Como vimos, a representação diabática estrita não é implementada na prática e o problema eletrônico, em geral, é resolvido no âmbito da representação adiabática ou, mais especificamente, na aproximação de Born-Oppenheimer. Dessa forma, a solução do problema eletrônico consiste em resolver a equação de autovalor (2.15), ou seja, a equação de Schrödinger para os elétrons numa particular configuração nuclear. Este cálculo é oneroso pois se trata de um problema de muitos corpos envolvendo partículas idênticas com interação Coulombiana.

Uma vez obtida a solução do problema eletrônico (Vianna, Fazio e Canuto 2004), além da energia, após um cálculo convergido, pode-se utilizar a função de onda eletrônica para determinar diversas propriedades do sistema (Tsuzuki 2002, Martins 1999, Szabo e Ostlund 1996), tais como o momento de dipolo, momento de quadrupolo, etc. A energia eletrônica em função das coordenadas nucleares define a superfície de energia potencial (PES)<sup>1</sup> que, como veremos no capítulo 5, é ponto central para a dinâmica dos núcleos nas moléculas. Outra propriedade, freqüente nos nossos cálculos, diz respeito ao momento de dipolo da distribuição eletrônica em função das coordenadas nucleares, que define a função de momento de transição dipolar (DTMF)<sup>2</sup>. Esta grandeza é importante para o estudo de fenômenos onde existe interação de moléculas com campos de força, como no caso do campo de radiação. A determinação precisa das PES's e DTMF's é de grande interesse no estudo teórico dos processos de dinâmica molecular e naturalmente nos temas abordados nesta dissertação; por exemplo, no cálculo de espectros vibracionais, probabilidades de transição, tempos de vida radioativo, seções de choque de fotodissociação.

O processo de obtenção de PES e DTMF teóricas compreende duas etapas principais: (i) o cálculo *ab initio* e/ou semi-empírico preciso da estrutura eletrônica, em particular, da energia eletrônica e do

---

<sup>1</sup>PES, do inglês Potential Energy Surface. Na literatura o termo superfície é utilizado mesmo no caso unidimensional, onde é mais comum usar o termo curva. Neste capítulo a notação 'superfície' é mantida, enquanto no capítulo 7 ela é substituída por 'curva', já que se trata de um sistema linear.

<sup>2</sup>DTMF, do inglês Dipolar Transition Moment Function.

momento de dipolo de transição, para um conjunto de configurações nucleares; (ii) o ajuste das PES's e DTMF's a partir destes pontos. O processo de ajuste permite contornar uma limitação no cálculo de dinâmica molecular, a saber, o conhecimento da energia eletrônica em muitas configurações nucleares. Tradicionalmente, este processo é feito por séries de potências em um sistema de coordenadas apropriado (Simons, Parr e Finlan 1973, Murrell *et al.* 1984, Spirko *et al.* 1985) usando funções locais como no caso do “spline” cúbico (Sathyamurthy e Raff 1975, Bowman, Bittmann e Harding 1985, Press *et al.* 1986), ou por potenciais semi-empíricos com parâmetros ajustáveis para reproduzir resultados experimentais e teóricos (Mezey 1987, Tully 1980). Os métodos usuais de ajustes, entretanto, apresentam dificuldades e erros que crescem com o aumento dos graus de liberdade do sistema (Mezey 1987). Assim, procedimentos alternativos para estes métodos têm sido constantemente investigados (Ho e Rabitz 1996, Kedziora e Shavitt 1997, Frishman, Hoffman e Kouri 1997, Makarov e Metiu 1998, Aquilanti *et al.* 2000, Yu, Andersson e Nyman 2000, Collins 2002). Um deles é o método de Rede Neural Multicamada (NN)<sup>3</sup> que, no ajuste de superfícies permite, em princípio, tratar sistemas poliatômicos sem custos computacionais proibitivos. Uma das vantagens deste método é que o conhecimento prévio de características como mínimos e singularidades da forma funcional a ser ajustada é dispensado. Por causa da sua versatilidade, as NN's têm sido aplicadas com grande sucesso em muitas áreas do conhecimento, inclusive na química teórica e física atômica e molecular (Cho, No e Scheraga 2002, Sugawara 2001, de Souza e Canuto 2001, Bohr, Frimand, Jalkanen, Nieminen e Suhai 2001, Kiss, Mandi e Beck 2000, Braga, Braga e Belchior 1997, Silva, Acioli e Pedroza 1997, Lagris, Likas e Fotiadis 1997, Androsiuk, Kulak e Sienicki 1993).

No presente capítulo expomos o procedimento básico para a obtenção de PES's e DTMF's teóricas. Dessa forma, na seção 4.1, abordamos brevemente os métodos utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica. Na seção 4.2 apresentamos, particularmente, as características e o procedimento básico para os ajustes de PES's. Na seção 4.3 apresentamos o método de rede neural com a técnica de retro-propagação de erro, explorando sua potencialidade no processo de interpolação.

## 4.1 Estrutura Eletrônica

Em física atômica e molecular os tratamentos chamados *ab initio* são aqueles nos quais as autofunções e os autovalores são calculados a partir dos princípios fundamentais, ou seja, dos primeiros princípios da mecânica quântica (Szabo e Ostlund 1996). O ponto de partida para a solução do problema eletrônico, definido na seção 2.1, é o método de Hartree-Fock (HF), um modelo de partículas independentes também

---

<sup>3</sup>NN, do inglês Neural Network.

chamado de campo médio, onde supõe-se que o potencial que atua sobre cada elétron é devido aos núcleos e à distribuição de carga média dos outros elétrons (Messiah 1970).

Na formulação de Hartree-Fock (HF) um dos métodos *ab initio* é o de orbitais moleculares que podem ser calculados pelo método do campo auto consistente (SCF)<sup>4</sup> ou por métodos algébricos (Malbouisson e Vianna 2001, Teixeira Filho, Malbouisson e Vianna 1999). O método HF transforma o problema de muitos elétrons, colocado na equação de Schrödinger (2.15), ou seja,

$$\hat{H}_{el}\zeta(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E^{el}(\mathbf{R})\zeta(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (4.1)$$

sendo  $\hat{H}_{el}$  o Hamiltoniano eletrônico, apresentado na equação (2.12), e  $\zeta(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e  $E^{el}(\mathbf{R})$ , respectivamente, o auto-estado e a auto-energia para a configuração nuclear  $\mathbf{R}$ , em problemas acoplados de um elétron expressos nas equações de HF.

A aproximação Hartree-Fock para o estado fundamental de um sistema de  $\mathcal{N}$  elétrons consiste, basicamente, em utilizar uma classe de funções monodeterminantais, os determinantes de Slater, (Szabo e Ostlund 1996)

$$\zeta(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = (\mathcal{N}!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_{\mathcal{N}}(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_{\mathcal{N}}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathcal{N}) & \phi_2(\mathcal{N}) & \dots & \phi_{\mathcal{N}}(\mathcal{N}) \end{vmatrix} \quad (4.2)$$

numa formulação variacional. Na equação (4.2) as funções  $\phi_i(j)$  representam os orbitais moleculares associados a uma partícula, com o argumento representando conjuntamente o vetor posição e o spin dessa partícula. Esses orbitais moleculares, que compõem o determinante de Slater, são os argumentos do seguinte funcional

$$E[\zeta] = \frac{\int \zeta^* \hat{H}_{el} \zeta d^{3\mathcal{N}}\mathbf{r}}{\int \zeta^* \zeta d^{3\mathcal{N}}\mathbf{r}}. \quad (4.3)$$

A aplicação do método variacional ao funcional anterior conduz às equações de HF. Essas equações constituem um conjunto de  $\mathcal{N}$  equações integro-diferenciais acopladas, isto é, (Szabo e Ostlund 1996)

$$\hat{F}(\phi_1, \dots, \phi_{\mathcal{N}})\phi_i = \varepsilon\phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, \mathcal{N} \quad (4.4)$$

onde  $\hat{F}$  é o operador de Fock e  $\phi_i$  são os orbitais moleculares. O operador de Fock representa um

---

<sup>4</sup>SCF, do inglês Self-Consistent Field.

Hamiltoniano efetivo cuja definição depende dos orbitais  $\phi_i$ . Cada solução da equação (4.4) é um conjunto de energias orbitais  $\{\varepsilon_i, i = 1, 2, \dots, \mathcal{N}\}$  e de orbitais  $\{\phi_i, i = 1, 2, \dots, \mathcal{N}\}$  com os quais se constrói um correspondente determinante  $\zeta(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  que caracteriza um ponto extremo do funcional  $E[\zeta]$ .

A resolução das equações de HF, pelo método SCF, consiste no seguinte: como o operador de Fock  $\hat{F}$  contém operadores integrais definidos em termos do conjunto de orbitais de base  $\{\phi_i\}$ , inicia-se o processo escolhendo um conjunto teste  $\{\phi_i^{(0)}\}$ ; com estas funções calcula-se o operador de Fock e resolvem-se as equações de HF obtendo-se orbitais  $\{\phi_i^{(1)}, i = 1, 2, \dots, \mathcal{N}\}$ . As soluções  $\{\phi_i^{(1)}\}$  formam um novo conjunto de base com o qual é possível definir um novo operador de Fock e determinar novos  $\{\phi_i\}$ . O processo continua até que a população orbital, por exemplo, se mostre invariante sob novas iterações, dentro da margem de precisão requerida. Se os  $\{\phi_i^{(0)}\}$  forem bem escolhidos geralmente o processo converge e diz-se que o processo atinge a auto-consistência.

Para moléculas, em geral, cada orbital molecular  $\phi_i$  é uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)<sup>5</sup> (Coulson 1938, Roothaan 1951). Neste caso, o método SCF é aplicado para os coeficientes destas expansões.

Um problema do método HF é que ele não recupera toda a correlação entre os elétrons, fazendo com que seu resultado seja somente aproximado. Essa correlação não determinada pelo método de HF é obtida fazendo uso dos diversos métodos conhecidos na literatura como pós-Hartree-Fock (Szabo e Ostlund 1996). Em particular, no método chamado de interação de configurações (CI)<sup>6</sup>, as soluções HF são usadas para construir novos determinantes  $|\zeta_i\rangle$  (Vianna *et al.* 2001, Rivelino e Vianna 2001). De fato, ao resolver as equações HF encontram-se orbitais ocupados (os de mais baixa energia orbital) e orbitais desocupados (virtuais). Com os orbitais ocupados monta-se o determinante (4.2), que neste caso é denominado de referência. Em seguida, substituindo-se em (4.2) um, dois, etc, orbitais ocupados por virtuais, obtém-se determinantes correspondentes a excitações simples, duplas, etc, respectivamente. Em consequência, além do determinante composto pelos orbitais ocupados que designaremos por  $|\zeta_0\rangle$ , haverá determinantes  $|\zeta_i^a\rangle, |\zeta_{ij}^{ab}\rangle$ , etc, correspondentes à substituição do orbital ocupado  $i$  pelo virtual  $a$ , dos orbitais ocupados  $i, j$  pelos virtuais  $a, b$ , e assim por diante. Estes determinantes ou combinações lineares deles (a depender do estado de spin) são chamadas de funções de estados configuracionais (CSF's)<sup>7</sup>. No método CI a função de estado  $|\zeta_{CI}\rangle$  do sistema de  $\mathcal{N}$ -elétrons é construída, então, como

---

<sup>5</sup>CI, do inglês Linear Combination of Atomic Orbitals.

<sup>6</sup>CI, do inglês Configuration Interaction.

<sup>7</sup>CSF's, do inglês Configuration State Functions.

uma combinação linear destas CSF's, ou seja

$$|\zeta_{CI}\rangle = C_0|\zeta_0\rangle + \sum_{i,a} C_i^a|\zeta_i^a\rangle + \sum_{i<j} \sum_{a<b} C_{ij}^{ab}|\zeta_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{i<j<k} \sum_{a<b<c} C_{ijk}^{abc}|\zeta_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (4.5)$$

Para determinação do estado fundamental do sistema pelo método CI usa-se o princípio variacional na classe de funções definidas pela equação (4.5), sendo os coeficientes  $C_i$  os parâmetros variacionais.

No caso do método CI Ortogonal tem-se a seguinte equação matricial

$$\mathbf{H}_{el}\mathbf{C} = \lambda\mathbf{C} \quad (4.6)$$

onde  $\mathbf{C}^\dagger = (C_0, C_i^a, \dots, C_{ij}^{ab}, \dots)$  é um vetor linha dos coeficientes da expansão. A equação (4.6) é a condição necessária para a existência de extremos do funcional

$$E[\zeta] = \frac{\int \zeta_{CI}^* \hat{H}_{el} \zeta_{CI} d^{3N}\mathbf{r}}{\int \zeta_{CI}^* \zeta_{CI} d^{3N}\mathbf{r}}, \quad (4.7)$$

considerando os coeficientes  $\mathbf{C}$  como parâmetros variacionais. Na expressão (4.6)  $\lambda$  representa as autoenergias do operador eletrônico  $\hat{H}_{el}$ . A resolução de (4.6) consiste essencialmente num processo de diagonalização da matriz Hamiltoniana  $\mathbf{H}_{el}$ .

Muitos outros métodos pós-Hartree-Fock têm sido utilizados na literatura e são escolhidos a depender da propriedade eletrônica de interesse. Estes métodos podem ser variacionais ou extensivos. Como exemplos de métodos variacionais, tem-se o método de partição modificado (Maniero *et al.* 2002), o método do campo auto-consistente no espaço ativo completo (CASSCF)<sup>8</sup> (Kobayashi *et al.* 1995) e o método de interação de configurações multi-referência com excitações simples e duplas (MRCISD)<sup>9</sup> (Kedziora e Shavitt 1997). Uma propriedade variacional de interesse neste trabalho é a energia eletrônica e a escolha do método *ab initio* na sua determinação está relacionada com as características do sistema a ser estudado, a precisão desejada nas diferentes regiões das configurações nucleares e a viabilidade computacional do cálculo.

Quanto ao métodos extensivos, tem-se, por exemplo, o método da aproximação de pares de elétrons acoplados (CEPA)<sup>10</sup> (Yamashita, Morokuma e Leforestier 1993), o método de perturbação Møller-Plesset de quarta ordem (MP4) (Laganà *et al.* 1997) e o método de "Coupled Clusters" com excitações

<sup>8</sup>CASSCF, do inglês Complete Active Space Self Consistent Field.

<sup>9</sup>MRCISD, do inglês Multi-Reference CI with Single and Double Excitations.

<sup>10</sup>CEPA, do inglês Coupled Electron Pair Approach.

simples e duplas que incluem os efeitos de excitações triplas [CCSD(T)]<sup>11</sup> (Bentley *et al.* 1992, Csaszar *et al.* 1998). Uma propriedade extensiva de interesse neste trabalho é o momento de dipolo, que reflete diretamente a distribuição das cargas na molécula. Integrando, nas coordenadas eletrônicas, o operador momento de transição dipolar, definido pelo operador momento de dipolo da molécula na transição entre dois estados eletrônicos [vide equação (3.68)] determina-se a DTMF. Portanto a DTMF dá informações sobre as características das autofunções dos estados eletrônicos envolvidos na transição e da distribuição de cargas, em função das coordenadas geométricas dos núcleos da molécula.

Nos processos apresentados no capítulo 3, as DTMF's participam:

- na fotodissociação de molécula [seção 3.3.1] - obtenção da seção de choque, equação (3.82).
- na emissão espontânea [seção 3.4.1] - obtenção das probabilidades de transições radiativas  $A_{FI}$ , equação (3.95), para transições arbitrárias entre os níveis vibracionais  $F$  e  $I$  de dois estados eletrônicos, e cálculo do respectivo tempo de vida do nível excitado  $\tau_F$ , equação (3.96).

Enfim, as autofunções que fornecem bons valores para energia podem eventualmente não oferecer valores satisfatórios para o momento de dipolo. Maiores discussões sobre esse tema podem ser encontradas, por exemplo, na referência (Martins 1999). A partir dos cálculos da estrutura eletrônica obtém-se os chamados pontos *ab initio*, que são usados para ajustar a superfície de potencial e a função momento de transição dipolar sobre todas as configurações nucleares.

## 4.2 Ajuste de Superfície de Energia Potencial

Aqui abordamos alguns métodos usados na determinação da superfície de energia potencial (PES) em função das configurações nucleares. Apresentamos no que segue as características básicas de PES e alguns métodos de ajustes já estabelecidos na literatura. O resultado deste ajuste deve incluir todos os aspectos importantes da superfície.

O procedimento no ajuste de funções é buscar valores para os parâmetros de uma função dada *a priori* e que melhor descreva um conjunto de dados. Quando o comportamento da superfície a ser determinada não é conhecido, resta considerar uma função bem “flexível” que contenha vários parâmetros livres e/ou métodos adequados que inclusive possam dispensar o conhecimento da função. Neste contexto, a NN apresenta vantagens pois não precisa *a priori* da forma da função (superfície) e utiliza um pequeno conjunto de pontos *ab initio*.

---

<sup>11</sup>CCSD(T), do inglês Coupled Cluster with Single and Double with effects of connected Triple excitations.



Como citado noutras partes desta dissertação, na aproximação de Born-Oppenheimer (BO) a dinâmica dos núcleos se dá sobre uma única PES construída a partir de pontos teóricos e/ou experimentais.<sup>12</sup> Uma PES deve satisfazer requisitos de maior ou menor importância a depender do tipo de sistema molecular que se está interessado, podendo ser estável (ligado) ou reativo. Entre os requisitos que estão ligados às características de uma PES (Wright e Gray 1978) encontra-se que ela deve conter as propriedades de simetria do sistema, caracterizar os canais assintóticos e conectar suavemente as regiões assintóticas e as regiões de forte interação do potencial. No que diz respeito à forma funcional algébrica, para um ajuste preciso da PES, espera-se que essa forma seja a mais simples possível e que use um número pequeno de dados teóricos e/ou experimentais; exige-se também que represente o potencial com exatidão nas regiões onde se têm informações teóricas ou experimentais e se comporte de maneira fisicamente aceitável nas regiões de interação onde não se dispõe de informações. À medida que se disponha de mais dados teóricos ou experimentais, a PES deve convergir para a superfície que melhor representará o potencial na dinâmica dos núcleos.

A classificação de métodos utilizados para fazer o ajuste da PES é feita, em geral, levando em consideração as suas diferentes características (Prudente 1999). A seguir, apresentamos alguns exemplos destes métodos de ajustes:

- Métodos tipo “spline” (Sathyamurthy e Raff 1975, Bowman, Bittmann e Harding 1985). Estes métodos interpolam localmente os dados *ab initio* utilizando polinômios, enquanto os coeficientes são obtidos de forma a assegurar a continuidade da PES e de suas derivadas nestes pontos. A principal vantagem destes métodos é a sua generalidade, podendo-se aplicá-los a diferentes sistemas moleculares. Um problema na sua aplicação é que eles requerem um número muito grande de dados teóricos para reduzir comportamentos indesejáveis na PES ajustada. Outra dificuldade é que seu erro aumenta consideravelmente com o aumento da dimensão do problema; sua aplicação para sistemas com mais de quatro dimensões é inviável (Brown, Gibbs e Clary 1996).
- Métodos que empregam potenciais semi-empíricos com parâmetros ajustáveis para reproduzir resultados experimentais e/ou teóricos *ab initio*. Estes métodos usam funções analíticas simples, construídas a partir de aproximações da teoria. A vantagem desses métodos é que eles são de sim-

---

<sup>12</sup>A definição de superfície de energia potencial está inserida no contexto da representação adiabática [capítulo 2]. Em particular, a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) é sempre utilizada na obtenção de PES para o estado fundamental de sistemas moleculares. Para estados eletrônicos excitados a aproximação de BO continua sendo válida para os sistemas que não apresentam acoplamentos não adiabáticos entre os estados eletrônicos. Por outro lado, vale ressaltar que esta situação não é a que mais se observa na natureza. Mas, a aproximação de BO permite descrever os sistemas cujos acoplamentos não adiabáticos não exercem grandes influências.

ples implementação e baixo custo computacional. Eles não são métodos gerais, sendo usados para conjuntos restritos de sistemas moleculares não proporcionando, em geral, a qualidade necessária para a PES. Isto pode ser contornado adicionando funções de correção às funções analíticas para melhor ajustar regiões específicas do potencial.

Um exemplo usual de PES semi-empírica para sistemas diatômicos é o potencial de Morse (Morse 1929), e para sistemas triatômicos é a PES tipo LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) (Mezey 1987).

Outros métodos semi-empíricos são, por exemplo, o método de Diátomos em Moléculas (DIM)<sup>13</sup> (Tully 1980) e “spline” de curvas de Morse girantes (Bowman e Kuppermann 1975).

- Métodos que usam polinômios num sistema de coordenadas apropriado para descrever a superfície. Estes métodos utilizam séries de potências para ajustar os dados *ab initio* de uma PES. Neste caso, a forma geral da PES que depende de  $k$  coordenadas é dada por (Prudente 1999):

$$V(x_1, \dots, x_k) = \sum_{i_1, \dots, i_k=0}^{i_1+\dots+i_k=n_{max}} c_{i_1 \dots i_k} \prod_{j=1}^k (f_j(x_j))^{i_j}, \quad (4.8)$$

onde  $\{x_j\}$  representam as  $k$  coordenadas,  $n_{max}$  é a ordem máxima do polinômio,  $\{f_j\}$  são funções que definem o tipo de coordenadas, chamadas de funções de coordenadas, e estão associadas à coordenada  $j$  do sistema, e  $\{c_{i_1 \dots i_k}\}$  são os coeficientes da expansão. Estes coeficientes são determinados através de algum algoritmo de minimização do erro como, por exemplo, o método de mínimos quadrados (Lawson e Hanson 1974).

As funções de coordenadas são escolhidas de acordo com as exigências sobre a PES. Por exemplo, quando se está interessado nas energias rovibracionais distantes da energia de dissociação, pode-se empregar funções coordenadas harmônicas (Hirst 1985) ou anarmônicas. As coordenadas anarmônicas mais empregadas são as coordenadas SPF - propostas por Simons, Parr e Finlan (Simons, Parr e Finlan 1973) - e a coordenada de tipo “Morse” (Spirko *et al.* 1985).

- Métodos que utilizam a expansão de muitos corpos (MBE)<sup>14</sup> (Murrell *et al.* 1984). Nestes métodos o potencial de um sistema de  $N$  átomos é expresso como a soma dos potenciais dos subsistemas que o compõem. Portanto, o potencial é composto por: (i) termos referentes a um átomo, que são nulos quando os átomos estão no estado eletrônico fundamental, (ii) termos referentes à interação

<sup>13</sup>DIM, do inglês Diatoms-in-Molecules.

<sup>14</sup>MBE, do inglês Many-Body Expansion.

entre dois átomos, que se anulam quando a distância entre os dois átomos for grande, (iii) termos referentes à interação entre três átomos, que se anulam quando pelo menos uma das distâncias entre os três átomos for grande, (iv) e assim por diante, com os termos de interação de quatro até  $N$ -átomos.

Cada um dos termos da expansão MBE pode ser ajustado usando-se funções analíticas semi-empíricas ou usando uma série de potências (ou polinômios), em que diversos tipos de funções coordenadas podem ser usados.

Nas formulações que utilizam somente série de potências para ajustar os termos do MBE têm-se, por exemplo, as coordenadas de ordem de ligação, conhecidas como “Bond-Order” (Garcia e Laganà 1985, Laganà *et al.* 1997) e as coordenadas produto entre as ordens de ligação e as distâncias interatômicas (Aguado, Sieiro e Paniagua 1992, Aguado, Suárez e Paniagua 1993).

Uma variação do método MBE é o chamado de dupla expansão em muitos corpos (DMBE)<sup>15</sup> (Varandas 1988). Neste caso o potencial pode ser escrito como a soma de um termo que representa a contribuição Hartree-Fock e outro que representa a contribuição da correlação dinâmica do sistema (Varandas *et al.* 1987, Varandas 1988).

Há alguns outros métodos de ajuste de superfícies de energia potencial que não estão incluídos na classificação acima. Estes métodos buscam metodologias diferentes na tentativa de simplificar o processo de construção e de obter melhores resultados das PES ajustadas. Para citar exemplos, temos: o método de programação genética (Makarov e Metiu 1998), o método de interpolação usando expansão local por série de Taylor em coordenadas cartesianas (Thompson, Jordan e Collins 1998), o método “Reproducing Kernel Hilbert Space” (RKHS) (Ho e Rabitz 1996) e o método de redes neurais (Prudente 1999).

No presente trabalho utilizamos superfícies obtidas a partir de resultados teóricos *ab initio* previamente calculados, e de valores experimentais. Neste último caso usamos os métodos “spline” e o potencial de Morse. No ajuste de PES’s a partir dos valores *ab initio*, usamos o método de redes neurais, que será desenvolvido na próxima seção.

### 4.3 Redes Neurais

Uma rede neural (NN) artificial é um algoritmo computacional não linear baseado na estrutura organizacional do cérebro e no seu processo de aprendizagem (Haykin 1999, Zupan e Gasteiger 1993). Ela

---

<sup>15</sup>DMBE, do inglês Double Many-Body Expansion.

consiste de unidades de processamento interconectadas chamadas “neurônios” e organizadas, em geral, em camadas. Cada neurônio recebe um conjunto de sinais de entrada e o transforma usando uma função - conhecida como função de ativação ou de transferência - em um sinal de saída (como uma sinapse). O sinal de saída é dirigido aos outros neurônios por ligações caracterizadas por pesos conectivos. Estes pesos são determinados por um método adaptado conhecido como processo de aprendizagem ou treinamento, onde a rede neural se auto-organiza para reproduzir alguns comportamentos desejados. O processo de aprendizagem é, para problemas de modelagem, realizado através do controle do erro da NN na reprodução de exemplos conhecidos. O algoritmo mais simples e extensamente usado para treinar a rede neural multi-camada é o denominado retro-propagação de erros (BP)<sup>16</sup> (Rojas 1996, Zupan e Gasteiger 1993). O algoritmo de BP é uma técnica de gradiente iterativo que minimiza o erro global entre o exato e a saída da rede neural, e será por nós usado no presente trabalho. Há, porém, muitos outros algoritmos de minimização inclusive, mais sofisticados, como os métodos de otimização de segunda ordem (Rojas 1996, Brent 1991, Møller 1993, Blank e Brown 1994, MacKay 1995).

Uma rede neural, como acima explicitado, executa um mapeamento de entrada-saída baseado nas associações das unidades básicas de processamento, os neurônios. Um dado neurônio recebe uma entrada, um vetor de elementos  $\{x_i\}$ , e a saída  $\{y_j\}$  é obtida por

$$y_j = f \left( \sum_{i=1}^n w_{ji} x_i + w_{j0} \right), \quad (4.9)$$

onde  $f$  é a função de ativação e  $w_{ji}$  são os pesos sinápticos associados às conexões sinápticas ( $w_{j0}$  é chamada de “bias”). A função de ativação é responsável pelo comportamento não linear da rede neural (Sontag 1989). Existem muitos tipos de funções de ativação (ver, por exemplo, Ref. (Rojas 1996)). No presente trabalho consideramos as seguintes,

$$f(z) = \frac{1}{1 + \exp(-z)}, \quad (4.10)$$

$$f(z) = \tanh(z), \quad (4.11)$$

$$f(z) = z, \quad (4.12)$$

---

<sup>16</sup>BP, do inglês Back-Propagation.

conhecidas como sigmóide (*s*), tangente hiperbólica (*t*) e linear (*l*), respectivamente.

Uma particular arquitetura de rede neural consiste num conjunto de neurônios, distribuídos em camadas, onde os sinais de resposta de cada neurônio em uma camada formam o sinal de entrada para os neurônios da camada seguinte. Esta estrutura tem uma forma simples, sendo amplamente usada para tratar problemas de interpolação (Bishop e Roach 1982). Neste caso, a saída do *i*-ésimo neurônio da *k*-ésima camada é

$$y_i^{(k)} = f^{(k)}(z_i^{(k)}), \quad (4.13)$$

com  $z_i^{(k)}$  dado por

$$z_i^{(k)} = \sum_{j=1}^{n_k} w_{ij}^{(k)} y_j^{(k-1)} + w_{i0}^{(k)}, \quad (4.14)$$

onde  $w_{ij}^{(k)}$  é o peso sináptico da conexão do *j*-ésimo neurônio da (*k* - 1)-ésima camada para o *i*-ésimo neurônio da *k*-ésima camada,  $w_{i0}^{(k)}$  é o viés ou "bias", e  $y_j^{(k-1)}$  é a saída do *j*-ésimo neurônio da (*k* - 1)-ésima camada. Uma arquitetura que se mostra apropriada para as aplicações do presente trabalho é uma NN completamente conectada com um neurônio de entrada sem função de ativação (a configuração nuclear), algumas camadas internas, e a camada de saída com um neurônio (os valores da energia potencial ou do momento de transição dipolar para a particular configuração dos núcleos). Usualmente, tal arquitetura é representada listando o número de neurônios em cada camada, seguido por letras que denotam a função de ativação usada na camada. Por exemplo, a Figura 4.1 apresenta uma estrutura 1 - 3s - 1l que representa uma NN com três camadas, onde a camada interna possui três neurônios, com a função de ativação sigmóide e, na camada de saída, é usada a função linear. Esta NN corresponde à seguinte forma funcional:

$$y_1^{(2)} = f^{(2)}\left(\sum_{j=1}^3 w_{1j}^{(2)} f^{(1)}(w_{j1}^{(1)} x_1 + w_{j0}^{(1)}) + w_{10}^{(2)}\right), \quad (4.15)$$

com  $x_1 = R$  e  $y_1^{(2)} = V(R)$  ou  $D(R)$ .

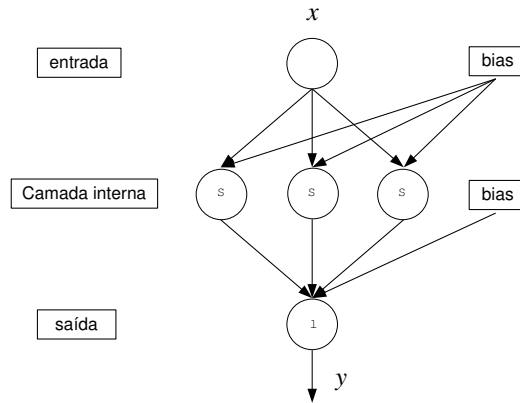


Figura 4.1: Esquema ilustrativo de uma rede neural com arquitetura 1-3s-1l.

Definida a arquitetura, o passo seguinte é a obtenção do melhor conjunto de pesos sinápticos que ajusta um conjunto de valores de entrada-saída conhecidos  $\{(x_i, Y_i); i = 1, \dots, m\}$ . Pelo processo de treinamento da nossa NN minimizamos a seguinte função erro:

$$\epsilon^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m (Y_i - y_i^{(N)})^2, \quad (4.16)$$

onde  $y_i^{(N)}$  é a saída da NN para a  $i$ -ésima entrada ( $x_i$ ).

O algoritmo BP que utilizamos é composto pelas seguintes etapas: (i) os pesos iniciais são obtidos aleatoriamente e (ii) os pesos são corrigidos de acordo com

$$\Delta w_{ji}^{(l)} = w_{ji}^{(l)nov} - w_{ji}^{(l)ant} = -\eta \frac{\partial \epsilon}{\partial w_{ji}^{(l)}}, \quad (4.17)$$

onde  $\Delta w_{ji}^{(l)}$  é a correção para o peso  $w_{ji}^{(l)}$ , e  $\eta$  é um fator de escala positivo. Usando a regra da cadeia, obtemos

$$\Delta w_{ji}^{(l)} = \eta \delta_j^{(l)} y_i^{(l-1)}, \quad (4.18)$$

onde  $y_i^{(l-1)}$  é a saída do  $i$ -ésimo neurônio da  $(l-1)$ -ésima camada, e a função delta generalizada  $\delta_j^{(l)}$  tem a seguinte definição:

$$\delta_i^{(l)} = \left( \sum_{k=1}^r \delta_k^{(l+1)} w_{ki}^{(l+1)} \right) \frac{\partial f^{(l)}(z)}{\partial z}, \quad (4.19)$$

para  $l \neq N$ , e

$$\delta_i^{(N)} = (E_i - y_i) \frac{\partial f^{(N)}(z)}{\partial z}, \quad (4.20)$$

para a camada de saída. Para evitar a permanência deste processo numérico em mínimos locais, durante o processamento usamos a seguinte generalização da equação (4.18):

$$\Delta w_{ji}^{(l)} = \eta \delta_j^{(l)} y_i^{(l-1)} + \mu \Delta w_{ji}^{(l)anterior}, \quad (4.21)$$

onde  $\mu$  é a constante de momento. Ambos,  $\eta$  e  $\mu$ , são tomados entre zero e um. Os pesos são então corrigidos usando a equação (4.21), até o ajuste, ou seja, a raiz quadrática média (RMS)<sup>17</sup> atingir a precisão desejada. O termo “precisão desejada” é definida em cada contexto de uso.

No capítulo 7 utilizaremos o procedimento apresentado acima na obtenção de PES's e DTMF's para um sistema unidimensional, onde avaliamos os ajustes através do cálculo de propriedades. Em particular, o ajuste das PES's foi supervisionado pelo cálculo dos níveis vibracionais dos respectivos estados eletrônicos.

---

<sup>17</sup>RMS, do inglês Root Mean Square, corresponde à raiz da função erro (4.17).

# Capítulo 5

## Estados Vibracionais e Rotacionais

O cálculo de estados vibracionais e rotacionais de moléculas, também chamados de rovibracionais, é realizado a partir da equação de Schrödinger para o problema nuclear, isto é, resolvendo a dinâmica dos núcleos da molécula. A determinação do espectro rovibracional de moléculas é de grande interesse em física molecular, seja na análise e compreensão de espectros obtidos experimentalmente, seja no estudo de vários processos moleculares como, por exemplo, a formação de estados metaestáveis, a fotodissociação, as colisões moleculares e o espalhamento reativo. Além disso, a partir das energias rovibracionais é possível determinar a função partição do sistema molecular, que é uma quantidade importante no estudo das propriedades termodinâmicas<sup>1</sup>.

Como discutido no Capítulo 2, quando existem acoplamentos ou cruzamentos não adiabáticos entre estados eletrônicos, a obtenção dos estados rovibracionais (o problema nuclear) consiste em determinar as soluções estacionárias (ou quase estacionárias) de um conjunto de equações diferenciais acopladas fornecidas pela representação adiabática, equação (2.33), ou diabática, equação (2.28). No presente trabalho, somente dois estados eletrônicos acoplados na representação diabática serão considerados. Esta escolha não é devido à restrições do método que usaremos, mas apenas uma forma de simplificar os formalismos abordados e, conseqüentemente, permitir uma melhor discussão dos resultados. Os procedimentos aqui expostos podem ser estendidos facilmente quando mais estados eletrônicos estão acoplados.

Nos processos citados acima, tanto as auto-energias como as autofunções rovibracionais devem ser bastante acuradas; assim, é necessário a utilização de métodos numéricos eficientes. Para o cálculo de estados excitados, os métodos mais utilizados são os métodos variacionais (Bačić e Light 1989, Tennyson 2000). Esses métodos têm sido empregados para tratar sistemas de até quatro átomos com excelente precisão. Além disso, outras metodologias alternativas têm sido desenvolvidas com o intuito de tratar sistemas poliatômicos e agregados de átomos e moléculas. Como exemplos, tem-se a aproximação

---

<sup>1</sup>Uma discussão mais completa sobre a importância e aplicações dos estados rovibracionais pode ser encontrada, por exemplo, nas referências (Watson 1977, Nielsen 1951, Tennyson 1992).



perturbativa baseada nos modos normais de vibração (Wilson et al. 1955, Papousek e Aliev 1982), o método do campo auto-consistente vibracional (Bowman 1978, 1986, Ratner e Gerber 1986) e algumas classes de métodos usando o Monte Carlo quântico (Prudente et al. 2000). Em particular, a aplicação do princípio variacional em problemas de estado estável ou ligado é usual e, formalmente, muito simples. Em nosso desenvolvimento vamos empregar métodos variacionais baseados na expansão da função de onda em funções de base, cuja escolha vai implicar na eficiência do cálculo. Como métodos para obter as funções de base podemos citar, por exemplo, o método das funções de base globais (Crawford e Yang 1992, Preiskon et al. 1991, Goodfriend 1991), o método elemento finito (Askar 1974, Linderberg 1987, Soares Neto e Prudente 1994) e o método da representação da variável discreta (Lill et al. 1982, Muckerman 1990, Colbert e Miller 1992).

O método da representação da variável discreta (DVR)<sup>2</sup> é usado em física molecular de maneira bastante satisfatória para tratar, dentre outros, problemas de estados ligados (Wei e Carrington 1992, Choi e Light 1992, Tennyson 1993), predissociação (Monnerville e Robbe 1994), fotodissociação (Heather e Light 1983, Quéré e Leforestier 1991, Prudente, Costa e Soares Neto 1997) e espalhamento reativo (Colbert e Miller 1992, Lill, Parker e Light 1986, Manopoulos e Wyatt 1988, Bačić *et al.* 1990). Além de ser bem estabelecido, o método fornece um procedimento simples e eficiente para avaliar as integrais que surgem do procedimento variacional. Existem algumas variações na formulação do método DVR, mas seguiremos principalmente os trabalhos das referências (Soares Neto e Costa 1998, Colbert e Miller 1992, Light, Hamilton e Lill 1985, Echave e Clary 1992).

Processos moleculares com estados eletrônicos acoplados, como já foi citado, implicam que o operador Hamiltoniano associado ao movimento dos núcleos seja representado por uma matriz, cujos elementos envolvem os estados acoplados. No caso particular de dois estados diabáticos, o operador Hamiltoniano matricial tem dimensão  $2 \times 2$  e os dois potenciais diabáticos envolvidos podem ter características completamente diferentes, como é o caso dos processos predissociativos onde um estado eletrônico apresenta estados rovibracionais estáveis e o outro é puramente repulsivo. Nestas condições não é fácil encontrar funções de base simultaneamente adequadas para expandir a função de onda do problema acoplado. Desta forma, o número de funções de base necessárias para tratar esse tipo de problema tende a aumentar bastante, implicando em um maior esforço computacional devido às dimensões das matrizes associadas ao princípio variacional. Além disso, por exemplo, o cálculo de estados predissociativos usando o método do potencial imaginário negativo (seção 6.3) e a determinação da seção de

---

<sup>2</sup>DVR, do inglês Discrete Variable Representation.

choque de fotodissociação na formulação de Green (seção 6.2) exigem a diagonalização e/ou a inversão destas matrizes um número grande de vezes. Assim, torna-se de grande importância buscar procedimentos que reduzam o número de funções de base utilizadas para expandir as funções de onda do problema e conseqüentemente diminua o tempo computacional necessário para realizar os cálculos. No presente capítulo propomos uma forma de construir uma base DVR que seja adaptada aos potenciais diabáticos, de forma a reduzir o número de funções necessárias para uma boa descrição do problema físico e, conseqüentemente, diminua o custo computacional devido às dimensões das matrizes.

Trabalharemos com moléculas diatômicas cuja escolha de sistemas de coordenadas, para reduzir os graus de liberdade, é completamente resolvida como apresentado no Apêndice A.

Este capítulo está dividido da seguinte maneira: inicialmente, apresentamos a formulação variacional associada ao problema nuclear que envolve dois estados eletrônicos, aplicando-a para o caso diatômico na representação diabática; visando uma extensão na definição das funções de base para tratar problemas com acoplamento, apresentamos a teoria geral do método DVR e introduzimos uma das formulações mais utilizadas do mesmo que é a DVR igualmente espaçada; em seguida, apresentamos as propostas de otimização numérica das funções de base DVR devido a Echave e Clary (1992) e Soares Neto e Costa (1998); por fim, como uma das principais contribuições do presente trabalho, discutiremos a obtenção de uma DVR otimizada numericamente para dois (ou mais) potenciais diabáticos.

## 5.1 Formulação Variacional para Dois Estados Eletrônicos

Estamos interessados em calcular os estados rotacionais e vibracionais estáveis ou quase-estáveis de uma molécula quando existe acoplamento não adiabático entre dois estados eletrônicos. Neste caso, como vimos na seção 2.5, o Hamiltoniano associado ao movimento dos núcleos é um operador matricial  $2 \times 2$ , e a equação de Schrödinger correspondente na representação diabática<sup>3</sup> é

$$\hat{\mathbf{H}}^d \boldsymbol{\eta}(\mathbf{R}) = E \boldsymbol{\eta}(\mathbf{R}), \quad (5.1)$$

onde  $\mathbf{R}$  representa as coordenadas dos núcleos,

$$\boldsymbol{\eta}(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} \eta_1(\mathbf{R}) \\ \eta_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

---

<sup>3</sup>O procedimento variacional para a representação adiabática é semelhante.

com  $\eta_1(\mathbf{R})$  e  $\eta_2(\mathbf{R})$  sendo as funções de onda nuclear correspondentes a cada um dos estados eletrônicos e  $\hat{\mathbf{H}}^d$  o Hamiltoniano diabático [expressão (2.71)],

$$\hat{\mathbf{H}}^d = \begin{pmatrix} \hat{H}_1 & \hat{V}_{12} \\ \hat{V}_{12} & \hat{H}_2 \end{pmatrix} = \hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{V}}(\mathbf{R}) , \quad (5.3)$$

ou seja:

$$\hat{\mathbf{H}}^d = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2M}\nabla^2 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2M}\nabla^2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{V}_1 & \hat{V}_{12} \\ \hat{V}_{12} & \hat{V}_2 \end{pmatrix} , \quad (5.4)$$

onde  $\hat{\mathbf{T}}_N$  é o operador energia cinética nuclear que, na representação diabática, é uma matriz diagonal, e  $\hat{\mathbf{V}}(\mathbf{R})$  é o operador energia potencial eletrônica (com o termo de repulsão nuclear) cujos elementos da diagonal são os dois potenciais diabáticos, e os elementos fora da diagonal representam os acoplamentos entre estes estados diabáticos.

Usando (5.4) podemos reescrever a equação matricial (5.1) da seguinte forma,

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_1 - E & \hat{V}_{12} \\ \hat{V}_{12} & \hat{H}_2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1(\mathbf{R}) \\ \eta_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = 0. \quad (5.5)$$

Para resolver (5.5) temos que recorrer, para a maioria dos sistemas físicos, a métodos aproximativos. Como discutimos na introdução do capítulo, este cálculo é usualmente realizado através de métodos baseados no princípio variacional.

O método variacional (Vianna, Fazzio e Canuto 2004) consiste em escrever e encontrar as soluções estacionárias de um funcional para a energia considerando que sua variação, nos parâmetros das funções de base usadas na expansão da função de onda, é nula. A aplicação deste método em (5.5) permite determinar soluções aproximadas<sup>4</sup> do problema. De fato, associado à equação (5.5), pode-se construir um funcional de energia  $J[\boldsymbol{\eta}^*, \boldsymbol{\eta}]$  dado por

$$J[\boldsymbol{\eta}^\dagger, \boldsymbol{\eta}] = \int \boldsymbol{\eta}^\dagger(\mathbf{R}) \left( \hat{\mathbf{H}}^d - E\mathbf{1} \right) \boldsymbol{\eta}(\mathbf{R}) d\boldsymbol{\tau} , \quad (5.6)$$

ou seja,

$$J[\eta_1^*, \eta_2^*, \eta_1, \eta_2] = \int \left\{ \eta_1^* (\hat{H}_1 - E) \eta_1 + \eta_1^* \hat{V}_{12} \eta_2 + \eta_2^* \hat{V}_{12} \eta_1 + \eta_2^* (\hat{H}_2 - E) \eta_2 \right\} d\boldsymbol{\tau} , \quad (5.7)$$

---

<sup>4</sup>No caso de um conjunto completo de funções de base, a solução é formalmente exata.

onde  $d\boldsymbol{\tau} = d^{3N_A-3}\mathbf{R}$  é o elemento de volume no espaço das coordenadas nucleares.

Pode-se expandir a função de onda  $\boldsymbol{\eta}(\mathbf{R})$  em termos de um conjunto de funções de base de quadrado integrável,  $\mathcal{L}^2$ , isto é

$$\boldsymbol{\eta}_1(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n c_i^1 f_i(\mathbf{R}) \quad e \quad \boldsymbol{\eta}_1^*(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n c_i^{1*} f_i^*(\mathbf{R}) \quad (5.8)$$

$$\boldsymbol{\eta}_2(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n c_i^2 f_i(\mathbf{R}) \quad e \quad \boldsymbol{\eta}_2^*(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n c_i^{2*} f_i^*(\mathbf{R}) \quad (5.9)$$

onde  $\{f_i(\mathbf{R})\}$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) é um conjunto finito de funções de base conhecidas e  $\{c_i^{1,2}\}$ , ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) são os coeficientes das expansões. Note que as funções de base dependem de todos os graus de liberdade dos núcleos (denotados coletivamente por  $\mathbf{R}$ ). Este fato não traz dificuldade no procedimento para a obtenção da equação do método variacional.

Substituindo as funções (5.8) e (5.9) no funcional (5.7), obtemos

$$\begin{aligned} J[c_i^{1*}, c_j^{2*}, c_i^1, c_j^2] &= \sum_{i,j}^n \int \left\{ c_i^{1*} f_i^*(\mathbf{R}) \left( \hat{H}_1 - E \right) c_j^1 f_j(\mathbf{R}) \right\} d\boldsymbol{\tau} \\ &+ \sum_{i,j}^n \int \left\{ c_i^{1*} f_i^*(\mathbf{R}) \hat{V}_{12} c_j^2 f_j(\mathbf{R}) + c_i^{2*} f_i^*(\mathbf{R}) \hat{V}_{12} c_j^1 f_j(\mathbf{R}) \right\} d\boldsymbol{\tau} \\ &+ \sum_{i,j}^n \int \left\{ c_i^{2*} f_i^*(\mathbf{R}) \left( \hat{H}_2 - E \right) c_j^2 f_j(\mathbf{R}) \right\} d\boldsymbol{\tau} . \end{aligned} \quad (5.10)$$

Escrevendo (5.10) em notação matricial,

$$J[\mathbf{c}^{1*}, \mathbf{c}^{2*}, \mathbf{c}^1, \mathbf{c}^2] = \begin{pmatrix} \mathbf{c}^{1*} & \mathbf{c}^{2*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{H}_1 - ES & \mathbf{V}_{12} \\ \mathbf{V}_{12} & \mathbf{H}_2 - ES \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}^1 \\ \mathbf{c}^2 \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

onde  $\hat{\mathbf{H}}_I$  ( $I = 1, 2$ ) é a representação matricial em blocos dos termos diagonais do operador Hamiltoniano nas funções de base, cujos elementos são dados por

$$[\mathbf{H}_I]_{ij} = \int f_i^*(\mathbf{R}) \left( -\frac{1}{2M} \nabla^2 + \hat{V}_I(\mathbf{R}) \right) f_j(\mathbf{R}) d\boldsymbol{\tau} , \quad (5.12)$$

$\mathbf{V}_{12}$  é a representação matricial do termo de acoplamento com elementos dados por

$$[\mathbf{V}_{12}]_{ij} = \int f_i^*(\mathbf{R}) \hat{V}_{12}(\mathbf{R}) f_j(\mathbf{R}) d\boldsymbol{\tau} , \quad (5.13)$$

e  $\mathbf{S}$  é chamada de matriz de superposição das funções de base, ou seja,

$$[\mathbf{S}]_{ij} = \int f_i^*(\mathbf{R})f_j(\mathbf{R}) d\tau . \quad (5.14)$$

Tomando  $\mathbf{c}^\dagger = (c_1^{1*}, c_2^{1*}, \dots, c_n^{1*}, c_1^{2*}, c_2^{2*}, \dots, c_n^{2*})$ , podemos reescrever a equação (5.11) da seguinte forma:

$$J[\mathbf{c}^\dagger, \mathbf{c}] = \mathbf{c}^\dagger \mathbf{H}^d \mathbf{c} - E \mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}, \quad (5.15)$$

onde  $\mathbf{H}^d$  tem dimensão  $2n \times 2n$ , e  $\mathbf{S} = \mathbf{I} \otimes \mathbf{S}$ , com  $\otimes$  representando o produto tensorial.

Fazendo uma variação nos coeficientes do funcional (5.15) e impondo a condição de extremo

$$\delta J[\eta_1, \eta_2, \eta_1^*, \eta_2^*] = 0 ,$$

obtemos

$$\begin{aligned} \delta J &= J[\mathbf{c}^\dagger + \delta \mathbf{c}^\dagger, \mathbf{c} + \delta \mathbf{c}] - J[\mathbf{c}^\dagger, \mathbf{c}] \\ &= (\mathbf{c}^\dagger + \delta \mathbf{c}^\dagger) \mathbf{H}^d (\mathbf{c} + \delta \mathbf{c}) - E (\mathbf{c}^\dagger + \delta \mathbf{c}^\dagger) \mathbf{S} (\mathbf{c} + \delta \mathbf{c}) - \mathbf{c}^\dagger \mathbf{H}^d \mathbf{c} + E \mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c} \\ &= 0 , \end{aligned}$$

que, simplificada, fornece

$$\delta \mathbf{c}^\dagger (\mathbf{H}^d - E \mathbf{S}) \mathbf{c} + \mathbf{c}^\dagger (\mathbf{H}^d - E \mathbf{S}) \delta \mathbf{c} + \delta \mathbf{c}^\dagger (\mathbf{H}^d - E \mathbf{S}) \delta \mathbf{c} = 0. \quad (5.16)$$

O último termo da equação anterior pode ser desprezado já que contém termos em  $\delta$  de segunda ordem.

Assim, como  $\delta \mathbf{c}^\dagger$  e  $\delta \mathbf{c}$ , são independentes, obtemos

$$(\mathbf{H}^d - E \mathbf{S}) \mathbf{c} = 0 \quad e \quad \mathbf{c}^\dagger (\mathbf{H}^d - E \mathbf{S}) = 0 .$$

Note que essas duas equações são idênticas, pois  $\mathbf{H}^d$  é hermitiana. Desta forma, os autovalores da energia, com suas respectivas autofunções, são obtidos resolvendo o problema de autovalor generalizado dado pela expressão

$$\mathbf{H}^d \mathbf{c} = E \mathbf{S} \mathbf{c}. \quad (5.17)$$

Os coeficientes  $\{c_i\}$ , ( $i = 1, 2, \dots, 2n$ ) são os coeficientes solução que diagonalizam as matrizes  $\mathbf{H}^d$  e  $\mathbf{S}$ .

Pelo princípio variacional, o espectro rovibracional converge para o espectro verdadeiro com o aumento do número de funções de base empregadas nas expansões (5.8) e (5.9).

Neste estágio precisamos definir o Hamiltoniano do sistema molecular de interesse, pois inclusive a escolha das funções de base  $\{f_i\}$  depende dos seus graus de liberdade. A seguir apresentaremos o Hamiltoniano (5.12) para sistemas diatômicos e discutiremos a solução do problema nuclear neste caso.

### 5.1.1 Molécula Diatômica com Potenciais Diabáticos

Apresentamos nesta seção o formalismo variacional para o caso de sistemas diatômicos, ou seja, diátomos que apresentam acoplamento não adiabático entre dois estados eletrônicos na representação diabática. O problema diatômico nos conduz ao caso unidimensional da equação (5.17), como podemos ver a seguir.

Para moléculas diatômicas os potenciais são radiais; portanto, podemos usar o procedimento apresentado no Apêndice A. Assim, a função de onda (5.2) fica

$$\eta_{lm,I}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{\rho_{l,I}(R)}{R} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (I = 1, 2) \quad (5.18)$$

onde  $\mathbf{R}_1$  e  $\mathbf{R}_2$  são as coordenadas dos núcleos, com  $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ ,  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos,  $l$  é o momento angular orbital da molécula, e  $m$  é a componente  $z$  do momento angular orbital. Resolvendo-se analiticamente a parte angular, o operador energia cinética - elemento da diagonal do operador  $\hat{\mathbf{T}}_N$ , dado pelas expressões (5.3) e (5.4) - se reduz a

$$\hat{T}^l(R) = -\frac{1}{2\mu} \left( \frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} \right) \quad (5.19)$$

para o  $l$ -ésimo estado rotacional da molécula (consideramos o caso em que o momento angular orbital  $l$  é igual para os dois estados eletrônicos). O operador Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte maneira

$$\hat{\mathbf{H}}_I^d(R) = \begin{pmatrix} \hat{T}^l(R) & 0 \\ 0 & \hat{T}^l(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{V}_1(R) & \hat{V}_{12}(R) \\ \hat{V}_{12}(R) & \hat{V}_2(R) \end{pmatrix}. \quad (5.20)$$

Por conveniência vamos seguir a notação do Apêndice A, definindo

$$\hat{V}_{I,l}^{ef}(R) = \hat{V}_I(R) + \frac{l(l+1)}{2\mu R^2}, \quad (I = 1, 2) \quad (5.21)$$

como sendo o potencial efetivo para o  $l$ -ésimo estado rotacional do  $I$ -ésimo estado diabático. Então,

$$\hat{\mathbf{H}}_l^d(R) = \begin{pmatrix} \hat{T}_R + \hat{V}_{1,l}^{ef}(R) & \hat{V}_{12}(R) \\ \hat{V}_{12}(R) & \hat{T}_R + \hat{V}_{2,l}^{ef}(R) \end{pmatrix}, \quad (5.22)$$

onde

$$\hat{T}_R = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \quad (5.23)$$

é chamado de operador energia cinética radial, por analogia entre expressões (5.22) e (5.4).

A equação de Schrödinger correspondente, chamada de equação radial, é dada por

$$\hat{\mathbf{H}}_l^d \boldsymbol{\rho}_l(R) = E \boldsymbol{\rho}_l(R), \quad (5.24)$$

onde  $E$  é a energia rovibracional da molécula e

$$\boldsymbol{\rho}_l(R) = \begin{pmatrix} \rho_{l,1}(R) \\ \rho_{l,2}(R) \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

é a função de onda radial do problema nuclear para diátomos. A equação (5.24) será resolvida usando o método variacional apresentado acima. Dessa forma, tem-se que escrever um funcional para a equação (5.24), expandir a função de onda  $\boldsymbol{\rho}_l(R)$  numa base  $\{f_i(R)\}$  de quadrado integrável, ou seja

$$\rho_{l,I}(R) = \sum_{i=1}^n c_i^I f_i(R) \quad e \quad \rho_{l,I}^*(R) = \sum_{i=1}^n c_i^{I*} f_i^*(R) \quad (I = 1, 2) \quad (5.26)$$

e minimizar a variação deste funcional. Este procedimento fornece a equação a ser resolvida:

$$\mathbf{H}^d \mathbf{c} = E \mathbf{S} \mathbf{c}, \quad (5.27)$$

ou seja, deve-se obter a representação matricial do operador Hamiltoniano e da superposição  $\mathbf{S}$ . Dessa forma, as expressões (5.12), (5.13) e (5.14) do método variacional fornecem as seguintes integrais:

$$[\mathbf{T}_R]_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \int f_i^*(R) \frac{d^2}{dR^2} f_j(R) dR, \quad (5.28)$$

que são os elementos de matriz dos blocos diagonais do operador energia cinética,

$$[\mathbf{V}_{I,l}^{ef}]_{ij} = \int f_i^*(R) \hat{V}_{I,l}^{ef}(R) f_j(R) dR, \quad (I = 1, 2) \quad (5.29)$$

que são os elementos de matriz dos termos diagonais do operador energia potencial diabática efetiva,

$$[\mathbf{V}_{12}]_{ij} = \int f_i^*(R) \hat{V}_{12}(R) f_j(R) dR, \quad (5.30)$$

que são os elementos de matriz dos termos de acoplamento e

$$[\mathbf{S}]_{ij} = \int f_i^*(R) f_j(R) dR, \quad (5.31)$$

que são os elementos da matriz de superposição.

Em geral, as integrais (5.28) - (5.31) não podem ser calculadas analiticamente. Assim, surge a necessidade de métodos que possibilitem a construção numérica dessas matrizes. Vale ressaltar que a escolha das funções de base  $\{f_i(R)\}$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), utilizadas na expansão da função de onda, desempenha um papel importante nesta etapa. O método utilizado, no presente trabalho, na definição do conjunto de funções de base é o método da representação da variável discreta, que será discutido na próxima seção.

## 5.2 Representação da Variável Discreta (DVR)

O método da representação da variável discreta (DVR) foi originalmente proposto e utilizado por Harris, Engerholm e Gwinn (1965) para o cálculo dos elementos da representação matricial do operador energia potencial. Atualmente as aplicações do método são inúmeras, bem como suas variantes (Light *et al.* 1985, Szalay 1993, 1996, Littlejohn *et al.* 2002). Em particular, a formulação adotada no presente trabalho foi proposta por Light *et al.* (1985); uma revisão sobre o método foi feita por Bačić e Light (1989) e uma apresentação de cunho didático por Prudente, Riganelli e Varandas (2001).

A idéia básica do método DVR é considerar o espaço discreto (em uma particular quadratura) e construir funções de base que diagonalizam o operador potencial. Dessa forma, os elementos das matrizes (5.28 - 5.31) são avaliados com eficiência (Bačić e Light 1989). Inicialmente será apresentada a formulação geral do método DVR [seção 5.2.1], ou seja, as propriedades que devem ser satisfeitas pelas funções de base  $f_i(R)$ . Estas funções de base dependem do processo de escolha dos pontos e pesos da



quadratura. Uma das formulações mais empregadas é a de uma quadratura igualmente espaçada (IE-DVR) (Light et al. 1985, Muckerman 1990, Colbert e Miller 1992), que será apresentada na seção 5.2.2. A dificuldade desta formulação é que, para diversos problemas, o número de funções de base necessárias para descrever bem o sistema é elevado. Tentando superar isso, Echave e Clary (1992) propuseram o uso de auto-estados de um Hamiltoniano de referência como, por exemplo, o de um oscilador ou o de um sistema com um potencial modelo para gerar as funções de base DVR. Este tipo de base recebeu o nome de DVR otimizada para um potencial (PO-DVR)<sup>5</sup>. Soares Neto e Costa (1998) seguiram esta proposta e usaram os auto-estados numericamente obtidos do Hamiltoniano do problema em estudo para gerar a quadratura e as DVR's otimizadas ao potencial. Este procedimento ficou conhecido por (NG-DVR)<sup>6</sup>. Ambos os procedimentos conseguem reduzir o número de funções de base necessárias para uma boa descrição do problema e são apresentados na seção 5.2.3.

### 5.2.1 Formulação da DVR

Apresentamos aqui o método DVR para uma única dimensão, que denotamos por  $x^7$ , e para o caso de um único estado eletrônico. Neste caso, o Hamiltoniano (em u.a.) fica

$$\hat{H}(x) = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = \hat{T} + V(x), \quad (5.32)$$

onde a equação de Schrödinger associada é dada por

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (5.33)$$

O método DVR consiste, basicamente, em:

1. discretizar o espaço em uma particular quadratura gaussiana, com pontos  $\{x_i\}$  e pesos  $\{w_i\}$ ,  
( $i = 1, \dots, n$ );
2. construir funções de base ortonormalizadas,

$$\int f_i^*(x) f_j(x) dx = \delta_{ij}, \quad (5.34)$$

---

<sup>5</sup>PO-DVR, do inglês Potential-Optimized DVR.

<sup>6</sup>NG-DVR, do inglês Numerically Generated DVR

<sup>7</sup>A extensão desta metodologia para tratar sistemas com mais dimensões pode ser encontrada nas referências (Bačić e Light 1989, Bačić, Gerber e Ratner 1986).

que satisfazem a seguinte condição

$$f_i(x_j) = a_i \delta_{ij}, \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad (5.35)$$

onde a constante  $a_i$  depende da quadratura;

3. expandir a função de onda usando as funções de base  $\{f_i(x)\}$ ,

$$\psi(x) = \sum_{i=1}^n c_i f_i(x). \quad (5.36)$$

Em particular, para  $x = x_i$ , tem-se que

$$\psi(x_i) = \sum_{i=1}^n c_i a_i \delta_{ij} \Rightarrow \psi(x_i) = c_i a_i, \quad (5.37)$$

isto é, os coeficientes da expansão (5.36) estão relacionados com a função de onda calculada nos pontos da quadratura<sup>8</sup>;

4. resolver a equação de autovalor fornecida pelo método variacional [equação (5.27)]:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c}, \quad (5.38)$$

onde

$$[\mathbf{H}]_{ij} = [\mathbf{T}]_{ij} + [\mathbf{V}]_{ij}, \quad (5.39)$$

$$[\mathbf{T}]_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \int f_i^*(x) \frac{d^2}{dx^2} f_j(x) dx, \quad (5.40)$$

$$[\mathbf{V}]_{ij} = \int f_i^*(x) V(x) f_j(x) dx. \quad (5.41)$$

e

$$[\mathbf{S}]_{ij} = \int f_i^*(x) f_j(x) dx, \quad (5.42)$$

---

<sup>8</sup>Antecipando o resultado  $a_i = (w_i)^{-\frac{1}{2}}$  [expressão (5.52)], tem-se que o valor de uma autofunção num ponto da quadratura é simplesmente o coeficiente da função DVR associada com o ponto dividido pela raiz do peso relacionado, ou seja,

$$\psi(x_i) = \frac{c_i}{\sqrt{w_i}}.$$

A propriedade (5.35) tem conseqüências importantes no cálculo destas integrais. A representação matricial do operador energia potencial é diagonal, com os elementos da diagonal sendo os valores da energia potencial nos pontos que discretizam o espaço. Os elementos de matriz do operador energia cinética nesta base podem, em geral, ser calculados analiticamente e, segundo a integral (5.34), a matriz superposição é a identidade. Dessa forma, resolver a equação (5.38) equivale a diagonalizar a representação matricial do operador Hamiltoniano na base DVR (5.39).

A quadratura gaussiana limita a integração de uma função  $F(x)$  em um intervalo finito  $[a, b]$  e a aproxima por uma soma ponderada pelos pesos  $w_i$  da quadratura, ou seja,

$$\int F(x) dx \simeq \int_a^b F(x) dx \simeq \sum_{i=1}^n w_i F(x_i) . \quad (5.43)$$

Para obter a quadratura gaussiana é necessário fazer uso de funções chamadas de primitivas  $\{g_l(x)\}$ , ( $l = 1, 2, \dots, n$ ). Estas funções definem uma quadratura gaussiana através de diferentes procedimentos. Por exemplo, para um conjunto de polinômios ortogonais, os pontos de uma quadratura de ordem  $n$  são os zeros do polinômio de ordem  $n + 1$ . Entretanto, como no presente caso não necessariamente teremos polinômios ortogonais, usamos o seguinte procedimento:

- os pontos  $\{x_i\}$  são os autovalores da representação matricial do operador posição, ou seja,

$$[\mathbf{x}]_{lm} = \langle g_l | x | g_m \rangle = \int g_l^*(x) x g_m(x) dx ; \quad (5.44)$$

- os pesos são calculados nos pontos por

$$w_i = \left[ \sum_{l=1}^n g_l^*(x_i) g_l(x_i) \right]^{-1} . \quad (5.45)$$

As funções  $f_i(x)$  devem ser construídas usando as funções primitivas  $g_l(x)$ , que também formam um conjunto de funções ortonormalizadas,

$$\int g_l^*(x) g_m(x) dx = \delta_{lm} , \quad (5.46)$$

com a relação de completeza dada por

$$\sum_{l=1}^n |g_l\rangle \langle g_l| \cong \mathbf{1} . \quad (5.47)$$

Usando a relação (5.41), pode-se reescrever  $f_i(x)$  da seguinte forma

$$\begin{aligned} f_i(x) &= \langle x|f_i\rangle \\ &\cong \sum_{l=1}^n \langle x|g_l\rangle \langle g_l|f_i\rangle. \end{aligned} \quad (5.48)$$

Segundo (5.43),

$$\begin{aligned} \langle g_l|f_i\rangle &= \int g_l^*(x) f_i(x) dx \simeq \sum_{j=1}^n w_j g_l^*(x_j) f_i(x_j) \\ &= \sum_{j=1}^n w_j g_l^*(x_j) a_i \delta_{ij} = w_i g_l^*(x_i) a_i, \end{aligned} \quad (5.49)$$

onde a propriedade (5.35) foi usada. Substituindo o resultado (5.49) na expressão (5.48), tem-se

$$f_i(x) = \sum_{l=1}^n g_l(x) w_i g_l^*(x_i) a_i, \quad (i = 1, \dots, n). \quad (5.50)$$

A constante  $a_i$  é determinada a partir da equação (5.34), usando a aproximação (5.43) e a propriedade (5.35),

$$\begin{aligned} \int f_i^*(x) f_j(x) dx &\simeq \sum_{k=1}^n w_k f_i^*(x_k) f_j(x_k) \\ &= \sum_{k=1}^n w_k a_i^* \delta_{ik} a_j \delta_{jk} = w_i a_i^* a_j \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (5.51)$$

Portanto,

$$a_i(x) = \frac{1}{\sqrt{w_i}} \quad (5.52)$$

e

$$f_i(x_j) = \frac{\delta_{ij}}{\sqrt{w_i}}. \quad (5.53)$$

Então, substituindo este resultado na expressão (5.50), tem-se

$$f_i(x) = \sum_{l=1}^n \sqrt{w_l} g_l^*(x_i) g_l(x), \quad (i = 1, \dots, n) \quad (5.54)$$

que são as funções de base DVR geradas a partir das funções primitivas.

Usando os resultados obtidos acima vamos verificar as afirmativas do item 4, calculando as integrais (5.39), (5.40) e (5.41). Os elementos de matriz da energia potencial, que é uma função das coordenadas

$V(x)$ , são obtidos por

$$\begin{aligned} [\mathbf{V}]_{ij} &= \int f_i^*(x)V(x)f_j(x) = \sum_{k=1}^n w_k f_i^*(x_k)V(x_k)f_j(x_k) dx \\ &= \sum_{k=1}^n w_k \frac{\delta_{ik}}{\sqrt{w_i}} V(x_k) \frac{\delta_{jk}}{\sqrt{w_j}}. \end{aligned} \quad (5.55)$$

Assim, a representação matricial da energia potencial  $\mathbf{V}(x)$  é diagonal,

$$[\mathbf{V}]_{ij} = V(x_i)\delta_{ij}. \quad (5.56)$$

Os elementos da matriz energia cinética são construídos substituindo as funções (5.54) na integral (5.40),

$$\begin{aligned} [\mathbf{T}]_{ij} &= -\frac{1}{2\mu} \int \sum_{l=1}^n \sqrt{w_l} g_l(x_i) g_l^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \sum_{m=1}^n \sqrt{w_m} g_m^*(x_j) g_m(x) dx \\ &= -\frac{1}{2\mu} \sqrt{w_i w_j} \sum_{l,m=1}^n g_l(x_i) g_m^*(x_i) \int g_l^*(x) \frac{d^2}{dx^2} g_m(x) dx. \end{aligned} \quad (5.57)$$

A integral  $\int g_l^*(x) \frac{d^2}{dx^2} g_m(x) dx$  pode, em geral, ser calculada analiticamente como é o caso, por exemplo, das funções primitivas  $\{g_l(x)\}$  que geram uma quadratura gaussiana igualmente espaçada. Note que as funções primitivas  $\{g_l(x)\}$  desempenham um papel fundamental no método DVR, sendo responsáveis pela geração dos pontos, pesos e das próprias funções DVR's.

## 5.2.2 DVR Igualmente Espaçada

As funções de onda de uma partícula numa caixa unidimensional, supondo que a coordenada  $x$  está restrita ao intervalo  $[a, b]$ , são dadas por

$$g_l(x) = \left( \frac{2}{b-a} \right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \left[ \frac{l\pi(x-a)}{b-a} \right]; \quad (l = 1, 2, \dots, n-1). \quad (5.58)$$

Estas funções geram uma quadratura igualmente espaçada cujos pontos são

$$x_i = a + \frac{(b-a)i}{n}; \quad (i = 1, 2, \dots, n-1), \quad (5.59)$$

com os pesos dados por

$$w_i \equiv w = \frac{b-a}{n}. \quad (5.60)$$

As expressões das funções DVR  $f_i(x)$ , geradas a partir das funções primitivas (5.58), são dadas por:

$$f_i(x) = \frac{2}{\sqrt{n(b-a)}} \sum_{l=1}^n \text{sen} \left[ \frac{l\pi i}{n} \right] \text{sen} \left[ \frac{l\pi(x-a)}{b-a} \right]; \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (5.61)$$

Nas Figuras 5.1(a) e 5.1(b) mostramos exemplos dessas funções.

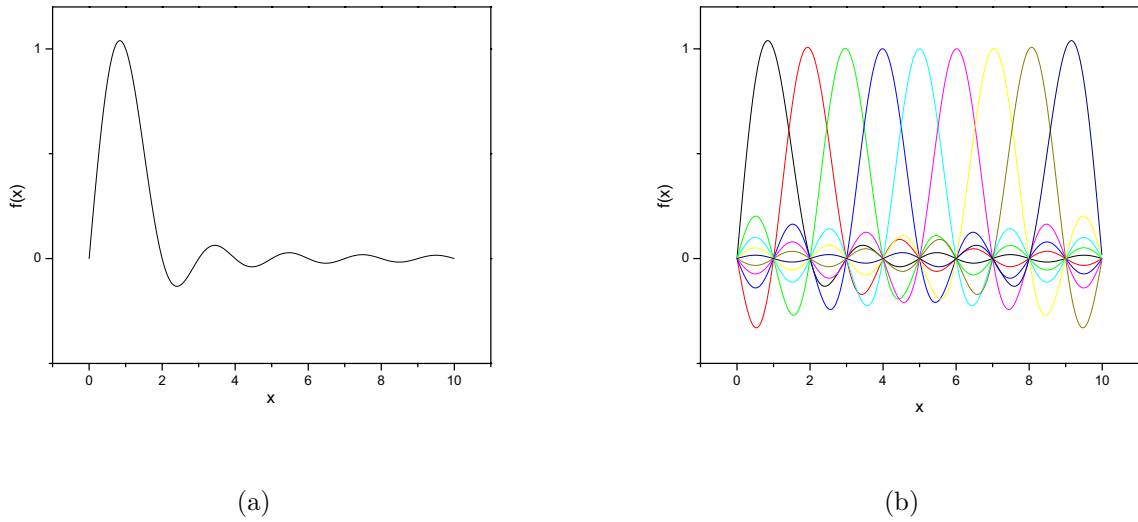


Figura 5.1: Funções DVR igualmente espaçadas (IE-DVR), geradas por funções de onda de uma partícula numa caixa unidimensional: (a) Exemplo com uma função; (b) Um conjunto de 9 (nove) funções, onde é possível identificar as propriedades das funções e da quadratura.

A integral que aparece na expressão (5.57), usando as funções (5.58), é dada por

$$\int_a^b g_i^*(x) \frac{d^2}{dx^2} g_m(x) dx = - \left( \frac{l\pi}{b-a} \right)^2 \delta_{lm}, \quad (5.62)$$

onde  $\frac{d^2}{dx^2} g_l(x) = - \left( \frac{l\pi}{b-a} \right)^2 g_l(x)$ . Substituindo (5.62) na expressão (5.57), obtém-se

$$[\mathbf{T}]_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{n} \sum_{l=1}^{n-1} l^2 \text{sen} \left[ \frac{l\pi i}{n} \right] \text{sen} \left[ \frac{l\pi j}{n} \right]. \quad (5.63)$$

Pode-se mostrar que (Colbert e Miller 1992):

$$\sum_{l=1}^{n-1} l^2 \text{sen} \left[ \frac{l\pi i}{n} \right] \text{sen} \left[ \frac{l\pi j}{n} \right] = \begin{cases} \frac{n}{4} \left[ \frac{2n^2+1}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{i\pi}{n} \right]} \right], & i = j \\ \frac{(-1)^{i-j} n}{4} \left[ \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i-j)}{2n} \right]} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i+j)}{n} \right]} \right], & i \neq j. \end{cases}$$

Portanto, a representação matricial do operador energia cinética pode ser reescrita como:

$$[\mathbf{T}]_{ii} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{2(b-a)^2} \left[ \frac{2n^2 + 1}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{i\pi}{n} \right]} \right], \quad (5.64)$$

para os elementos da diagonal, e

$$[\mathbf{T}]_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2 (-1)^{i-j}}{2(b-a)^2} \left[ \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i-j)}{2n} \right]} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i+j)}{2n} \right]} \right], \quad (5.65)$$

para os elementos fora da diagonal ( $i \neq j$ ). Note que estas expressões só dependem dos pontos da DVR, portanto são expressões gerais para os sistemas unidimensionais.

### 5.2.3 DVR Otimizada para Potenciais

O método DVR otimizada para potenciais é proposto na literatura (Soares Neto e Costa 1998) para o caso de sistemas com pelo menos duas dimensões. A sua importância está na forma como as funções primitivas, a quadratura e as funções DVR's são obtidas. A proposta aqui é obter funções de base DVR que já levem em conta informações sobre a superfície de energia potencial do problema em questão.

O interesse é a solução da equação de Schrödinger para um Hamiltoniano multidimensional dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(x, y, \dots), \quad (5.66)$$

onde  $\hat{H}_0$  que contém o termo de energia cinética e parte da energia potencial é escrito da forma  $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{ref}}^x(x) + \hat{H}_{\text{ref}}^y(y) + \dots$ , e  $\hat{V}(x, y, \dots)$  é a parte do potencial não considerada em  $\hat{H}_0$ .

A proposta de Echave e Clary (1992), conhecida como PO-DVR, na solução da equação (5.66) consiste no seguinte:

1. escolher um conjunto de funções de base primitivas

$$\begin{aligned} &\{g_l(x), l = 1, 2, \dots, n_x\}, \\ &\{g'_m(y), m = 1, 2, \dots, n_y\}, \dots \end{aligned} \quad (5.67)$$

cujas quadraturas são caracterizadas pelos pontos e pesos dados pelas expressões (5.44) e (5.45);

2. obter as funções de base DVR correspondentes, de acordo com a expressão (5.54),

$$\begin{aligned} & \{f_i(x), i = 1, 2, \dots, n_x\}, \\ & \{f'_j(y), j = 1, 2, \dots, n_y\}, \dots ; \end{aligned} \quad (5.68)$$

3. resolver equações unidimensionais, usando as funções de base DVR, com Hamiltonianos de referência<sup>9</sup> escolhidos de acordo com o problema, ou seja,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{ref}}^x g_l^{\text{po}}(x) &= E_l^x g_l^{\text{po}}(x) & (l = 1, \dots, n_x^{\text{po}}) \\ \hat{H}_{\text{ref}}^y g_m^{\text{po}}(y) &= E_m^y g_m^{\text{po}}(y) & (m = 1, \dots, n_y^{\text{po}}), \dots \end{aligned} \quad (5.69)$$

para obter novos conjuntos de funções de base primitivas

$$\begin{aligned} & \{g_l^{\text{po}}(x), l = 1, \dots, n_x^{\text{po}}\} \\ & \{g_m^{\text{po}}(y), m = 1, \dots, n_y^{\text{po}}\}, \dots \end{aligned} \quad (5.70)$$

que são as autofunções associadas aos respectivos Hamiltonianos de referência. Elas definem novas quadraturas, ditas otimizadas aos potenciais. A escolha do número de funções  $n_x^{\text{po}}, n_y^{\text{po}}, \dots$ , depende das características do potencial e do tipo de problema a ser resolvido;

4. obter as funções de base PO-DVR correspondentes, também de acordo com a expressão (5.54), *i.e.*,

$$\begin{aligned} & \{f_i^{\text{po}}(x), i = 1, 2, \dots, n_x^{\text{po}}\}, \\ & \{f'_j^{\text{po}}(y), j = 1, 2, \dots, n_y^{\text{po}}\}, \dots ; \end{aligned} \quad (5.71)$$

5. calcular e diagonalizar a representação matricial do Hamiltoniano (5.66) na base PO-DVR. Dessa forma, resolve-se o problema inicial de determinar as autofunções e auto-energias do Hamiltoniano completo. A base DVR no caso multidimensional será o produto direto das funções DVR nas dimensões  $x, y, \dots$ , ou seja,

$$f_{ij\dots}(x, y, \dots) = f_i^{\text{po}}(x) f_j^{\text{po}}(y) \dots$$

<sup>9</sup>Neste caso, os Hamiltonianos de referência  $\hat{H}_{\text{ref}}^x, \hat{H}_{\text{ref}}^y$ , etc, compõem o Hamiltoniano  $\hat{H}_0$  da expressão (5.66).



Note que a parte do potencial que é incluída nos Hamiltonianos de referência desempenha um papel importante no método PO-DVR, pois as funções PO-DVR são otimizadas a esse potencial.

Soares Neto e Costa (1998) seguiram esta proposta otimizando numericamente as funções DVR e a quadratura. Neste contexto, considerando apenas a dimensão  $x$ , as funções  $\{f_i^{ng}(x), i = 1, \dots, n_g\}$  são chamadas de representação da variável discreta gerada numericamente (NG-DVR). Elas são obtidas a partir das funções primitivas  $\{g_l^{ng}(x), l = 1, \dots, n\}$ , segundo (5.54). As funções primitivas por sua vez são autofunções da equação

$$\hat{H}^x g_l^{ng}(x) = E_l g_l^{ng}(x) \quad (5.72)$$

cujo Hamiltoniano é do tipo

$$\hat{H}^x = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x). \quad (5.73)$$

Nas Figuras 5.2(a) e 5.2(b) mostramos exemplos de funções DVR geradas numericamente a partir de funções de onda do potencial  $V(x)$  tipo oscilador harmônico.

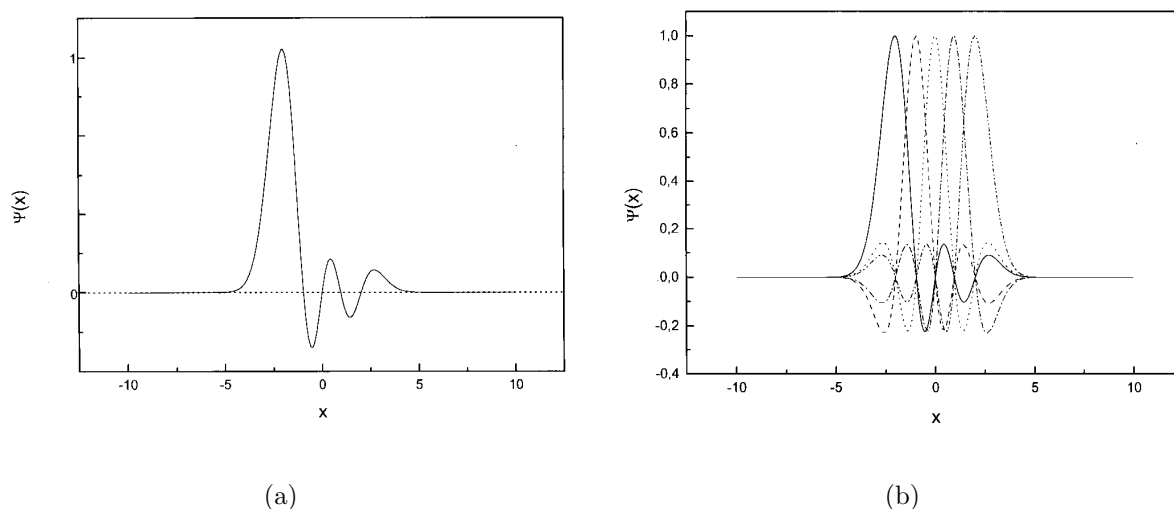


Figura 5.2: Funções DVR geradas numericamente (NG-DVR) usando autofunções do oscilador harmônico (Soares Neto e Costa 1998): (a) Exemplo com uma função; (b) Um conjunto de 5 (cinco) NG-DVR's.

Assim como no caso anterior, o potencial  $V(x)$  exerce um papel fundamental. Em geral, sua escolha está relacionada com a superfície de energia potencial do problema físico a ser resolvido. Para a grande maioria das funções usadas como potenciais  $V(x)$ , as soluções  $g_l^{ng}(x)$  não são analíticas e todos os cálculos são numéricos. Vale ressaltar que para obter as funções primitivas  $g_l^{ng}(x)$  a equação (5.72) é resolvida usando, por exemplo, uma DVR igualmente espaçada. A quadratura gaussiana é caracterizada

pelos pontos e pesos, dados pelas expressões (5.44) e (5.45), ou seja,

$$[\mathbf{x}^{ng}]_{lm} = \langle g_l^{ng} | x | g_m^{ng} \rangle \quad e \quad w_i^{ng} = \left[ \sum_{l=1}^n g_l^{*ng}(x_i) g_l^{ng}(x_i) \right]^{-1}. \quad (5.74)$$

Através desses procedimentos o número de funções de base necessárias para tratar o problema multidimensional é reduzido, o que serve de motivação para a otimização da base DVR em outros contextos. Em particular, no presente trabalho, propomos um procedimento de otimização para problemas moleculares onde existem acoplamentos entre estados eletrônicos; abordamos o caso unidimensional e de dois estados acoplados. A generalização para mais dimensões e para mais estados acoplados é direta.

### 5.3 DVR na Representação Diabática

Como vimos na seção 5.1.1, para tratar o problema molecular na formulação variacional, precisamos resolver a equação (5.27) onde os elementos de matriz são dados nas equações (5.28) a (5.31). A representação matricial, numa base DVR usual, do operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , com dimensão  $2 \times 2$ , na formulação diabática unidimensional é dada pela expressão (5.22). O procedimento é análogo ao descrito na seção 5.2.1, com as funções de base DVR  $f_i(R_j) = \frac{\delta_{ij}}{\sqrt{w_i}}$ , ( $i, j = 1, 2, \dots, n$ ). Dessa forma, a matriz Hamiltoniana  $\mathbf{H}(R)$  nesta base tem dimensão  $2n \times 2n$ , ou seja,

$$\mathbf{H}(R) = \mathbf{T}_R + \mathbf{V}(R) = \begin{pmatrix} [\mathbf{T}]_{ij} & 0 \\ 0 & [\mathbf{T}]_{ij} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} [\mathbf{V}_1^{ef}]_{ij} & [\mathbf{V}_{12}]_{ij} \\ [\mathbf{V}_{12}^{ef}]_{ij} & [\mathbf{V}_2^{ef}]_{ij} \end{pmatrix}. \quad (5.75)$$

Os elementos dos blocos da matriz energia cinética, usando uma DVR igualmente espaçada, são dados pelas equações (5.64) e (5.65). Dessa forma, o elementos da diagonal dos blocos são

$$[\mathbf{T}]_{ii} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{2(b-a)^2} \left[ \frac{2n^2 + 1}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{i\pi}{n} \right]} \right], \quad (5.76)$$

enquanto os elementos fora da diagonal ( $i \neq j$ ) dos blocos são

$$[\mathbf{T}]_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2 (-1)^{i-j}}{2(b-a)^2} \left[ \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i-j)}{2n} \right]} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(i+j)}{2n} \right]} \right]. \quad (5.77)$$

A representação matricial da energia potencial  $\mathbf{V}(R)$ , segundo o resultado (5.55), é diagonal por blocos

e, portanto,

$$[\mathbf{V}_I^{ef}(R)]_{ij} = V_I^{ef}(R_i)\delta_{ij}, \quad (I = 1, 2) \quad (5.78)$$

$$[\mathbf{V}_{12}(R)]_{ij} = V_{12}(R_i)\delta_{ij}. \quad (5.79)$$

A estrutura especial da matriz Hamiltoniana na DVR é devido à representação diabática, onde a parte cinética do Hamiltoniano é diagonal e os acoplamentos estão contidos no potencial. Pela diagonalização da matriz Hamiltoniana (5.75) obtém-se diretamente os autovetores rovibracionais do problema molecular.

### 5.3.1 DVR Otimizada para Potenciais Diabáticos

Nesta seção apresentamos a otimização de funções de base DVR para potenciais com acoplamento não adiabático na representação diabática. Como as funções de base DVR dependem das propriedades das funções primitivas, é de grande interesse que estas primitivas reflitam as características dos potenciais envolvidos. A nossa proposta consiste, basicamente, em usar as autofunções dos potenciais diabáticos [ $\hat{H}_I^d(R) = \hat{T}_R + \hat{V}_I^{ef}(R)$ ,  $I = 1, 2$ , onde  $\hat{V}_I^{ef}(R)$  são os potenciais diabáticos efetivos] para construir um conjunto de funções primitivas. De posse desse conjunto de autofunções pode-se obter uma base DVR e uma quadratura que valorizem as regiões de interesse dos potenciais, como, por exemplo, as regiões de mínimos e de acoplamento.

Desta forma, a nossa proposta para obter funções de base DVR otimizadas para potenciais diabáticos (DPO-DVR)<sup>10</sup>, consiste no seguinte:

1. usar o conjunto de funções primitivas  $\{g_l(R), l = 1, 2, \dots, n\}$  que geram uma DVR usual  $\{f_i(R), i = 1, 2, \dots, n\}$ , por exemplo, igualmente espaçada com pontos  $\{x_j\}$  e pesos  $\{w_j\}$ , com  $j = 1, \dots, n$  [seção 5.2.2];
2. obter as funções de onda e respectivas energias para cada um dos potenciais diabáticos, usando o procedimento da seção 5.2.1, resolvendo as equações

$$\begin{aligned} \hat{H}_1^d g_l^1(R) &= E_l^1 g_l^1(R) & (l = 1, \dots, n) \\ \hat{H}_2^d g_m^2(R) &= E_m^2 g_m^2(R) & (m = 1, \dots, n), \end{aligned} \quad (5.80)$$

---

<sup>10</sup>DPO-DVR, do inglês Diabatic Potential-Optimized DVR.

onde

$$g_l^1(R) = \sum_{i=1}^n c_{li}^1 f_i(R) \quad e \quad g_m^2(R) = \sum_{i=1}^n c_{mi}^2 f_i(R). \quad (5.81)$$

Um conjunto dessas autofunções será utilizado para obter novos conjuntos de funções de base primitivas. Definindo, por exemplo, um critério de menor energia, usa-se  $n_1$  autofunções do potencial  $V_1$ , e  $n_2$  do potencial  $V_2$

$$\begin{aligned} & \{g_l^1(R), l = 1, \dots, n_1\} \\ & \{g_m^2(R), m = 1, \dots, n_2\}; \end{aligned} \quad (5.82)$$

3. a partir de um subconjunto de  $n_1$  autofunções  $\{g_l^1\}$  e  $n_2$  autofunções  $\{g_m^2\}$ , definir o conjunto  $\{\tilde{\mathcal{G}}_k(R), k = 1, \dots, n_1 + n_2\}$  da seguinte forma

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_k(R) &= g_k^1(R), & (k = 1, \dots, n_1) \\ \tilde{\mathcal{G}}_k(R) &= g_{k-n_1}^2(R), & (k = n_1 + 1, \dots, n_1 + n_2 \leq 2n), \end{aligned} \quad (5.83)$$

já que  $n$  é o número de autofunções (e de funções DVR's). A escolha do número de autofunções  $n_1$  e  $n_2$  é, a princípio, arbitrária. Em particular propomos o uso de um critério baseado nos autovalores de energia onde  $n_1$  e  $n_2$  são, respectivamente, o número de autovalores  $E_l^2$  e  $E_m^2$  (e das respectivas autofunções) que terão valores menores que uma certa energia de corte  $E^{corte}$ . No nosso caso, essa escolha vai depender dos autovalores associados às autofunções para cada potencial diabático. Note que, sendo  $n$  o número de pontos de uma DVR usual que expande satisfatoriamente a função de onda da equação de autovalor para um potencial, é natural então esperarmos que  $n_1 + n_2 \leq n$  para o conjunto  $\{\tilde{\mathcal{G}}_k(R)\}$  proposto;

4. ortonormalizar o conjunto das funções  $\tilde{\mathcal{G}}_k(R)$ , construindo assim as novas funções primitivas:

$$\{\mathcal{G}_k(R); k = 1, \dots, n_1 + n_2\}. \quad (5.84)$$

Para uma base arbitrária  $\{\tilde{\mathcal{G}}_1, \tilde{\mathcal{G}}_2, \dots, \tilde{\mathcal{G}}_{n_1+n_2}\}$  de um espaço vetorial  $V$ , pode-se usar o algoritmo de Gram-Schmidt para construir uma base ortonormal  $\{\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2, \dots, \mathcal{G}_{n_1+n_2}\}$  para  $V$ . De maneira simplificada, o algoritmo de Gram-Schmidt consiste em

✓ considerar  $\mathcal{G}'_1 = \tilde{\mathcal{G}}_1$ , calcular

$$\mathcal{G}'_k = \tilde{\mathcal{G}}_k - \sum_{j=1}^{k-1} \langle \tilde{\mathcal{G}}_k, \mathcal{G}'_j \rangle \mathcal{G}'_j ; \quad (k = 2, \dots, n_1 + n_2) \quad (5.85)$$

para construir a base  $\{\mathcal{G}'_1, \mathcal{G}'_2, \dots, \mathcal{G}'_{n_1+n_2}\}$  ortogonalizada, onde  $\langle \tilde{\mathcal{G}}_k, \mathcal{G}'_j \rangle$  denota o produto escalar entre  $\tilde{\mathcal{G}}_k$  e  $\mathcal{G}'_j$ , e definir

$$\mathcal{G}_k = \frac{\mathcal{G}'_k}{\|\mathcal{G}'_k\|} ; \quad (k = 1, \dots, n_1 + n_2) \quad (5.86)$$

para construir a base  $\{\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2, \dots, \mathcal{G}_{n_1+n_2}\}$  normalizada, onde  $\|\mathcal{G}'_k\| = \sqrt{\langle \mathcal{G}'_k, \mathcal{G}'_k \rangle}$ .

Usando as equações (5.81) e (5.84), pode-se escrever

$$\mathcal{G}_k(R) = \sum_{i=1}^n b_{ki} f_i(R) ; \quad (k = 1, \dots, n_1 + n_2) \quad (5.87)$$

onde os coeficientes  $b_{ki}$  são obtidos através do processo de ortonormalização descrito acima;

5. resolver a equação de autovalor [vide equação (5.44)]:

$$\hat{R}\mathcal{F}_\alpha(R) = R_\alpha \mathcal{F}_\alpha(R) ; \quad (\alpha = 1, \dots, n_1 + n_2), \quad (5.88)$$

onde os autovalores  $R_\alpha$  são os pontos da quadratura otimizada e as autofunções são dadas pela expansão

$$\mathcal{F}_\alpha(R) = \sum_{k=1}^{n_1+n_2} d_{\alpha k} \mathcal{G}_k(R) \quad (5.89)$$

com  $d_{\alpha k}$  os coeficientes a serem determinados através da solução da equação (5.88). Dessa forma, obtém-se o conjunto das funções de base DVR otimizadas aos potenciais diabáticos (DPO-DVR):

$$\{\mathcal{F}_\alpha(R); \alpha = 1, \dots, n_1 + n_2\} .$$

De acordo com a equação (5.87), tem-se

$$\mathcal{F}_\alpha(R) = \sum_{k=1}^{n_1+n_2} d_{\alpha k} \sum_{i=1}^n b_{ki} f_i(R), \quad (\alpha = 1, \dots, n_1 + n_2). \quad (5.90)$$

Considerando os pontos da quadratura inicial, a mesma do item 1 desta seção que denotaremos

por  $\{R_j\}$ , ( $j = 1, \dots, n$ ), tem-se

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_\alpha(R_j) &= \sum_{k=1}^{n_1+n_2} d_{\alpha k} \sum_{i=1}^n b_{ki} \frac{\delta_{ij}}{\sqrt{w_j}} \\ &= \sum_{k=1}^{n_1+n_2} d_{\alpha k} \frac{b_{kj}}{\sqrt{w_j}}, \quad (\alpha = 1, \dots, n_1 + n_2). \end{aligned} \quad (5.91)$$

Por outro lado, os pesos desta quadratura otimizada são dados pela equação (5.45), ou seja,

$$w_\alpha = \left[ \sum_{\beta=1}^{n_1+n_2} \mathcal{G}_\beta^*(R_\alpha) \mathcal{G}_\beta(R_\alpha) \right]^{-1}; \quad (5.92)$$

6. calcular a representação matricial do Hamiltoniano (5.75) na base DPO-DVR  $\{\mathcal{F}_\alpha(R)\}$  ( $\alpha = 1, \dots, n_1 + n_2$ ). Neste caso, a matriz Hamiltoniana  $\mathbf{H}^d(R)$  tem dimensão  $2(n_1 + n_2) \times 2(n_1 + n_2)$ ,

$$\mathbf{H}(R) = \begin{pmatrix} [\mathbf{T}]_{\alpha\beta} & 0 \\ 0 & [\mathbf{T}]_{\alpha\beta} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} [\mathbf{V}_1^{ef}]_{\alpha\beta} & [\mathbf{V}_{12}]_{\alpha\beta} \\ [\mathbf{V}_{12}]_{\alpha\beta} & [\mathbf{V}_2^{ef}]_{\alpha\beta} \end{pmatrix}, \quad (5.93)$$

onde ( $\alpha, \beta = 1, \dots, n_1 + n_2$ ).

As funções DPO-DVR's preservam, a princípio, as propriedades da base DVR discutidas neste capítulo. Portanto, a representação matricial da energia potencial  $\mathbf{V}(R)$  é diagonal por bloco e seus elementos são os potenciais calculados nos pontos quadratura, segundo a equação (5.78). Os elementos da matriz energia cinética são dados em termos das expressões (5.76) e (5.77), ou, explicitamente,

$$[\mathbf{T}]_{\alpha\alpha} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{2(b-a)^2} \sum_{k,k'=1}^{n_1+n_2} d_{\alpha k} d_{\alpha k'} \sum_{ij=1}^n b_{ki} b_{k'j} \left[ \frac{2n^2 + 1}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\alpha\pi}{n} \right]} \right], \quad (5.94)$$

para os elementos da diagonal, e

$$[\mathbf{T}]_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2 (-1)^{\alpha-\beta}}{2(b-a)^2} \sum_{k,k'=1}^{n_1+n_2} d_{\alpha k} d_{\beta k'} \sum_{ij=1}^n b_{ki} b_{k'j} \left[ \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(\alpha-\beta)}{2n} \right]} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[ \frac{\pi(\alpha+\beta)}{2n} \right]} \right], \quad (5.95)$$

para os elementos fora da diagonal ( $\alpha \neq \beta$ ).

Como veremos, o número de funções desta nova base DPO-DVR necessário para tratar problemas moleculares é, em geral, bastante menor do que na representação igualmente espaçada (IE); no capítulo 8 apresentaremos um estudo da precisão e eficiência de diferentes aproximações da DPO-DVR no cálculo

da seção de choque de fotodissociação da molécula CO, comparando os números de funções de base com a formulação IE para resultados correspondentes.

# Capítulo 6

## Operador de Green e Potencial Imaginário Negativo

Existem vários métodos para calcular a seção de choque de fotodissociação usando o método independente do tempo, de acordo com a abordagem do capítulo 3, por exemplo: a determinação direta (Heather e Light 1983, Engel e Schinke 1988), o canal artificial (Balint-Kurti *et al.* 1981a, 1981b) e o potencial imaginário negativo (Prudente 1996, Schinke 1998) No presente capítulo apresentamos o cálculo da seção de choque de fotodissociação [seção 3.3.1] usando o Método do Potencial Negativo Imaginário (NIPM)<sup>1</sup>. Neste caso, os estados de espalhamento são obtidos em termos dos operadores de Green, para o qual temos uma eficiente representação fornecida pelo NIPM.

O NIPM foi desenvolvido para estudar reações nucleares (Feshbach, Porter e Weisskopf 1954, Feshbach 1958) e tem sido empregado para estudar reações moleculares (Neuhäuser e Baer 1989, Seideman e Miller 1992a, 1992b), estados metaestáveis (Jolicard e Humbert 1987, Jolicard, Leforestier e Austin 1988, Prudente, Costa e Soares Neto 1997) e processos de fotodissociação (Seideman 1993, Mayrhofer e Bowman 1994, Grozdanov e McCarroll 1996, Prudente 1996). O método consiste basicamente na introdução de um potencial não-físico na coordenada dissociativa do estado eletrônico excitado, transformando o Hamiltoniano molecular em um operador não hermitiano. Este potencial é escolhido para absorver o fluxo (ou a função de onda) na região assintótica do potencial dissociativo.

O capítulo está dividido da seguinte maneira: na seção 6.1 discutimos a obtenção dos estados de espalhamento; na seção 6.2 apresentamos a seção de choque de fotodissociação parcial e total na formulação dos operadores de Green; na seção 6.3 apresentamos o NIPM aplicado na determinação do operador de Green.

---

<sup>1</sup>NIPM, do inglês Negative Imaginary Potential Method.



## 6.1 Estado de espalhamento

Nos processos de meio espalhamento, como, por exemplo, a fotodissociação e a fotoionização molecular, os estados finais do sistema molecular são estados de espalhamento. Desta forma, é necessário encontrar as soluções estacionárias de espalhamento da seguinte equação de Schrödinger (na representação das coordenadas):

$$\hat{H}_{mol}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (6.1)$$

onde  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  são as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, e  $\psi = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  são as autofunções do Hamiltoniano do sistema molecular dado na equação (2.2). A equação (6.1) pode ser escrita na notação de Dirac (Sakurai 1994) da seguinte forma:

$$\hat{H}_{mol}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (6.2)$$

onde  $|\psi\rangle$  são os auto-estados de  $\hat{H}_{mol}$  e que são relacionados com a função de onda da seguinte maneira:

$$\langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) . \quad (6.3)$$

Para resolver a equação (6.2) reescreveremos o Hamiltoniano do sistema molecular da seguinte forma

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (6.4)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o Hamiltoniano dos produtos da reação livres e  $\hat{V}$  é o potencial de interação entre esses produtos, chamado de potencial espalhador. Em particular, assumimos conhecidos os auto-estados do Hamiltoniano livre, ou seja,

$$\hat{H}_0|\psi_E^0\rangle = E|\psi_E^0\rangle . \quad (6.5)$$

com mesma energia  $E$  dos auto-estados  $|\psi_E\rangle$ . Na presente seção queremos resolver a equação (6.2) com auxílio dos auto-estados  $|\psi_E^0\rangle$  para estados de espalhamento. Dessa forma, procuramos as autofunções  $|\psi_E\rangle$  de  $\hat{H}_{mol}$  que têm o mesmo autovalor de energia que dos autovetores  $|\psi_E^0\rangle$  do Hamiltoniano do sistema livre.

Podemos verificar que a solução  $|\psi_E\rangle$  pode ser escrita como

$$|\psi_E\rangle = |\psi_E^0\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}} \hat{V} |\psi_E^0\rangle . \quad (6.6)$$

De fato, se multiplicarmos os dois lados da equação (6.6) por  $(E - \hat{H})$ , obtemos

$$\begin{aligned}
 (E - \hat{H})|\psi_E\rangle &= (E - \hat{H})|\psi_E^0\rangle + \hat{V}|\psi_E^0\rangle \\
 &= E|\psi_E^0\rangle - (\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi_E^0\rangle + \hat{V}|\psi_E^0\rangle \\
 &= (E - \hat{H}_0)|\psi_E^0\rangle,
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

e como o lado direito é igual zero, pois  $|\psi_E^0\rangle$  é solução da equação (6.5), segue que

$$(E - \hat{H})|\psi_E\rangle = 0 \tag{6.8}$$

ou seja, a expressão (6.6) é uma solução da equação (6.2). Mas,  $\frac{1}{E - \hat{H}}$ , chamado de operador de Green, apresenta singularidades quando o autovalor de  $\hat{H}$  é o próprio  $E$ . A forma de contornar este problema é redefinir o denominador, colocando um termo imaginário  $\pm i\eta$  com  $\eta \ll 1$  (Sakurai 1994),

$$\hat{G}^\pm(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{E - \hat{H} \pm i\eta}. \tag{6.9}$$

Dessa forma, obtém-se

$$|\psi_E^\pm\rangle = |\psi_E^0\rangle + \frac{1}{E - \hat{H} \pm i\eta} \hat{V}|\psi_E^0\rangle \tag{6.10}$$

onde os sinais  $\pm$  representam as duas soluções possíveis relacionadas com condições de contorno distintas.

A equação (6.10) pode ser reescrita da seguinte forma (Newton 1982):

$$|\psi_E^\pm\rangle = \frac{\pm i\eta}{E - \hat{H} \pm i\eta} |\psi_E^0\rangle, \tag{6.11}$$

ou seja,

$$|\psi_E^\pm\rangle = \pm i\eta \hat{G}^\pm(E) |\psi_E^0\rangle. \tag{6.12}$$

O estado  $|\psi_E^\pm\rangle$  é exatamente o estado excitado do capítulo 3, dado pela expressão (3.79), isto é,

$$|\psi_E^\pm\rangle = |\psi_{E,\mathbf{n},l}^\pm\rangle; \tag{6.13}$$

então,

$$|\psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm}\rangle = \pm i\eta \hat{G}^{\pm}(E) |\psi_{E,\mathbf{n},l}^0\rangle, \quad (6.14)$$

onde  $\{|\psi_{E,\mathbf{n},l}^0\rangle\}$  são soluções da equação (6.5), com  $\mathbf{n}$  e  $l$  indicando, respectivamente, o conjunto dos números quânticos rovibracionais e o estado eletrônico dos fragmentos. Os sinais  $+$  e  $-$  representam, respectivamente, uma onda “outgoing” e “incoming” durante o processo de espalhamento.

Na representação das coordenadas, os auto-estados  $|\psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm}\rangle$  dados pela equação (6.14), e de forma mais geral pela equação (6.12), são escritos da seguinte forma

$$\begin{aligned} \psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm} \rangle \\ &= \langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \pm i\eta \hat{G}^{\pm}(E) | \psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm} \rangle \\ &= \pm i\eta \int \langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \hat{G}^{\pm}(E) | \mathbf{r}', \mathbf{R}' \rangle \langle \mathbf{r}', \mathbf{R}' | \psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm} \rangle d^{3N} \mathbf{r}' d^{3N_A} \mathbf{R}' \\ &= \pm i\eta \int \hat{G}^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{r}', \mathbf{R}'; E) \psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm}(\mathbf{r}', \mathbf{R}') d^{3N} \mathbf{r}' d^{3N_A} \mathbf{R}', \end{aligned} \quad (6.15)$$

onde

$$\hat{G}^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{r}', \mathbf{R}'; E) = \langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \hat{G}^{\pm}(E) | \mathbf{r}', \mathbf{R}' \rangle \quad (6.16)$$

e

$$\psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm}(\mathbf{r}', \mathbf{R}') = \langle \mathbf{r}', \mathbf{R}' | \psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm} \rangle. \quad (6.17)$$

Portanto, a autofunção  $\psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm}(\mathbf{r}', \mathbf{R}')$  dada na equação (6.15) é a solução de espalhamento da equação (6.1) na representação das coordenadas.

## 6.2 Seção de Choque de Fotodissociação na Formulação de Green

Na seção 3.3.1 apresentamos a seção de choque parcial de fotodissociação na representação das coordenadas. Na notação de Dirac a expressão (3.80) é reescrita da seguinte forma

$$\sigma_{\mathbf{n}l,i0}(\omega) = 4\pi^2 \alpha \omega \left| \langle \psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm} | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d} | \psi_{i,0} \rangle \right|^2. \quad (6.18)$$

onde  $|\psi_{i,0}\rangle$  representa os auto-estados do Hamiltoniano livre, e consideramos  $|\psi_{E,\mathbf{n},l}^{\pm}\rangle$  os estados de espalhamento.

Substituindo a solução (6.14) na equação (6.18), obtemos

$$\sigma_{\mathbf{n}l, \mathbf{i}0}(\omega) = 4\pi^2 \alpha \omega \left| \langle \psi_{E, \mathbf{n}, l}^0 | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d} \eta \hat{G}^+(E) | \psi_{\mathbf{i}, 0} \rangle \right|^2 \quad (6.19)$$

que é a seção de choque parcial de fotodissociação na formulação de Green.

Por outro lado, a seção de choque total de fotodissociação, na notação de Dirac, é dada por

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathbf{i}0}(\omega) &= \sum_{\mathbf{n}l} \sigma_{\mathbf{n}l, \mathbf{i}0}(\omega) \\ &= \sum_{\mathbf{n}l} 4\pi^2 \alpha \omega \langle \psi_{\mathbf{i}, 0} | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d} | \psi_{E, \mathbf{n}, l}^- \rangle \langle \psi_{E, \mathbf{n}, l}^- | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d} | \psi_{\mathbf{i}, 0} \rangle \end{aligned}$$

que usando a relação de completeza (Levine 1969, Newton 1982):

$$\sum_{\mathbf{n}l} | \psi_{E, \mathbf{n}, l}^- \rangle \langle \psi_{E, \mathbf{n}, l}^- | = \delta(E - \hat{H}) \quad (6.20)$$

pode ser reescrita como

$$\sigma_{\mathbf{i}0}(\omega) = 4\pi^2 \alpha \omega \langle \psi_{\mathbf{i}, 0} | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d} \delta(E - \hat{H}) \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d} | \psi_{\mathbf{i}, 0} \rangle . \quad (6.21)$$

A função  $\delta(E - \hat{H})$  pode ser relacionada com o operador de Green (6.9) considerando que:

$$\begin{aligned} \hat{G}^+(E) &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{E - \hat{H} + i\eta} \right] = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{E - \hat{H} + i\eta} + \frac{1}{E - \hat{H} + i\eta} \right] \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1}{E - \hat{H} + i\eta} + \frac{1}{E - \hat{H} - i\eta} \right) + \left( \frac{1}{E - \hat{H} + i\eta} - \frac{1}{E - \hat{H} - i\eta} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.22)$$

O primeiro termo da expressão (6.22) é uma definição do valor principal  $\wp$  do operador de Green (Butkov 1987),

$$\frac{\wp}{E - \hat{H}} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E - \hat{H} + i\eta} + \frac{1}{E - \hat{H} - i\eta} \right) . \quad (6.23)$$

O segundo termo da expressão (6.22) pode ser escrito como

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E - \hat{H} + i\eta} - \frac{1}{E - \hat{H} - i\eta} \right) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left[ \frac{-2i\eta}{(E - \hat{H})^2 + \eta^2} \right] = -i\pi \delta(E - \hat{H}) , \quad (6.24)$$

onde foi usado a seguinte definição da função delta (Butkov 1987)

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left( \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} \right). \quad (6.25)$$

Substituindo os termos (6.23) e (6.24) na expressão (6.22), obtém-se

$$\hat{G}^+(E) = \frac{\wp}{E - \hat{H}} - i\pi\delta(E - \hat{H}), \quad (6.26)$$

e portanto chegamos ao resultado (Levine 1969, Newton 1982),

$$\delta(E - \hat{H}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } \hat{G}^+(E). \quad (6.27)$$

Dessa forma, a expressão (6.21) pode ser reescrita usando o formalismo de Green como sendo

$$\sigma_{i0}(\omega) = -4\pi\alpha \omega \text{Im } \langle \psi_{i,0} | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d} \hat{G}^+(E) \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d} | \psi_{i,0} \rangle. \quad (6.28)$$

Podemos restabelecer o problema de determinar as seções de choque total e parcial de fotodissociação usando o operador de Green na representação das coordenadas. No caso da seção de choque total de fotodissociação  $\sigma_{i0}(\omega)$ , a equação (6.28) é então dada por

$$\sigma_{i0}(\omega) = -4\pi\alpha\omega \text{Im} \int \psi_{i,0}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{G}^+(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{r}', \mathbf{R}'; E) \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}(\mathbf{r}', \mathbf{R}') \psi_{i,0}(\mathbf{r}', \mathbf{R}') d^{3N} \mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R} d^{3N} \mathbf{r}' d^{3N_A} \mathbf{R}' \quad (6.29)$$

onde  $\hat{G}^+(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{r}', \mathbf{R}'; E)$  é definido na equação (6.16).

A etapa seguinte é analisar esse problema levando em consideração a separação do problema eletrônico e nuclear, conforme apresentado no capítulo 2 e explicitamente discutido na seção 3.3.1 para o caso da seção de choque de fotodissociação. Assumindo que o estado inicial pode ser escrito como sendo

$$\psi_{i,0} = \xi_{i,0}(\mathbf{R}) \zeta_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (6.30)$$

onde  $\xi_{i,0}(\mathbf{R})$  é o  $i$ -ésimo estado rovibracional ligado pertencente ao estado eletrônico  $\zeta_0(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e que as funções  $\{\zeta_\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$  constituem um conjunto completo de estados eletrônicos que satisfazem a seguinte relação

$$\sum_{\gamma} \zeta_\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_\gamma^*(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.31)$$

Segue da equação (6.29) que

$$\begin{aligned} \sigma_{nl,i0}(\omega) = & -4\pi\alpha \omega \operatorname{Im} \sum_{\gamma\gamma'} \int \xi_{i,0}^*(\mathbf{R}) \zeta_0^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \zeta_\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \zeta_\gamma^*(\mathbf{r}''; \mathbf{R}) \hat{G}^+(\mathbf{r}'', \mathbf{R}, \mathbf{r}''', \mathbf{R}'; E) \\ & \zeta_{\gamma'}(\mathbf{r}'''; \mathbf{R}) \zeta_{\gamma'}^*(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}(\mathbf{r}', \mathbf{R}') \zeta_0(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \xi_{i,0}(\mathbf{R}') d^{3N} \mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R} d^{3N} \mathbf{r}' d^{3N_A} \mathbf{R}' d^{3N} \mathbf{r}'' d^{3N} \mathbf{r}''' . \end{aligned} \quad (6.32)$$

Usando as equações (3.64) e (3.70), podemos escrever a equação (6.32) da seguinte maneira:

$$\sigma_i(\omega) = \left( \frac{-\omega}{\hbar c \epsilon_0} \right) \operatorname{Im} \sum_{\gamma\gamma'} \int d^{3N_A} \mathbf{R} \int d^{3N_A} \mathbf{R}' \xi_{i,0}^*(\mathbf{R}) \hat{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{0\gamma}^r(\mathbf{R}) G_{\gamma\gamma'}^+(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; E) \hat{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\gamma'0}^r(\mathbf{R}') \xi_{i,0}(\mathbf{R}') , \quad (6.33)$$

onde  $\boldsymbol{\mu}_{\gamma'0}^r$  é o momento de transição entre os estados eletrônicos fundamental e excitados, dado por

$$\boldsymbol{\mu}_{0\gamma}^r(\mathbf{R}) = \int \zeta_0^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \zeta_\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} d^{3N_A} \mathbf{R} ;$$

$G_{\gamma\gamma'}^+(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; E)$  é um elemento de matriz da representação matricial do operador de Green na base eletrônica, *i.e.*

$$G_{\gamma\gamma'}^+(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; E) = \int \zeta_\gamma^*(\mathbf{r}''; \mathbf{R}) \hat{G}^+(\mathbf{r}'', \mathbf{R}, \mathbf{r}''', \mathbf{R}'; E) \zeta_{\gamma'}(\mathbf{r}'''; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r}'' d^{3N} \mathbf{r}''' ,$$

onde

$$\hat{G}^+(\mathbf{r}'', \mathbf{R}, \mathbf{r}''', \mathbf{R}'; E) = \langle \mathbf{r}'', \mathbf{R} | \hat{G}^+(E) | \mathbf{r}''', \mathbf{R}' \rangle \quad (6.34)$$

e

$$\hat{G}^+(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ (E + i\eta - \hat{H})^{-1} \right] . \quad (6.35)$$

Em particular, quando dois estados eletrônicos excitados estiverem envolvidos ( $\gamma, \gamma' = 1, 2$ ), o operador de Green será dado por um operador matricial  $2 \times 2$ , ou seja,

$$\hat{\mathbf{G}}^+(E) = \begin{pmatrix} \hat{G}_{11}^+ & \hat{G}_{12}^+ \\ \hat{G}_{21}^+ & \hat{G}_{22}^+ \end{pmatrix} . \quad (6.36)$$

Para obter a seção de choque, temos portanto que determinar o operador de Green (6.29) que é em princípio tão difícil e oneroso quanto obter a função de onda de espalhamento (6.15). Portanto, a

formulação em termos de operador de Green não traz um ganho imediato no que se refere à realização do cálculo. Entretanto, tal formulação permite incluir na teoria desenvolvimentos que se mostram eficientes. Por exemplo, através do potencial imaginário negativo, discutido na próxima seção, é possível obter uma eficiente representação do operador de Green (Seideman 1993) e daí determinar a seção de choque de fotodissociação.

### 6.3 Potencial Imaginário Negativo

O método do Potencial Imaginário Negativo (NIPM) interpreta o fator de convergência  $\eta$  introduzido no operador de Green [expressão (6.9)] como sendo um operador que depende apenas das coordenadas de posição,  $\eta \rightarrow U(\mathbf{R})$  (Seideman 1993). Essencialmente se trata de um potencial negativo e imaginário que é adicionado ao Hamiltoniano molecular na parte assintótica da coordenada dissociativa do estado eletrônico excitado. No caso unidimensional, onde apenas a separação dos núcleos pode ser considerada, o procedimento consiste em escrever o operador de Green da seguinte maneira:

$$\hat{G}^+(E) = \frac{1}{E + iU(R) - \hat{H}} \quad , \quad (6.37)$$

com  $U(R)$  satisfazendo as condições de contorno do processo em estudo.

Existem diversas formas para o potencial  $U(R)$  (Rom, Lipkin e Moiseyev 1991, Prudente 1996). Dentre elas, as mais utilizadas são conhecidas como “power law” dadas por:

$$U(R) = \begin{cases} 0 & , \quad R < R_0 \\ g_o \left( \frac{R-R_0}{R_{\max}-R_0} \right)^2 & , \quad R_0 < R < R_{\max} \end{cases} \quad , \quad (6.38)$$

e de Woods-Saxon,

$$U(R) = \frac{2g_o}{1 + e^{(R_{\max}-R)/\kappa}} \quad , \quad (6.39)$$

onde  $g_o$ ,  $R_0$ ,  $R_{\max}$  e  $\kappa$  são parâmetros para ajustar o potencial. Estes parâmetros são escolhidos de maneira que no intervalo de dissociação tenha-se a função de onda absorvida, não havendo, portanto, reflexão da função de onda. Nos cálculos apresentados no capítulo 8 usamos a forma (6.38) pois apresenta melhor convergência (Rom et al. 1991).

Podemos interpretar o NIPM como sendo um artifício para criar uma barreira de absorção para a função de onda de espalhamento; este procedimento se faz necessário para minimizar os problemas causados por considerarmos uma região finita do espaço. O NIPM também pode ser entendido como

um potencial não-físico  $-iU(R)$  que adicionamos ao Hamiltoniano molecular, tornando-o portanto:

$$\hat{H}' = \hat{H} - iU(R). \quad (6.40)$$

Assim, o operador de Green (5.66) pode ser escrito como:

$$G^+(E) = \frac{1}{E - \hat{H}'} \quad (6.41)$$

e o problema de determinar o operador de Green se transforma num processo de inversão do seguinte operador:

$$\hat{A} = E - \hat{H}' . \quad (6.42)$$

Para calcular o inverso do operador  $\hat{A}$  precisamos conhecer as superfícies de energia potencial dos estados eletrônicos excitados. Nos cálculos apresentados no capítulo 8 para a molécula CO, o operador matricial  $\hat{H}'$  é um Hamiltoniano diabático não hermitiano  $2 \times 2$ , onde existe um cruzamento entre um estado eletrônico ligado e outro dissociativo.

Além do operador de Green, como citado anteriormente [vide equação (6.30)], para calcular a seção de choque total de fotodissociação temos que conhecer o potencial do estado eletrônico fundamental - necessário para determinar o  $i$ -ésimo estado rovibracional ligado - e os momentos de transição dipolar entre os estados eletrônicos.



# Capítulo 7

## Transições $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ do Sistema OH

O aspecto central neste capítulo é o ajuste de Curvas de Energia Potencial (PEC's) e de Funções Momento de Transição Dipolar (DTMF) usando o método de redes neurais (NN). O ajuste das referidas curvas é feito utilizando resultados *ab initio* de estrutura eletrônica. Em particular, vamos ajustar as PEC's fundamental ( $X^2\Pi$ ) e excitada ( $A^2\Sigma^+$ ) e a correspondente Função Momento de Transição Dipolar (DTMF) do sistema OH. A escolha é motivada pela existência na literatura de vários estudos teóricos e experimentais para esse sistema. Entre os estudos teóricos podemos citar os baseados em cálculos *ab initio* (Chu, Yoshimine e Liu 1974, Langhoff *et al.* 1982, van Dishoeck e Dalgarno 1983, Bauschlicher e Langhoff 1987, Yarkony 1992) e semi-empíricos (Chidsey e Crosley 1980, Varandas e Voronin 1995, Luque e Crosley 1998). Nosso objetivo principal é discutir as implicações de usar diferentes arquiteturas de NN (tipos de funções de ativação, número de neurônios e número de camadas) na qualidade e precisão das PEC's e DTMF's ajustadas. O estudo de um sistema unidimensional nos permite realizar uma análise exaustiva e comparativa entre diferentes escolhas para as arquiteturas de NN com relação à qualidade das PEC's e DTFM's. Estudos semelhantes para problemas multi-dimensionais são proibitivos porque o custo computacional é alto para calcular, por exemplo, os níveis de energia rovibracionais. A análise que aqui apresentamos é etapa importante na tentativa de estabelecer o método de NN como uma técnica precisa para obter superfícies de energia potencial molecular. O critério utilizado na avaliação destes ajustes consistiu no cálculo de propriedades relativas ao processo de emissão espontânea na transição  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  do sistema OH; as probabilidades de transição espontânea (coeficientes de Einstein), por exemplo, são muito sensíveis às PEC's e DTMF's envolvidas. Assim, estas curvas foram empregadas para determinar as frequências vibracionais dos estados  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$ , as probabilidades nas transições  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  e os tempos de vida radiativa do estado  $A^2\Sigma^+$  desse sistema. Alguns dos resultados apresentados neste capítulo já foram publicados (Bittencourt *et al.* 2004).

## 7.1 Considerações Iniciais

Em nosso estudo, empregamos o algoritmo de retro-propagação do erro, apresentado na seção 4.3, para treinar redes neurais com diferentes tipos de funções de ativação, número de neurônios e número de camadas. Assim, o treinamento das nossas NN's consiste na obtenção dos melhores conjuntos de pesos sinápticos, minimizando o erro quadrático médio (RMS), equação (4.16). Os valores de entrada-saída  $\{(R_i, Y_i); i = 1, \dots, m\}$  para o treinamento da rede neural são as configurações nucleares  $\{R_i\}$ , e as energias eletrônicas ou o momento de transição dipolar  $\{Y_i\}$  calculados empregando métodos *ab initio*. Em particular, neste processo de treinamento usamos como pontos *ab initio* os valores obtidos por Bauschlicher e Langhoff (1987) (BL). Eles calcularam as energias eletrônicas e o momento de transição dipolar para 19 distâncias nucleares entre 1, 3 e 4, 4 bohr usando um CI multi-referência (MRCI) na base Gaussiana de orbitais naturais atômicos [6s5p4d2f1g/4s3p2d]. É importante ressaltar que a condição para encerrar o processo de treinamento da rede neural não é baseado somente na função erro, mas também na precisão dos níveis vibracionais obtidos das curvas de energia potencial fornecidas pelas NN's. Dessa forma, os níveis vibracionais foram comparados, durante o ajuste das diferentes NN's, com os obtidos por Bauschlicher e Langhoff (1987), com os valores experimentais e com os valores obtidos a partir dos ajustes com a Função de Rydberg Estendida (ERF)<sup>1</sup> aplicados para os mesmos pontos *ab initio*.

A ERF foi utilizada por ser uma boa representação de curvas de energia potencial de sistemas diatômicas e por sua simples forma funcional a partir da energia de dissociação  $D_e$  e da distância de equilíbrio  $R_e$ . A ERF é dada por (Murrell *et al.* 1984)

$$V_{ER} = D_e \left[ 1 + \sum_p a_p (R - R_e)^p \right] \exp(-\gamma(R - R_e)). \quad (7.1)$$

com um mínimo de profundidade  $D_e$  para  $R = R_e$ . Para o estado fundamental usamos  $R_e = 1,836$  bohr e  $D_e = 0,170616075$  u.a., e para o estado excitado usamos  $R_e = 1,913$  bohr e  $D_e = 0,093292$  u.a. (Bauschlicher e Langhoff 1987); os demais parâmetros da forma funcional (7.1) foram ajustados usando o método dos mínimos quadrados. Nos ajustes realizados com a ERF, o polinômio de grau  $p = 8$  apresentou menor rms, da ordem de  $10^{-9}$  u.a., e foi utilizado para as comparações com os ajustes usando redes neurais. A ERF também se mostrou satisfatória para o ajuste da DTMF  $D(R)$ , onde todos os parâmetros da equação (7.1) foram ajustados seguindo o mesmo procedimento e com as mesmas

---

<sup>1</sup>ERF, do inglês Extended Rydberg Function

características ( $p = 8$  e rms da ordem de  $10^{-9}$  u.a.).

Como é apresentado no Apêndice A, os níveis de energia rovibracionais associados com um particular estado eletrônico são caracterizados pela curva de energia potencial que descreve tal estado eletrônico. Estes níveis rovibracionais são obtidos resolvendo a equação radial para o movimento nuclear, equação (A.15), que no sistema de u.a. é:

$$-\frac{1}{2M} \frac{d^2}{dR^2} X_{\nu,l}(R) + \left[ V(R) + \frac{l(l+1)}{2MR^2} - E_{\nu,l} \right] X_{\nu,l}(R) = 0, \quad (7.2)$$

onde  $V(R)$  é a PEC,  $M = 1728,25676$  u.a. é a massa reduzida do sistema OH,  $l$  e  $\nu$  são os números quânticos rotacionais e vibracionais, respectivamente, e  $X_{\nu,l}(R)$  é a função de onda rovibracional com autoenergia  $E_{\nu,l}$ . Como apenas o caso  $l = 0$  foi considerado, este índice não será mantido na notação. Para a solução da equação (7.2), em geral, é necessário conhecer uma função analítica que descreva a PEC; a precisão das autofunções e dos autovalores vibracionais depende diretamente da qualidade dessa PEC.

Na resolução da equação (7.2) usamos o método da representação da variável discreta (DVR), previamente apresentado no capítulo 5, sendo as diferentes curvas de energia potencial obtidas com rede neural e usando a ERF. Em particular, utilizamos uma base DVR igualmente espaçada para um conjunto de 100 pontos no intervalo de 1,0 e 5,0 bohr. No método DVR, de acordo com a seção 5.2, a solução é dada por

$$X_{\nu}(R_k) = \frac{c_k^{\nu}}{\sqrt{w_k}}. \quad (7.3)$$

onde  $\{R_k\}$  e  $\{w_k\}$ ,  $k = 1, \dots, n$ , são os pontos e os pesos de uma quadratura Gaussiana, respectivamente, e  $c_k^{\nu}$  representa o valor da função de onda vibracional no ponto  $R_k$ .

Outro critério para julgar a precisão das curvas de energia potencial obtidas com rede neural é o cálculo dos fatores de Franck-Condon ( $q_{\nu'\nu''}$ ) entre as funções de onda vibracionais dos estados eletrônicos fundamental e excitados. O fator de Franck-Condon (FC) explicita a qualidade da PEC pela análise da função de onda do problema nuclear. Por outro lado, o conhecimento da DTMF, associada com funções de onda vibracionais precisas, permite a avaliação das probabilidades de transição radiativa para transições arbitrárias entre os níveis vibracionais de dois estados eletrônicos ( $A_{\nu'\nu''}$ ) e o cálculo dos respectivos tempos de vida dos níveis excitados ( $\tau_{\nu'}$ ). Os fatores de Franck-Condon (FC) e do momento

de transição dipolar são dado por

$$q_{\nu'\nu''} = \int X_{\nu'}(R)X_{\nu''}(R) dR, \quad (7.4)$$

$$D_{\nu'\nu''} = \int X_{\nu'}(R)D(R)X_{\nu''}(R) dR, \quad (7.5)$$

onde  $D(R)$  é a DTMF entre um estado eletrônico excitado e o fundamental;  $X_{\nu'}(R)$  e  $X_{\nu''}(R)$  são as funções de onda vibracionais dos estados envolvidos. No método DVR, as integrais (7.4) e (7.5) podem ser facilmente avaliadas da seguinte forma:

$$q_{\nu'\nu''} \simeq \sum_k w_k X_{\nu'}(R_k)X_{\nu''}(R_k) = \sum_k c_k^{\nu'} c_k^{\nu''}. \quad (7.6)$$

$$D_{\nu'\nu''} \simeq \sum_k w_k X_{\nu'}(R_k)D(R_k)X_{\nu''}(R_k) = \sum_k c_k^{\nu'} D(R_k)c_k^{\nu''}, \quad (7.7)$$

Em termos de  $D_{\nu'\nu''}$ , as probabilidades de transição de um nível vibracional (ligado)  $\nu'$  de um estado eletrônico excitado para um nível vibracional  $\nu''$  de um estado eletrônico de menor energia é determinado pela equação (3.95). Em particular, se  $D_{\nu'\nu''}$  for dado em unidades atômicas e  $\nu_{\nu'\nu''} = \frac{E_{\nu'} - E_{\nu''}}{\hbar}$  estiver em  $cm^{-1}$ , a probabilidade de transição é dada por:

$$A_{\nu'\nu''} = 2,03 \times 10^{-6} \nu_{\nu'\nu''}^3 |D_{\nu'\nu''}|^2 s^{-1}. \quad (7.8)$$

O tempo de vida radiativa  $\tau_{\nu'}$  de um nível de energia vibracional  $\nu'$  de um estado eletrônico excitado é o inverso da soma de todas as probabilidades de transição daquele nível para os níveis rovibracionais associados ao estado eletrônico excitado [vide seção 3.4.1], ou seja,

$$\tau_{\nu'} = \left( \sum_{\nu''} A_{\nu'\nu''} \right)^{-1}. \quad (7.9)$$

Os nossos resultados para as diferenças entre níveis de energia vibracionais ( $\Delta G_{\nu+1/2} = E_{\nu+1} - E_{\nu}$ ), para as probabilidades de transição ( $A_{\nu'\nu''}$ ) e para os tempos de vida radiativa ( $\tau_{\nu'}$ ) foram comparados com os valores fornecidos pelos ajustes usando a ERF, com os apresentados por BL, e com os valores experimentais de Coxon (1975) e Coxon *et al.* (1979, 1980).

## 7.2 Ajuste de PEC e DTMF

As PEC's dos estados  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$  e a DTMF  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  do sistema OH foram ajustadas usando várias NN's completamente conectadas com um neurônio de entrada sem função de ativação, um neurônio de saída com a função linear e uma ou duas camadas internas com as funções de ativação sigmóide (s) ou a tangente hiperbólica (t). Para NN's com uma camada interna variamos o número de neurônios de maneira a ter uma camada com 3, 4 e 6 (respectivamente, 10, 13 e 19 pesos conectivos), enquanto para NN's com duas camadas internas usamos 2 neurônios em cada uma (13 pesos conectivos), totalizando 8 NN's diferentes.

O treinamento - que consiste na escolha dos parâmetros da NN ( $\eta$  e  $\mu$ ) e na obtenção dos pesos conectivos - foi interrompido quando o RMS de cada rede neural ajustada alcançou valores da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  u.a., o que equivale a, pelo menos, 10000 ciclos do processo de retro-propagação de erro; em termos de tempo de CPU, isto equivale a poucos segundos. Os parâmetros  $\eta$  e  $\mu$  assumiram valores no intervalo  $[0, 1; 0, 9]$  e foram variados durante o processo de treinamento das NN's levando-se em consideração a convergência das mesmas, ou seja, a minimização do RMS. Quanto à velocidade de convergência, observamos que a forma funcional da tangente hiperbólica é mais eficiente. Na Figura 7.1 mostramos algumas curvas de convergência, também chamada de curva de aprendizagem, do treinamento da NN 1-3t-1l para a energia potencial do estado eletrônico fundamental do OH. Variando os parâmetros  $\eta$  e  $\mu$  o processo de treinamento segue a partir dos pesos obtidos na etapa anterior do treinamento. Assim, na Figura 7.1, a curva **1** mostra o comportamento do RMS para  $\mu = 0,1$  e  $\eta = 0,8$ , com pesos conectivos iniciais arbitrários; a curva **2** mostra o RMS para  $\mu = 0,2$  e  $\eta = 0,7$ , neste caso, com pesos conectivos iniciais sendo os obtidos na etapa anterior (curva **1**). A curva **2** mostra que o RMS pode aumentar quando variamos os parâmetros, mas o processo de convergência da rede continua; a curva **3** mostra o RMS para  $\mu = 0,2$  e  $\eta = 0,1$ , neste caso, com pesos conectivos iniciais sendo os obtidos na etapa anterior (curva **2**) e ainda, que é possível diminuir o RMS de uma NN, mas a convergência vai se tornando muito lenta. Em princípio, sempre é possível diminuir o RMS de uma rede neural, mas o processo de convergência da rede é muito lento. Na Figura 7.1 os pesos obtidos no processo da curva **2** já fornece um ajuste satisfatório, ou seja, com o RMS da ordem dos valores adotados nos cálculos apresentados a seguir.

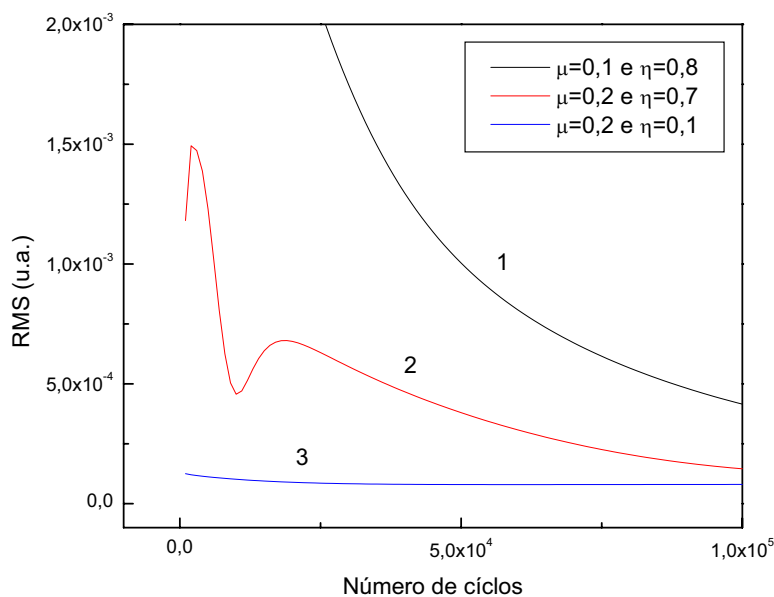


Figura 7.1: Curvas de treinamento da rede neural 1-3t-1l no ajuste da energia potencial do estado  $A^2\Sigma^+$  do sistema OH. Mostramos aqui três etapas com  $10^5$  ciclos cada.

Para eliminar o problema de “overfitting” o processo de treinamento também foi supervisionado analisando a precisão dos níveis vibracionais calculados quando comparados com os valores experimentais e os cálculos de BL.

As Figuras 7.2 e 7.3 ilustram qualitativamente nossos ajustes para os estados eletrônicos  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$  e para a função DTM  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ , respectivamente: a Figura 7.2 apresenta curvas de energia potencial dos estados  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$  do sistema OH ajustadas usando as redes neurais com arquiteturas 1-3t-1l e 1-3s-1l; a Figura 7.3 apresenta a DTMF  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  do sistema OH ajustada usando às mesmas redes neurais 1-3t-1l e 1-3s-1l. As curvas apresentadas são indistinguíveis porque para essas arquiteturas os ajustes mostram-se essencialmente idênticos.

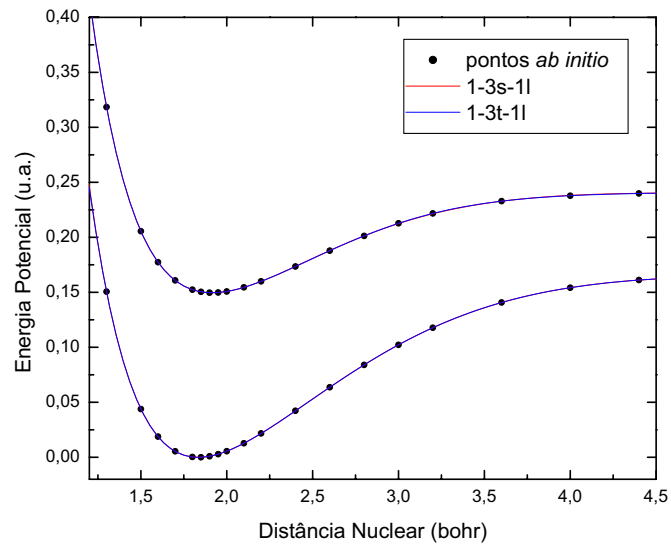


Figura 7.2: Curvas de Energia Potencial (PEC's) para os estados eletrônicos fundamental  $X^2\Pi$  e excitado  $A^2\Sigma^+$  do sistema OH usando redes neurais  $1-3t-1l$  e  $1-3s-1l$ . Os pontos *ab initio* foram obtidos por BL (Bauschlicher e Langhoff 1987).

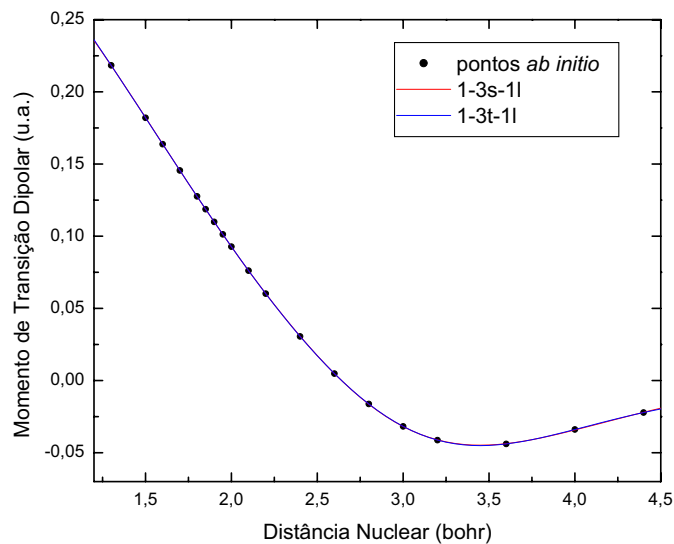


Figura 7.3: Função momento de transição dipolar para  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  do sistema OH usando rede neural  $1-3t-1l$  e  $1-3s-1l$ . Os pontos *ab initio* foram obtidos por BL (Bauschlicher e Langhoff 1987).

## 7.2.1 Estados Vibracionais

Para mostrar a performance e determinar a qualidade dos ajustes com redes neurais para as curvas de energia potencial, calculamos inicialmente os níveis de energia vibracionais dos estados eletrônicos  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$  do sistema OH. Especificamente, as diferenças das energias vibracionais  $\Delta G_{\nu+1/2}$  para estes estados eletrônicos foram calculadas a partir das curvas de energia potencial ajustadas usando as arquiteturas de NN citadas acima e a ERF. Estes resultados são apresentados na Tabela 7.1 e na Tabela 7.2, respectivamente, onde os resultados obtidos por BL (Bauschlicher e Langhoff 1987) e os experimentais (Coxon 1975, Coxon *et al.* 1979, 1980) também foram dispostos para comparação. Assumindo como referência  $\Delta G_{\nu+1/2}$  obtido usando as PEC's ajustadas com ERF, denotamos por  $rms(ERF)$  o erro quadrático médio entre esses valores e  $\Delta G_{\nu+1/2}$  calculado com NN. Das comparações realizadas, observamos que os melhores resultados são obtidos com a NN de arquitetura  $1-3s-1l$  para o estado  $X^2\Pi$  ( $rms$  entre os valores ERF e NN's de  $2,34 \text{ cm}^{-1}$ ) e com arquitetura  $1-6t-1l$  para o estado  $A^2\Sigma^+$  ( $rms$  de  $1,17 \text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, é importante ressaltar que todos os resultados determinados a partir das curvas obtidas com NN apresentam um boa concordância com os obtidos da ERF, até mesmo no caso onde as NN's têm o menor número de neurônios. Apesar de todos os valores apresentados nas Tabelas 7.1 e 7.2 serem satisfatórios, podemos verificar que é suficiente usar NN's com apenas uma camada e com um número reduzido de neurônios. Para ratificar esta observação calculamos os fatores de Franck-Condon  $q_{\nu'\nu''}$ , propriedade que permite avaliar a sensibilidade da função de onda vibracional sem a influência de outros elementos, o que já não ocorre no caso da probabilidade de transição  $A_{\nu'\nu''}$  cujo cálculo envolve também a diferença entre os níveis de energia e a função de momento de transição dipolar.

Os resultados para os fatores de Franck-Condon (FC) calculados usando as PEC's obtidas com NN e ERF, esses últimos mostrados como dados de referência, são apresentados na Tabela 7.3. Os valores dispostos na Tabela 7.3 para as NN's correspondem à diferença entre os fatores de FC da ERF e os da respectiva NN, ou seja,  $\Delta q_{\nu'\nu''} = q_{\nu'\nu''}^{ERF} - q_{\nu'\nu''}^{NN}$ . Podemos observar na Tabela 7.3 que os melhores resultados são obtidos com a arquitetura  $1-4t-1l$ , enquanto as redes neurais com duas camadas internas apresentaram os piores resultados. Resultados semelhantes foram também verificados para os níveis vibracionais dos estados  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$  (Tabelas 7.1 e 7.2).



Tabela 7.1: Diferença de energias vibracionais ( $\Delta G_{\nu+1/2}$ ) para o estado  $X^2\Pi$  do sistema OH. Resultados em  $\text{cm}^{-1}$ .

Níveis	Rede Neural								ERF <sup>a</sup>	BL <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>
	1-3 <i>t</i> -1 <i>l</i>	1-4 <i>t</i> -1 <i>l</i>	1-6 <i>t</i> -1 <i>l</i>	1-2 <i>t</i> -2 <i>t</i> -1 <i>l</i>	1-3 <i>s</i> -1 <i>l</i>	1-4 <i>s</i> -1 <i>l</i>	1-6 <i>s</i> -1 <i>l</i>	1-2 <i>s</i> -2 <i>s</i> -1 <i>l</i>			
0-1	3557,82	3555,21	3563,94	3570,48	3555,83	3550,12	3554,62	3557,23	3558,72	3560,36	3569,64
1-2	3392,84	3392,66	3395,56	3395,27	3392,18	3388,71	3391,67	3391,86	3392,94	3396,56	3404,03
2-3	3230,94	3231,63	3232,04	3228,59	3230,63	3229,28	3230,65	3231,45	3229,26	3238,05	3240,37
3-4	3069,95	3070,49	3070,61	3066,92	3069,44	3069,85	3069,81	3072,79	3066,64	3084,07	3077,76
4-5	2907,95	2907,79	2908,83	2906,75	2907,04	2908,68	2907,58	2912,94	2903,85	2926,75	2915,33
5-6	2743,24	2742,20	2744,49	2744,72	2741,95	2744,22	2742,50	2749,33	2739,47	2760,97	2752,17
6-7	2574,15	2572,42	2575,59	2577,74	2572,74	2574,96	2573,12	2579,76	2571,81	2585,49	2587,41
7-8	2399,01	2397,02	2400,18	2403,05	2397,83	2399,35	2397,91	2402,29	2398,87	2402,85	2420,15
8-9	2215,92	2214,34	2216,30	2218,12	2215,43	2215,67	2215,11	2215,13	2218,15	2212,93	2249,51
9-10	2022,57	2022,20	2021,77	2020,68	2023,23	2021,80	2022,48	2016,59	2026,45	2013,99	2073,85
rms(ERF)	2,67	3,03	3,86	5,16	2,34	4,31	3,37	6,38			

<sup>a</sup>Ajuste dos pontos *ab initio* BL

<sup>b</sup>Pontos *ab initio*. Referência (Bauschlicher e Langhoff 1987)

<sup>c</sup>Referências (Coxon 1975, Coxon *et al.* 1979, 1980).

Tabela 7.2: Diferença de energias vibracionais ( $\Delta G_{\nu+1/2}$ ) para o estado  $A^2\Sigma^+$  do sistema OH. Resultados em  $\text{cm}^{-1}$ .

Níveis	Rede Neural								ERF <sup>a</sup>	BL <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>
	1-3 <i>t</i> -1 <i>l</i>	1-4 <i>t</i> -1 <i>l</i>	1-6 <i>t</i> -1 <i>l</i>	1-2 <i>t</i> -2 <i>t</i> -1 <i>l</i>	1-3 <i>s</i> -1 <i>l</i>	1-4 <i>s</i> -1 <i>l</i>	1-6 <i>s</i> -1 <i>l</i>	1-2 <i>s</i> -2 <i>s</i> -1 <i>l</i>			
0-1	2983,71	2989,81	2985,44	2989,58	2986,28	2987,49	2985,32	2984,81	2986,27	2987,25	2988,35
1-2	2791,37	2791,56	2792,32	2789,62	2794,77	2796,51	2795,29	2789,08	2791,24	2791,89	2793,05
2-3	2591,89	2588,18	2592,59	2586,95	2592,37	2594,71	2593,64	2590,69	2591,09	2591,63	2593,52
rms(ERF)	1,55	2,65	1,17	3,20	2,17	3,76	2,82	1,52			

<sup>a</sup>Ajuste dos pontos *ab initio* BL

<sup>b</sup>Pontos *ab initio*. Referência (Bauschlicher e Langhoff 1987)

<sup>c</sup>Referências (Coxon 1975, Coxon *et al.* 1979, 1980).

Tabela 7.3: Fatores de Franck-Condon dos níveis vibracionais da transição  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  do sistema OH;  $q_{\nu'\nu''}^{ERF}$  é o resultado obtido usando as curvas ERF e  $\Delta q_{\nu'\nu''} = q_{\nu'\nu''}^{ERF} - q_{\nu'\nu''}^{NN}$ , é a diferença entre os fatores de Franck-Condon obtidos usando as curvas ERF e as ajustadas com NN.

$\nu'\nu''$	$q_{\nu'\nu''}^{ERF}$	$\Delta q_{\nu'\nu''} = q_{\nu'\nu''}^{ERF} - q_{\nu'\nu''}^{NN}$							
		1-3t-1l	1-4t-1l	1-6t-1l	1-2t-2t-1l	1-3s-1l	1-4s-1l	1-6s-1l	1-2s-2s-1l
0 0	0,9057	-0,0016	-0,0011	-0,0018	-0,0060	-0,0004	-0,0016	-0,0009	0,0000
0 1	0,0911	0,0016	0,0012	0,0019	0,0060	0,0005	0,0017	0,0012	0,0001
1 0	0,0863	0,0013	0,0008	0,0015	0,0050	0,0004	0,0012	0,0005	0,0001
1 1	0,7110	-0,0016	-0,0008	-0,0021	-0,0081	0,0013	-0,0009	0,0004	0,0024
1 2	0,1903	0,0005	0,0002	0,0008	0,0034	-0,0013	0,0002	-0,0003	-0,0020
2 0	0,0072	0,0003	0,0002	0,0003	0,0009	0,0000	0,0003	0,0003	0,0000
2 1	0,1691	-0,0002	-0,0005	0,0001	0,0009	-0,0014	-0,0010	-0,0017	-0,0018
2 2	0,5040	0,0011	0,0008	0,0012	-0,0015	0,0047	0,0030	0,0040	0,0062
2 3	0,2875	-0,0006	-0,0004	-0,0011	0,0007	-0,0024	-0,0011	-0,0015	-0,0033
3 0	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000
3 1	0,0246	0,0001	0,0001	0,0002	0,0010	-0,0003	0,0001	0,0000	-0,0005
3 2	0,2348	-0,0011	-0,0006	-0,0012	-0,0020	-0,0022	-0,0024	-0,0023	-0,0026
3 3	0,3023	0,0027	0,0007	0,0040	0,0031	0,0053	0,0044	0,0055	0,0069

## 7.2.2 Probabilidades de Transições

Para verificar a qualidade das DTMF's ajustadas com as várias arquiteturas de redes neurais, calculamos as probabilidades de transição, equação (7.8), para a transição  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ . Em particular, na Tabela 7.4 todos os cálculos foram realizados usando os estados vibracionais e respectivas energias obtidos a partir das PEC's determinadas com a ERF, variando apenas as funções de momento de transição dipolar. Nesta etapa, não mais usamos as DTMF obtidas usando NN's com duas camadas, por terem apresentado resultados de qualidade inferior comparados com aqueles determinados pelas NN's com uma única camada (veja a seção 7.2.1). Esta escolha arbitrária de variar apenas a DTMF foi feita para eliminar qualquer influência das PEC's na análise das DTMF's usadas. As probabilidades de transição calculadas por BL (Bauschlicher e Langhoff 1987) também são mostradas na Tabela 7.4, para comparação. Assumindo como referência os resultados ERF, na Tabela 7.4, podemos verificar que os melhores resultados são aqueles obtidos com as DTMF's determinadas com as seguintes arquiteturas de NN:  $1 - 3t - 1l$  e  $1 - 4s - 1l$ . Apesar dos resultados menos precisos terem sido calculados com as curvas determinadas por NN's que usaram mais neurônios na camada interna, todos os valores obtidos com as curvas determinadas com NN apresentam excelente concordância com os valores de referência, isto é, com o ajuste usando a ERF.

Para concluir a análise determinamos as probabilidades de transição usando exclusivamente NN, isto é, determinamos  $A_{\nu'\nu''}$  usando a função de momento de transição dipolar determinada com NN e os estados vibracionais obtidos a partir das curvas de energia potencial também calculadas com NN. Em particular, restringimos o estudo aos casos onde todas as curvas foram obtidas usando NN's de mesma arquitetura, e escolhemos as NN's de melhor desempenho, segundo a análise da Tabela 7.4, ou seja, as de arquitetura  $1 - 3t - 1l$ ,  $1 - 3s - 1l$  e  $1 - 4s - 1l$ . Dessa forma, na Tabela 7.5 apresentamos as probabilidades de transições calculadas para estas NN's e comparamos com os valores das probabilidades apresentadas na Tabela 7.4; estes valores são denotados na Tabela 7.5 por ERF + NN, com NN representando a arquitetura da NN usada na Tabela 7.4. Nota-se que os valores das probabilidades de transição para as três arquiteturas estão em excelente acordo com as probabilidades de transição calculadas com o ajuste usando a ERF, sendo as melhores probabilidades de transição obtidas usando a NN  $1 - 3t - 1l$ .

Tabela 7.4: Probabilidades de transição vibracional ( $A_{\nu'\nu''}$ ) calculadas para a transição  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  do sistema OH, relativas à  $A_{00} = 1000$ . Todos os resultados utilizam os estados vibracionais obtidos das PEC's determinadas pela ERF variando no entanto as DTMF's.

$\nu'\nu''$	BL <sup>a</sup>	ERF	Redes Neurais					
			1-3t-1l	1-4t-1l	1-6t-1l	1-3s-1l	1-4s-1l	1-6s-1l
0 0	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
0 1	4,5	4,5	4,5	4,6	4,6	4,5	4,5	4,6
0 2		0,12	0,12	0,12	0,13	0,11	0,12	0,11
1 0	328,8	328,4	328,5	327,7	327,7	328,5	328,4	327,6
1 1	597,4	597,5	597,4	596,9	596,5	598,3	597,7	598,5
1 2	5,4	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,6
1 3		0,53	0,53	0,54	0,56	0,51	0,52	0,52
2 0	68,6	68,5	68,6	68,1	68,0	68,7	68,5	68,4
2 1	482,8	483,2	483,2	482,6	482,6	483,3	483,1	483,0
2 2	314,6	314,7	314,7	313,9	313,5	315,5	314,9	315,2
2 3	3,8	3,9	3,9	3,9	3,9	4,0	3,9	3,9
2 4		1,5	1,5	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5
2 5		0,15	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16
3 0	12,9	12,9	12,9	12,8	12,7	13,0	12,9	13,0
3 1	173,1	173,4	173,5	172,8	172,7	173,6	173,5	173,1
3 2	486,6	488,6	488,5	488,1	487,9	489,1	488,6	489,4
3 3	138,1	138,0	138,0	137,4	137,1	138,3	138,1	137,9
3 4		1,6	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6	1,5
3 5		3,4	3,4	3,5	3,5	3,4	3,4	3,5
3 6		0,45	0,45	0,45	0,44	0,46	0,45	0,47

<sup>a</sup>Referência (Bauschlicher e Langhoff 1987)

Tabela 7.5: Probabilidades de transição vibracional ( $A_{\nu'\nu''}$ ) calculadas para a transição  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  do sistema OH, relativas à  $A_{00} = 1000$ . Neste cálculo utilizamos estados vibracionais obtidos de PEC's e as DTMF's determinadas usando redes neurais.

$\nu'\nu''$	ERF	ERF+1-3t-1l	1-3t-1l	ERF+1-3s-1l	1-3s-1l	ERF+1-4s-1l	1-4s-1l
0 0	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
0 1	4,5	4,5	4,8	4,5	4,6	4,5	4,8
0 2	0,12	0,12	0,13	0,11	0,11	0,12	0,12
1 0	328,4	328,5	331,7	328,5	329,7	328,4	332,9
1 1	597,5	597,4	595,7	598,3	599,6	597,7	598,9
1 2	5,5	5,5	5,5	5,5	5,4	5,5	5,6
1 3	0,53	0,53	0,54	0,51	0,52	0,52	0,54
2 0	68,5	68,6	69,9	68,7	68,9	68,5	69,7
2 1	483,2	483,2	482,8	483,3	481,9	483,1	485,7
2 2	314,7	314,7	314,6	315,5	318,3	314,9	317,7
2 3	3,9	3,9	3,8	4,0	3,7	3,9	3,9
2 4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
2 5	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
3 0	12,9	12,9	13,2	13,0	13	12,9	13,1
3 1	173,4	173,5	173,7	173,6	172,0	173,5	174,0
3 2	488,6	488,5	487,0	489,1	487,5	488,6	490,3
3 3	138,0	138,0	138,7	138,3	140,5	138,1	140,2
3 4	1,6	1,6	1,5	1,6	1,4	1,6	1,5
3 5	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
3,6	0,45	0,45	0,45	0,46	0,46	0,45	0,45

Finalmente determinamos os tempos de vida radiativa, equação (7.9), a partir das probabilidades de transição apresentadas na Tabela 7.5. Eles são comparados com os calculados por BL e os determinados usando ERF, na Tabela 7.6. Em particular, os valores de BL foram calculados para as transições apresentadas na Tabela 7.4, enquanto nossos resultados foram obtidos para as transições da Tabela 7.5.

Tabela 7.6: Tempo de vida radiativa  $\tau_{\nu'}$  em (ns) calculado para o estado  $A^2\Sigma^+$  do sistema OH. Os resultados são comparados com os obtidos por Bauschlicher e Langhoff (BL) (Bauschlicher e Langhoff 1987)

$\nu'$	BL	ERF	1-3t-1l	1-3s-1l	1-4s-1l
0	672.2	661.3	660.8	661.5	663.1
1	724.5	712.9	711.4	710.8	710.4
2	774.9	761.9	761.0	760.1	758.4
3		811.8	811.9	812.2	809.7

Considerando os valores obtidos com a ERF como referência, notamos na Tabela 7.6 que das três arquiteturas de NN's usadas os tempos de vida que foram obtidos com o uso da rede neural  $1 - 3t - 1l$  são os que apresentam melhor concordância. Na Tabela 7.7 apresentamos os pesos da rede neural  $1 - 3t - 1l$ , forma funcional (4.15), obtidos no ajuste das PEC's fundamental ( $X^2\Pi$ ) e excitada ( $A^2\Sigma^+$ ) e a correspondente Função Momento de Transição Dipolar (DTMF) do sistema OH usando os pontos *ab initio* de Bauschlicher e Langhoff (1987).

Tabela 7.7: Pesos sinápticos da rede neural 1-3t-1l dos ajustes das PEC's fundamental ( $X^2\Pi$ ) e excitada ( $A^2\Sigma^+$ ) e a correspondente DTMF do sistema OH.

$l$	$j$	$i$	Pesos Sinápticos $w_{ji}^{(l)}$		
			PEC fundamental	PEC excitada	DTMF
1	1	0	-11.057005	-10.9559	-4.39728442
1	1	1	1.18538134	1.00539869	2.45258601
1	2	0	-3.73443616	-6.68184529	-3.16239053
1	2	1	1.41860325	3.28501304	0.793018156
1	3	0	1.64895875	5.96938182	5.05491976
1	3	1	-0.478371314	-2.13144709	-2.62853501
2	1	0	3.66676753	4.57366962	-0.648312987
2	1	1	-0.709440257	-0.0704986533	0.719645234
2	1	2	-0.230267135	0.212143316	-0.47702339
2	1	3	3.97430432	4.8161847	0.839351813

### 7.3 Conclusão

O estudo que realizamos no presente capítulo tem a motivação de discutir a qualidade e precisão da curva de energia potencial e da função de momento de transição dipolar quando empregamos diferentes arquiteturas do método de rede neural no processo de ajuste usando pontos *ab initio*. Empregamos para isso redes neurais completamente conectadas com um neurônio de entrada sem função de ativação, um neurônio de saída com a função linear e uma ou duas camadas internas com as funções de ativação sigmóide ou tangente hiperbólica. Para as redes neurais com uma camada interna usamos 3, 4 e 6 neurônios, enquanto para redes com duas camadas internas usamos 2 neurônios em cada uma delas, totalizando 8 redes neurais diferentes.

As redes neurais foram usadas na determinação das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos fundamental  $X^2\Pi$  e excitado  $A^2\Sigma^+$ , e a correspondente função de momento de transição, do sistema OH. As autoenergias e autofunções vibracionais dos estados eletrônicos  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$ , as probabilidades de transição  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  e o tempo de vida radiativa do estado  $A^2\Sigma^+$  do sistema OH foram calculados a partir das diversas PEC's e DTMF's ajustadas. Para julgar os resultados usamos como referências as PEC's e DTMF's ajustadas com funções de Rydberg estendidas, e comparamos também com resultados teóricos (Bauschlicher e Langhoff 1987) e experimentais (Coxon 1975, Coxon *et al.* 1979, 1980) da literatura.

Das comparações realizadas foi possível mostrar que uma rede neural com uma camada interna e um reduzido número de neurônios é suficiente para ajustar PEC's e DTMF's com grande precisão. Em particular, verificamos que das arquiteturas usadas a de melhor desempenho foi a rede neural com três neurônios na camada interna com a função tangente hiperbólica. Este resultado é útil para problemas multi-dimensionais onde é de grande importância o emprego de funções com um pequeno número de parâmetros livres no ajuste das superfícies de interesse.



# Capítulo 8

## Predissociação Eletrônica $B^1\Sigma^+$ - $D'^1\Sigma^+$ da Molécula CO

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados dos cálculos do processo de fotodissociação de uma molécula diatômica usando a representação diabática, seção 2.2, quando existe acoplamento não-adiabático entre dois estados eletrônicos excitados, seção 2.5. Para isso desenvolvemos um algoritmo para calcular a seção de choque de fotodissociação na formulação dos operadores de Green usando o método do potencial imaginário negativo (NIPM), capítulo 6, em conjunto com o método da representação da variável discreta (DVR), seção 5.2. O processo estudado é a predissociação eletrônica da molécula CO, exemplo unidimensional de fotodissociação indireta.

Calculamos a seção de choque total de fotodissociação da molécula CO para a transição entre o estado fundamental  $X^1\Sigma^+$  e os seguintes estados eletrônicos não-adiabáticos: o estado de Rydberg  $B^1\Sigma^+$  (ligado) acoplado com o estado de valência  $D'^1\Sigma^+$  (dissociativo). Como discutido em outras partes deste trabalho, seções 2.5, 3.3.1 e 6.2, no caso de estados acoplados, as transições não podem ser tratadas separadamente.

A escolha da molécula CO foi motivada pela existência de estudos semelhantes encontrados na literatura (Andric *et al.* 1999, Grozdanov *et al.* 2004), usando DVR igualmente espaçada (IE-DVR) e outros métodos de expansão da função de onda, possibilitando assim comparar nossos resultados. Usando o método DVR, a dimensão das matrizes associadas ao operador Hamiltoniano molecular é  $2n \times 2n$ , onde  $n$  é o número de funções de base da formulação variacional, e o cálculo do operador de Green envolve a inversão da representação matricial do operador Hamiltoniano nesta base. Assim, sendo uma de nossas motivações a busca de um método capaz de reduzir o número de funções de base necessárias para obter uma boa descrição do problema nuclear, o aspecto central aqui é aplicar o método da representação da variável discreta otimizada numericamente para os potenciais diabáticos (DPO-DVR) desenvolvido neste trabalho e apresentado na seção 5.3.1. Dessa forma, a seção de choque de fotodissociação da molécula CO foi calculada usando os métodos IE-DVR, usado aqui como referência

para comparações pois o método é bem estabelecido, e o DPO-DVR. No caso do DPO-DVR variamos o número de funções de base para testar o limite de validade do método.

A predissociação eletrônica  $B^1\Sigma^+$  -  $D^1\Sigma^+$  da molécula CO é caracterizada por ressonâncias verificadas pela análise do comportamento da seção de choque total de fotodissociação (Tchang-Brillet *et al.* 1992). O procedimento no cálculo de estados ressonantes ou metaestáveis em nosso enfoque é análogo ao caso de estados ligados, desde que um potencial  $-iU(R)$  seja introduzido na coordenada dissociativa (Costa 1996).

## 8.1 Considerações Iniciais

Para o cálculo da seção de choque, como discutido na seção 3.3.1, temos que conhecer:

- os potenciais dos estados eletrônicos envolvidos: fundamental  $V_0(R)$ , excitados  $V_\gamma(R)$  ( $\gamma = 1, 2$ ) e o respectivo acoplamento não-adiabático  $V_{12}(R)$ ;
- os momentos de transição dipolar entre o estado eletrônico fundamental e os estados eletrônicos excitados;
- o  $i$ -ésimo estado rovibracional ligado do estado eletrônico fundamental;
- os elementos de matriz do operador de Green para os estados eletrônicos acoplados.

Com a parte eletrônica resolvida, ou seja, conhecendo, em função das coordenadas nucleares, os potenciais dos estados eletrônicos e os momentos de transição dipolar correspondentes, a seção de choque é obtida resolvendo a equação (6.33). Para moléculas diatômicas, caso unidimensional, temos

$$\sigma_{\mathbf{i}}(\omega) = \left( \frac{-\omega}{\hbar c \epsilon_0} \right) \text{Im} \sum_{\gamma\gamma'} \int dR \int dR' \xi_{\mathbf{i},0}^*(R) \hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{0\gamma}^r(R) \hat{G}_{\gamma\gamma'}^+(R, R'; E) \hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\gamma'0}^r(R') \xi_{\mathbf{i},0}(R') , \quad (8.1)$$

que na notação de Dirac, pode ser escrito da seguinte forma:

$$\sigma_{\mathbf{i}0}(\omega) = \left( \frac{-\omega}{\hbar c \epsilon_0} \right) \text{Im} \sum_{\gamma\gamma'} \langle \xi_{\mathbf{i},0} | \hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{0\gamma}^r | f_k \rangle \langle f_k | \hat{G}_{\gamma\gamma'}^+(E) | f_{k'} \rangle \langle f_{k'} | \hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\gamma'0}^r | \xi_{\mathbf{i},0} \rangle . \quad (8.2)$$

Usando o método DVR, de acordo com a seção 5.2, a seção de choque de fotodissociação é dada por:

$$\sigma_{\mathbf{i}0}(\omega) = \left( \frac{-\omega}{\hbar c \epsilon_0} \right) \text{Im} \sum_{\gamma\gamma'} \sum_{kk'} \langle \xi_{\mathbf{i},0} | \hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{0\gamma}^r | f_k \rangle \langle f_k | \hat{G}_{\gamma\gamma'}^+(E) | f_{k'} \rangle \langle f_{k'} | \hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\gamma'0}^r | \xi_{\mathbf{i},0} \rangle , \quad (8.3)$$

onde usamos

$$\mathbf{1} = \sum_k |f_k\rangle\langle f_k|, \quad (8.4)$$

com  $\{|f_k\rangle\}$  um conjunto de base DVR. Assumindo:

$$\langle f_k|\hat{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\gamma 0}^r|\xi_{\mathbf{i},0}\rangle = \boldsymbol{\mu}_{\gamma 0}^r(R_k)(c_{\mathbf{i},0})_k, \quad (8.5)$$

com  $(c_{\mathbf{i},0})_k$  o  $k$ -ésimo coeficiente da expansão

$$\xi_{\mathbf{i},0}(R_k) = \sum_k (c_{\mathbf{i},0})_k |f_k\rangle \quad (8.6)$$

e

$$\begin{aligned} \langle f_k|\hat{G}_{\gamma\gamma'}^+(E)|f_{k'}\rangle &= \hat{G}_{\gamma\gamma'kk'}^+(E) \\ &= \hat{G}_{\gamma\gamma'}^+(R_k, R_{k'}; E) = \left[ (E + iU - \hat{H}^d) \right]_{\gamma k, \gamma' k'}^{-1} \end{aligned} \quad (8.7)$$

ou seja,  $\hat{G}_{\gamma\gamma'}^+(R_k, R_{k'}; E)$  sendo o elemento de matriz do operador de Green, calculado nos pontos  $R_k$  e  $R_{k'}$ , a seção de choque total de fotodissociação no método DVR fica:

$$\sigma_{\mathbf{i}}(\omega) = \left( \frac{-\omega}{\hbar c \epsilon_0} \right) \text{Im} \sum_{\gamma\gamma'} \sum_{kk'} (c_{\mathbf{i},0}^*)_{k'} \hat{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{0\gamma}^r(R_k) \hat{G}_{\gamma\gamma'}^+(R_k, R_{k'}; E) \hat{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\gamma'0}^r(R_{k'}) (c_{\mathbf{i},0})_{k'}. \quad (8.8)$$

Em particular, no intervalo de energia considerado, temos que usar dois estados eletrônicos excitados, portanto  $\gamma, \gamma' = 1, 2$  e o operador de Green é dado pela equação (6.29), isto é,

$$\hat{\mathbf{G}}^+(E) = \begin{pmatrix} \hat{G}_{11}^+ & \hat{G}_{12}^+ \\ \hat{G}_{21}^+ & \hat{G}_{22}^+ \end{pmatrix}. \quad (8.9)$$

O operador de Green é calculado pelo NIPM, apresentado na seção 6.3, e sua representação matricial é obtida invertendo-se a representação matricial do operador:

$$\hat{\mathbf{A}} = E\mathbf{S} + i\hat{\mathbf{U}} - \hat{\mathbf{H}}^d \quad (8.10)$$

com  $\mathbf{S}$  a matriz superposição sendo igual a identidade por usarmos uma base ortonormalizada;  $\mathbf{U}$  é a representação matricial da forma funcional (6.38), cujos parâmetros são  $g_0 = 0,5$ ,  $R_0 = 1,8 \text{ \AA}$  e

$R_{\max} = 2,7 \text{ \AA}^1$ . Como o operador  $\mathbf{U}$  depende das coordenadas de posição, sua representação matricial é obtida pela equação (5.56);  $\hat{\mathbf{H}}^d$  é a representação matricial do Hamiltoniano diabático dos dois estados excitados acoplados, seção 2.5, associado ao movimento dos núcleos, isto é,

$$\hat{H}^d = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{V}_1(R) & \hat{V}_{12}(R) \\ \hat{V}_{12}(R) & \hat{V}_2(R) \end{pmatrix} \quad (8.11)$$

onde  $l$  foi considerado igual a zero para os dois estados eletrônicos diabáticos. Os potenciais diabáticos  $\hat{V}_1$  e  $\hat{V}_2$  correspondem, respectivamente, aos estados eletrônicos  $B^1\Sigma^+$  (ligado) e  $D^1\Sigma^+$  (dissociativo), e o potencial  $\hat{V}_{12}$  é o termo de interação entre os estados eletrônicos  $B^1\Sigma^+$  e  $D^1\Sigma^+$ , chamado de termo de acoplamento.

O estado quântico fundamental da molécula é resolvido na aproximação BO, portanto o Hamiltoniano é simplesmente:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \hat{V}_0(R) \quad (8.12)$$

onde  $\mu = 12498,197377 \text{ u.a.}$  é a massa reduzida da molécula CO e  $V_0(R)$  é a PEC do estado eletrônico fundamental. Dessa forma, o  $i$ -ésimo estado rovibracional para este estado eletrônico é obtido resolvendo a equação de autovalor (5.33) nos mesmos moldes do Capítulo 7. Para a representação matricial do Hamiltoniano (8.12) empregamos o método da DVR, igualmente espaçada e otimizada numericamente para os potenciais diabáticos. Assim os elementos de matriz da energia potencial são dados, em sua forma geral, pela equação (5.56) e os elementos da energia cinética pelas equações (5.57).

## 8.2 Potenciais da Molécula CO

Para os potenciais eletrônicos diabáticos e de interação usamos o modelo proposto por Tchang-Brillet *et al.* (1992). O potencial diabático  $\hat{V}_1$  do estado eletrônico  $B^1\Sigma^+$  é um potencial Rydberg-Klein-Ress (RKR) determinado pelas constantes vibracionais  $\omega_e = 2196,24 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 33 \text{ cm}^{-1}$  e constantes rotacionais  $B_e = 1,966055 \text{ cm}^{-1}$  e  $\alpha_e = 0,0218 \text{ cm}^{-1}$ . Em particular, usamos uma interpolação “spline” cubic dos pontos RKR’s (Tchang-Brillet 2003). O potencial diabático  $\hat{V}_2$  do estado eletrônico  $D^1\Sigma^+$  é puramente repulsivo (dissociativo) e tem representação analítica

$$V_2(R) = 1,3939 \times 10^9 \exp[-9,1348R] + 785, \quad (8.13)$$

<sup>1</sup>A escolha dos parâmetros do potencial imaginário negativo foi realizada no contexto do cálculo dos estados metaestáveis (veja seção 8.4)

onde  $R$  está em  $\text{\AA}$  e a energia potencial  $V_2$  em  $\text{cm}^{-1}$ .

Segundo o modelo citado (Tchang-Brillet *et al.* 1992), o operador de acoplamento  $\hat{V}_{12}$  é considerado constante dentro da região limitada pelo ponto de cruzamento  $R_c$  dos dois potenciais diabáticos; e considerado uma função Gaussiana com meia largura  $\Delta R$  para  $R > R_c$ . Dessa forma, o termo de acoplamento  $\hat{V}_{12}$  tem a forma:

$$V_{12}(R) = \begin{cases} 2900, & R < R_c \\ 2900 \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{R-R_c}{\Delta R} \right)^2 \right], & R > R_c \end{cases} \quad (8.14)$$

onde  $R_c = 1,30711 \text{ \AA}$  e  $\Delta R = 0,20$ ;  $R$  está em  $\text{\AA}$  e  $V_{12}$  em  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 8.1 apresentamos os potenciais diabáticos dos estados eletrônicos da predissociação estudada:  $B^1\Sigma^+$  -  $D^1\Sigma^+$  da molécula CO. O intervalo das configurações nucleares consideradas no cálculo é de  $0,8 \text{ \AA}$  a  $2,7 \text{ \AA}$ .

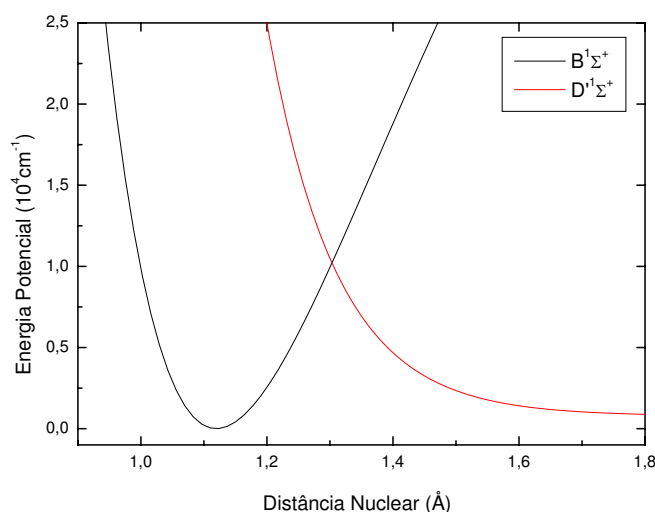


Figura 8.1: Curvas de energia potencial diabática correspondente ao estado eletrônico  $B^1\Sigma^+$  -  $D^1\Sigma^+$  da molécula CO no intervalo de  $0,8 \text{ \AA}$  a  $2,7 \text{ \AA}$ .

Para a energia potencial do estado eletrônico fundamental  $X^1\Sigma^+$  usamos um potencial de Morse dado por (Murrell *et al.* 1984)

$$V_0(R) = D_e \{ \exp[-2\alpha(R - R_e)] - 2 \exp[-\alpha(R - R_e)] \} - 86945,2 \quad (8.15)$$

que tem um mínimo de profundidade  $D_e$  para  $R = R_e$ , sendo  $R_e$  a posição de equilíbrio, e  $\alpha$  é dado por

$$\alpha = \frac{1}{R_e} \left[ 1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right], \quad (8.16)$$

onde  $D_e = 83776,6874 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_e = 1,128323 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_e = 0,01750441 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e = 2169,81358 \text{ cm}^{-1}$ , e  $B_e = 1,93128087 \text{ cm}^{-1}$ . Estes parâmetros foram determinados experimentalmente por Floch (1991). Neste caso também  $R$  está em  $\text{\AA}$  e  $V_0$  em  $\text{cm}^{-1}$ . O número  $-86945,2 \text{ cm}^{-1}$  é adicionado para reproduzir a separação entre os estados excitados e fundamental (Tchang-Brillet 2003).

Na Figura 8.2 apresentamos as curvas de energia dos estados eletrônicos: fundamental  $X^1\Sigma^+$  e excitados  $B^1\Sigma^+$  e  $D^1\Sigma^+$  da molécula CO.

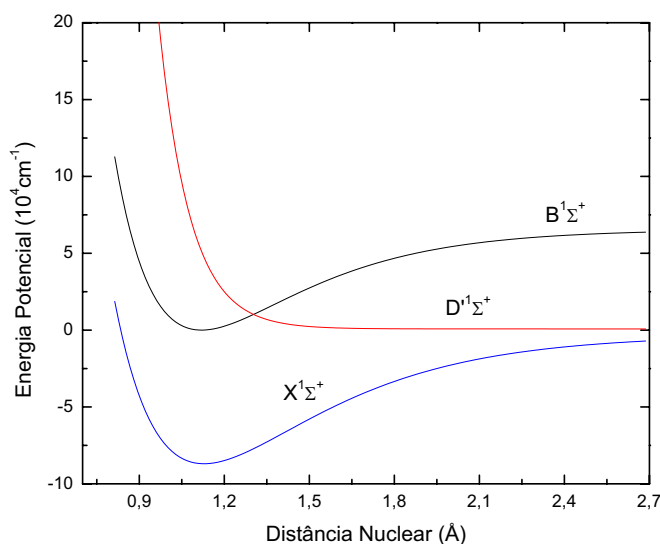


Figura 8.2: Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos fundamental  $X^1\Sigma^+$  e excitados  $B^1\Sigma^+$  e  $D^1\Sigma^+$  da molécula CO.

Os potenciais apresentados aqui são utilizados no cálculo da seção de choque de fotodissociação. Os potenciais diabáticos também foram utilizados na construção da base DVR otimizada, como mostraremos na seção seguinte.

### 8.2.1 Processo de Otimização da DVR

O procedimento para construir um conjunto de funções de base DVR otimizada para os potenciais diabáticos (DPO-DVR) foi apresentado na seção 5.3.1 e consiste, basicamente, nos seguintes cálculos:

resolvemos a equação de Schrödinger radial para cada potencial diabático, isto é,

$$\begin{aligned} [\hat{T} + \hat{V}_1(R)] g_l^1(R) &= E_l^1 g_l^1(R) \\ [\hat{T} + \hat{V}_2(R)] g_m^2(R) &= E_m^2 g_m^2(R), \end{aligned} \quad (8.17)$$

onde  $\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}$ ,  $\hat{V}_1(R)$  e  $\hat{V}_2(R)$  são, respectivamente, os potenciais diabáticos dos estados eletrônicos  $B^1\Sigma^+$  e  $D^1\Sigma^+$ ,  $\mu = 12498.197377$  u.a. é a massa reduzida da molécula CO,  $g_l^1(R)$  e  $g_m^2(R)$  são as autofunções com autovalores  $E_l^1$  e  $E_m^2$ , respectivamente. Como visto, na formulação variacional, a solução das equações (8.17) consiste em resolver as equações de autovalor

$$\hat{\mathbf{H}}_I \mathbf{c}^I = E^I \mathbf{S} \mathbf{c}^I, \quad I = 1, 2 \quad (8.18)$$

ou seja, diagonalizar a representação matricial do operador Hamiltoniano numa base:

$$g_l^1(R) = \sum_{i=1}^n c_{li}^1 f_i(R) \quad e \quad g_m^2(R) = \sum_{i=1}^n c_{mi}^2 f_i(R) . \quad (8.19)$$

Usando o método DVR,  $f_i(R_k) = \frac{\delta_{ik}}{\sqrt{w_i}}$ ,  $k = 1, \dots, n$ , sendo  $\{R_k\}$  os pontos e  $\{\omega_k\}$  os pesos de uma quadratura gaussiana;  $c_{li}^1$  e  $c_{mi}^2$  estão relacionadas com os valores das funções de onda no ponto  $R_k$ , isto é,

$$g_l^1(R_k) = \frac{c_{lk}^1}{\sqrt{w_k}} \quad e \quad g_m^2(R_k) = \frac{c_{mk}^2}{\sqrt{w_k}} . \quad (8.20)$$

Em particular, utilizamos a base IE-DVR, descrita na seção 5.2.2. Como visto, a representação matricial do operador energia cinética é calculada analiticamente usando as equações (5.64) e (5.65). A energia potencial é diagonal, com os elementos dados por  $[\mathbf{V}]_{ik} = V_i(R_k) \delta_{ik}$ . Nesta etapa usamos um conjunto de 140 pontos igualmente espaçados no intervalo de 0,8 Å a 2,7 Å.

Para ilustrar como são as autofunções, mostramos na Figura 8.3(a) 4 autofunções  $g_l^1(R)$  associadas ao potencial  $V_1$  do estado eletrônico  $B^1\Sigma^+$  e na Figura 8.3(b) mostramos 9 autofunções  $g_m^2(R)$  associadas ao potencial  $V_2$  do estado eletrônico  $D^1\Sigma^+$ .

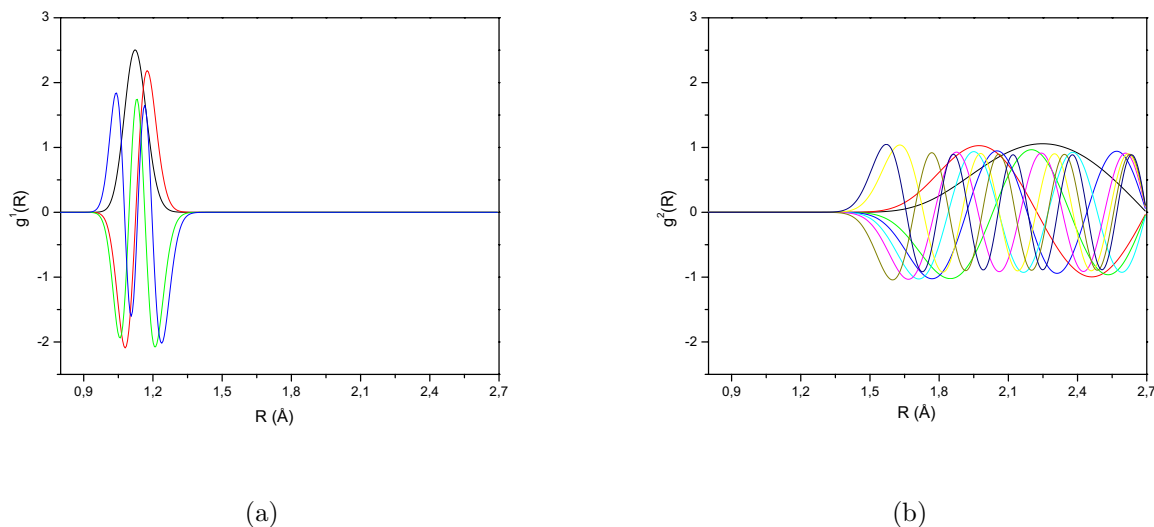


Figura 8.3: Autofunções dos potenciais diabáticos  $V_1$  e  $V_2$  usando uma DVR igualmente espaçada (IE-DVR), geradas por funções de onda de uma partícula numa caixa unidimensional: (a)  $n_1 = 4$  autofunções associadas ao potencial  $V_1$  do estado eletrônico  $B^1\Sigma^+$ ; (b)  $n_2 = 9$  autofunções associadas ao potencial  $V_2$  do estado eletrônico  $D^1\Sigma^+$ .

Vale ressaltar que as autofunções  $g_l^1(R)$  e  $g_l^2(R)$  não possuem significado físico, no entanto elas são usadas aqui para compor um novo conjunto de funções  $\{\tilde{G}_j(R) ; j = 1, \dots, n_1 + n_2\}$  com  $n_1$  autofunções do potencial  $V_1$  e  $n_2$  do potencial  $V_2$ , como descrito na seção 5.3.1, ou seja,

$$\begin{aligned} \tilde{G}_j(R) &= g_j^1(R), \quad j = 1, \dots, n_1 \\ \tilde{G}_j(R) &= g_{j-n_1}^2(R), \quad j = n_1 + 1, \dots, n_1 + n_2 \end{aligned} \quad (8.21)$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são escolhidos usando um critério energético para os autovalores  $E_l^1$  e  $E_m^2$ , respectivamente. Na realidade, essas energias são utilizadas como referência, isto é, o número de autofunções  $n_1$  e  $n_2$  a serem usadas possuem autovalores menores que determinado valor de energia, que chamaremos de energia de corte  $E^{corte}$ . A Tabela 8.1 apresenta os valores para  $E^{corte}$  considerados neste trabalho e o número de autofunções  $n_1$  e  $n_2$  associadas aos potenciais  $V_1$  e  $V_2$  dos estados eletrônicos  $B^1\Sigma^+$  e  $D^1\Sigma^+$ , respectivamente.



Tabela 8.1: Números  $n_1$  e  $n_2$  de autofunções associadas aos potenciais  $V_1$  e  $V_2$  dos estados eletrônicos  $B^1\Sigma^+$  e  $D'^1\Sigma^+$ , respectivamente, com autovalores menores que  $E^{corte}(cm^{-1})$ ;  $n_1 + n_2$  representa o número de funções de base DPO-DVR.

$E^{corte}(cm^{-1})$	$n_1$	$n_2$	$n_1 + n_2$
21000	12	40	52
22000	13	42	55
23000	13	43	56
25000	15	45	60
26000	16	46	62
30000	23	50	73

Tendo (8.21), através do algoritmo de Gram-Schmidt de ortonormalização, equações (5.85) e (5.86), construímos o conjunto de funções primitivas  $\{\mathcal{G}_j(R) ; j = 1, \dots, n_1 + n_2\}$ . Estas funções permitem gerar a quadratura otimizada e as funções DPO-DVR's  $\{\mathcal{F}_\alpha(R) ; \alpha = 1, \dots, n_1 + n_2\}$ , seguindo o procedimento da seção 5.3.1. Na Figura 8.4 apresentamos 13 funções DPO-DVR's  $\mathcal{F}_\alpha(R)$  calculadas usando as autofunções apresentadas nas Figuras 8.3(a) e 8.3(b).

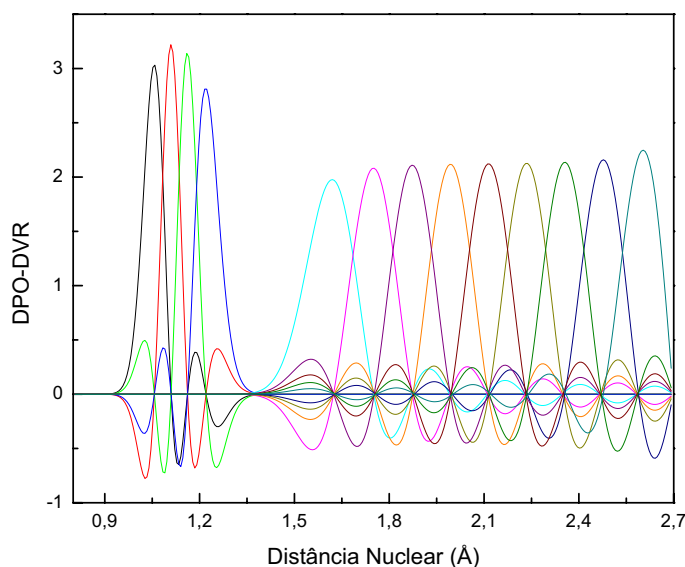


Figura 8.4: Funções DPO-DVR's calculadas usando as autofunções dos potenciais diabáticos dos estados eletrônicos  $B^1\Sigma^+$  e  $D'^1\Sigma^+$  da molécula CO apresentadas nas Figuras 8.3(a) e 8.3(b).

### 8.3 Seção de Choque de Fotodissociação: $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+ - D'^1\Sigma^+$

Utilizamos diferentes funções de base DVR para obter tanto o estado vibracional ligado (assumido ser o estado fundamental com  $\mathbf{i} = 0$ ) associado ao estado eletrônico fundamental, calculado nos mesmos moldes do Capítulo 7, quanto a representação matricial do operador de Green relacionado com os estados excitados acoplados. Dessa forma, usando o procedimento acima, calculamos a seção de choque de fotodissociação para a transição:

$$X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+ - D'^1\Sigma^+$$

Os momentos de transição dipolar entre o estado fundamental e os estados diabáticos, isto é, para as transições  $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+$  e  $X^1\Sigma^+ \rightarrow D'^1\Sigma^+$ , usados nos cálculos da seção de choque, também foram obtidos por Tchang-Brillet *et al.* (1992); e são dados pelos seguintes valores constantes:

$$\begin{aligned}\mu_{0,1}^r(R) &= \mu_{0,1}^r = 0,031 \text{ u.a.} \\ \mu_{0,2}^r(R) &= \mu_{0,2}^r = 1,56 \text{ u.a.}\end{aligned}$$

O cálculo da seção de choque total de fotodissociação, segundo a equação (8.8), compreende as seguintes etapas:

1. definir o intervalo das coordenadas nucleares: 0,8 Å a 2,7 Å;
2. escolher o tipo de função de base DVR e o número de pontos da quadratura:  $n = 300$  pontos para a IE-DVR e  $n_1 + n_2$  pontos otimizados, para a DPO-DVR, apresentados na Tabela 8.1;
3. definir o intervalo de energia, isto é, a frequência do fóton;
4. construir as matrizes  $\hat{\mathbf{H}}_0$ ,  $\boldsymbol{\mu}_{0,1}^r$  e  $\boldsymbol{\mu}_{0,2}^r$ ;
5. diagonalizar a matriz  $\hat{\mathbf{H}}_0$  para obter a  $\mathbf{i}$ -ésima autofunção rovibracional  $\xi_{i0}(R)$ ;
6. calcular a matriz  $\hat{\mathbf{A}}$  para a frequência  $\omega$  definida no item 3.

O cálculo da seção de choque foi também realizado usando a base IE-DVR com 300 pontos e serviram como referência na comparação com os resultados quando a base DPO-DVR foi utilizada.

Como vimos, o operador de Green é calculado invertendo a matriz  $\mathbf{A}$ , matriz complexa  $2n \times 2n$ , onde  $n$  é o número de funções de base, para cada frequência do fóton  $\omega$ , ou seja, para cada energia. Usando

DPO-DVR o custo computacional no cálculo do operador de Green para cada energia é reduzido porque o número de funções de base é menor do que no cálculos usuais.

Nas Figuras 8.5 e 8.6 apresentamos a seção de choque de fotodissociação usando diferentes quadraturas DPO-DVR's, nos intervalos de energia de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $14000\text{ cm}^{-1}$  e  $14000\text{ cm}^{-1}$  a  $22000\text{ cm}^{-1}$ . Em todos os casos comparamos nosso cálculo, usando a nova base, com o mesmo cálculo usando 300 pontos igualmente espaçados (IE).

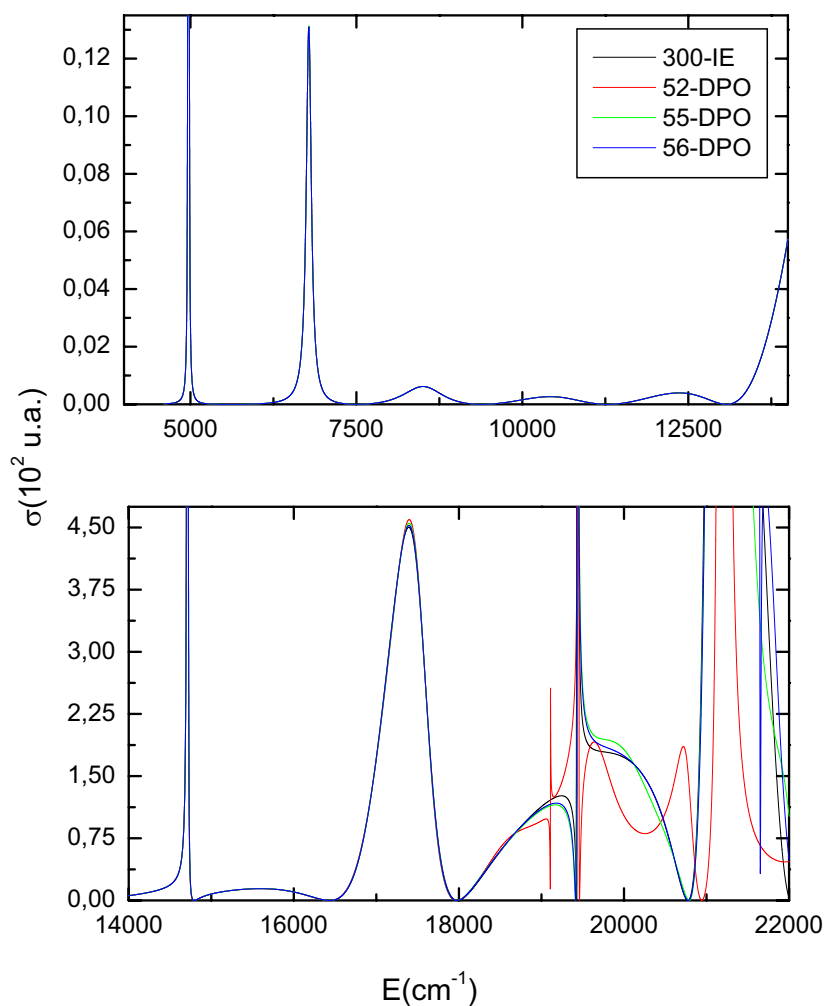


Figura 8.5: Seção de choque de fotodissociação da transição  $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+ - D'^1\Sigma^+$  da molécula CO usando 52, 55 e 56 pontos DPO's. Comparação com o cálculo usando 300 pontos IE's.

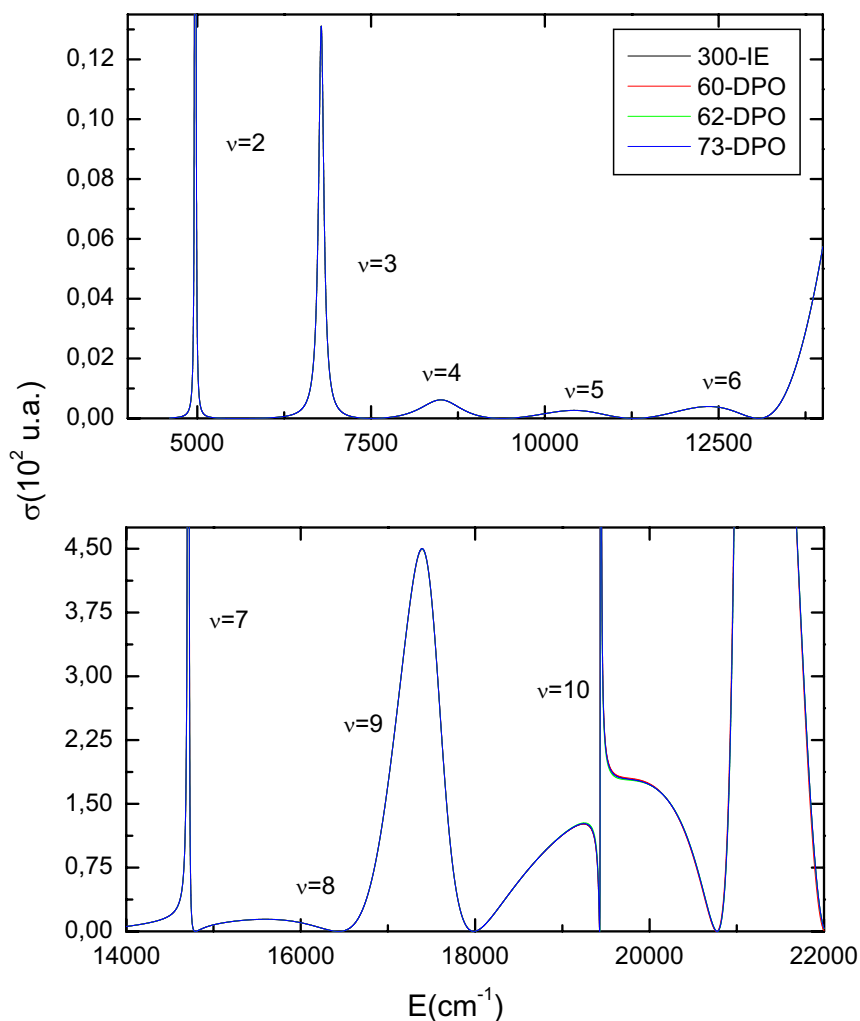


Figura 8.6: Seção de choque de fotodissociação da transição  $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+ - D'^1\Sigma^+$  da molécula CO usando 60, 62 e 73 pontos DPO's. Comparação com o cálculo usando 300 pontos IE's.

Observamos na seção de choque de fotodissociação estruturas que revelam a existência de ressonâncias  $\nu$  com diferentes características. As ressonâncias na região ligada,  $\nu = 2$  e  $3$ , são bastante estreitas e na região do acoplamento,  $\nu = 4, 5$  e  $6$ , são fracas e largas. No intervalo de energia de  $14000 \text{ cm}^{-1}$  a  $20000 \text{ cm}^{-1}$ , fortes efeitos de interferência podem ser observados, as ressonâncias  $\nu = 7$ , e especialmente  $\nu = 10$ , são muito estreitas, enquanto as ressonâncias  $\nu = 8$  e  $9$  são muito largas.

Na Figura 8.5 usamos 52, 55 e 56 pontos otimizados, enquanto na Figura 8.6 usamos 60, 62 e 73 pontos otimizados conforme escolha apresentada na Tabela 8.1. Das comparações realizadas podemos observar uma estreita relação entre a qualidade do cálculo da seção de choque e o número de autofunções

dos potenciais diabáticos usado na determinação das funções de base DPO-DVR. Analisando as Figuras 8.5 e 8.6 podemos concluir que a seção de choque para cada base é satisfatória para energias abaixo da energia de corte  $E^{corte}$  da Tabela 8.1. De fato, a Figura 8.5 ilustra que as curvas da seção de choque ficam menos precisas à medida que as bases diminuem, o que é mais nítido na região final do espectro estudado. Os diferentes conjuntos de funções de base DPO-DVR's usados permitem mostrar a convergência do método.

Para uma análise mais precisa desse comportamento, nas Figuras 8.7 e 8.8 apresentamos uma ampliação da seção de choque de fotodissociação, respectivamente, das Figuras 8.5 e 8.6. Na Figura 8.7 mostramos a seção de choque usando 52, 55 e 56 pontos otimizados para as seguintes faixas de energia:  $6700\text{ cm}^{-1}$  a  $6900\text{ cm}^{-1}$  e  $17200\text{ cm}^{-1}$  a  $17600\text{ cm}^{-1}$ ; na Figura 8.8 mostramos a seção de choque usando 60, 62 e 73 pontos otimizados para as faixas de energia:  $6700\text{ cm}^{-1}$  a  $6900\text{ cm}^{-1}$  e  $18500\text{ cm}^{-1}$  a  $20500\text{ cm}^{-1}$ . Estes resultados foram comparados com o cálculo da seção de choque usando 300 pontos igualmente espaçados.

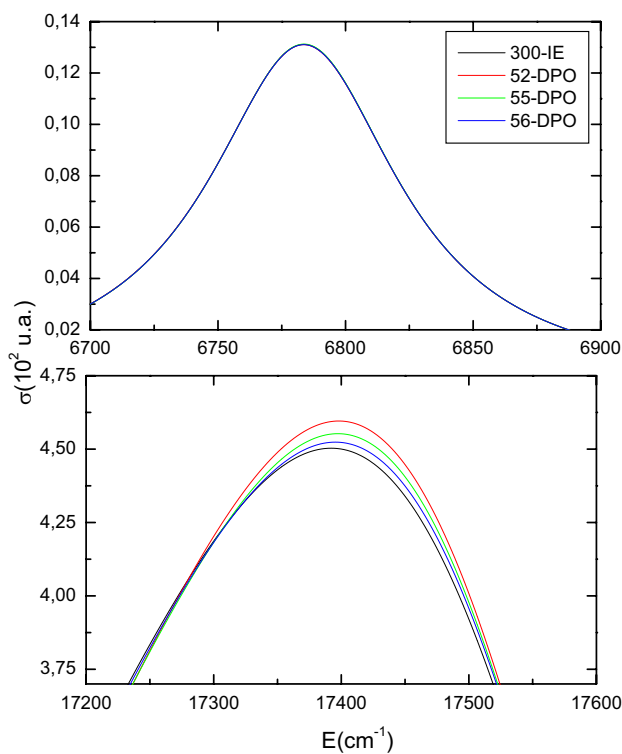


Figura 8.7: Seção de choque de fotodissociação para as seguintes faixas de energia:  $6700\text{ cm}^{-1}$  a  $6900\text{ cm}^{-1}$  e  $17200\text{ cm}^{-1}$  a  $17600\text{ cm}^{-1}$ , usando 52, 55 e 56 DPO's. Comparação com o cálculo usando 300 pontos IE's.

Observamos na Figura 8.7, na faixa de energia de  $17200\text{ cm}^{-1}$  a  $17600\text{ cm}^{-1}$ , que as curvas apresentam discordâncias acentuadas à medida que as bases diminuem. Notamos, no entanto, que até aproximadamente a energia  $17300\text{ cm}^{-1}$  o cálculo com 56 pontos otimizados, que tem energia de corte igual a  $E^{corte} = 23000\text{ cm}^{-1}$ , apresenta boa concordância. Na Figura 8.8, na faixa de energia de  $18500\text{ cm}^{-1}$  a  $20500\text{ cm}^{-1}$ , observamos que a partir de aproximadamente  $19000\text{ cm}^{-1}$  as curvas também começam a apresentar discordâncias à medida que as bases diminuem. Observa-se, entretanto, que até a energia  $19000\text{ cm}^{-1}$  o cálculo com 60 pontos otimizados, com  $E^{corte} = 25000\text{ cm}^{-1}$ , apresenta excelente concordância. Nota-se ainda que as curvas obtidas usando 62 e 73 pontos otimizados, no intervalo de energia estudado, são idênticas ao cálculo com 300 pontos igualmente espaçados. Os cálculos da seção de choque de fotodissociação apresentam resultados satisfatórios para energias de aproximadamente  $6000\text{ cm}^{-1}$  abaixo da  $E^{corte}$ . Este valor pode ser assim considerado como uma estimativa para o limite da qualidade do cálculo da seção de choque de fotodissociação usando o método DPO-DVR.

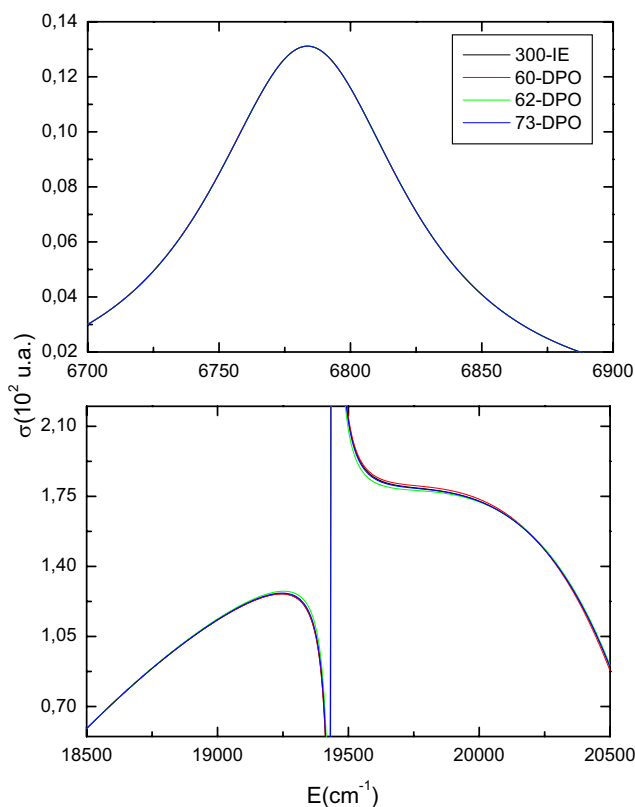


Figura 8.8: Seção de choque de fotodissociação para as seguintes faixas de energia:  $6700\text{ cm}^{-1}$  a  $6900\text{ cm}^{-1}$  e  $18500\text{ cm}^{-1}$  a  $20500\text{ cm}^{-1}$ , usando 60, 62 e 73 pontos DPO's. Comparação com o cálculo usando 300 pontos IE's.

Nossos cálculos permitiram mostrar que é possível reduzir o número de funções de base na realização

do cálculo da seção de choque, em comparação com o número de funções de base necessário nos métodos usuais. Por exemplo, um cálculo similar da seção de choque apresentado por Andric *et al.* (1999) usa 140 pontos igualmente espaçados. Portanto, enquanto nossos cálculos envolveram diagonalização e inversão de matrizes de dimensão de no máximo  $146 \times 146$ , o cálculo de Andric *et al.* (1999) envolveu matrizes  $280 \times 280$ . Como observado anteriormente, a redução da base diminui o custo computacional já que a inversão das matrizes deve ser realizada para cada energia do espectro, isto é, para cada frequência  $\omega$  do fóton da radiação.

## 8.4 Ressonância e Estados Metaestáveis

Como apresentado na seção anterior, a seção de choque de fotodissociação apresenta estruturas que revelam a existência de ressonâncias, caracterizadas pelos picos observados, por exemplo, na Figura 8.6. Estas ressonâncias estão ligadas ao processo de dissociação da molécula no caso de um forte acoplamento não-adiabático entre os estados eletrônicos excitados. Mais precisamente, temos um processo de predissociação eletrônica, pelo qual a molécula pode permanecer num estado intermediário por um determinado tempo de vida. Tal fenômeno é puramente quântico e o estado intermediário apresenta características de estado ligado, com um tempo de vida finito. O sistema molecular, neste caso, é dito apresentar estados metaestáveis, que são caracterizados pela energia de ressonâncias  $E$ , com uma largura de linha  $\Gamma_E$ .

Considerando que um dos métodos para a análise dos estados metaestáveis é o NIPM, seção 6.3, iremos nesta seção obter propriedades a eles associadas. Na realidade, o NIPM permite, para isto, usar um procedimento análogo ao caso de estado ligado, introduzindo na parte assintótica da coordenada dissociativa, do estado eletrônico excitado, um potencial imaginário negativo, como é mostrado nas referências (Prudente *et al.* 1997, Li *et al.* 1997). A formulação teórica deste resultado/metodologia é discutida na referência (Costa 1996).

No presente estudo usaremos o NIPM em conjunto com o método DVR igualmente espaçada e otimizada. A representação matricial do Hamiltoniano  $\hat{\mathbf{H}}'$ , transformado pelo NIPM, quando diagonalizada, fornece então os estados metaestáveis e pode-se mostrar (Costa 1996) que os autovalores estão relacionados com propriedades do sistema. Assim, tem-se

$$\hat{\mathbf{H}}' \Psi = W \Psi \quad (8.22)$$

com

$$W = E - i\frac{\Gamma_E}{2}, \quad (8.23)$$

onde a parte real diz respeito a energia, e a parte imaginária corresponde à largura da linha de ressonância, que por sua vez é o inverso do tempo de vida do estado relacionado. O Hamiltoniano  $\hat{\mathbf{H}}'$  é dado por

$$\hat{\mathbf{H}}' = \hat{\mathbf{H}}^d - iU(R)\mathbf{1} \quad (8.24)$$

onde  $\hat{\mathbf{H}}^d$  é o Hamiltoniano diabático (8.11); para o potencial  $U(R)$  usamos a forma funcional (6.38). Os parâmetros do NIP foram variados e os estados metaestáveis obtidos, usando a DVR com 300 pontos igualmente espaçados, foram comparados com os resultados das referências Monnerville e Robbe (1994), Li *et al.* (1997) e Tchang-Brillet *et al.* (1992). Os melhores resultados foram obtidos para  $g_0 = 0,5$ ,  $R_0 = 1,8 \text{ \AA}$  e  $R_{\max} = 2,7 \text{ \AA}$ .

Nas Tabelas 8.2 e 8.3 apresentamos, respectivamente, a energia e a largura da linha dos estados ressonantes ou metaestáveis da predissociação eletrônica  $B^1\Sigma^+ - D'^1\Sigma^+$  da molécula CO e comparamos com os resultados das referências Monnerville e Robbe (1994), Li *et al.* (1997) e Tchang-Brillet *et al.* (1992).

Nas Tabelas 8.2 e 8.3 apresentamos os cálculos por nós realizados dos estados metaestáveis usando 56 e 60 pontos otimizados, mostrados, respectivamente, nas colunas DPO-DVR(56) e DPO-DVR(60), e 140 pontos igualmente espaçados mostrados na coluna IE-DVR(140). Para fins de comparação, também apresentamos os resultados do método “Complex Hermite Basis Functions” (CHBF) na representação adiabática (Li, Bludsky, Hirsch e Buenker 1997), do método “Optical Potential” (Monnerville e Robbe 1994) e do método “Close Coupling” (Tchang-Brillet *et al.* (1992)).



Tabela 8.2: Energias  $E(cm^{-1})$  dos estados de ressonância da predissociação  $B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$  da molécula CO usando IE-DVR com 140 pontos, DPO-DRV com 56 e 60 pontos e comparação com outros resultados: CHBF (Li et al. 1997), Opt.pot. (Monnerville e Robbe 1994) e CC (Tchang-Brillet et al. 1992).

$\nu$	DPO-DVR(56)	DPO-DVR(60)	IE-DVR(140)	CHBF	Opt.pot.	CC
0	905,50	905,49	905,49	905,51	905,39	905,50
1	2988,43	2988,36	2988,38	2988,43	2988,30	2988,41
2	4971,65	4971,58	4971,61	4971,69	4971,54	4971,66
3	6783,96	6783,90	6783,97	6784,09	6783,94	6783,73
4	8514,66	8514,56	8514,59	8514,67	8514,51	8503,22
5	10631,15	10628,60	10629,35	10629,34	10629,04	10419,00
6	13226,42	13229,23	13228,33	13228,81	13228,44	12359,80
7	14712,77	14713,47	14712,98	14713,29	14713,05	14712,8
8	16912,38	16923,93	16922,54	16922,61	16922,36	15592,7
9	17533,36	17534,22	17533,76	17534,12	17534,86	17391,8
10	19432,20	19437,28	19437,38	19437,65	19437,48	19437,6

Tabela 8.3: Largura da linha  $\Gamma(cm^{-1})$  dos estados de ressonância da predissociação  $B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$  da molécula CO usando IE-DVR com 140 pontos, DPO-DRV com 56 e 60 pontos e comparação com outros resultados: CHBF (Li et al. 1997), Opt.pot. (Monnerville e Robbe 1994) e CC (Tchang-Brillet et al. 1992).

$\nu$	DPO-DVR(56)	DPO-DVR(60)	IE-DVR(140)	CHBF	Opt.pot.	CC
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
2	0,8959	0,8956	0,8955	0,8951	0,859	0,894
3	90,94	90,92	90,91	90,90	90,885	90,400
4	801,9	802,2	801,6	801,8	801,703	626,800
5	1859,	1858,	1855,	1854,	1854,199	907,000
6	2152,	2148,	2150,	2149,	2149,223	921,300
7	9,326	9,435	9,413	9,396	9,397	9,370
8	1200,	1187,	1190,	1191,	1191,252	1149,400
9	605,1	626,4	622,9	622,7	622,530	555,500
10	0,8686	0,3093	0,3043	0,2856	0,287	0,285

As observações feitas para os resultados da seção de choque procedem também para o caso dos estados metaestáveis. Da mesma forma que no caso da seção de choque de fotodissociação, podemos observar nas Tabelas 8.2 e 8.3 que os estados metaestáveis são sensíveis ao número de funções de base. Em particular, para 56 pontos otimizados, com  $E^{corte} = 23000 \text{ cm}^{-1}$ , os três últimos estados (8, 9 e 10) apresentam uma grande diferença nas energias e respectivos tempos de vida (larguras de linha) em comparação com os resultados da literatura. Neste caso, os estados só apresentam bons resultados para aproximadamente  $16000 \text{ cm}^{-1}$ . Encontramos resultados semelhantes no caso da seção de choque, sendo que os estados metaestáveis apresentam maior intervalo entre a  $E^{corte}$  e o limite de confiabilidade dos cálculos. Isto pode ser explicado porque seu cálculo envolve apenas a diagonalização da representação matricial do Hamiltoniano diabático, com a inclusão do NIP, nestas bases. Tanto para a seção de choque quanto para os estados metaestáveis podemos concluir que as funções de base DPO-DVR's fornecem excelentes resultados para energias até cerca de  $6000 \text{ cm}^{-1}$  ou  $7000 \text{ cm}^{-1}$  abaixo da energia de corte  $E^{corte}$  considerada na definição destas bases.

## 8.5 Conclusão

O estudo que realizamos no presente capítulo tem a motivação de discutir a qualidade e precisão das funções de base da representação da variável discreta otimizada para os potenciais diabáticos (DPO-DVR) no cálculo da seção de choque de fotodissociação do processo de predissociação eletrônica  $B^1\Sigma^+$  -  $D^1\Sigma^+$  da molécula CO. Empregamos para isso diferentes conjuntos de funções DPO-DVR's variando o número de autofunções dos potenciais diabáticos  $V_1$  e  $V_2$ , respectivamente, dos estados eletrônicos  $B^1\Sigma^+$  e  $D^1\Sigma^+$ . Estas autofunções foram escolhidas usando um critério energético, ou seja, utilizamos as autofunções associadas a autovalores menores que determinado valor de energia, chamada de energia de corte  $E^{corte}$ .

As bases DPO-DVR's foram obtidas usando as autofunções de cada potencial diabático; estas foram calculadas usando 140 pontos igualmente espaçados no intervalo  $0,8 \text{ \AA}$  a  $2,7 \text{ \AA}$ . A partir destas funções definimos diferentes quadraturas, a saber, com 52, 55, 56, 60 e 73 pontos otimizados. A seção de choque de fotodissociação foi calculada para o intervalo de energia de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $22000 \text{ cm}^{-1}$ . Em todos os casos comparamos nossos resultados DPO-DVR com o mesmo cálculo usando 300 pontos IE's, usado aqui como referência. Das comparações realizadas é possível concluir que a seção de choque apresenta resultados satisfatórios para energias até cerca de  $6000 \text{ cm}^{-1}$  abaixo da  $E^{corte}$ . A seção de choque calculada apresenta estruturas que revelam a existência de ressonâncias com energias e larguras de linha

(tempos de vida) de estados metaestáveis. Nossos cálculos mostraram que é possível reduzir o número de funções de base na realização do cálculo da seção de choque, em comparação com o número de funções de base necessário nos métodos usuais. Os cálculos realizados aqui envolveram diagonalização e inversão de matrizes de dimensão de no máximo  $146 \times 146$ , enquanto um cálculo similar da seção de choque apresentado por Andric *et al.* (1999) usa 140 pontos igualmente espaçados, isto é, envolve matrizes de  $280 \times 280$ . O interesse na redução da base é que isto diminui o custo computacional já que a inversão das matrizes deve ser realizada para cada energia do espectro. Os estados metaestáveis também foram calculados para uma avaliação mais precisa das funções de base, já que seu cálculo envolve apenas a diagonalização, nestas bases, da representação matricial do Hamiltoniano diabático com a inclusão do NIP. Neste caso, encontramos resultados semelhantes aos da seção de choque de fotodissociação, sendo que os estados metaestáveis apresentam maior intervalo entre a  $E^{corte}$  e o limite de confiabilidade dos cálculos. Podemos concluir que para os dois casos as funções de base DPO-DVR's fornecem excelentes resultados para energias até cerca de  $6000 \text{ cm}^{-1}$  ou  $7000 \text{ cm}^{-1}$  abaixo da energia de corte  $E^{corte}$ . Estes valores podem ser considerados como uma estimativa para o limite de qualidade dos cálculos da seção de choque de fotodissociação e da análise dos estados metaestáveis.

Concluindo, pudemos verificar a precisão e a eficiência de diferentes aproximações do método DPO-DVR para problemas com acoplamento não-adiabático. No nosso caso, a qualidade e precisão da seção de choque de fotodissociação e dos estados metaestáveis são mantidas, enquanto o custo computacional é reduzido em comparação com a formulação usual do método DVR. Das comparações realizadas foi possível observar uma estreita relação entre a qualidade dos cálculos e o número de autofunções dos potenciais diabáticos usados na determinação das funções de base DPO-DVR's. Em resumo, as bases DPO-DVR's descrevem de maneira satisfatória o problema nuclear e permitem o seu tratamento com redução do custo computacional no processo de diagonalização e inversão das matrizes envolvidas nos cálculos.

# Capítulo 9

## Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho tratamos o problema nuclear, desenvolvendo o formalismo necessário para o estudo das transições radiativas e da fotodissociação com acoplamento não adiabático. Nestes processos, exploramos os seguintes aspectos: no caso das transições radiativas, estivemos interessados no ajuste de propriedades eletrônicas, a saber, energia potencial e momento de transição dipolar, usando o método de rede neural; no caso da fotodissociação, o interesse esteve na aplicação do método da representação da variável discreta otimizado para potenciais diabáticos, por nós desenvolvido, no cálculo da seção de choque de fotodissociação e dos estados metaestáveis.

Inicialmente apresentamos no capítulo 2 possíveis tipos de tratamentos do problema molecular completo discutindo as possíveis propostas na definição da base eletrônica para a expansão da função de onda molecular, chamadas de representação diabática e adiabática. No contexto da representação adiabática discutimos a validade da aproximação de Born-Oppenheimer, e visando a obtenção de uma base diabática a partir de uma base adiabática, apresentamos a conexão entre estas representações. Em particular, tivemos interessados no caso em que dois estados eletrônicos são necessários para o cálculo da dinâmica dos núcleos.

No capítulo 3 foi apresentado uma breve revisão da teoria clássica de Maxwell para o campo eletromagnético. A interação da radiação com a matéria foi tratada na formulação semiclássica usando a teoria de perturbação dependente do tempo de primeira ordem para examinar as transições entre os estados quânticos da matéria, sob a influência dos fótons do campo de radiação. Em particular, abordamos os processos de absorção, obtendo a expressão para a seção de choque de fotodissociação, e de emissão, determinando as probabilidades de transição radiativa na emissão espontânea.

Nos capítulos 4, 5 apresentamos, respectivamente, o problema eletrônico e o problema nuclear. Estivemos interessados no desenvolvimento de métodos numéricos necessários para utilização do método de rede neural e da representação da variável discreta.

No capítulo 4 apresentamos o procedimento básico dos cálculos teóricos da estrutura eletrônica, discutimos o procedimento básico para os ajustes de superfícies de energia potencial e apresentamos o

método de rede neural com a técnica de retro-propagação de erro.

No capítulo 5 apresentamos a formulação variacional associada ao problema nuclear que envolve dois estados eletrônicos e a aplicamos para o caso diatômico, na representação diabática. Visando uma extensão na definição das funções de base, para tratar problemas com acoplamento, apresentamos a teoria geral do método DVR e introduzimos uma das formulações mais utilizadas do mesmo que é a DVR igualmente espaçada; em seguida, apresentamos as propostas de otimização numérica das funções de base DVR devido a Echave e Clary (1992) e Soares Neto e Costa (1998). Por fim, como uma das principais contribuições do presente trabalho, desenvolvemos a obtenção de uma DVR otimizada numericamente para dois (ou mais) potenciais diabáticos.

No capítulo 6 foi apresentado o formalismo de Green para o cálculo dos estados de espalhamento e o método do potencial imaginário negativo que fornece uma boa representação para o operador de Green, no cálculo da seção de choque de fotodissociação.

Obtivemos dois conjuntos distintos de resultados. Em uma das partes do presente trabalho, referente ao processo de transições radiativas, empregamos o método de rede neural, desenvolvido no capítulo 4, para ajustar as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos fundamental  $X^2\Pi$  e excitado  $A^2\Sigma^+$ , e a correspondente função de momento de transição dipolar, do sistema. Foram empregados diferentes arquiteturas de redes neurais usando pontos *ab initio* calculados por Bauschlicher e Langhoff (1987). As auto-energias e autofunções vibracionais dos estados eletrônicos  $X^2\Pi$  e  $A^2\Sigma^+$ , as probabilidades de transição  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  e o tempo de vida radiativo do estado  $A^2\Sigma^+$  do sistema OH foram calculados a partir das curvas ajustadas. Todos os resultados apresentados concordam com os cálculos obtidos utilizando as funções de Rydberg estendidas, usados como referência, e com resultados teóricos (Bauschlicher e Langhoff 1987) e experimentais (Coxon 1975, Coxon *et al.* 1979, 1980) da literatura. Estas comparações permitiram mostrar que uma rede neural com uma camada interna e um reduzido número de neurônios é suficiente para ajustar as curvas citadas com grande precisão e que a rede neural com apenas três neurônios, com a função tangente hiperbólica na camada interna, foi a de melhor desempenho. Nosso trabalho, embora tenha avaliado esse desempenho no caso unidimensional, é de interesse e importância para problemas multidimensionais onde é particularmente útil o emprego de funções de interpolação com um pequeno número de parâmetros livres. Além disso, o método de rede neural como não requer conhecimento prévio da forma da superfície e usa um pequeno conjunto de pontos *ab initio* para o ajuste, pode ser generalizado para moléculas maiores.

Na outra parte do trabalho, referente ao processo de fotodissociação, usamos o método DPO-DVR,

desenvolvido no capítulo 5, para o cálculo da seção de choque de fotodissociação e dos estados metaestáveis da predissociação eletrônica  $B^1\Sigma^+ - D'^1\Sigma^+$  da molécula CO. Empregamos diferentes conjuntos de funções de base DPO-DVR's, onde variamos o número de autofunções dos potenciais diabáticos dos estados eletrônicos  $B^1\Sigma^+$  e  $D'^1\Sigma^+$  utilizados na obtenção dessas bases DPO-DVR's; as autofunções escolhidas estão associadas a autovalores menores que determinada energia de corte. A seção de choque de fotodissociação foi calculada para o intervalo de energia de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $22000\text{ cm}^{-1}$ . Estes resultados foram comparados com o mesmo cálculo usando uma quadratura igualmente espaçada, usado como referência. Os estados metaestáveis, verificados pelo comportamento da seção de choque de fotodissociação, também foram calculados usando o método do potencial imaginário negativo e foram comparados com resultados da literatura (Tchang-Brillet et al. 1992, Monnerville e Robbe 1994, Li et al. 1997). Encontramos uma estreita relação entre o número de funções de base DPO-DVR's e a precisão dos cálculos supracitados. Tanto para a seção de choque quanto para os estados metaestáveis chegamos a conclusão de que as funções de base DPO-DVR's fornecem excelentes resultados para energias até cerca de  $6000\text{ cm}^{-1}$  abaixo da energia de corte. Nossos cálculos permitiram reduzir o número de funções de base mantendo a qualidade e precisão nos cálculos realizados em comparação com o número de funções de base necessário nos métodos DVR's usuais, reduzindo desta forma o custo computacional. Nossos resultados mostram que as bases DPO-DVR's apresentam vantagens em comparação com as DVR's usuais pois descrevem de maneira satisfatória o problema nuclear com redução do custo computacional nos problemas com acoplamento.

Como perspectiva nas duas vertentes deste trabalho, podemos citar:

- A aplicação do método de rede neural no ajuste de outras propriedades eletrônicas de sistemas poliatômicos. Como discutimos, a generalização do método de redes neurais para mais dimensões é simples. Além disso, as redes neurais não requerem conhecimento prévio das características das funções a serem ajustadas e o número de pontos para o processo de aprendizagem é pequeno.
- A aplicação do método da representação da variável discreta otimizado para potenciais diabáticos no tratamento de sistemas poliatômicos. Neste contexto, outro aspecto é a busca de procedimentos distintos do energético para a escolha das autofunções dos potenciais diabáticos na construção de conjuntos de funções de base da representação da variável discreta.

A continuação imediata dessa dissertação é a aplicação das metodologias desenvolvidas para o estudo da pré-dissociação acidental no estado  $A^1\Sigma^+$  da molécula alcalina mista de NaLi. Este processo ocorre,

no caso do NaLi, devido ao acoplamento rotacional entre os estados eletrônicos  $b^3\Pi$  e  $a^3\Sigma^+$ . Por outro lado, o acoplamento spin-órbita entre o estado  $b^3\Pi$  e o  $a^3\Sigma^+$  gera uma drástica variação dos tempos de vida radiativa deste último (Cooper, Hutson e Uzer 1982, Schmidt-Mink e Meyer 1985, Schmidt-Mink *et al.* 1988).<sup>1</sup> Para uma análise teórica da pré-dissociação da molécula NaLi, será preciso realizar cálculos e ajustes de propriedades da estrutura eletrônica, usando as redes neurais desenvolvidas aqui, otimizar o método DVR para o número de estados eletrônicos envolvidos, nos mesmos moldes que foram apresentados nesta dissertação, e o cálculo da dinâmica nuclear.

Outro aspecto a ser explorado, é o uso de funções de base DPO-DVR's em conjunto com o método de evolução temporal do pacote de onda, onde a dimensão das matrizes associadas ao operador Hamiltoniano molecular é proporcional ao número de funções de base. Neste caso, também é esperado a redução do número de funções de base, em relação aos métodos DVR' usuais, e conseqüentemente uma diminuição o custo computacional. Nesta linha de pesquisa inicialmente pretendemos calcular as propriedades do processo reativo  $Cl + H_2$ , sobre o qual têm-se cálculos análogos na literatura para comparações (Friedman, Allison e Truhlar 1999, Friedman, Ryaboy e Moiseyev 1999, Prudente, Riganelli e Marques 2003).

---

<sup>1</sup>A observação experimental do fenômeno tem sido feita por Carlos Eduardo Fellows na Universidade Federal Fluminense, usando a Espectroscopia de Fourier de alta resolução através de Fluorescência Induzida por Laser, onde a variação das intensidades das relaxações colisionais na transição  $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ , pode-se aferir as variações de população dos níveis excitados e, conseqüentemente, seus tempos de vida.

# Apêndice A

## Dinâmica Nuclear em Diátomos

Este apêndice aborda a equação de Schrödinger para o movimento nuclear de moléculas diatômicas na aproximação de Born-Oppenheimer.

O Hamiltoniano nuclear (2.36) para um sistema diatômico em um determinado estado eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_{nu} = -\frac{1}{2M_1}\nabla_1^2 - \frac{1}{2M_2}\nabla_2^2 + E^{el}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (\text{A.1})$$

onde  $E^{el}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  é a curva ou superfície de energia potencial (SEP) obtida por métodos *ab initio* e/ou semi-empíricos (Szabo e Ostlund 1996).

Como o potencial depende apenas da distância entre os núcleos, podemos usar um sistema de coordenadas que separe o movimento interno do movimento de translação do centro de massa dos núcleos da molécula. Usualmente a mudança é feita definindo as coordenadas  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{x}$  por

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \\ \mathbf{x} &= \frac{M_1\mathbf{R}_1 + M_2\mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

onde  $\mathbf{X}$  é a coordenada relativa e  $\mathbf{x}$  é a coordenadas do centro de massa. Segue então de (A.1) e (A.2) que:

$$\hat{H}_{nu}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = -\frac{1}{2M}\nabla_{\mathbf{x}}^2 - \frac{1}{2\mu}\nabla_{\mathbf{X}}^2 + E^{el}(|\mathbf{X}|) \quad (\text{A.3})$$

onde  $M = M_1 + M_2$  é a massa total dos núcleos e  $\mu$  é a massa reduzida, dada por:

$$\mu = \frac{M_1M_2}{M_1 + M_2}. \quad (\text{A.4})$$

A equação de Schrödinger correspondente é

$$\left[ -\frac{1}{2M}\nabla_{\mathbf{x}}^2 - \frac{1}{2\mu}\nabla_{\mathbf{X}}^2 + E^{el}(|\mathbf{X}|) \right] \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = E\psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}). \quad (\text{A.5})$$



E propondo uma solução do tipo

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \Phi(\mathbf{x})\varrho(\mathbf{X})$$

temos

$$\begin{aligned} -\frac{\varrho(\mathbf{X})}{2M}\nabla_{\mathbf{x}}^2\Phi(\mathbf{x}) + \Phi(\mathbf{x})\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_{\mathbf{X}}^2 + E^{el}(|\mathbf{X}|) - E\right]\varrho(\mathbf{X}) &= 0 \\ \frac{1}{\varrho(\mathbf{X})}\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_{\mathbf{X}}^2 + E^{el}(|\mathbf{X}|) - E\right]\varrho(\mathbf{X}) &= -\frac{1}{2M\Phi(\mathbf{x})}\nabla_{\mathbf{x}}^2\Phi(\mathbf{x}) = E_{CM} \end{aligned}$$

onde a constante  $E_{CM}$  é a energia de translação do centro de massa e pode ser tomada como zero (ou energia de referência) sem perda de generalidade. Notemos que o operador associado ao movimento translacional da molécula só tem o termo cinético, ou seja, é um operador de partícula livre. Então, ficamos com

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_{\mathbf{X}}^2 + E^{el}(|\mathbf{X}|) - E\right]\varrho(\mathbf{X}) = 0. \quad (\text{A.6})$$

Considerando a simetria esférica do potencial, torna-se natural escrever a equação (A.6) em coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \mathbf{X}(R, \theta, \phi) \\ X_1 &= R\cos\theta\sin\phi \\ X_2 &= R\sin\theta\sin\phi \\ X_3 &= R\cos\phi \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

nas quais o operador laplaciano é

$$\nabla_{\mathbf{X}}^2 = \frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}[R] + \frac{1}{R^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right] + \frac{1}{R^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

ou seja

$$\nabla_{\mathbf{X}}^2 = \frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}[R] - \frac{\hat{L}^2}{R^2} \quad (\text{A.8})$$

onde  $\hat{L}$  é o operador momento angular.

Como o potencial depende apenas da coordenada radial, podemos escrever:

$$E^{el}(|\mathbf{X}|) = E^{el}(R). \quad (\text{A.9})$$

Substituindo a expressão (A.8) na equação (A.6) e usando a igualdade (A.9), temos

$$\left[ -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} [R] + \frac{1}{2\mu R^2} \hat{L}^2 + (E^{el}(R) - E) \right] \varrho(\mathbf{X}) = 0. \quad (\text{A.10})$$

Propondo para  $\varrho(\mathbf{X})$  a função:

$$\varrho(\mathbf{X}) = \frac{\xi(R)}{R} \Omega(\theta, \phi) \quad (\text{A.11})$$

e multiplicando a equação (A.10) por  $\frac{2\mu R^3}{\xi(R)\Omega(\theta, \phi)}$ , ficamos com

$$\frac{1}{\xi(R)} \left[ -R^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} + 2\mu R^2 (E^{el}(R) - E) \right] \xi(R) = -\frac{\hat{L}^2 \Omega(\theta, \phi)}{\Omega(\theta, \phi)} = \lambda. \quad (\text{A.12})$$

O termo angular da equação (A.12) tem como autofunção os harmônicos esféricos  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  e como autovalores o número  $l(l+1)$ , ou seja,

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{A.13})$$

Substituindo o resultado (A.13) em (A.12), segue que

$$2\mu R^2 \left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + (E^{el}(R) - E) + \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} \right] \xi(R) = 0 \quad (\text{A.14})$$

que, em geral, não tem solução analítica<sup>1</sup>. A equação (A.14) pode ser reescrita como

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E^{el}(R) + \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} - E \right] \xi(R) = 0 \quad (\text{A.15})$$

ou ainda,

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_l^{ef}(R) - E \right] \xi(R) = 0 \quad (\text{A.16})$$

onde

$$V_l^{ef}(R) = E^{el}(R) + \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} \quad (\text{A.17})$$

é o potencial efetivo para o  $l$ -ésimo estado rotacional. As equações (A.15) e (A.16) são conhecidas como equação de Schrödinger radial.

---

<sup>1</sup>Somente para alguns potenciais modelos como o oscilador harmônico e o potencial de Morse é que a equação (A.14) tem solução analítica (Prudente et al. 2000)

# Bibliografia

- Aguado, A., Sieiro, C. e Paniagua, M. (1992). *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **260**: 179.
- Aguado, A., Suárez, C. e Paniagua, M. (1993). *J. Chem. Phys.* **98**: 308.
- Andric, L., Grozdanov, T. P., McCarroll, R. e Tchang-Brillet, W.-U. L. (1999). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**: 4729.
- Androsiuk, J., Kulak, L. e Sienicki, K. (1993). *Chem. Phys.* **173**: 377.
- Aquilanti, V., Capecchi, G., Cavalli, S., Adamo, C. e Barone, V. (2000). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**: 4095.
- Askar, A. (1974). *J. Chem. Phys.* **62**: 732.
- Baćić, Z., Gerber, R. B. e Ratner, M. A. (1986). *J. Chem. Phys.* **85**: 4594.
- Baćić, Z., Kress, J. D., Parker, G. A. e Pack, R. T. (1990). *J. Chem. Phys.* **90**: 2344.
- Baćić, Z. e Light, J. C. (1989). *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**: 469.
- Baer, M. (1985). *The Theory of Electronic Nonadiabatic Transitions in Chemical Reactions*, in M. Baer (ed.), *Theory of Chemical Reaction Dynamics, Part II*, CRC, Boca Raton, p. 219.
- Baer, M. (2000). *Chem. Phys. Lett.* **330**: 633.
- Baer, M. e Alijah, A. (2000). *Chem. Phys. Lett.* **319**: 489.
- Balint-Kurti, G. G. e Shapiro, M. (1981a). *J. Chem. Phys.* **61**: 137.
- Balint-Kurti, G. G. e Shapiro, M. (1981b). *Chem. Phys.* **72**: 456.
- Bauschlicher, C. W. e Langhoff, S. R. (1987). *J. Chem. Phys.* **87**: 4665.
- Bentley, J. A., Bowman, J. M., Gadzy, B., Lee, T. J. e Dateo, C. E. (1992). *Chem. Phys. Lett.* **198**: 563.
- Bishop, C. M. e Roach, C. M. (1982). *Rev. Sci. Instrum.* **63**: 4450.
- Bittencourt, A. C., Prudente, F. V. e Vianna, J. D. (2004). *Chemical Physics* **297**: 153.

- Blank, T. B. e Brown, S. D. (1994). *J. Chemometrics* **8**: 391.
- Bohr, H. G., Frimand, K., Jalkanen, K., Nieminen, R. M. e Suhai, S. (2001). *Phys. Rev. E* **64**: 21905.
- Born, M. e Oppenheimer, J. R. (1927). *Ann. Phys.* **85**: 457.
- Bowman, J. M. (1978). *J. Chem. Phys.* **68**: 608.
- Bowman, J. M. (1986). *Acc. Chem. Res.* **19**: 202.
- Bowman, J. M., Bittmann, J. S. e Harding, L. B. (1985). *J. Chem. Phys.* **83**: 660.
- Bowman, J. M. e Kuppermann, A. (1975). *Chem. Phys. Lett.* **34**: 523.
- Braga, A. P., Braga, J. P. e Belchior, J. C. (1997). *J. Chem. Phys.* **107**: 9954.
- Bransden, B. H. e Joachain, J. C. (1967). *Physics of Atoms and Molecules*, Longman Scientific & Technical, New York.
- Brent, R. P. (1991). *IEEE Trans. Neural Netw.* **2**: 346.
- Brown, D. F. R., Gibbs, M. N. e Clary, D. C. (1996). *J. Chem. Phys.* **105**: 7597.
- Butkov, E. (1987). *Física Matemática*, Guanabara, Rio de Janeiro.
- Chidsey, I. L. e Crosley, D. R. (1980). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **23**: 187.
- Cho, K. H., No, K. T. e Scheraga, H. A. (2002). *J. Mol. Struct.* **641**: 77.
- Choi, S. E. e Light, J. C. (1992). *J. Chem. Phys.* **97**: 7031.
- Chu, S., Yoshimine, M. e Liu, B. (1974). *J. Chem. Phys.* **61**: 5389.
- Colbert, D. T. e Miller, W. H. (1992). *J. Chem. Phys.* **96**(3): 1982.
- Collins, M. A. (2002). *Theor. Chem. Acc.* **108**: 313.
- Cooper, D. L., Hutson, J. M. e Uzer, T. (1982). *Chem. Phys. Lett.* **86**: 472.
- Costa, L. S. (1996). *Cálculo de Estados Metaestáveis de Sistemas Moleculares*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília.
- Coulson, A. C. (1938). *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **34**: 204.
- Coxon, J. A. (1975). *J. Mol. Spectrosc.* **53**: 1.

- Coxon, J. A., Sastry, K. V. L. N., Austin, J. A. e Levy, D. H. (1979). *Can. J. Phys.* **57**: 619.
- Coxon, J. A., Sastry, K. V. L. N., Austin, J. A. e Levy, D. H. (1980). *Can. J. Phys.* **58**: 933.
- Crawford, T. D. e Yang, W. (1992). *Chem. Phys. Lett.* **192**: 45.
- Császár, A. G., Kain, J. S., Polyansky, G. L., Zobov, N. F. e Tennyson, J. (1998). *Chem. Phys. Lett.* **293**: 317.
- de Souza, L. E. S. e Canuto, S. (2001). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4762**: 3.
- Echave, J. e Clary, D. C. (1992). *Chem. Phys. Lett.* **190**(3-4): 225.
- Engel, V. e Schinke, R. (1988). *J. Chem. Phys.* **88**: 6831.
- Feshbach, H. (1958). *Annu. Rev. Nuclear Sci.* **8**: 49.
- Feshbach, H., Porter, C. E. e Weisskopf, V. F. (1954). *Phys. Rev.* **96**: 448.
- Floch, L. (1991). *Mol. Phys.* **72**: 133.
- Friedman, R. S., Allison, T. C. e Truhlar, D. G. (1999). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**: 1237.
- Friedman, R. S., Ryaboy, V. M. e Moiseyev, N. (1999). *J. Chem. Phys.* **111**: 7187.
- Frishman, A., Hoffman, D. K. e Kouri, D. J. (1997). *J. Chem. Phys.* **107**: 804.
- Garcia, E. e Laganà, A. (1985). *Mol. Phys.* **56**: 629.
- Garrett, B. G. e Truhlar, D. G. (1981). The Coupling of Electronically Adiabatic States in Atomic and Molecular Collisions, in D. Henderson e H. Eyring (eds), *Theoretical Chemistry: Advances and Prospects*, Vol. 6A, Academic Press, New York, p. 215.
- Gerder, R. B. (1969). *Proc. Roy. Soc. A* **309**: 221.
- Goodfriend, P. L. (1991). *Chem. Phys. Lett.* **186**: 509.
- Gordon, R. G. e Avron, J. E. (2000). *Phys. Rev. Lett.* **85**: 34.
- Grozdanov, T. P., Bouakline, F., Andric, L. e McCarroll, R. (2004). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**: 1737.
- Grozdanov, T. P. e McCarroll, R. (1996). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**: 3373.

- Harris, D. O., Engerholm, G. O. e Gwinn, W. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**: 1515.
- Haykin, S. (1999). *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*, 2 edn, Prentice-Hall, New Jersey.
- Heather, R. W. e Light, J. C. (1983). *J. Chem. Phys.* **79**: 147.
- Hirst, D. M. (1985). *Potential Energy Surfaces*, Taylor and Francis, Philadelphia.
- Ho, T. S. e Rabitz, H. (1996). *J. Chem. Phys.* **104**: 2584.
- Jackson, J. D. (1998). *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York.
- Jolicard, G. e Humbert, J. (1987). *Chem. Phys.* **87**: 397.
- Jolicard, G., Leforestier, C. e Austin, E. J. (1988). *J. Chem. Phys.* **88**: 1026.
- Kedziora, G. S. e Shavitt, I. (1997). *J. Phys. Chem.* **106**: 8733.
- Kendrick, B. K., Mead, C. A. e Truhlar, D. G. (2000). *Chem. Phys. Lett.* **330**: 629.
- Kendrick, B. K., Mead, C. A. e Truhlar, D. G. (2002). *Chem. Phys.* **277**: 31.
- Kiss, I. Z., Mandi, G. e Beck, M. T. (2000). *J. Phys. Chem. A* **104**: 8081.
- Kobayashi, H., Takayanagi, T., Yokoyama, K., Sato, T. e Tsunashima, S. (1995). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**: 3771.
- Laganà, A., Alvarino, J. M., Hernandez, M. L., Palmieri, P., Garcia, E. e Martinez, T. (1997). *J. Chem. Phys.* **106**: 10222.
- Lagris, I. E., Likas, A. e Fotiadis, D. I. (1997). *Comp. Phys. Commum.* **104**: 1.
- Langhoff, S. R., van Dishoeck, E. F., Wetmore, R. e Dalgarno, A. (1982). *J. Chem. Phys.* **77**: 1379.
- Lawson, C. L. e Hanson, R. J. (1974). *Solving Least Squares Problems*, Prentice-Hall, New Jersey.
- Levine, R. D. (1969). *Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes*, Clarendon, Oxford.
- Li, Y., Bludsky, O., Hirsch, G. e Buenker, R. J. (1997). *J. Chem. Phys.* **107**: 3014.
- Light, J. C., Hamilton, I. P. e Lill, J. V. (1985). *J. Chem. Phys.* **82**: 1400.
- Lill, J. V., Parker, G. A. e Light, J. C. (1982). *J. Chem. Phys.* **89**(6): 483.
- Lill, J. V., Parker, G. A. e Light, J. C. (1986). *J. Chem. Phys.* **85**: 900.

- Linderberg, J. (1987). *Comput. Phys. Rep.* **6**: 209.
- Littlejohn, R. G., Cargo, M., Carrington, Jr., T., Mitchell, K. A. e Poirier, B. (2002). *J. Chem. Phys.* **116**: 8691.
- Loudon, R. (1983). *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, Oxford.
- Luque, J. e Crosley, D. R. (1998). *J. Chem. Phys.* **109**: 439.
- MacKay, D. J. C. (1995). *Netw.: Comp. Neural Systems* **6**: 469.
- Makarov, D. E. e Metiu, H. (1998). *J. Chem. Phys.* **108**: 590.
- Malbouisson, L. A. C. e Vianna, J. D. M. (2001). *J. Chem. Phys.* **87**: 1990.
- Maniero, A. M., Rocha Filho, J. F., Malbouission, L. A. C. e Vianna, J. D. M. (2002). *Int. J. Quantum Chemistry* **90**: 1586.
- Manopoulos, D. E. e Wyatt, R. E. (1988). *Chem. Phys. Lett.* **152**: 23.
- Martins, M. G. R. (1999). *Estudo do Momento de Dipolo Elétrico Permanente de Moléculas Usando um Método de Interação de Configuração Multi-Referência*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física-UFBA.
- Mayrhofer, R. C. e Bowman, J. M. (1994). *J. Chem. Phys.* **100**: 7229.
- Mead, C. A. e Truhlar, D. G. (1982). *J. Chem. Phys.* **77**: 6090.
- Messiah, A. (1970). *Quantum Mechanics*, North-Holland, Amsterdam.
- Mezey, P. G. (1987). *Potential Energy Hypersurfaces*, Elsevier, Amsterdam.
- Møller, M. F. (1993). *Neural Networks* **6**: 525.
- Monnerville, M. e Robbe, J. M. (1994). *J. Chem. Phys.* **101**: 7580.
- Morse, P. M. (1929). *Phys. Rev.* **34**(1): 57.
- Muckerman, J. T. (1990). *Chem. Phys. Lett.* **173**(2-3): 200.
- Murrell, J. N., Carter, S., Farantos, S. C., Huxley, P. e Varandas, A. J. C. (1984). *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley, Chichester.

- Neuhasuer, D. e Baer, M. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**: 4351.
- Newton, R. G. (1982). *Scattering Theory of Particle and Waves*, Springer, New York.
- Nielsen, H. H. (1951). *Rev. Mod. Phys.* **23**: 90.
- Papousek, D. e Aliev, M. R. (1982). *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, Elsevier, Amsterdam.
- Parlant, G. e Yarkony, D. R. (1992). *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chemistry Symposium* **26**: 737.
- Pauling, L. e Wilson, E. B. (1935). *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York.
- Preiskon, A., Frye, D. e Clementi, E. (1991). *J. Chem. Phys.* **94**: 7204.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. e Vetterling, W. T. (1986). *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, London.
- Prudente, F. V. (1996). *Estudo do Processo de Fotodissociação de Moléculas*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília.
- Prudente, F. V. (1999). *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*, PhD thesis, Instituto de Física, Universidade de Brasília.
- Prudente, F. V., Costa, L. S. e Acioli, P. H. (2000). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**: 285.
- Prudente, F. V., Costa, L. S. e Soares Neto, J. J. (1997). *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **394**: 169.
- Prudente, F. V., Riganeli, A. e Marques, J. M. C. (2003). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**: 2354–2359.
- Prudente, F. V., Riganeli, A. e Varandas, A. J. C. (2001). *Rev. Mex. Phy.* **47**: 568.
- Quére, F. L. e Leforestier, C. (1991). *J. Chem. Phys.* **94**: 1118.
- Ratner, M. A. e Gerber, R. B. (1986). *J. Phys. Chem.* **90**: 90.
- Rivelino, R. e Vianna, J. D. M. (2001). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**: L645.
- Rojas, R. (1996). *Neural Networks: A Systematic Introduction*, Springer, Berlin.
- Rom, N., Lipkin, N. e Moiseyev, N. (1991). *J. Phys. Chem.* **151**: 199.
- Roothaan, C. C. J. (1951). *Rev. Mod. Phys.* **23**: 69.
- Sakurai, J. J. (1994). *Modern Quantum Mechanics*, rev. ed. edn, Addison-Wesley, Reading, MA.



- Sathyamurthy, N. e Raff, L. M. (1975). *J. Phys. Chem.* **63**: 464.
- Schatz, G. C. e Ratner, M. A. (1983). *Quantum Mechanics in Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey.
- Schiff, L. I. (1968). *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd, Tokyo.
- Schinke, R. (1993). *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Schinke, R. (1998). Photodissociation Dynamics, *Encyclopaedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, p. 2064.
- Scmidt-Mink, I. e Meyer, W. (1985). *Chem. Phys. Lett.* **121**: 49.
- Scmidt-Mink, I., Meyer, W., Krüger, B. e Engelke, F. (1988). *Chem. Phys. Lett.* **143**: 353.
- Seideman, T. (1993). *J. Phys. Chem.* **98**: 1989.
- Seideman, T. e Miller, W. H. (1992a). *J. Phys. Chem.* **96**: 4412.
- Seideman, T. e Miller, W. H. (1992b). *J. Phys. Chem.* **97**: 2499.
- Silva, G. M., Acioli, P. H. e Pedroza, A. C. (1997). *J. Comp. Chem.* **18**: 1407.
- Simons, G., Parr, R. G. e Finlan, J. M. (1973). *J. Chem. Phys.* **59**: 3229.
- Smith, F. T. (1969). *Phys. Rev.* **179**: 111.
- Soares Neto, J. J. e Costa, L. S. (1998). *Braz. J. Phys.* **28**(1): 1.
- Soares Neto, J. J. e Prudente, F. V. (1994). *Theor. Chim. Acta* **89**: 415.
- Sontag, E. D. (1989). *Neural Comput.* **1**: 470.
- Spirko, V., Jensen, P., Bunker, P. R. e Cejchan, A. (1985). *J. Mol. Spectrosc.* **112**: 183.
- Sugawara, M. (2001). *Comp. Phys. Commum.* **140**: 366.
- Sutcliffe, B. T. (1994). *Conceptual Trends in Quantum Chemistry*, Kluwer Academic Plubishers, Netherlands. pag. 53.
- Szabo, A. e Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry*, Dover, New York.
- Szalay, V. (1993). *J. Chem. Phys.* **99**(3): 1978.
- Szalay, V. (1996). *J. Chem. Phys.* **105**: 6940.

- Tchang-Brillet, W.-U. L. (2003). Comunicação Pessoal.
- Tchang-Brillet, W. U. L., Julienne, P. S., Robbe, J. M., Letzelter, C. e Rostas, F. (1992). *J. Chem. Phys.* **96**: 6735.
- Teixeira Filho, R. M., Malbouisson, L. A. C. e Vianna, J. D. M. (1999). *J. Chem. Phys.* **90**: 1993.
- Tennyson, J. (1992). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**: 3271.
- Tennyson, J. (1993). *J. Chem. Phys.* **98**: 9658.
- Tennyson, J. (2000). in P. Jensen e P. R. Bunker (eds), *Theoretical High Resolution Molecular Spectroscopy*, Wiley, New York.
- Thompson, K. C., Jordan, M. J. T. e Collins, M. A. (1998). *J. Chem. Phys.* **108**: 564.
- Tsuzuki, H. (2002). *As Funções Potencial Eletrônico e Momento de Dipolo do Monóxido de Carbono ( $X^1\Pi$ ) e do Óxido Nítrico ( $X^2\Pi$ ): Um Estudo com o Método MCSCF*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física-UFBA.
- Tully, J. C. (1980). *Adv. Chem. Phys.* **42**: 63.
- van Dishoeck, E. F. e Dalgarno, A. (1983). *J. Chem. Phys.* **79**: 873.
- Varandas, A. J. C. (1988). *Adv. Chem. Phys.* **74**: 255.
- Varandas, A. J. C., Brown, F. B., Mead, C. A., Truhlar, D. G. e Blais, N. C. (1987). *J. Chem. Phys.* **87**: 6258.
- Varandas, A. J. C. e Voronin, A. I. (1995). *Chem. Phys.* **194**: 91.
- Vianna, J. D. M. (1989). *Uma Introdução à Teoria de Grupos e Representações Lineares*, in I Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Universidade de Brasília, Brasília.
- Vianna, J. D. M., Fazzio, A. e Canuto, S. (2004). *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo.
- Vianna, J. D. M., Martins, M. G. R., Maniero, A. M., Ribeiro, E. M. S. e Machado, L. E. (2001). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**: L617.
- Watson, J. K. G. (1977). in J. R. During (ed.), *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 6, Elsevier, chapter 1.

- Wei, H. e Carrington, T. J. (1992). *J. Chem. Phys.* **97**: 3029.
- Weissbluth, M. (1978). *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York.
- Wilson, E. B., Decius, J. C. e Cross, P. C. (1955). *Molecular Vibrations*, Dover, New York.
- Wilson, S. (1984). *Electron Correlation in Molecules*, Clarendon Press, Oxford.
- Wright, J. S. e Gray, S. K. (1978). *J. Chem. Phys.* **69**: 67.
- Yamashita, K., Morokuma, K. e Leforestier, C. (1993). *J. Chem. Phys.* **99**: 8841.
- Yarkony, D. R. (1992). *J. Chem. Phys.* **97**: 1838.
- Yu, H. G., Andersson, S. e Nyman, G. (2000). *Chem. Phys. Lett.* **321**: 275.
- Zhang, J. Z. H. (1999). *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*, World Scientific, Singapore.
- Zupan, J. e Gasteiger, J. (1993). *Neural Network for Chemists*, VHC, Weinheim.