



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

Tese de Doutorado

**O Método do Elemento Finito Aplicado ao Estudo de
Sistemas com até Quatro Corpos: Sistemas Ligados e
Colisões Atômicas e Moleculares**

Marcilio Nunes Guimarães

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**O Método do Elemento Finito Aplicado ao Estudo de
Sistemas com até Quatro Corpos: Sistemas Ligados e
Colisões Atômicas e Moleculares**

Marcilio Nunes Guimarães

Orientador: Prof. Frederico Vasconcellos Prudente

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

Salvador - 2013

**O Método do Elemento Finito Aplicado ao Estudo de Sistemas com até
Quatro Corpos: Sistemas Ligados e Colisões Atômicas e Moleculares**

Copyright 2013

by

Marcelio Nunes Guimarães

Resumo

Esta tese tem como objetivo desenvolver e aplicar métodos teóricos e computacionais eficientes para o estudo quântico não-relativístico de sistemas ligados e colisões atômicas e moleculares com até quatro corpos. O foco central está nos procedimentos baseados no formalismo variacional para estados ligados e no formalismo variacional da matriz R para estados não ligados; ambos em coordenadas esféricas ou hiperesféricas e empregando o método do elemento finito (MEF) para expansão da função de onda em termos de um conjunto finito de funções de base locais. Em particular, empregamos a versão- p do método do elemento finito (p -MEF), que apresenta como vantagens a possibilidade da condição de contorno em sistemas ligados confinados espacialmente ser imposta diretamente sobre a função de onda pela retirada de uma função de base da expansão, e o desenvolvimento de um algoritmo de inversão de matrizes, importante para o estudo de colisões, que reduz significativamente o tempo computacional no cálculo da matriz R . Também propomos uma nova p -MEF com funções de base apropriadas a problemas com uma dada simetria, e utilizamos o método do elemento finito auto-consistente (MEF-AC) para otimizar a malha de elementos, que, dentre outras coisas, proporcionam uma diminuição das dimensões matriciais do problema. No que concerne a sistemas com dois corpos estudamos o efeito do plasma nas propriedades espectrais de íons hidrogenóides, a estrutura eletrônica do átomo de hidrogênio confinado endoedralmente por fulerenos usando um novo potencial modelo, e o cálculo do comprimento de espalhamento para a colisão elástica entre os átomos de rubídio e cério. Por sua vez, os problemas estudados envolvendo sistemas com três corpos são as propriedades espectrais do átomo de hélio confinado por um potencial harmônico isotrópico, e o cálculo das probabilidades de transição no processo colinear $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. Enfim, tratando-se de sistema com quatro corpos, estudamos o problema de inversão da molécula de amônia, NH_3 , onde também foi empregado o algoritmo da hiperquantização. A eficiência das metodologias utilizadas foi avaliada comparando nossos resultados com diversos outros previamente publicados na literatura.

Abstract

This thesis aims to develop and apply efficient theoretical and computational methods for the non-relativistic quantum study of bound systems and atomic and molecular collisions with up to four bodies. The central focus is on procedures based on the variational formalism for bound states and the R matrix variational formalism for unbound states, both in spherical or hyperspherical coordinates and employing the finite element method (FEM) for expansion of the wavefunction in terms of a finite set of local basis functions. In particular, we employ the p -version of the finite element method (p -FEM) which presents as advantages the possibility of the boundary condition on spatially confined bound systems be imposed directly on the wavefunction by removal of a basis function from expansion, and the development of a matrix inversion algorithm, important to the study of collisions, which significantly reduces the computation time in the calculation of the R matrix. We also propose a new p -FEM with basis functions appropriate to problems with a given symmetry, and use the self-consistent finite element method (SC-FEM) to optimize the element mesh, which, among other things, provide a reduction in the matricial dimensions of the problem. Regarding the systems with two bodies we study the plasma effect on spectral properties of hydrogenic ions, the electronic structure of an endohedrally confined hydrogen atom by fullerenes using a novel model potential, and the calculation of the scattering length for the elastic collision between the rubidium and cesium atoms. In turn, the problems studied involving three bodies systems are the spectral properties of the helium atom confined by an isotropic harmonic potential, and the calculation of transition probabilities for the collinear process $\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}$. At last, in the case of four-body system, we study the problem of inversion of the ammonia molecule, NH_3 , where the hyperquantization algorithm was also employed. The efficiency of the methodologies used was evaluated by comparing our results with several ones previously published at literature.

Agradecimentos

Ao professor Frederico Prudente pela proposta de trabalho, orientação e paciência.

Aos professores Edmar M. do Nascimento, Angelo M. Maniero, Mirco Ragni e Ana Carla P. Bitencourt Ragni pela colaboração.

Aos velhos e novos amigos e amigas do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia e do Centro de Formação de Professores da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.

À Zita, César, Loló e Dona Dilza pela grande ajuda dada em diversos momentos.

Ao meu pai e, especialmente, à minha mãe por toda dedicação aos seus filhos.

À minha esposa Arlete pela compreensão, carinho e apoio durante esse período.

Ao meu filho pelas inúmeras alegrias e preocupações — tenho aprendido bastante com elas.

À FAPESB, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro desde a graduação, fundamental para realização deste trabalho.

(Este trabalho teve financiamento parcial da FAPESB)

“(...) A mestra da moderação e da tolerância, que é a mesma razão empreendedora, há de ser também a mestra da paz entre os homens. A guardiã dessa razão humana, origem e instrumento do saber, é a universidade, em cujo seio deve palpitar essa suprema esperança humana.”

Anísio S. Teixeira, *Revista Brasileira de Estudos Pedagógicos*, v. **20**, n. 51 (1953) p. 3-22.

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Introdução	1
1 Problema molecular	7
1.1 Aproximações moleculares	9
1.1.1 Representação adiabática	9
1.1.2 Representação diabática	11
1.2 Formalismo variacional da matriz R	13
1.3 Matriz S de espalhamento	17
2 Sistemas de coordenadas	21
2.1 Coordenadas de Jacobi	23
2.2 Coordenadas de Radau-Smith	25
2.3 Coordenadas hipersféricas em sistemas com três corpos	26
2.3.1 Coordenadas hipersféricas fixas no espaço	28
2.3.2 Coordenadas hipersféricas simétricas	29
2.4 Coordenadas hipersféricas em sistemas com quatro corpos	31
3 Metodologia numérica	33
3.1 Método do elemento finito	34
3.2 Método do elemento finito auto-consistente	38
3.3 Técnica de inversão de matrizes	40
4 Sistemas ligados e colisões atômicas	44
4.1 Sistemas com dois corpos	46
4.1.1 Formalismo variacional	46
4.1.2 Decomposição em ondas parciais	48
4.1.3 Confinamento Espacial	52
4.2 Sistema com três corpos	55
4.2.1 Aproximação adiabática hipersférica	55

4.2.2	Projeção hipersférica	62
4.2.3	Confinamento Espacial	64
4.3	Sistemas com quatro corpos	65
4.3.1	Procedimento adiabático hipersférico clássico	67
4.3.2	Procedimento adiabático hipersférico alternativo	68
5	Aplicações em sistemas com dois corpos	70
5.1	Íon hidrogenoide confinado em um plasma	70
5.2	Átomo de hidrogênio confinado endoedralmente	74
5.3	Colisão elástica entre rubídio e cézio	82
6	Aplicações em sistemas com três e quatro corpos	88
6.1	Átomo de hélio confinado harmonicamente	88
6.2	Reação colinear $H + H_2$	94
6.3	Inversão da NH_3	101
	Conclusões e Perspectivas	107
	A Algoritmo da hiperquantização	110
	Bibliografia	113

Lista de Figuras

1.1	Partição do espaço de configurações em duas regiões: interna e externa . . .	15
2.1	Coordenadas de Jacobi para sistemas de três corpos.	23
2.2	Coordenadas de Radau-Smith para sistemas de quatro corpos.	25
3.1	Algumas funções de base locais usadas na p -MEF	35
3.2	Autofunção do sétimo estado excitado do oscilador harmônico unidimensional e as respectivas funções de base simetrizadas utilizando o MEF com $N_e = 10$ e $k_i = 4, \forall i$	37
4.1	Representação unidimensional do potencial de confinamento; distância em \AA e potencial em eV.	56
5.1	Níveis de energia $-E$ em função do raio da íon-esfera R para o íon hidrogenoide He^+ . Também é mostrado o estado $1s$ apenas com o confinamento radial sem a presença do plasma. Valores em unidades atômicas.	73
5.2	O potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano) $V_0^{ef}(r)$ (linha cheia), as malhas equidistante (triângulo) e otimizada (quadrado) obtidas usando a MEF-AC; distância em bohr e energia potencial em hartree. . . .	76
5.3	Energias dos níveis de $1s$ a $4s$ do H@C_{60} como função de w_0 . Linhas sólidas, nossos resultados; linhas pontilhadas, resultados de Connerade <i>et al</i> [83]. A linha vertical pontilhada indica o valor de w_0 ajustado pela afinidade do elétron do C_{60}	77
5.4	Os níveis de energia $1s$ a $4d$ de H@C_{60} como função de w_0 calculados usando o MEF-AC.	78
5.5	As funções de onda radiais ψ_{ns} de H@C_{60} em $w_0 = 0.647$ Ryd e o potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano). Linha sólida, estado $1s$; linha tracejada, estado $2s$; linha tracejada pontilhada, estado $3s$; linha tracejada pontilhada pontilhada, estado $4s$; linha pontilhada, potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano).	79
5.6	Os níveis de energia E_{1s} a E_{4d} do H@C_{36} como função de w_0 calculados usando o MEF-AC.	80

5.7	As funções de onda radiais dos estados 1s a 4d para H@C ₃₆ em $w_0 = 0,683$ Ryd e o potencial efetivo. Linhas sólidas, estados s; linhas tracejadas, estados p; linhas tracejadas pontilhadas, estados d; linha pontilhada, potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano).	81
5.8	Curva de energia potencial para o estado $X^1\Sigma^+$ da molécula RbCs.	84
6.1	Quatro primeiras funções hiperangulares, $\{\tilde{g}_{l_1 l_2}^L(\eta, \rho)\}$, simétricas para o 6º estado hiperangular, $j = 6$, do átomo de hélio com $L = 0$, $\rho = 10$ bohr e $\omega = 0,1$ u.a.. Para melhor visualização as funções foram normalizadas . . .	90
6.2	Curvas potenciais obtidas da solução da parte hiperangular do problema do átomo de hélio confinado harmonicamente. Linha tracejada corresponde a $\omega = 0$ u.a. e linha sólida corresponde a $\omega = 0,1$ u.a.. A curva de energia mais baixa foi omitida.	90
6.3	Espectro de energia E , em função da intensidade do confinamento, ω , para o átomo de hélio confinado por um potencial harmônico isotrópico.	93
6.4	Exemplos de autofunções hiperangulares simétricas e anti-simétricas para dois valores do hiperradio para o sistema H + H ₂ . O potencial LSTH é apresentado na mesma figura.	97
6.5	Probabilidade de transição P_{00} como função da energia total E da reação colinear H + H ₂ → H ₂ + H. As linhas sólidas dão os resultados presentes e os pontos são os resultados acurados de Bondi e Connor [149].	98
6.6	Probabilidade de transição P_{10} e P_{11} como função da energia total E da reação colinear H + H ₂ → H ₂ + H. As linhas sólidas dão os resultados presentes e os pontos são os resultados acurados de Bondi e Connor [149].	99
6.7	Probabilidade de transição P_{20} , P_{21} e P_{22} como função da energia total E da reação colinear H + H ₂ → H ₂ + H. As linhas sólidas dão os resultados presentes e os pontos são os resultados acurados de Bondi e Connor [149].	100
6.8	Autovalores adiabáticos em função de r_{EB} . Vale de fundo: linha azul. Crista: linha vermelha. As linhas pretas são as curvas adiabáticas; em particular, as tracejadas (pontilhadas) são dadas pelas soluções simétrica (anti-simétrica).	102
6.9	Zoom da Figura 6.8.	103
6.10	Curvas adiabáticas alternativas. Caminho de inversão do guarda-chuva predito pelo ρ de equilíbrio: linha azul. Otimizado: pontos. Linhas vermelhas: curvas adiabáticas calculadas resolvendo a equação hiperradial com o MEF para cada valor de θ	104

Lista de Tabelas

5.1	Energia do estado fundamental ($-E_{1s}$), em hartree, do íon Al^{12+} em diferentes densidades eletrônicas do plasma. Os resultados obtidos com o MEF usam malha otimizada com $N_e = 4$ e $k = 7$	72
5.2	Energia do estado fundamental ($-E_{1s}$), em hartree, do íon Ar^{17+} para diferentes parâmetros de Debye e raio de blindagem. Os resultados obtidos com o MEF usam malha otimizada com $N_e = 4$ e $k = 7$	72
5.3	Autovalores de energia de 1s a 4s para diferentes valores de w_0 e σ usando o MEF-AC.	75
5.4	Parâmetros obtidos pelo procedimento do algoritmo genético de ajuste direto. Os parâmetros a_i estão em unidades atômicas.	83
5.5	Parâmetros (em unidades atômicas) usados por Jamieson <i>et al</i> [111] para obter a forma analítica do potencial de longo alcance.	83
5.6	Influência do valor da separação máxima, r_{max} , na convergência do comprimento de espalhamento, a , ambos em bohr, para a colisão Rb–Cs no estado $X^1\Sigma^+$, calculado com potencial de Jamieson <i>et al</i> [111] (Figura 5.8). Massa, em unidades de massa atômica: $m(^{133}\text{Cs}) = 132,905447$ u.a.; $m(^{85}\text{Rb}) = 84,9117893$ u.a.; $m(^{87}\text{Rb}) = 86,9091835$ u.a..	85
5.7	Comprimento de espalhamento, a , para várias curvas de energia potencial do estado $X^1\Sigma^+$ usando diversos conjuntos de dados. Massa, em unidades de massa atômica: $m(^{133}\text{Cs}) = 132,905447$; $m(^{85}\text{Rb}) = 84,9117893$; $m(^{87}\text{Rb}) = 86,9091835$	87
5.8	Coefficientes da expansão eletrostática multipolar (em unidades atômicas) extraídos da Tabela 5.4 e dos diversos conjuntos da Tabela 5.7.	87
6.1	Comparação da energia do estado fundamental, em unidades atômicas, do átomo de hélio livre ($\omega = 0$) obtida por diferentes métodos	91
6.2	Comparação das energias dos estados singletos, em unidades atômicas, do átomo de hélio livre ($\omega = 0$) obtida por diferentes métodos	92
6.3	Níveis de energia do átomo de hélio, com $L = 0$, confinado isotropicamente por um potencial harmônico com $\omega = 0,1$ u.a. e $\omega = 0,5$ u.a.. Resultados obtidos usando a p -MEF.	92

6.4	Probabilidade de reação selecionada $P_{00}(E)$ para algumas energias, E , para $H + H_2$ na superfície de energia potencial LSTH como função de ρ_{max} (em bohr) e N_e , com $k = 6$	95
6.5	Probabilidades de transição inelástica e reativa selecionadas ($\nu_I \rightarrow \nu_F$) em algumas energias, E , para o sistema $H+H_2$ ena superfície de energia potencial LSTH. Nossos presentes resultados com a p -MEF usam $\rho_{max} = 20$ bohr, $N_e = 200$ e $k = 6$	96
6.6	Níveis de inversão da molécula NH_3 para $n = 0$. Valores em cm^{-1}	105
6.7	Níveis de inversão da molécula NH_3 para $n = 1$. Valores em cm^{-1}	106

Introdução

A física atômica e molecular visa essencialmente obter uma compreensão dos fenômenos envolvendo átomos, íons, moléculas e clusters na fase gasosa, e suas interações com partículas, fótons e campos. Entre esses fenômenos cita-se, por exemplo, o espectro eletrônico, vibracional e rotacional de átomos e moléculas e o processo de colisão entre eles. Uma das motivações para determinação do espectro atômico e molecular está associada à possibilidade de interpretação dos dados espectroscópicos experimentais para esses sistemas, auxiliando na compreensão mais detalhada de vários fenômenos físicos e químicos. Também, o avanço em nanociências e nanotecnologia tem possibilitado a construção de dispositivos ou a redução de objetos até uma escala de dezena de nanômetros; esses dispositivos e objetos nanométricos apresentam novas e incomuns propriedades físico-químicas e têm atraído cada vez mais a atenção dos cientistas. Por sua vez, a determinação da seção de choque de espalhamento, quando comparada com a observada experimentalmente, permite a dedução de informações relativas a interação entre as partículas, sendo fundamental para o entendimento de um enorme conjunto de fenômenos físico-químicos que englobam desde a química atmosférica e o processo de combustão química até fenômenos de interesse astrofísico. Nesse sentido, a física atômica e molecular também fornece dados e métodos teóricos e experimentais para áreas correlatas da ciência tais como química, astrofísica, física da matéria condensada, física de plasmas, etc.

Atualmente, a teoria física que fornece a melhor aproximação para esses fenômenos é a mecânica quântica, cuja formulação ondulatória nos diz, dentre outras coisas, que o movimento de partículas microscópicas como elétrons e prótons está associado a uma função que é obtida de uma equação de ondas conhecida como equação de Schrödinger. Podemos, em princípio, a partir do conhecimento dessa função de onda, obter uma descrição detalhada da estrutura de todos os sistemas físicos. Sendo assim, o estudo teórico para determina-

ção de propriedades de sistemas quânticos consiste basicamente em resolver a equação de Schrödinger. Porém, um grande problema defrontado pelos cientistas que usam a teoria quântica em seus estudos é o de resolver essa equação para a maioria dos sistemas físicos de interesse. Além disso, as classes de problemas estudados possuem diferenças fundamentais em sua formulação teórica. Por exemplo, em sistemas ligados livres ou confinados a função de onda que rege o movimento das partículas está fortemente restrita em uma região do espaço e essencialmente busca-se determinar as autofunções estacionárias e os autovalores de energia do sistema que, neste caso, assumem valores discretos. Por outro lado, em um processo de colisão (ou espalhamento) a função de onda está livre para se propagar em toda a região do espaço de configurações e a energia assume valores contínuos não sendo mais uma incógnita, e sim um dado de entrada. Neste caso, deseja-se obter os elementos da matriz S de espalhamento que estão relacionados com as quantidades físicas assintóticas como seção de choque de espalhamento e probabilidades de transição.

As metodologias aplicadas ao estudo de átomos e moléculas distinguem-se entre as que resolvem a equação de Schrödinger dependente do tempo e as que resolvem a equação independente do tempo. Os estudos que invocam o método dependente do tempo [1] baseiam-se na evolução temporal do pacote de ondas que é calculado em uma grade de pontos que expande o espaço das configurações. Uma das vantagens desses métodos é que são conceitualmente mais simples para muitos processos, tratando sistemas ligados e não ligados de forma semelhante; também possuem uma relação intuitiva com a mecânica clássica, podendo ser um ponto de partida para aproximações semiclássicas. Por outro lado, o tratamento mais tradicional, principalmente na química quântica [2], é o independente do tempo. Em processos de colisão, esse tratamento é geralmente mais vantajoso para esclarecer os mecanismos de reação, permitindo a realização direta de estudos no nível estado para estado, porém tem a dificuldade do acoplamento entre um grande número de estados vibracionais e rotacionais conduzir a um grande conjunto de equações diferenciais acopladas para se resolver, sendo portanto maior o esforço computacional envolvido. Por essas razões, é de fundamental importância na física atômica e molecular a busca pelo desenvolvimento de modelos e métodos teóricos e computacionais eficientes para a descrição da dinâmica de sistemas físicos [3].

O objetivo central desta tese é desenvolver e aplicar métodos teóricos e computacionais eficientes tanto para o estudo de sistemas quânticos ligados como para o estudo da dinâmica nuclear em processos de colisões, ambos no limite não-relativístico. Para isso,

começamos no capítulo 1 discutindo as possíveis abordagens para a solução da equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema molecular com um número arbitrário de partículas. Normalmente, a primeira das aproximações utilizadas baseia-se no *modelo adiabático* para uma molécula [4]; esse modelo permite a separação dos movimentos eletrônico e nuclear originando os conceitos de *termos de acoplamento não-adiabáticos* e *superfícies de energia potencial*. Tendo disponíveis os estados eletrônicos adiabáticos, a dinâmica é frequentemente realizada aplicando a *aproximação Born-Oppenheimer* que ignora os termos de acoplamento não-adiabáticos que acoplam os vários estados. Contudo, apesar do modelo adiabático ser compatível com uma vasta extensão de estudos experimentais, ele falha em situações em que existem estados moleculares degenerados, sendo necessária a utilização de uma outra proposta para o estudo de processos eletrônicos não-adiabáticos conhecida como *representação diabática* [5]. Em contrapartida, os procedimentos variacionais têm demonstrado ser uma ferramenta bastante poderosa na elaboração de algoritmos para solução numérica de problemas envolvendo sistemas quânticos ligados ou não-ligados, e, no capítulo 1, uma ênfase será dada aos procedimentos baseados no formalismo variacional para estados ligados, que produz como resultados as energias de ligação e as autofunções, e no formalismo variacional da matriz R para processos de espalhamento, que produz como resultados as observáveis de espalhamento.

Como o tratamento do movimento de três ou mais partículas envolve a solução de um conjunto grande de equações diferenciais acopladas entre si, uma etapa importante na formulação teórica de problemas envolvendo a dinâmica de átomos e moléculas é a escolha do sistema de coordenadas a ser utilizado. Essa escolha deve, por exemplo, levar em consideração o maior número de simetrias exatas e aproximadas presentes no problema a fim de conduzir a um entendimento qualitativo do problema ajudando a propor as aproximações numéricas para solucioná-lo quantitativamente; também as coordenadas devem permitir uma representação conveniente dos modos normais de vibração e rotação do sistema, conduzindo a um hamiltoniano com uma menor quantidade de acoplamentos; além disso, é preferível a utilização de coordenadas ortogonais pois minimizam os termos de acoplamento no operador energia cinética. Em vista disso, no capítulo 2 fazemos a discussão sobre os sistemas de coordenadas para o estudo de sistemas com até quatro corpos. Iniciamos a discussão com a descrição dos sistemas de coordenadas de Jacobi e Radau-Smith para posteriormente fazermos a discussão sobre as coordenadas hiperesféricas, que são definidas a partir destes sistemas de coordenadas.

O método numérico utilizado em conjunto com o formalismo variacional é abordado no capítulo 3. Utilizamos o método do elemento finito (MEF)¹ [6] para a expansão da função de onda em termos de um conjunto finito de funções de base. O MEF é uma nomenclatura geral para um conjunto de procedimentos que consiste em dividir o espaço em elementos e expandir a função de onda em funções de base definidas em cada um desses elementos. Em particular, empregamos a versão- p do método do elemento finito (p -MEF) cujas funções de base são escolhidas de modo que as funções lineares são funções de Lagrange e as funções de maior ordem são combinações lineares de polinômios de Legendre. Na física atômica e molecular a p -MEF apresenta a vantagem da condição de contorno sobre sistemas confinados poder ser imposta facilmente sobre a função de onda do sistema pela retirada de uma função de base da expansão, e permite o desenvolvimento de um algoritmo eficiente de inversão de matrizes, importante para o estudo de processos de espalhamento, o que reduz significativamente o tempo computacional no cálculo da matriz R . Também propomos uma nova p -MEF com funções de base apropriadas a problemas com uma dada simetria, e apresentamos o método do elemento finito auto-consistente (MEF-AC) para otimização da malha de elementos, que, dentre outras coisas, proporcionam uma diminuição das dimensões matriciais do problema.

O estudo de sistemas com até quatro corpos é propriamente iniciado no capítulo 4. No que concerne a sistemas com dois corpos, tratamos de dois tipos de sistemas confinados e a colisão elástica entre dois átomos. Um desses sistemas de interesse físico é o confinamento espacial de íons hidrogenoides em um plasma. Com efeito, a comportamento das propriedades espectrais de íons atômicos sob um ambiente plasmático tem sido matéria de investigações teóricas e experimentais por diversos anos em muitas áreas da física [7, 8]. O outro sistema é o átomo de hidrogênio confinado endoedralmente por fulerenos usando um novo potencial modelo. Tais sistemas envolvendo fulerenos endoedrais, onde átomos e pequenas moléculas são confinadas em uma gaiola de carbono com C_n ($n \geq 20$) [9], têm atraído muito interesse por causa de suas aplicações em nanociências e nanotecnologia [10]. No terceiro sistema, a colisão elástica entre dois átomos, buscamos o cálculo do comprimento de espalhamento. Através da determinação teórica do sinal e da magnitude do comprimento de espalhamento é possível conhecer o caráter da interação entre os átomos em colisões com energias muito baixas. Especialmente, nos recentes anos, pesquisas em átomos ultrafrios tem

¹Em inglês “finite element method”(FEM)

conduzido a importantes descobertas na física atômica, notavelmente a observação da condensação Bose-Einstein em gases de átomos alcalinos [11]. A colisão com um segundo átomo tem despertado interesse pois, entre outras coisas, abre a possibilidade de sistematicamente resfriar uma das espécies atômicas.

Um dos sistemas tratados envolvendo três corpos é um átomo com dois elétrons confinado por um potencial harmônico isotrópico. Sem dúvida, nas últimas décadas, estudos a respeito de estados simplesmente e duplamente excitados de átomos de dois elétrons conduziram a inúmeros progressos na física atômica [12, 13]. Adicionalmente, avanços na tecnologia de semicondutores têm atraindo cada vez mais o interesse de físicos e químicos pela investigação de novos objetos quânticos obtidos pelo confinamento de elétrons, átomos ou moléculas por potenciais do tipo harmônicos [14, 15]. O outro sistema é a colisão de um átomo A por um diátomo BC . Tais reações bimoleculares têm sido matéria de numerosos estudos teóricos ao longo dos anos, porque, em adição a serem importantes em vários processos físicos e químicos, muitos efeitos quânticos têm sido observados no caso de colisões em baixas energias [16]. Em particular, consideramos a geometria colinear cuja baixa dimensionabilidade permite uma análise direta deste sistema, não obstruída pelas complexidades matemáticas das rotações moleculares. Por último, tratamos de um sistema com quatro corpos estudando o movimento de inversão de moléculas tetratômicas piramidoidais do tipo AB_3 . De fato, o problema de inversão de quiralidade em moléculas é de fundamental importância na estereoquímica, primariamente por causa das diferentes taxas de reação que enantiômeros têm com outros compostos quirais levando alguns a serem biologicamente ativos enquanto outros não [17]. Todos esses sistemas são estudados usando a aproximação adiabática hiperesférica que permite a separação adiabática dos problemas nas variáveis hiperangulares e hiperradial no mesmo sentido que a separação adiabática dos movimentos eletrônico e nuclear.

Nos capítulos 5 e 6 aplicamos os métodos teóricos e computacionais desenvolvidos ao longo dos capítulos anteriores em situações mais específicas. Nossa ênfase é dada ao cálculo dos níveis de energia, para os sistemas ligados; ao cálculo do comprimento de espalhamento, para a colisão entre os átomos de rubídio e célio; e ao cálculo das probabilidades de transição, para a reação colinear $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. Avaliamos a eficiência da metodologia utilizada comparando nossos resultados com diversos outros previamente publicados na literatura. Também no apêndice A apresentamos o algoritmo da hiperquantização que é empregado no problema de inversão da molécula de amônia, NH_3 .

Por fim, fazemos as considerações finais sobre o trabalho e discutimos sobre as perspectivas de extensão dos estudos com aplicações da presente metodologia.

Capítulo 1

Problema molecular

Conforme foi citado anteriormente, o estudo teórico para determinação de propriedades de sistemas moleculares consiste basicamente em resolver a equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo. Contudo, mesmo para as moléculas mais simples, um grande problema defrontado pelos cientistas é o de resolver essa equação. Resultados experimentais da espectroscopia molecular mostram, entretanto, que o espectro molecular se divide basicamente em três regiões [18]. Normalmente, a região de radiofrequência e microondas corresponde às transições rotacionais da molécula; a região do infravermelho corresponde às transições vibracionais; e a região do visível e ultravioleta corresponde às transições eletrônicas. As implicações disso é que os movimentos eletrônico, rotacional e vibracional são de alguma forma possíveis de desacoplamento. O conceito de separabilidade entre os movimentos eletrônico e nuclear forma a base da conhecida aproximação adiabática de Born-Oppenheimer [19].

O modelo adiabático para moléculas baseia-se na ideia de que os elétrons, sendo menos massivos e, portanto, mais rápidos, teriam quase instantaneamente a sua distribuição ajustada à mudança de posição dos núcleos. Por outro lado, os núcleos, sendo mais massivos e, conseqüentemente, mais lentos, sentiriam, além de suas repulsões mútuas, apenas um potencial médio devido aos elétrons [4]. Tal aproximação permite a separação dos movimentos eletrônico e nuclear originando os conceitos de *superfícies de energia potencial* (SEP) e *termos de acoplamento não-adiabáticos*. A grande utilidade desse modelo é que o estudo de sistemas moleculares pode ser dividido em duas sub-áreas: (*i*) a estrutura eletrônica que estuda o movimento dos elétrons mantendo as posições dos núcleos fixas e (*ii*) a dinâmica nuclear que estuda o movimento vibracional e rotacional dos núcleos governados pela SEP

obtida do problema eletrônico. Por outro lado, não é incomum encontrar reações químicas onde processos não adiabáticos (por exemplo, reações envolvendo íons, fenômenos de transferência de carga e processos fotoquímicos) assumem um papel importante [20]. Por essas e outras razões diversos estudos consideram a possibilidade de ir além dessa aproximação [5, 21]. Nesse contexto, a aproximação diabática pode fornecer um bom suporte para tratar de dinâmica de reações em estados eletrônicos acoplados, já que a mesma não apresenta qualquer restrição a cruzamentos entre estados eletrônicos [5, 22].

Uma vez escolhido o método aproximativo para solucionar o problema molecular, existem várias maneiras de encontrar numericamente essa solução. Dentre elas, os procedimentos variacionais [23, 24] têm demonstrado ser uma ferramenta bastante poderosa na elaboração de algoritmos em problemas envolvendo sistemas quânticos ligados ou processos de colisão (ou espalhamento) quântico. Em ambos os casos a solução é expandida em termos de funções de bases conhecidas, e os coeficientes da expansão são determinados resolvendo um conjunto de equações algébricas lineares. O sucesso do cálculo variacional dependerá da escolha correta da base; se a mesma for apropriada ao problema, então os resultados serão acurados e obtidos usando um número pequeno de funções de base. Em sistemas ligados, o princípio variacional é formulado de modo a conduzir a um problema de autovalor-autovetor produzindo como resultados as energias de ligação e as autofunções. Em processos de espalhamento, o princípio variacional pode ser formulado de modo a conduzir a diversos problemas produzindo como resultado as observáveis de espalhamento. Em especial, um procedimento que tem contribuído para o progresso recente do estudo da dinâmica quântica de reações químicas é o método da matriz R . Esse método foi originalmente proposto em 1947 por Wigner e Eisenbud [25] no contexto da física nuclear, mas tem sido aplicado em diversos problemas na física atômica e molecular [26]. O princípio variacional via o método da matriz R é formulado de modo a conduzir a um problema de inversão matricial produzindo como resultado a matriz R que depois será conectada à matriz S de espalhamento.

Nesse capítulo discutiremos alguns dos possíveis tratamentos tanto para o estudo de sistemas moleculares ligados como para o estudo de colisões moleculares. Na seção 1.1 estabelecemos o problema molecular a ser resolvido e apresentamos duas propostas de aproximação, chamadas de representação adiabática e representação diabática. Na seção 1.2 apresentamos o formalismo variacional da matriz R para o estudo de processos de espalhamentos, mas que recai no formalismo variacional para estados ligados quando a

condição de contorno correspondente é imposta. Por fim, abordamos o conceito de matriz S de espalhamento, e sua conexão com a matriz R , na seção 1.3.

1.1 Aproximações moleculares

A equação de Schrödinger independente do tempo é dada por

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) , \quad (1.1)$$

onde o operador hamiltoniano não-relativístico para uma molécula poliatômica na ausência de campos externos composta de n elétrons e N núcleos é escrito, convenientemente, como

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \hat{H}_{ele} , \quad (1.2)$$

sendo que o primeiro termo é o operador energia cinética dos núcleos, M_A é a massa do A -ésimo núcleo, e o segundo termo, \hat{H}_{ele} , é o operador hamiltoniano eletrônico dado por

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{nuc}(\mathbf{R}) + V_{ele}(\mathbf{r}) + V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) , \quad (1.3)$$

onde m_e é a massa do elétron; \mathbf{r} e \mathbf{R} são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, no referencial de laboratório; o primeiro termo da equação é o operador energia cinética dos elétrons; o segundo termo representa a energia potencial de repulsão entre os núcleos; o terceiro termo representa a energia potencial de repulsão entre os elétrons; e o último termo representa a energia potencial de atração entre elétrons e núcleos.

1.1.1 Representação adiabática

A representação adiabática para separação do movimento eletrônico e nuclear é realizada considerando que a função de onda molecular pode ser expandida numa base de funções de onda eletrônicas,

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{k'} \psi_{k'}(\mathbf{R}) \phi_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) , \quad (1.4)$$

com a função de onda eletrônica, $\phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, sendo a autofunção da equação de Schrödinger associada ao hamiltoniano eletrônico (1.3), que é dada por

$$\hat{H}_{ele} \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{E}_k(\mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) . \quad (1.5)$$

Substituindo a expansão (1.4) na equação (1.1) associada ao hamiltoniano (1.2), obtemos

$$-\sum_{k'} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 [\psi_{k'}(\mathbf{R}) \phi_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] = \sum_{k'} [E - \mathcal{E}_k(\mathbf{R})] \psi_{k'}(\mathbf{R}) \phi_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) .$$

Multiplicando à esquerda da equação por $\phi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, considerando a ortogonalidade das funções de onda eletrônica, obtemos

$$\left[-\sum_{A=1}^N \frac{\hbar}{2M_A} \nabla_A^2 + V_k(\mathbf{R}) - E \right] \psi_k(\mathbf{R}) = \sum_{k'} \left[\sum_{A=1}^N \frac{\hbar}{2M_A} \left(2\vec{\mathcal{T}}_{kk',A}^{(1)}(\mathbf{R}) \nabla_A + \mathcal{T}_{kk',A}^{(2)}(\mathbf{R}) \right) \right] \psi_{k'}(\mathbf{R}) , \quad (1.6)$$

onde $V_k(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k(\mathbf{R})$ é chamado de superfície de energia potencial associada ao k -ésimo estado eletrônico, e

$$\vec{\mathcal{T}}_{kk',A}^{(1)}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A \phi_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \text{e} \quad \mathcal{T}_{kk',A}^{(2)}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A^2 \phi_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) , \quad (1.7)$$

são chamados de termos de acoplamento não-adiabáticos; se $k = k'$, então os $\vec{\mathcal{T}}_{kk,A}^{(1)}$ são nulos para funções eletrônicas reais e os $\mathcal{T}_{kk,A}^{(2)}$ são denominados termos adiabáticos. A aproximação adiabática, conhecida também como aproximação de um estado, assume o total desacoplamento dos estados eletrônicos, significando que os termos não-adiabáticos desaparecem da equação (1.6).

Aproximação Born-Oppenheimer

A aproximação Born-Oppenheimer¹ assume que a variação da função de onda eletrônica em relação às coordenadas nucleares seja pequena, significando que também os termos adiabáticos devem ser nulos. Assim a equação de Schrödinger para o movimento nuclear da molécula fica dada por

$$\left[-\sum_{A=1}^N \frac{\hbar}{2M_A} \nabla_A^2 + V_k(\mathbf{R}) \right] \psi_k(\mathbf{R}) = E \psi_k(\mathbf{R}) ,$$

onde os pontos da superfície de energia potencial são obtidos para um conjunto de coordenadas nucleares fixas. Ou seja, na aproximação Born-Oppenheimer considera-se massas infinitas para os núcleos, logo um dos problemas dela é que os efeitos das massas finitas dos núcleos sobre a distribuição eletrônica não podem ser avaliados.

¹Em seu trabalho original Born e Oppenheimer fizeram uma abordagem perturbativa [19], enquanto que a abordagem variacional com a expansão da função de onda molecular em funções de base conforme apresentado aqui foi feita por Born e Huang [27].

Outro problema é que a aproximação adiabática tem validade desde que o acoplamento entre diferentes estados eletrônicos não seja considerável. Cruzamentos entre superfícies de energia potencial em moléculas é uma situação típica em que tal aproximação falha completamente. Podemos verificar isso tomando o gradiente ∇_A da equação (1.5), mutiplicando à esquerda por ϕ_k^* e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, obtendo, assim, o termo de acoplamento

$$\vec{\mathcal{T}}_{kk',A}^{(1)}(\mathbf{R}) = \frac{\langle \phi_k | \nabla_A \hat{H}_{ele} | \phi_{k'} \rangle}{\mathcal{E}_{k'}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_k(\mathbf{R})} . \quad (1.8)$$

Além disso, fazendo uso da relação de completeza das funções de onda eletrônicas,

$$\sum_k \phi_k^*(\mathbf{r}', \mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') ,$$

e da anti-hermiticidade de $\vec{\mathcal{T}}_A^{(1)}$, é possível mostrar que

$$\mathcal{T}_{kk',A}^{(2)}(\mathbf{R}) = \sum_l \left[\vec{\mathcal{T}}_{kl,A}^{(1)}(\mathbf{R}) \cdot \vec{\mathcal{T}}_{lk',A}^{(1)}(\mathbf{R}) \right] + \nabla_A \left[\vec{\mathcal{T}}_{kk',A}^{(1)}(\mathbf{R}) \right] . \quad (1.9)$$

Logo, quando duas superfícies se aproximam muito uma da outra a aproximação adiabática deixa de ser válida, pois o denominador da equação (1.8) torna-se pequeno fazendo com que os acoplamentos não sejam desprezíveis.

1.1.2 Representação diabática

Como vimos, existem situações em que os termos de acoplamento derivativos não podem ser ignorados, fazendo com que a aproximação de um estado falhe completamente. A representação diabática corresponde a encontrar uma base eletrônica, $\{\phi_k^d(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$, na qual os termos de acoplamento derivativo de primeira e segunda ordem, dados pela equação (1.7), sejam nulos; isso equivale a termos

$$\int d\mathbf{r} \phi_k^{d*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A \phi_{k'}^d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathbf{0} , \quad (1.10)$$

já que, assumindo a relação (1.9), o termo de segunda ordem também será anulado. Uma solução óbvia é obter uma base eletrônica para uma única configuração nuclear ($\mathbf{R} = \text{constante}$), ou seja, $\phi_k^d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rightarrow \phi_k^d(\mathbf{r})$. Contudo, a dificuldade está na necessidade de um conjunto muito grande de funções de base eletrônica diabática para descrever satisfatoriamente o problema molecular.

Por outro lado, a representação adiabática necessita de um conjunto reduzido de estados eletrônicos; logo, como o conjunto completo de funções de base eletrônica em ambas as representações descrevem todo o espaço de configurações, podemos tentar construir uma base eletrônica diabática a partir de uma base eletrônica adiabática obtida por meio de uma matriz transformação de bases. Neste caso, escreveríamos os estados diabáticos como

$$\phi_k^d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) T_{jk}(\mathbf{R}) , \quad (1.11)$$

onde o conjunto de expansões acima é chamado de transformação adiabática-diabática para a base eletrônica [5], e seus coeficientes, $T_{jk}(\mathbf{R})$, são escolhidos de forma a satisfazer a condição (1.10). A matriz dos coeficientes da expansão, $\mathbf{T}(\mathbf{R})$, será unitária (ou ortogonal), e substituindo a expansão (1.11) na equação (1.10), e multiplicando à esquerda por $\mathbf{T}^\dagger(\mathbf{R})$, ela deve satisfazer à seguinte equação matricial

$$\nabla_A \mathbf{T} + \vec{\mathcal{T}}_A^{(1)} \mathbf{T} = \mathbf{0} , \quad (1.12)$$

que é a condição para definir uma base estritamente diabática. Assim, usando a condição (1.12) e a expansão (1.11), na equação (1.6), obtemos [5, 28]

$$\left[-\sum_{A=1}^N \frac{\hbar}{2M_A} \nabla_A^2 + U_{kk}(\mathbf{R}) - E \right] \psi_k(\mathbf{R}) = -\sum_{k' \neq k} U_{kk'}(\mathbf{R}) \psi_{k'}(\mathbf{R}) ,$$

onde $U_{kk'}(\mathbf{R})$ são os elementos da matriz

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = \mathbf{T}^\dagger \mathbf{V}(\mathbf{R}) \mathbf{T} ,$$

sendo $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ uma matriz diagonal cujos elementos são as superfícies de energia potencial adiabáticas, e podemos interpretar $\mathbf{U}(\mathbf{R})$ como sendo uma matriz potencial diabática, cujos elementos da diagonal são as superfícies de energia potencial diabáticas e os elementos fora da diagonal são os termos de acoplamento diabáticos entre diferentes estados eletrônicos.

O caso de dois estados acoplados

Trataremos agora da determinação da matriz de transformação adiabática-diabática para o caso de um acoplamento não-adiabático entre dois estados eletrônicos. Considerando que a matriz $\mathbf{T}(\mathbf{R})$ é real (portanto, ortogonal), ela apresentará a seguinte forma

$$\mathbf{T}(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} \cos \theta(\mathbf{R}) & -\sin \theta(\mathbf{R}) \\ \sin \theta(\mathbf{R}) & \cos \theta(\mathbf{R}) \end{pmatrix} , \quad (1.13)$$

onde o ângulo de rotação, $\theta(\mathbf{R})$, deve ser determinado. Por outro lado, a matriz $\vec{\mathcal{T}}_A^{(1)}(\mathbf{R})$ é antissimétrica e, portanto, terá a forma

$$\vec{\mathcal{T}}_A^{(1)}(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\mathcal{T}}_{12,A}^{(1)}(\mathbf{R}) \\ -\vec{\mathcal{T}}_{12,A}^{(1)}(\mathbf{R}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

Substituindo as equações (1.13) e (1.14) na expressão (1.12), obtemos a equação

$$\nabla_A \theta(\mathbf{R}) = \vec{\mathcal{T}}_{12,A}^{(1)}(\mathbf{R}),$$

cuja solução nos fornece o ângulo de rotação e conseqüentemente a matriz de transformação adiabática-diabática. No entanto, mostra-se que para moléculas poliatômicas a equação acima não pode ser, em geral, resolvida exatamente [29], de modo que busca-se uma justificativa físico-química para construir uma base aproximadamente diabática ao invés de basear-se em argumentos matemáticos.

Assumindo que é possível encontrar $\theta(\mathbf{R})$, podemos escrever, em uma forma matricial, a equação dos núcleos para o caso de dois estados acoplados em uma representação diabática como

$$\hat{\mathbf{H}}\psi(\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{R}),$$

com

$$\hat{\mathbf{H}} = -\sum_{A=1}^N \frac{\hbar}{2M_A} \nabla_A^2 \cdot \mathbf{1} + \mathbf{U}(\mathbf{R}) \quad \text{e} \quad \psi(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{R}) \\ \psi_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (1.15)$$

onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade de dimensão 2×2 e os elementos da matriz potencial diabática, $\mathbf{U}(\mathbf{R})$, são dados por

$$\begin{aligned} U_{11}(\mathbf{R}) &= V_1(\mathbf{R}) \cos^2 \theta(\mathbf{R}) + V_2(\mathbf{R}) \sin^2 \theta(\mathbf{R}) \\ U_{22}(\mathbf{R}) &= V_1(\mathbf{R}) \sin^2 \theta(\mathbf{R}) + V_2(\mathbf{R}) \cos^2 \theta(\mathbf{R}) \\ U_{12}(\mathbf{R}) = U_{21}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2} [V_2(\mathbf{R}) - V_1(\mathbf{R})] \sin 2\theta(\mathbf{R}). \end{aligned}$$

1.2 Formalismo variacional da matriz R

A ideia básica da aproximação variacional é que resolver a equação de Schrödinger independente do tempo é equivalente a resolver um problema variacional cujas soluções pertencem a um espaço vetorial \mathcal{F}' mais restrito que o espaço \mathcal{F} das soluções verdadeiras; o sucesso deste método dependerá da escolha das funções de base no espaço $\mathcal{F}' \subset \mathcal{F}$ [23].

Considere o operador hamiltoniano de um sistema físico composto de N partículas dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 + V(\mathbf{x}), \quad (1.16)$$

onde \mathbf{x} é uma ponto do espaço \mathbb{R}^{3N} que representa os N vetores de posição, m_j é a massa da j -ésima partícula e $V(\mathbf{x})$ é o potencial de interação entre as partículas do sistema. Caso as partículas sejam núcleos de átomos e estejamos dentro da aproximação Born-Oppenheimer, então $V(\mathbf{x})$ será a superfície de energia potencial e m_j será a massa do j -ésimo núcleo².

O formalismo variacional da matriz R utilizado para tratar de processos de espalhamento e que apresentaremos aqui, é, a princípio, similar ao formalismo variacional utilizado para determinação de estados ligados em moléculas. Ou seja, dado o hamiltoniano construímos o funcional de energia

$$J[\Psi] = \int_{\mathcal{V}} \Psi^*(\mathbf{x}) \{ \hat{H} - E \} \Psi(\mathbf{x}) d\nu,$$

onde $d\nu$ é o elemento de volume, \hat{H} é o hamiltoniano da expressão (1.16) e E é o multiplicador de Lagrange associado à normalização da função de onda [23]. Aplicando a identidade de Green [30] ao funcional acima obtemos o seguinte funcional:

$$J[\Psi, \Psi'_S] = \int_{\mathcal{V}} d\nu \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{(\nabla_j \Psi^*(\mathbf{x}))(\nabla_j \Psi(\mathbf{x}))}{m_j} + \Psi^*(\mathbf{x})[V(\mathbf{x}) - E]\Psi(\mathbf{x}) \right\} - \frac{\hbar^2}{2} \int_{\mathcal{A}} ds \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi'_S(\mathbf{x}), \quad (1.17)$$

onde ds é o elemento de superfície, \mathcal{V} representa o volume em \mathbb{R}^{3N} dentro de uma superfície fechada \mathcal{A} onde se impõe a condição de contorno sobre $\Psi(\mathbf{x})$, e $\Psi'_S(\mathbf{x})$ é a derivada normal da função de onda em um ponto \mathbf{x} da superfície \mathcal{A} .

No caso de sistemas livres consideramos que o volume \mathcal{V} é infinito; já no caso de um sistema confinado espacialmente, consideramos que \mathcal{V} é finito. Em ambos os casos a condição de contorno implica que a função de onda deve se anular na superfície \mathcal{A} e a integral de superfície da equação (1.17) será zero. Por outro lado, as propriedades físicas que caracterizam os estados de espalhamento conduzem a uma condição de contorno diferente da aplicada a estados ligados. Formalmente, esta diferença na teoria de espalhamento

²Analogamente, podemos considerar uma representação diabática, bastando substituir o operador hamiltoniano e a função de onda pelas suas respectivas formas matriciais, dados, por exemplo, pela equação (1.15) para o caso de dois estados acoplados.

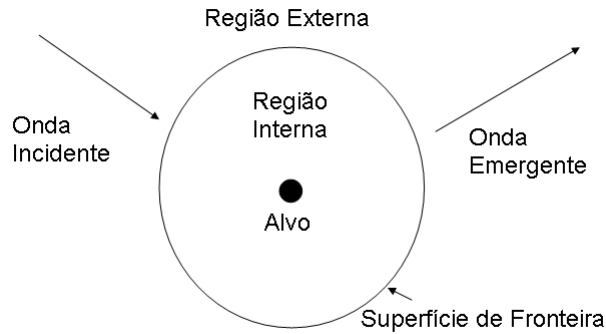


Figura 1.1: Partição do espaço de configurações em duas regiões: interna e externa

é evidenciada dividindo o espaço das coordenadas em duas regiões: a região exterior, ou assintótica, em que a solução analítica da equação de Schrödinger é conhecida, e a região interior, ou de interação, onde o processo de colisão é essencialmente governado pelas forças de curto alcance entre as partículas (veja Figura 1.2). O método da matriz R [26] relaciona a função de onda com sua derivada normal na superfície de fronteira entre as duas regiões. Como somente a informação assintótica é, em geral, observada experimentalmente, o requerimento de continuidade da função de onda na superfície que delimita as duas regiões conecta a matriz R com a desejada quantidade assintótica, a matriz S (e, conseqüentemente, com a seção de choque diferencial e total). Em particular, o método da matriz R na forma variacional específica, na superfície de fronteira \mathcal{A} , que

$$\Psi(\mathbf{x}) = \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{x}' \mathcal{R}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \Psi'_S(\mathbf{x}') , \quad (1.18)$$

onde $\mathcal{R}(\mathbf{x}; \mathbf{x}')$ relaciona os pontos \mathbf{x} e \mathbf{x}' em \mathcal{A} e é chamado de núcleo da matriz R . Assim, adicionando ao funcional (1.17) a integral em toda a superfície do produto de $\Psi_S^{/*}(\mathbf{x})$ com

a condição (1.18), obtemos um novo funcional:

$$\begin{aligned}
J[\Psi, \Psi'_S] &= \int_{\mathcal{V}} d\nu \left\{ \frac{\hbar}{2} \sum_j \frac{(\nabla_j \Psi^*(\mathbf{x}))(\nabla_j \Psi(\mathbf{x}))}{m_j} + \Psi^*(\mathbf{x})[V(\mathbf{x}) - E]\Psi(\mathbf{x}) \right\} \\
&\quad - \frac{\hbar^2}{2} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{x} \{ \Psi^*(\mathbf{x})\Psi'_S(\mathbf{x}) + \Psi'^*_S(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}) \} \\
&\quad + \frac{\hbar^2}{2} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \Psi'^*_S(\mathbf{x}) \mathcal{R}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \Psi'_S(\mathbf{x}').
\end{aligned} \tag{1.19}$$

Com a finalidade de obter o núcleo da matriz R , expandimos a função de onda em um conjunto finito de funções de base:

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^p c_i f_i(\mathbf{x}),$$

onde os $\{c_i\}$ são os coeficientes da expansão. Substituindo-a no funcional (1.19) e empregando a seguinte notação matricial,

$$\{\mathbf{H}\}_{ii'} = \int_{\mathcal{V}} d\nu \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_j f_i^*(\mathbf{x}) \cdot \nabla_j f_{i'}(\mathbf{x})}{m_j} + f_i^*(\mathbf{x})V(\mathbf{x})f_{i'}(\mathbf{x}) \right\}, \tag{1.20}$$

$$\{\mathbf{O}\}_{ii'} = \int_{\mathcal{V}} d\nu f_i^*(\mathbf{x})f_{i'}(\mathbf{x}), \tag{1.21}$$

$$\mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_p \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{f}(\mathbf{x}) = [f_1(\mathbf{x}) \quad \cdots \quad f_p(\mathbf{x})];$$

o funcional pode, então, ser reescrito como

$$\begin{aligned}
J[\mathbf{c}, \Psi'_S] &= \mathbf{c}^\dagger (\mathbf{H} - E\mathbf{O}) \mathbf{c} - \frac{\hbar^2}{2} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{x} \left\{ \mathbf{c}^\dagger \mathbf{f}^\dagger(\mathbf{x}) \Psi'_S(\mathbf{x}) + \Psi'^*_S(\mathbf{x}) \mathbf{f}(\mathbf{x}) \mathbf{c} \right\} \\
&\quad + \frac{\hbar^2}{2} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \Psi'^*_S(\mathbf{x}) \mathcal{R}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \Psi'_S(\mathbf{x}').
\end{aligned}$$

Impondo a condição de extremo ($\delta J = 0$) sobre o funcional acima obtemos que

$$\frac{\delta J}{\delta \mathbf{c}^\dagger} = 0 \implies (\mathbf{H} - E\mathbf{O}) \mathbf{c} = \frac{\hbar^2}{2} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{x} \mathbf{f}^\dagger(\mathbf{x}) \Psi'_S(\mathbf{x}) \tag{1.22}$$

$$\frac{\delta J}{\delta \Psi'^*_S} = 0 \implies \mathbf{f}(\mathbf{x}) \mathbf{c} = \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{x}' \mathcal{R}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \Psi'_S(\mathbf{x}'), \tag{1.23}$$

além das respectivas expressões adjuntas.

Observe que a condição de contorno para estados ligados impõe que a função de onda e sua derivada normal se anulem na superfície \mathcal{A} , assim a integral de superfície do lado direito da equação (1.22) é zero e obtemos o seguinte problema de autovalor-autovetor generalizado

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{O}\mathbf{c} , \quad (1.24)$$

cujas soluções nos fornece o espectro de energia e as respectivas funções de onda de um particular sistema ligado. Por outro lado, isolando o vetor \mathbf{c} na equação (1.22), substituindo-o na equação (1.23), obtemos a expressão para o núcleo da matriz R dada por

$$\mathcal{R}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{f}(\mathbf{x}) [\mathbf{H} - E\mathbf{O}]^{-1} \mathbf{f}^\dagger(\mathbf{x}') . \quad (1.25)$$

Note que o núcleo da matriz R possui uma singularidade quando $\mathbf{H} - E\mathbf{O}$ se anula, neste caso deve existir uma solução estacionária tal que $\Psi'_S(\mathbf{x}) = 0$ na superfície \mathcal{A} .

Uma característica do formalismo variacional para estados ligados é que o espectro de energia converge para o verdadeiro com o aumento do número de funções de base. Para isso, um grande esforço computacional é requerido, seja para calcular as integrais (1.20) e (1.21), seja para resolver a equação (1.24). Por sua vez, em problemas de espalhamento, também um grande esforço computacional é requerido, tanto no cálculo dos elementos da matriz $\mathbf{H} - E\mathbf{O}$ como na sua inversão para obtenção do núcleo da matriz R a partir da equação (1.25). Considerando que uma matriz tem dimensão $p \times p$, o esforço computacional no cálculo dos elementos da matriz cresce com p^2 enquanto que o esforço na inversão cresce com p^3 [31]. Portanto, a eficiência do cálculo numérico dependerá de uma escolha correta das funções de base que serão utilizadas para expandir a função de onda do sistema. Como veremos no capítulo 3, o método do elemento finito faz com que as matrizes \mathbf{H} e \mathbf{O} fiquem bastante esparsas e fornece um eficiente algoritmo de inversão de matrizes.

1.3 Matriz S de espalhamento

Antes de abordarmos o conceito de matriz S de espalhamento, é conveniente começarmos nossa discussão com algo que é muito útil no tratamento de colisões entre partículas compostas (por exemplo, átomos e moléculas), o conceito de *canal*. Um canal é qualquer possível modo de arranjo do sistema no curso da colisão. Para simplificar, limitemos nossa atenção a um sistema triatômico A , B e C . Suponhamos, por exemplo, o átomo A e o

diátomo BC entrando em colisão, este é chamado de *canal de entrada*. Alguns dos possíveis configurações finais são

$$A + BC \longrightarrow \begin{cases} A + B + C & \text{(dissociação)} \\ A + BC & \text{(espalhamento elástico ou inelástico)} \\ A + (BC)^* & \text{(excitação)} \\ AC + B & \text{(rearranjo)} \end{cases} .$$

Cada um dos diferentes produtos de partículas após a colisão em algum particular estado quântico corresponde a um canal.

No formalismo independente do tempo a função de onda assintótica é a solução da equação de Schrödinger independente do tempo bem antes da colisão ter começado (função de onda incidente) mais a solução após a colisão totalmente terminada (função de onda emergente). Assim, a expressão geral da função onda na região assintótica é dada por³

$$\Psi(\xi, \eta) = \sum_j C_j^{in} \frac{b_j}{\sqrt{k_j}} e^{-ik_j\xi} \chi_j(\eta) - \sum_j C_j^{em} \frac{b_j}{\sqrt{k_j}} e^{ik_j\xi} \chi_j(\eta) , \quad (1.26)$$

onde a coordenada ξ descreve o movimento translacional do sistema e η descreve os movimentos rotacional e vibracional; a função $\chi_j(\eta)$ representa um estado assintótico ligado com número quântico j e autovalor de energia E_j ; a energia total é E sendo que $k_j = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - E_j)}$ está associado ao momento translacional; $b_j = 1$ ou 0 se j representa um canal aberto ($E_j < E$) ou fechado ($E_j > E$), respectivamente; C_j^{in} e C_j^{em} são os coeficientes da função de onda incidente e emergente, respectivamente.

Em processos de espalhamento quântico as medidas são feitas, em geral, em partículas antes e após a colisão. Conseqüentemente, toda informação experimentalmente relevante está contida em um operador que conecta a função de onda incidente com a função de onda emergente, este operador é chamado de operador \hat{S} de espalhamento, e quantidades físicas, como seção de choque de espalhamento e probabilidade de transição, são relacionadas com os elementos da matriz S de espalhamento. A relação matemática da matriz S com a função assintótica é dada por

$$\mathbf{C}^{em} = \mathbf{S} \mathbf{C}^{in} , \quad (1.27)$$

³A representação da situação física por meio de ondas estacionárias como na equação (1.26) é uma idealização. Na realidade, deve ser construído um pacote de ondas formado pela superposição de ondas estacionárias para diferentes vetores de onda. No entanto, pode ser mostrado que essa consideração produz resultados corretos legitimando o procedimento que é adotado na presente tese [4, 32].

onde \mathbf{C}^{in} e \mathbf{C}^{em} são os vetores dos coeficientes $\{C_j^{in}\}$ e $\{C_j^{em}\}$, respectivamente. A probabilidade de transição do sistema de um dado estado assintótico incidente para um dado estado assintótico emergente é relacionada com os elementos da matriz S da seguinte forma

$$P_{ij}(E) = |S_{ij}|^2 . \quad (1.28)$$

Como comentamos na seção 1.2, a relação entre a matriz S e a matriz R é obtida através da continuidade da função de onda na superfície \mathcal{A} que delimita a região de interação, cujo volume é \mathcal{V} , e região assintótica (externa a \mathcal{V}). O formalismo variacional da matriz R especifica que a função de onda na superfície \mathcal{A} é

$$\Psi(\xi_0, \eta) = \int_{\mathcal{A}} d\eta' \mathcal{R}(\eta; \eta') \Psi'_S(\xi_0, \eta') , \quad (1.29)$$

onde

$$\Psi'_S(\xi, \eta) = \frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \xi}$$

com ξ_0 fixo definindo a superfície \mathcal{A} . Substituindo a função (1.26) na expressão (1.29), multiplicando à esquerda por $\chi_i^*(\eta)$ e integrando em η , obtemos

$$C_i^{in} b_i e^{-ik_i \xi_0} - C_i^{em} b_i e^{ik_i \xi_0} = - \sum_j^n i R_{ij} C_j^{in} b_j e^{-ik_j \xi_0} - \sum_j^n i R_{ij} C_j^{em} b_j e^{ik_j \xi_0} , \quad (1.30)$$

onde

$$\{\mathbf{R}\}_{ij} = \sqrt{k_i k_j} \int_{\mathcal{A}} d\eta d\eta' \chi_i^*(\eta) \mathcal{R}(\eta; \eta') \chi_j(\eta') \quad (1.31)$$

são os elementos da matriz R .

Empregando a notação matricial, definimos a matriz momentum,

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} e^{-ik_1 \xi_0} & & \mathbf{0} \\ & \ddots & \\ \mathbf{0} & & e^{-ik_n \xi_0} \end{bmatrix} ,$$

e os vetores

$$\mathbf{C}^{in} = \begin{bmatrix} b_1 C_1^{in} \\ \vdots \\ b_n C_n^{in} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{C}^{em} = \begin{bmatrix} b_1 C_1^{em} \\ \vdots \\ b_n C_n^{em} \end{bmatrix} .$$

Assim, reescrevemos a equação (1.30) como

$$\mathbf{M} \mathbf{C}^{in} - \mathbf{M}^* \mathbf{C}^{em} = -i \mathbf{R} \mathbf{M} \mathbf{C}^{in} - i \mathbf{R} \mathbf{M}^* \mathbf{C}^{em}$$

e após uma simples manipulação algébrica chegamos a

$$\mathbf{C}^{em} = [(\mathbf{1} - i\mathbf{R})\mathbf{M}^*]^{-1}(\mathbf{1} + i\mathbf{R})\mathbf{M}\mathbf{C}^{in}.$$

Comparando a equação acima com a equação (1.27) concluímos que

$$\mathbf{S} = [(\mathbf{1} - i\mathbf{R})\mathbf{M}^*]^{-1}(\mathbf{1} + i\mathbf{R})\mathbf{M} \quad (1.32)$$

é a expressão da matriz S em termos da matriz R que tem seus elementos dados pela equação (1.31).

Uma das principais características desse método é que, apesar da matriz S ser complexa, a matriz R é, além de simétrica, real. A expressão (1.32) também demonstra uma outra característica da matriz R , ela garante a simetria e unitariedade da matriz S , isto é, $\mathbf{S}^\dagger\mathbf{S} = \mathbf{1}$ [32]. Vale ressaltar que, mesmo a informação física estando associada apenas com os canais abertos ($b_i = 1$), pode ser importante o uso de alguns canais fechados no cálculo da matriz R para se obter uma boa convergência dos resultados da matriz S .

No capítulo 4 veremos a utilização do formalismo desenvolvido ao longo do presente capítulo para o estudo de sistemas ligados e colisões atômicas envolvendo de dois até quatro corpos. No tratamento desses problemas serão utilizados os sistemas de coordenadas alternativos apresentados no próximo capítulo. Resultados da aplicação do atual formalismo em alguns problemas específicos também poderão ser vistos nos capítulos 5 e 6.

Capítulo 2

Sistemas de coordenadas

Como vimos no capítulo anterior, o estudo da dinâmica de átomos e moléculas envolve a solução de um conjunto grande de equações diferenciais acopladas entre si. Consequentemente, do ponto de vista da mecânica quântica (assim como da mecânica clássica), é de crucial importância a escolha adequada do sistema de coordenadas a ser utilizado, já que o mesmo é um pré-requisito para qualquer aproximação numérica. De modo geral, coordenadas baseadas em argumentos unicamente geométricos caracterizam a estrutura de forma simples, mas dificultam enormemente o tratamento dinâmico. Apesar de não haver regras para fazer a escolha, ela pode ser orientada por alguns critérios específicos: (*i*) deve permitir a máxima exploração das simetrias exatas e aproximadas presentes no problema a fim de conduzir a um entendimento qualitativo do problema ajudando a propor as aproximações numéricas para solucioná-lo quantitativamente; (*ii*) deve permitir uma representação conveniente dos modos normais de vibração e rotação do sistema, conduzindo a um hamiltoniano o menos acoplado possível; (*iii*) é preferível a utilização de coordenadas ortogonais pois negligenciam os termos de acoplamento cruzados no operador energia cinética.

Como as coordenadas devem descrever todo espaço de configurações acessíveis do problema, uma dificuldade comum, principalmente no estudo de reações químicas, é que o sistema de coordenadas que melhor descreve uma determinada região do espaço nem sempre é o que descreve melhor uma outra região. Portanto, são comumente usados diferentes sistemas de coordenadas em regiões diferentes do espaço de configurações. Por exemplo, no estudo de reações bimoleculares do tipo $A + BC \longrightarrow AB + C$ as coordenadas convenientes para estudar os reagentes e produtos podem ser os diferentes conjuntos de vetores de Jacobi [33, 34] ou até mesmo os vetores de Radau-Smith [35], quando A e C são tratados simetri-

camente em relação ao átomo B . Assim, não é possível utilizar um único conjunto dessas coordenadas para ambos os canais, de modo que é necessário fazer uma mudança de coordenadas do estado inicial para o final para descrever os rearranjos. Nesse sentido, o conceito de rotações cinemáticas constitui uma peça chave para construção de conjuntos alternativos de sistemas de coordenadas ortogonais [36]. Essas rotações cinemáticas, que dependem apenas das massas, agem nas coordenadas de diferentes partículas em um dado esquema (tal como, por exemplo, aqueles baseados nos vetores de Jacobi) e constroem sistemas alternativos (tal como, por exemplo, aqueles baseados nos vetores de Radau-Smith).

Um importante desenvolvimento na física atômica e molecular foi a introdução do sistema de coordenadas hiperesférico [37]. Um aspecto desse sistema de coordenadas é que permite a representação de um problema de muito corpos de uma forma mais democrática. Por exemplo, em processos de espalhamento, essas coordenadas têm a vantagem de descrever igualmente todos os canais (inelástico, reativo e dissociativo). Desse modo, a aplicação dessas coordenadas para tratar da dinâmica de reações químicas oferece a possibilidade de explorar adequadamente todas as regiões do espaço de configurações, levando em conta diversos efeitos quânticos e fornecendo um bom mapeamento para superfícies de energia potencial [38, 39]. A ideia básica das coordenadas hiperesféricas é a introdução do hiperradio como uma variável aproximadamente separável. As outras variáveis são os hiperângulos que podem ser definidos de várias maneiras [40–44]. Revisões sobre a aplicação das coordenadas hiperesféricas em sistemas Coulombianos, assim como sobre sua conexão com outros conjuntos de coordenadas, ambas para sistemas triatômicos, podem ser vistas nas referências [12] e [45], respectivamente.

Nesse capítulo consideraremos sistemas de três ($N = 3$), ou quatro ($N = 4$), corpos movendo-se com energia E cujo hamiltoniano é dado por¹

$$\hat{H} = \sum_{i=4-N}^3 -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{x}_{4-N}, \dots, \mathbf{x}_3) , \quad (2.1)$$

onde \mathbf{x}_i são as coordenadas cartesianas da partículas de massas m_i , e $V(\mathbf{x}_{4-N}, \dots, \mathbf{x}_3)$ é o potencial de interação entre as partículas ou a superfície de energia potencial. Nas próximas seções apresentaremos as coordenadas de Jacobi e Radau-Smith e as usaremos para construir alguns conjuntos de coordenadas hiperesféricas para sistemas de três e quatro corpos.

¹Sistemas de dois corpos já estão bem estabelecidos na literatura. Com efeito, veremos que as coordenadas usadas para tratar sistema de três, ou quatro, corpos podem ser vistas como uma extensão às coordenadas relativas e de centro de massa e às coordenadas esféricas.

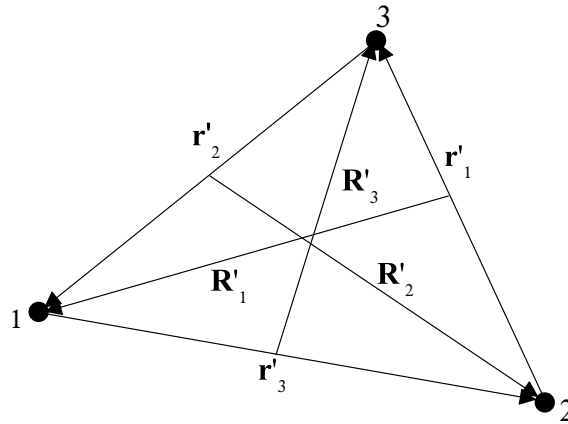


Figura 2.1: Coordenadas de Jacobi para sistemas de três corpos.

2.1 Coordenadas de Jacobi

Cada conjunto de vetores de Jacobi é basicamente construído a partir das distâncias relativas entre duas partículas e pelas distâncias entre seus centros de massa e um terceiro corpo. Considerando um sistema de três partículas onde \mathbf{x}_i e m_i são, respectivamente, o vetor posição e a massa da i -ésima partícula, definimos as coordenadas de Jacobi como

$$\begin{aligned}\mathbf{X} &= \frac{m_1\mathbf{x}_1 + m_2\mathbf{x}_2 + m_3\mathbf{x}_3}{m_1 + m_2 + m_3} \\ \mathbf{r}'_k &= \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i \\ \mathbf{R}'_k &= \mathbf{x}_k - \frac{m_i\mathbf{x}_i + m_j\mathbf{x}_j}{m_i + m_j},\end{aligned}$$

onde os índices i , j e k são permutações cíclicas de (1, 2, 3). A coordenada do centro de massa separa-se das equações do movimento e não é levada em consideração. Conforme é mostrado na Figura 2.1, para uma dada configuração do sistema, qualquer conjunto de vetores de Jacobi pode ser usado, contudo o uso do conjunto $(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_k)$ é mais conveniente quando as partículas i e j estão próximas uma da outra e a partícula k está distante.

Por conveniência, os vetores de Jacobi são ponderados por fatores que dependem

das massas, definindo, então, as coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa

$$\mathbf{R}_k = d_k \mathbf{R}'_k \quad (2.2)$$

$$\mathbf{r}_k = d_k^{-1} \mathbf{r}'_k, \quad (2.3)$$

onde

$$d_k = \sqrt{\frac{m_k}{\mu} \left(1 - \frac{m_k}{M}\right)} \quad (2.4)$$

$$M = m_1 + m_2 + m_3 \quad (2.5)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{M}}. \quad (2.6)$$

Uma característica deste sistema de coordenadas é que as coordenadas \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_i são relacionadas com as coordenadas \mathbf{r}_j e \mathbf{R}_j por uma rotação cinemática em duas dimensões [46]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}_j \\ \mathbf{R}_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \omega_{ij} & \sin \omega_{ij} \\ -\sin \omega_{ij} & \cos \omega_{ij} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_i \\ \mathbf{R}_i \end{bmatrix}, \quad (2.7)$$

onde o ângulo de rotação cinemática é dado por

$$\tan \omega_{ij} = \frac{-m_k}{\mu}. \quad (2.8)$$

O hamiltoniano, dado pela equação (2.1), neste sistema de coordenadas, fica, então, dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_{\mathbf{R}}^2 \right) + V(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_k).$$

Logo, analogamente a um problema de duas partículas, que, após a separação do movimento do centro de massa, é transformado em um de uma única partícula de massa reduzida movendo-se em um espaço tridimensional, a equação do movimento do sistema em coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa é equivalente ao de uma partícula de massa reduzida μ movendo-se em um espaço de seis dimensões. Em particular, em processos de espalhamento reativo envolvendo três átomos [veja capítulo 4 seção 4.2], a região assintótica do espaço de configurações é melhor descrita por diferentes conjuntos de vetores de Jacobi, cada conjunto de vetores é adequado para expressar um particular canal de rearranjo, λ , quando $|\mathbf{R}_\lambda| \rightarrow \infty$. Como na condição assintótica a superfície de energia potencial não apresenta acoplamento entre os diferentes canais de rearranjo, a expressão para função de onda assintótica em cada canal pode então ser escrita como

$$\Psi(\mathbf{R}_\lambda, \mathbf{r}_\lambda) = \sum_j^{n_\lambda} U_j(\mathbf{r}_\lambda) u_j(\mathbf{R}_\lambda), \quad (2.9)$$

onde os estados rovibracionais assintóticos de um específico diátomo, $U_j(\mathbf{r}_\lambda)$, são soluções da seguinte equação de Schrödinger tridimensional

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_\lambda}^2 + V(|\mathbf{R}_\lambda| \rightarrow \infty, \mathbf{r}_\lambda) \right] U(\mathbf{r}_\lambda) = E_\lambda U(\mathbf{r}_\lambda) ,$$

e $u_j(\mathbf{R}_\lambda)$ são ondas planas como segue

$$u_j(\mathbf{R}_\lambda) = C_j^{in} \frac{b_j}{\sqrt{k_j}} e^{-ik_j \mathbf{R}_\lambda} - C_j^{em} \frac{b_j}{\sqrt{k_j}} e^{ik_j \mathbf{R}_\lambda} ,$$

onde $k_j = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - E_\lambda)}$, $b_j = 1$ ou 0 se j representa um canal aberto ($E_\lambda < E$) ou fechado ($E_\lambda > E$), respectivamente, e C_j^{in} e C_j^{em} são coeficientes das funções de onda incidente e emergente, respectivamente.

2.2 Coordenadas de Radau-Smith

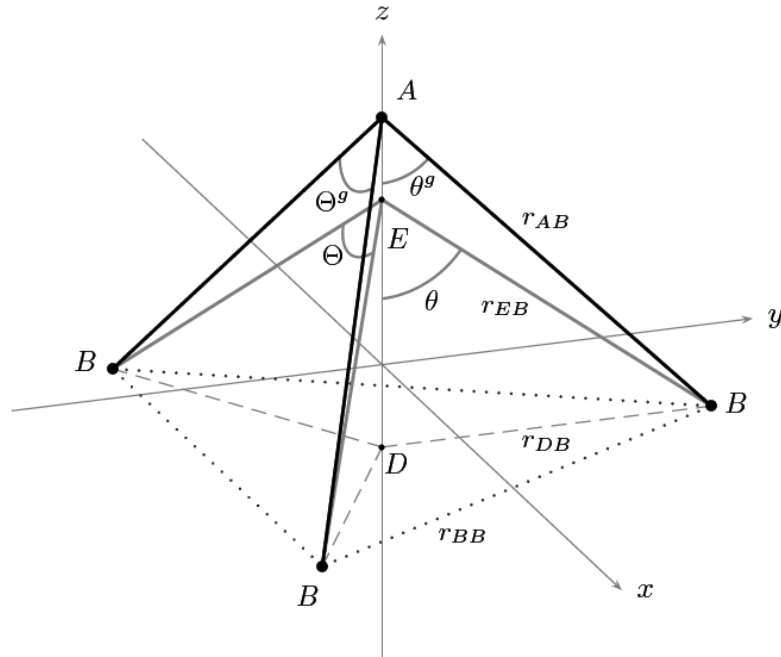


Figura 2.2: Coordenadas de Radau-Smith para sistemas de quatro corpos.

Consideraremos agora um sistema de quatro corpos, onde um dos corpos é dominante em massa, ou como centro de força. Neste caso é preferível usar um sistema de

coordenadas que leve vantagem da simetria do problema, reduzindo o número de graus de liberdade, e preserve simplicidade das expressões dinâmicas. Nessa direção, o sistema de coordenadas de Radau-Smith, uma modificação do sistema heliocêntrico com um centro deslocado para um ponto canônico entre o heliocentro e o centro de massa do sistema, é uma boa alternativa [35, 47]. Considerando que \mathbf{x}_i e m_i , com $i = 0, 1, 2, 3$, são o vetor posição e a massa da i -ésima partícula, definimos as coordenadas de Radau-Smith como

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \frac{m_0\mathbf{x}_0 + m_1\mathbf{x}_1 + m_2\mathbf{x}_2 + m_3\mathbf{x}_3}{m_0 + m_1 + m_2 + m_3} \\ \mathbf{s}'_j &= \mathbf{r}_j - (1 - c_0) \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{M - m_0} \mathbf{r}_i \quad , \quad j = 1, 2, 3 \quad , \end{aligned}$$

onde $c_0 = (m_0/M)^{1/2}$, $M = m_0 + m_1 + m_2 + m_3$, e

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_0$$

são as coordenadas heliocêntricas. Na Figura 2.2 mostramos esse sistema de coordenadas para o sistema molecular piramidoidal AB_3 em que os outros três corpos têm massas iguais (*i.e.*, $m = m_1 = m_2 = m_3$). O ponto D é o centro de massa das três partículas B enquanto que o centro de massa do sistema é a origem do sistema referencial de coordenadas cartesianas. O ponto canônico, E , é situado tal que $r_{DE}^2 = r_{DO}r_{DA}$, onde r_{ij} são as distâncias dos pontos indicados nos sufixos. Os três ângulos iguais $B\hat{E}B$ são denotados por Θ enquanto que os ângulos entre o eixo z e o segmento \overline{EB} são denotados por θ . Os vetores de Radau-Smith, \mathbf{s}'_i ($i = 1, 2, 3$), são as posições das três partículas B com respeito ao ponto canônico E . Após a separação do centro de massa, o operador hamiltoniano de um sistema tetratômico em coordenadas de Radau-Smith ponderadas pela massa fica dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\nabla_{\mathbf{s}_1}^2 + \nabla_{\mathbf{s}_2}^2 + \nabla_{\mathbf{s}_3}^2 \right) + V(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3) \quad .$$

2.3 Coordenadas hiperesféricas em sistemas com três corpos

O sistema de coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa é conveniente para expressar condições assintóticas, porém é desvantajoso na descrição da região de forte interação, pois existe um grande acoplamento entre os canais de rearranjo do sistema. Nesta região é mais vantajoso usar o sistema de coordenadas hiperesféricas. Podemos definir as coordenadas hiperesféricas como a generalização das coordenadas esféricas usadas em um

problema de dois corpos em um espaço tridimensional. O procedimento análogo para um sistema de três corpos é introduzir um sistema de coordenadas hiperesférico em um espaço de seis dimensões. Essas coordenadas consistem de um hiperraio definido por

$$\rho = \left(\mathbf{R}_k^2 + \mathbf{r}_k^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.10)$$

e cinco hiperângulos denotados coletivamente por Ω . Uma característica desse sistema de coordenadas é a independência do hiperraio dos arranjos postos pelos diferentes conjuntos de coordenadas de Jacobi, ou seja, ele é invariante sob uma rotação cinemática. Note que a região assintótica do espaço de configurações em coordenadas hiperesféricas é alcançada quando fazemos $\rho \rightarrow \infty$.

O operador hamiltoniano, dado pela equação (2.1), neste sistema de coordenadas, é, então, dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{5}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \hat{\Lambda}^2 + V(\rho, \Omega), \quad (2.11)$$

sendo $\hat{\Lambda}$ o operador momento hiperangular² contendo todas as variáveis angulares [48], e as autofunções de $\hat{\Lambda}^2$ são conhecidas como harmônicos hiperesféricos [49]. O uso das coordenadas hiperesféricas permite propor uma separação adiabática entre o hiperraio e os hiperângulos escrevendo a função de onda como

$$\Psi(\rho, \Omega) = \rho^{-\frac{5}{2}} \sum_{j=1}^n h_j(\rho) g_j(\Omega, \rho), \quad (2.12)$$

onde $g_j(\Omega, \rho)$ são as autofunções da equação hiperangular:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \hat{\Lambda}^2 + V(\rho, \Omega) \right] g_j(\Omega, \rho) = \mathcal{E}_j(\rho) g_j(\Omega, \rho), \quad (2.13)$$

na qual mantemos o hiperraio fixo. O conjunto de autovalores $\mathcal{E}(\rho) = \{\mathcal{E}_j(\rho)\}$ representam as curvas adiabáticas, cada uma associada ao j -ésimo estado hiperangular, no mesmo sentido que a usual curva (ou superfície) de energia potencial discutida no capítulo 1. A solução da equação (2.13) requer definições para os cinco hiperângulos que podem ser feitas de várias maneiras. Estamos interessados particularmente em duas delas as quais veremos a seguir.

²Também conhecido como “operador momento angular grande” do inglês “grand momentum angular operator”.

2.3.1 Coordenadas hiperesféricas fixas no espaço

Este sistema de coordenadas, que é bastante utilizado, principalmente para aplicações em sistemas coulombianos envolvendo três corpos [12], é um dos mais fáceis de se entender. A partir dos vetores de Jacobi ponderados pela massa \mathbf{r}_k e \mathbf{R}_k , dados pelas equações (2.2) e (2.3), definimos o hiperradio como na equação (2.10) e um hiperângulo como

$$\tan \eta_k = \frac{|\mathbf{R}_k|}{|\mathbf{r}_k|} \quad 0 < \eta_k \leq \frac{\pi}{2},$$

onde $k = 1, 2, 3$. Os demais hiperângulos são os ângulos esféricos do versor $\hat{\mathbf{r}}_k = (\theta_k, \phi_k)$ e do versor $\hat{\mathbf{R}}_k = (\Theta_k, \Phi_k)$. Portanto os cinco hiperângulos são $\Omega = \{\eta_k, \theta_k, \phi_k, \Theta_k, \Phi_k\}$.

Usando esse sistema de coordenadas, o operador momento hiperangular ao quadrado, dado na equação (2.11), fica escrito como [12]

$$\hat{\Lambda}^2(\Omega) = -\frac{1}{\sin^2 \eta_k \cos^2 \eta_k} \frac{\partial}{\partial \eta_k} \sin^2 \eta_k \cos^2 \eta_k \frac{\partial}{\partial \eta_k} + \frac{\hat{L}^2(\hat{\mathbf{r}}_\lambda)}{\cos^2 \eta_k} + \frac{\hat{L}^2(\hat{\mathbf{R}}_\lambda)}{\sin^2 \eta_k} \quad (2.14)$$

com

$$\begin{aligned} \hat{L}^2(\hat{\mathbf{r}}_\lambda) &= -\left(\frac{1}{\sin \theta_k} \frac{\partial}{\partial \theta_k} \sin \theta_k \frac{\partial}{\partial \theta_k} + \frac{1}{\sin^2 \theta_k} \frac{\partial^2}{\partial \phi_k^2} \right) \\ \hat{L}^2(\hat{\mathbf{R}}_\lambda) &= -\left(\frac{1}{\sin \Theta_k} \frac{\partial}{\partial \Theta_k} \sin \Theta_k \frac{\partial}{\partial \Theta_k} + \frac{1}{\sin^2 \Theta_k} \frac{\partial^2}{\partial \Phi_k^2} \right) \end{aligned}$$

onde $\hat{L}^2(\hat{\mathbf{r}}_\lambda)$ e $\hat{L}^2(\hat{\mathbf{R}}_\lambda)$ têm a forma dos operadores momento angular ao quadrado associados às coordenadas angulares $\hat{\mathbf{r}}_k$ e $\hat{\mathbf{R}}_k$, respectivamente. Se considerarmos que a interação entre as três partículas é coulombiana, então temos que o potencial da equação (2.11) em coordenadas hiperesféricas fixas no espaço será dado por

$$V(\rho, \Omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{C(\Omega)}{\rho} \quad (2.15)$$

com

$$C(\Omega) = \frac{1}{d_1} \frac{Z_2 Z_3}{\cos \eta_1} + \frac{1}{d_2} \frac{Z_3 Z_1}{\cos \eta_2} + \frac{1}{d_3} \frac{Z_1 Z_2}{\cos \eta_3}$$

onde d_i foi definido pela equação (2.4) e Z_i é a carga da i -ésima partícula. Note que esse sistema de coordenadas não trata, em geral, as diversas configurações simetricamente; e também não separa em coordenadas internas, que definem a configuração do sistema, e externas, que definem a orientação do sistema com respeito a um referencial fixo no espaço.

2.3.2 Coordenadas hipersféricas simétricas

As coordenadas hipersféricas simétricas, definidas originalmente por Smith e Whitten [41, 42], são especialmente convenientes para representação de colisões reativas. Três hiperângulos são, por definição, os ângulos de Euler, denotados por α , β e γ [50], que também são chamados de ângulos externos, e definem a orientação espacial de um triângulo cujos vértices estão localizadas cada uma das três partículas. O domínio de integração de cada um dos ângulos de Euler é

$$\begin{aligned} 0 &\leq \alpha \leq 2\pi , \\ 0 &\leq \beta \leq \pi , \\ 0 &\leq \gamma \leq 2\pi . \end{aligned}$$

Os valores desses ângulos são escolhidos de modo a levar o sistema de coordenadas fixo no espaço em coincidência com um sistema de coordenadas fixo no corpo cujos eixos são orientados paralelos aos eixos principais de inércia do sistema de três partículas.

As outras coordenadas, chamadas de coordenadas internas, são definidas por dois hiperângulos, $\bar{\vartheta}$ e $\bar{\varphi}_k$, que determinam a forma do triângulo, e o hiperradio, ρ , definido pela expressão (2.10), que determina o tamanho do triângulo. Os dois hiperângulos são definidos pelas relações

$$\sin 2\bar{\vartheta} = 2 \frac{|\mathbf{r}_k \times \mathbf{R}_k|}{\rho^2} \quad 0 \leq \bar{\vartheta} \leq \frac{\pi}{4} \quad (2.16)$$

e

$$\tan 2\bar{\varphi}_k = 2 \frac{\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{R}_k}{|\mathbf{r}_k|^2 - |\mathbf{R}_k|^2} \quad 0 \leq \bar{\varphi}_k < 2\pi . \quad (2.17)$$

Note que o hiperângulo $\bar{\vartheta}$, definido pela equação (2.16), está relacionado com a área do triângulo formado pelas três partículas (ver Figura 2.1), que é dada por $A = \frac{1}{2} |\mathbf{r}_k \times \mathbf{R}_k|$, e é invariante com respeito aos possíveis rearranjos. Em particular, $\bar{\vartheta} = 0$ corresponde a configuração colinear, enquanto que $\bar{\vartheta} = \pi/4$ corresponde ao triângulo equilátero. O ângulo $\bar{\varphi}_k$, definido pela equação (2.17), está conectado com a forma do triângulo e o correspondente ângulo de rotação cinemática cujo valor depende da consideração de um particular conjunto de vetores de Jacobi. A rotação cinemática, dada pela equação (2.7), para uma nova base no espaço de coordenadas hipersféricas é efetuada substituindo $\bar{\varphi}_i$ por

$$\bar{\varphi}_j = \bar{\varphi}_i - \omega_{ij} ,$$

onde ω_{ij} é definido pela equação (2.1). Assim a transformação de um canal do reagente para um canal do produto é feita facilmente adicionando uma constante de fase a um dos hiperângulos. Exceto por esta diferença de fase, essas coordenadas não fazem distinção entre os canais, isto é, elas são imparciais no tratamento dos reagentes e produtos. Também a superfície de energia potencial, considerada na equação (2.11), em coordenadas hiperesféricas simétricas, será função apenas das coordenadas internas, isto é, $V(\rho, \Omega) = V(\rho, \vartheta, \varphi)$.

A fim de superar sérias desvantagens no mapeamento de superfícies de energia potencial em um espaço de configurações tridimensional [43], Johnson propôs uma modificação nas coordenadas de Smith e Whitten, fazendo as seguintes substituições nos dois hiperângulos internos [51]

$$\begin{aligned}\vartheta &= \frac{\pi}{2} - 2\bar{\vartheta} \\ \varphi_k &= \frac{\pi}{2} - 2\bar{\varphi}_k ,\end{aligned}$$

tal que

$$\begin{aligned}0 &\leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2} \\ 0 &\leq \varphi_k < 4\pi .\end{aligned}$$

Com isso, considerando esse sistema de coordenadas, o operador momento hiperangular ao quadrado, apresentado na equação (2.11), fica escrito como [52, 53]

$$\begin{aligned}\hat{\Lambda}^2(\Omega) &= -\frac{4}{\sin 2\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin 2\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{4}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ &+ \frac{2}{\hbar^2} \left[\frac{\hat{J}_x^2}{1 - \sin \vartheta} + \frac{\hat{J}_y^2}{1 + \sin \vartheta} + \frac{\hat{J}_z^2}{2 \sin^2 \vartheta} \right] + \frac{4i \cos \vartheta \hat{J}_z}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} ,\end{aligned}\quad (2.18)$$

onde os operadores \hat{J}_x , \hat{J}_y e \hat{J}_z são as componentes do operador momento angular total, $\hat{\mathbf{J}}$, que podem ser expressas, em termos dos ângulos de Euler, α , β e γ , pelas relações

$$\begin{aligned}\hat{J}_x &= -i\hbar \left[-\frac{\cos \gamma}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} + \cot \beta \cos \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right] \\ \hat{J}_y &= -i\hbar \left[\frac{\sin \gamma}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \cos \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} - \cot \beta \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right] \\ \hat{J}_z &= -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial \gamma} \right] .\end{aligned}$$

Por sua vez, Pack e Parker [54] também modificaram as coordenadas hiperesférica originalmente definidas por Smith-Whitten. Eles redefiniram o sistema de coordenadas fixos no

corpo de modo que o eixo- z passasse a ser o eixo associado ao menor momento de inércia enquanto que eixo- y fica perpendicular ao plano molecular. Essa escolha permite minimizar os acoplamentos devido a rotação do sistema de referência fixo no corpo em configurações lineares. Essas coordenadas foram chamadas de coordenadas hiperesféricas de eixo principal. O operador momento hiperangular neste sistema de coordenadas, dado por Launay e Dourneuf na referência [55], é obtido substituindo $\vartheta \rightarrow \frac{\pi}{2} - \vartheta$ e $\varphi_k \rightarrow \frac{\pi}{2} - 2\varphi_k$ na equação (2.18), e fazendo a permutação $(xyz) \rightarrow (zxy)$.

2.4 Coordenadas hiperesféricas em sistemas com quatro corpos

Procedemos agora com a introdução de um sistema de coordenadas hiperesféricas em um espaço de nove dimensões, construídas a partir das coordenadas de Radau-Smith ponderadas pela massa para um sistema de quatro corpos. Inicialmente definimos o hiperradio por

$$\rho = \left(\mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + \mathbf{s}_3^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

e os oito hiperangulos são denotados coletivamente por Ω . O operador hamiltoniano, dado pela equação (2.1), neste sistema de coordenadas, é, então, dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{8}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \hat{\Lambda}^2 + V(\rho, \Omega) , \quad (2.20)$$

sendo $\hat{\Lambda}$ o operador momento hiperangular. A separação adiabática entre o hiperradio e os hiperangulos é feita escrevendo a função de onda como

$$\Psi(\rho, \Omega) = \rho^{-4} \sum_j h_j(\rho) g_j(\Omega, \rho) , \quad (2.21)$$

onde, $g_j(\Omega, \rho)$ é solução da seguinte equação

$$\left[\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \hat{\Lambda}^2 + V(\rho, \Omega) \right] g_j(\Omega, \rho) = \mathcal{E}_j(\rho) g_j(\Omega, \rho) , \quad (2.22)$$

no qual mantemos o hiperradio fixo e os autovalores $\mathcal{E}(\rho)$ representam as curvas adiabáticas.

Na representação assimétrica das coordenadas hiperesféricas, seis hiperangulos são os ângulos esféricos dos versores $\hat{\mathbf{s}}_i = (\vartheta_i, \varphi_i)$ ($i = 1, 2, 3$). Os dois hiperangulos remanes-

centes, χ_1 e χ_2 , são definidos como segue

$$\begin{aligned} |\mathbf{s}_1| &= \rho \cos \chi_2 \cos \chi_1 \\ |\mathbf{s}_2| &= \rho \cos \chi_2 \sin \chi_1 \\ |\mathbf{s}_3| &= \rho \sin \chi_2 \end{aligned} \tag{2.23}$$

com $0 \leq \chi_1, \chi_2 \leq \pi/2$. O operador momento hiperangular ao quadrado fica dado por [56, 57]

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda}^2(\Omega) &= -\frac{1}{\cos^5 \chi_2 \sin^2 \chi_2} \frac{\partial}{\partial \chi_2} \cos^5 \chi_2 \sin^2 \chi_2 \frac{\partial}{\partial \chi_2} \\ &\quad - \frac{1}{\cos^2 \chi_2 \cos^2 \chi_1 \sin^2 \chi_1} \frac{\partial}{\partial \chi_1} \cos^2 \chi_1 \sin^2 \chi_1 \frac{\partial}{\partial \chi_1} \\ &\quad + \frac{\hat{L}^2(\hat{\mathbf{s}}_1)}{\cos^2 \chi_2 \cos^2 \chi_1} + \frac{\hat{L}^2(\hat{\mathbf{s}}_2)}{\cos^2 \chi_2 \sin^2 \chi_1} + \frac{\hat{L}^2(\hat{\mathbf{s}}_3)}{\sin^2 \chi_2}, \end{aligned} \tag{2.24}$$

com

$$\hat{L}^2(\hat{\mathbf{s}}_i) = - \left(\frac{1}{\sin \vartheta_i} \frac{\partial}{\partial \vartheta_i} \sin \vartheta_i \frac{\partial}{\partial \vartheta_i} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right)$$

onde os $\{\hat{L}^2(\hat{\mathbf{s}}_i)\}$ têm a forma dos operadores momento angular ao quadrado associados às coordenadas angulares $\{\hat{\mathbf{s}}_i\}$.

Capítulo 3

Metodologia numérica

Uma das dificuldades encontradas nos estudos teóricos em física atômica e molecular é a impossibilidade da realização de cálculos analíticos exatos para a determinação precisa das propriedades de interesse na maioria dos sistemas quânticos. Portanto, um fator importante a ser considerado nesses estudos é a metodologia teórico-computacional utilizada para a sua realização. Tal metodologia numérica deve, entre outras coisas, fornecer uma boa acurácia nos cálculos e requerer um menor esforço computacional para sua execução. Neste sentido, vários tipos de aproximações teóricas tem sido desenvolvidas e/ou utilizadas para realização de cálculos mecânico-quânticos tanto para a determinação de estados ligados ou estáveis como para o estudo de reações químicas [3, 58].

Um procedimento bastante acurado que é aplicado em mecânica quântica junto com o formalismo variacional para a expansão da função de onda em um conjunto base finito é método do elemento finito (MEF) [6]. O MEF é uma nomenclatura geral para um conjunto de procedimentos que são baseados na técnica de discretização do espaço em elementos e no uso de funções de base polinomiais definidas em cada um desses elementos. Sendo o MEF uma aproximação variacional, ela provém um meio para melhorar sistematicamente a acurácia nos cálculos de um modo natural. O método do elemento finito tem sido largamente utilizado na análise de problemas de engenharia [59, 60], mas ao longo dos anos tem sido aplicado no estudo da dinâmica molecular e estrutura eletrônica para sistemas quânticos ligados [61–63], assim como em processos de espalhamento quântico [64–66].

O procedimento de discretização do espaço e a representação da função de onda por partes de polinômios geram erros que podem ser minimizados por estratégias para convergir os resultados em direção aos valores exatos. Com base nisso, foram criadas várias

versões para o método do elemento finito. A versão tradicional do MEF é versão- h na qual a acurácia dos resultados é aumentada diminuindo o tamanho h dos elementos da malha, ou seja, o número de elementos é aumentado. Na versão- p mantém-se o mesmo número de elementos e aumenta-se a ordem p dos polinômios. Já a versão- hp combina ambas as aproximações [67]. Um outra aproximação para o MEF é conhecida como versão- r , em que a acurácia é aumentada pela escolha do tamanho de cada elemento da malha unidimensional ou distribuição dos nós que definem estes elementos.

Este capítulo é organizado da seguinte forma. Na seção 3.1 descrevemos a versão- p do método do elemento finito (p -MEF) em uma dimensão, propomos uma nova p -MEF com funções de base apropriadas a problemas com uma dada simetria, e mostramos suas principais características. Na seção 3.2 apresentamos o método do elemento finito auto-consistente (MEF-AC) para construção de uma malha de elementos otimizada. Por fim, na seção 3.3 descrevemos o procedimento de inversão de matriz baseado no método de partição de matriz e discutimos sua aplicação em problemas de espalhamento.

3.1 Método do elemento finito

O método do elemento finito (MEF) consiste em dividir o espaço em subregiões (ou elementos) e expandir a função de onda em termos de funções de base polinomiais definidas em cada uma dessas subregiões. No caso unidimensional, o intervalo de integração $[a, b]$ é dividido em N_e elementos, sendo o i -ésimo elemento definido no intervalo de q_{i-1} até q_i com $q_0 = a$ e $q_{N_e} = b$, e a função de onda é expandida da seguinte forma:

$$\Psi(q) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=0}^{k_i} c_j^i f_j^i(q), \quad (3.1)$$

onde as funções de base $\{f_j^i(q)\}$ satisfazem a seguinte propriedade:

$$f_j^i(q) = 0 \quad \text{se} \quad q \notin [q_{i-1}, q_i]. \quad (3.2)$$

O parâmetro k_i é a mais alta ordem dos polinômios associados com i -ésimo elemento, $f_j^i(q)$ é a j -ésima função de base do mesmo elemento e $\{c_j^i\}$ são os coeficientes da expansão.

Versão- p do método do elemento finito

A versão- p do método do elemento finito (p -MEF) utiliza como base as funções interpolantes lineares e as funções de forma, permitindo empregar polinômios de diferen-

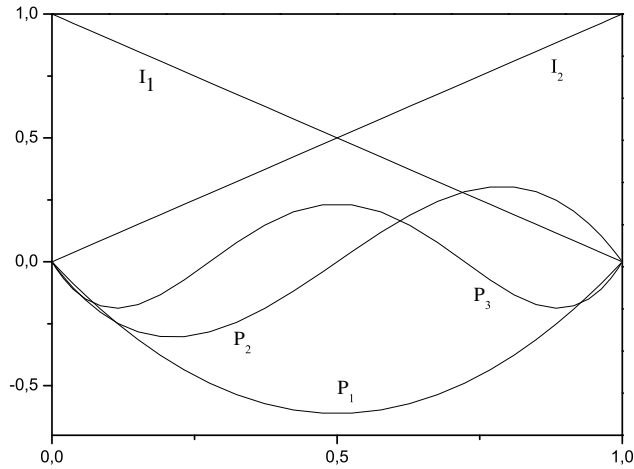


Figura 3.1: Algumas funções de base locais usadas na p -MEF

tes ordens em diferentes elementos. A escolha típica consiste em definir as duas funções interpolantes são definidas como

$$\begin{aligned} I_1^i(q) &\equiv f_0^i(q) = \frac{q_i - q}{q_i - q_{i-1}} \\ I_2^i(q) &\equiv f_{k_i}^i(q) = \frac{q - q_{i-1}}{q_i - q_{i-1}} \quad q \in [q_{i-1}, q_i], \end{aligned} \quad (3.3)$$

enquanto as $k_i - 1$ funções de forma são definidas como

$$\mathcal{P}_j^i(q) \equiv f_j^i(q) = (4j + 2)^{-\frac{1}{2}} \left[P_{j+1}(\xi^i) - P_{j-1}(\xi^i) \right], \quad j = 1, \dots, k_i - 1, \quad (3.4)$$

onde $\xi^i = 2f_0^i(q) - 1$ e $P_j(\xi^i)$ são os polinômios de Legendre. Na Figura 3.1 mostramos as funções interpolantes e as funções de forma até a terceira ordem.

Essas funções, definidas nas expressões (3.3) e (3.4), obedecem às seguintes relações nas bordas dos elementos:

$$\begin{aligned} f_0^i(q_{i-1}) &= 1 = f_{k_i}^i(q_i) \\ f_0^i(q_i) &= 0 = f_{k_i}^i(q_{i-1}) \\ f_j^i(q_{i-1}) &= 0 = f_j^i(q_i) \quad j = 1, \dots, k_i - 1. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Notemos que, baseado nas relações (3.5), a imposição da continuidade da função de onda nos nós da malha de elementos nos leva à relação $c_{k_i}^i = c_0^{i+1}$ entre os coeficientes de expansão,

impondo que $f_{k_i}^i(q) + f_0^{i+1}(q)$ seja considerada uma única função de base que atua em dois elementos. Devemos então definir um novo conjunto de coeficientes independentes $\{a_k\}$, cuja relação com os coeficientes $\{c_j^i\}$ é dada por

$$a_k = c_j^i \iff k = (i-1)k_i + j + 1 .$$

Uma propriedade importante da p -MEF é que somente uma função de base é diferente de zero no último nó da malha. Devido a isso, a condição de contorno sobre a função de onda $\Psi(q)$ em sistemas ligados é imposta facilmente bastando apenas retirar a função de base $f_{k_i}^{N_e}(q)$ da expansão (3.1). Além disso, o requerimento de continuidade da função de onda na origem pode implicar que também retiremos a função $f_0^1(q)$ da expansão. Essa característica da p -MEF será particularmente útil no estudo do átomo de hidrogênio e do átomo de hélio confinados espacialmente que estudaremos nos próximos capítulos.

Funções de base simetrizadas Supondo que o Hamiltoniano seja invariante sob uma reflexão, \mathcal{S}_M , em torno de um ponto médio, então a paridade é conservada. Neste caso, propomos usar a p -MEF para construir, de forma simples, funções de base apropriadas à paridade da função de onda. Para isso, deve-se primeiro dividir o intervalo de integração em duas malhas com $N_e/2$ elementos cada¹, e simétricas entre si em relação ao ponto médio $M = (a+b)/2$. Em seguida faz-se a seguinte modificação no índice

$$i' = \begin{cases} i & \text{se } i \leq \frac{N_e}{2} \\ N_e + 1 - i & \text{se } i > \frac{N_e}{2} \end{cases} ,$$

de modo que

$$i = 1, \dots, N_e \implies i' = 1, \dots, \frac{N_e}{2} .$$

Assim, a função de onda fica expandida como

$$\Psi(q) = \sum_{i'=1}^{N_e/2} \sum_{j=0}^{k_{i'}} \tilde{c}_j^{i'} \tilde{f}_j^{i'}(q) ,$$

onde as funções interpolantes e de forma simetrizadas são definidas a partir das expressões (3.3) e (3.4) como

$$\tilde{f}_j^{i'}(q) = \begin{cases} f_j^i(q) & \text{se } q \in [a, M] \\ P f_j^i[\mathcal{S}_M(q)] & \text{se } q \in [M, b] \end{cases} , \quad (3.6)$$

¹Note que N_e deve ser um múltiplo de 2.

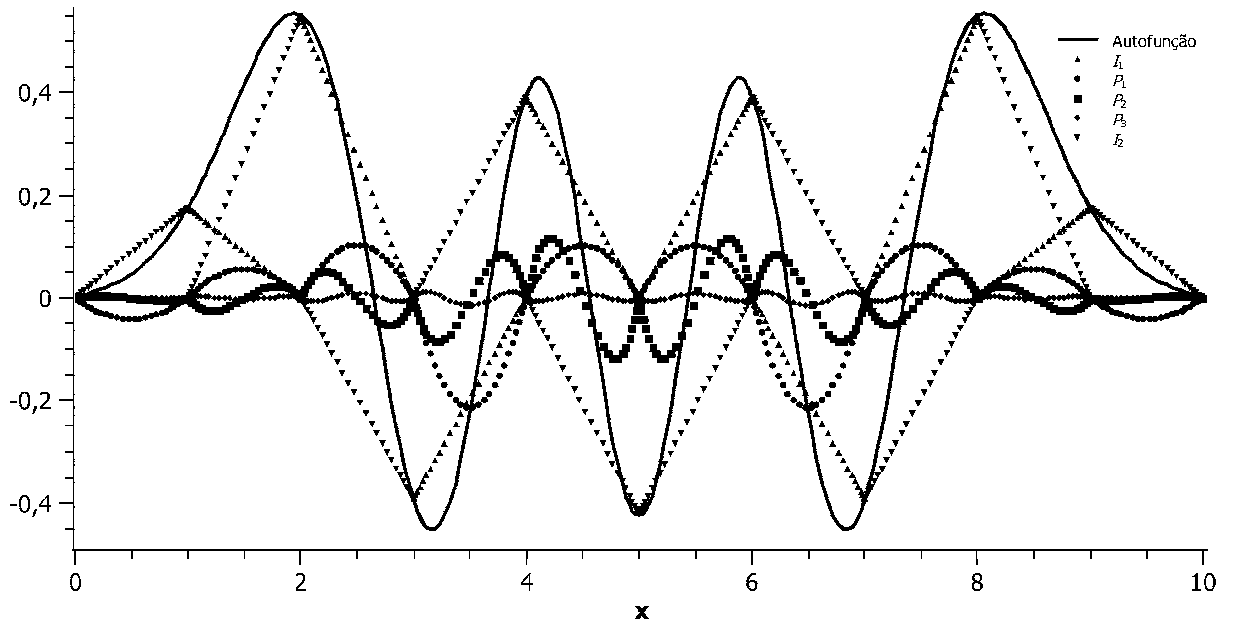


Figura 3.2: Autofunção do sétimo estado excitado do oscilador harmônico unidimensional e as respectivas funções de base simetrizadas utilizando o MEF com $N_e = 10$ e $k_i = 4, \forall i$.

onde $P = +1$ se a função de onda for par e $P = -1$ se a função de onda for ímpar. No caso da função de onda ser ímpar deve-se também retirar da expansão a função de base $f_{k_i}^{\frac{N_e}{2}}(q)$ a fim de impor a condição de que a função de onda ímpar deve ser nula no ponto médio. O novo conjunto de coeficientes independentes fica dado por

$$\tilde{a}_{k'} = \tilde{c}_j' \iff k' = (i' - 1)k_{i'} + j + 1 .$$

Na Figura 3.2 mostramos a autofunção do sétimo estado excitado do problema do oscilador harmônico unidimensional juntamente com as funções interpolantes e de forma usadas para expandir uma função par, dadas pelas equação (3.6) com $P = +1$. Uma outra aplicação também será vista no capítulo 6 no estudo do átomo de hélio confinado e da reação colinear $H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$. No caso do átomo de hélio, uma vantagem no uso dessas funções de base é a diminuição das dimensões das matrizes envolvidas no problema permitindo uma redução do tempo computacional nas diagonalizações envolvidas. Já no caso da reação colinear, essas funções ajudam no cálculo das curvas adiabáticas quando ocorre que duas autofunções podem ter autovalores aproximadamente degenerados mas pertencentes a estados de simetrias diferentes.

Representação matricial de um operador

A representação matricial \mathbf{B} de qualquer operador local \widehat{B} é obtida empregando-se o formalismo variacional, conforme descrito na seção 1.2. Seja a função de onda dada pela expansão (3.1) cujas funções de base satisfazem a propriedade (3.2). Neste caso os elementos não nulos da matriz \mathbf{B} são

$$B_{jj'}^i = \int_{q_{i-1}}^{q_i} dq f_j^i(q) \widehat{B} f_{j'}^i(q)$$

e a matriz assume a seguinte forma:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}^1 & \mathbf{b}^1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ (\mathbf{b}^1)^\dagger & \mathbf{B}^2 & \mathbf{b}^2 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & (\mathbf{b}^2)^\dagger & \mathbf{B}^3 & \mathbf{b}^3 & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & (\mathbf{b}^3)^\dagger & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{B}^{N_e} & \mathbf{b}^{N_e} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & (\mathbf{b}^{N_e})^\dagger & \mathbf{B}^{N_e+1} \end{bmatrix}, \quad (3.7)$$

onde

$$\mathbf{B}^i = \begin{bmatrix} B_{k_i k_i}^{i-1} + B_{0 0}^i & B_{0 1}^i & \cdots & B_{0 k_i-1}^i \\ B_{1 0}^i & B_{1 1}^i & \cdots & B_{1 k_i-1}^i \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{k_i-1 0}^i & B_{k_i-1 1}^i & \cdots & B_{k_i-1 k_i-1}^i \end{bmatrix}, \quad \mathbf{b}^i = \begin{bmatrix} B_{0 k_i}^i & 0 & \cdots & 0 \\ B_{1 k_i}^i & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{k_i-1 k_i}^i & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$$

com $i = 1, \dots, N_e$ e

$$\mathbf{B}^{N_e+1} = B_{k_{N_e} k_{N_e}}^{N_e}.$$

Note que empregando-se a MEF a matriz \mathbf{B} é esparsa, concentrada na diagonal e também será hermitiana se \widehat{B} for hermitiano. Além disso, ela tem uma estrutura em blocos que é fundamental para o desenvolvimento da técnica de inversão de matrizes que apresentamos na seção 3.3.

3.2 Método do elemento finito auto-consistente

Um ponto importante no método do elemento finito é a escolha do tamanho de cada elemento da malha unidimensional ou a distribuição dos nós que definem estes elementos.

Uma maneira simples de construir a malha é obter uma discretização equidistante para os nós, $\{q_i, i = 0, \dots, N_e\}$, dados por

$$q_i = a + i \frac{(b-a)}{N_e} . \quad (3.8)$$

Contudo, em muitos casos uma malha otimizada irá obter resultados bem melhores com o emprego de um número menor de funções de base. Neste trabalho introduzimos uma modificação no procedimento mecânico quântico (PMQ) de construir malhas otimizadas para cada potencial, inicialmente proposto por Prudente e Soares Neto [63]. O PMQ baseia-se na regra de quadraturas gaussianas [68, 69], utilizada no método da representação da variável discreta otimizada ao potencial (ou PO-RVD) [70]. Tal método utiliza um conjunto de funções ortonormais para construir uma quadratura gaussiana associada a ele, onde os pontos desta quadratura podem ser dados como sendo os autovalores do operador posição em uma base de funções ortonormais.

Os passos básicos do procedimento proposto aqui, o qual denominamos de método do elemento finito auto-consistente (MEF-AC) [71], são os seguintes:

1. Calcula-se um conjunto de autofunções $\phi_i(q)$ do sistema molecular em questão usando a p -MEF com uma malha (pequena), que inicialmente poderá ser discretizada uniformemente.
2. Usando as $N_e - 1$ primeiras autofunções, contrói-se uma matriz cujos elementos são

$$\{\mathbf{Q}\}_{ij} = \int_a^b dq \phi_i^*(q) q \phi_j(q) ,$$

onde \mathbf{Q} é a representação matricial do operador posição \hat{Q} .

3. Diagonaliza-se a matriz \mathbf{Q} , e os respectivos $N_e - 1$ autovalores são os $q_1, q_2, \dots, q_{N_e-1}$ nós que definem as bordas dos elementos.
4. Faz-se um teste de convergência comparando os autovalores de energia obtidos com a nova malha com os obtidos com a malha anterior. Se a diferença entre eles estiver fora de uma dada tolerância volta-se ao passo 2 repetindo-se o procedimento com a nova malha. Quando atingir a convergência o processo é finalizado, chegando assim à malha final.

Na referência [72] a presente metodologia foi aplicada no estudo do átomo de hidrogênio livre e do processo de espalhamento elástico por um potencial central, e foi analisado a eficiência do MEF-AC comparado a outros procedimentos. Concluiu-se que o procedimento não foi tão eficiente para o estudo de processos de espalhamento como foi para o tratamento de estados ligados. Neste trabalho, é utilizado esse procedimento para tratar o problema do átomo de hidrogênio confinado endoedralmente. Também, é utilizado o MEF-AC no estudo de reações bimoleculares, já que ele é bastante eficiente na resolução da parte hiperangular do problema, pois concentra os elementos na região do potencial que representa os canais [73].

3.3 Técnica de inversão de matrizes

Nesta seção estamos interessados em desenvolver uma técnica para inverter a matriz $\mathbf{B} \equiv \mathbf{H} - E\mathbf{O}$ necessária para obtenção do núcleo da matriz R conforme o formalismo variacional desenvolvido na seção 1.2. Conforme vimos, para o caso unidimensional, utilizando o MEF a matriz \mathbf{B} assume uma estrutura em blocos dada pela expressão (3.7). Usando a notação do método do elemento finito, a inversa de \mathbf{B} pode ser escrita como

$$\mathbf{C} = \mathbf{B}^{-1} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}^{1\ 1} & \mathbf{C}^{1\ 2} & \dots & \mathbf{C}^{1\ N_e+1} \\ \mathbf{C}^{2\ 1} & \mathbf{C}^{2\ 2} & \dots & \mathbf{C}^{2\ N_e+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{C}^{N_e+1\ 1} & \mathbf{C}^{N_e+1\ 2} & \dots & \mathbf{C}^{N_e+1\ N_e+1} \end{bmatrix} .$$

Também vimos que uma propriedade importante da p -MEF é que somente uma função de base que expande a função de onda será diferente de zero no último nó da malha, ou seja, o vetor das funções de base assumirá a forma

$$\mathbf{f}(q_{N_e}) = [0\ 0\ \dots\ 1] .$$

Devido a essas propriedades, utilizando a p -MEF para expandir a função de onda, obteremos o núcleo da matriz R do sistema em questão, dada pela equação (1.25), como

$$\mathcal{R} = \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{C}^{N_e+1\ N_e+1} .$$

Portanto, precisamos apenas do último bloco da inversa da matriz \mathbf{B} para obter o núcleo da matriz R . O processo de inversão que desenvolveremos a seguir visa calcular somente este último bloco da matriz inversa.

Método de partição de matriz

O método de partição de matrizes visa inicialmente inverter matrizes de ordem tão grande que todos os seus elementos não podem ser armazenados na memória do computador [69, 74]. Consideremos o problema de inverter uma matriz quadrada \mathbf{X} que é particionada como

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}_{11} & \mathbf{X}_{12} \\ \mathbf{X}_{21} & \mathbf{X}_{22} \end{bmatrix},$$

sendo \mathbf{X}_{11} e \mathbf{X}_{22} submatrizes quadradas e não-singulares. A inversa da matriz \mathbf{X} é definida como

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}^{-1} = \begin{bmatrix} \mathbf{Y}_{11} & \mathbf{Y}_{12} \\ \mathbf{Y}_{21} & \mathbf{Y}_{22} \end{bmatrix},$$

onde as submatrizes de \mathbf{Y} têm a mesma dimensão que as submatrizes de \mathbf{X} com índice correspondente. Usando o fato de que $\mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} = \mathbf{1}$, obtemos as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{11} \mathbf{Y}_{11} + \mathbf{X}_{12} \mathbf{Y}_{21} &= \mathbf{1} \\ \mathbf{X}_{11} \mathbf{Y}_{12} + \mathbf{X}_{12} \mathbf{Y}_{22} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{X}_{21} \mathbf{Y}_{11} + \mathbf{X}_{22} \mathbf{Y}_{21} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{X}_{21} \mathbf{Y}_{12} + \mathbf{X}_{22} \mathbf{Y}_{22} &= \mathbf{1}. \end{aligned}$$

Então, com algum trabalho algébrico achamos as submatrizes da matriz inversa:

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_{11} &= \left(\mathbf{X}_{11} - \mathbf{X}_{12} \mathbf{X}_{22}^{-1} \mathbf{X}_{21} \right)^{-1} \\ \mathbf{Y}_{12} &= -\mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12} \left(\mathbf{X}_{22} - \mathbf{X}_{21} \mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12} \right)^{-1} \\ \mathbf{Y}_{21} &= -\mathbf{X}_{22}^{-1} \mathbf{X}_{21} \left(\mathbf{X}_{11} - \mathbf{X}_{12} \mathbf{X}_{22}^{-1} \mathbf{X}_{21} \right)^{-1} \\ \mathbf{Y}_{22} &= \left(\mathbf{X}_{22} - \mathbf{X}_{21} \mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12} \right)^{-1}. \end{aligned}$$

Assim, o problema original é reduzido a encontrar a inversa das submatrizes \mathbf{X}_{11} , \mathbf{X}_{22} , $\left(\mathbf{X}_{11} - \mathbf{X}_{12} \mathbf{X}_{22}^{-1} \mathbf{X}_{21} \right)$ e $\left(\mathbf{X}_{22} - \mathbf{X}_{21} \mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12} \right)$. Em particular interessa-nos um caso especial do método da partição chamado de método escalar em que \mathbf{X}_{12} e \mathbf{Y}_{12} são vetores coluna, \mathbf{X}_{21} e \mathbf{Y}_{21} são vetores linha, e, \mathbf{X}_{22} e \mathbf{Y}_{22} são números².

²Com efeito, não é preciso ser tão restritivo. Veremos adiante, no estudo de reações bimoleculares, que \mathbf{X}_{22} e \mathbf{Y}_{22} também podem ser matrizes quadradas.

Procedimento de inversão por blocos

Aplicamos agora o procedimento de inversão de matriz por blocos para calcular o último bloco da inversa da matriz \mathbf{B} . Esta técnica foi originalmente desenvolvida por Prudente e Soares Neto [66], e baseia-se no método de partição de matriz discutido anteriormente. Sendo assim definimos:

$$\mathbf{X}_{11} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}^1 & \mathbf{b}^1 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ (\mathbf{b}^1)^\dagger & \mathbf{B}^2 & \mathbf{b}^2 & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & (\mathbf{b}^2)^\dagger & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{B}^{N_e-1} & \mathbf{b}^{N_e-1} \\ \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & (\mathbf{b}^{N_e-1})^\dagger & \mathbf{B}^{N_e} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}_{22} = \mathbf{B}^{N_e+1}$$

$$\mathbf{X}_{12} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \\ \vdots \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{b}^{N_e} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{X}_{21} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & (\mathbf{b}^{N_e})^\dagger \end{bmatrix}.$$

O último bloco da matriz inversa é definido como $\mathbf{Y}_{22}^{N_e+1} = \mathbf{C}^{N_e+1} \mathbf{N}_{e+1}$ sendo dado por

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_{22}^{N_e+1} &= \left(\mathbf{X}_{22} - \mathbf{X}_{21} \mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12} \right)^{-1} \\ &= \left(\mathbf{B}^{N_e+1} - (\mathbf{b}^{N_e})^\dagger \mathbf{Y}_{22}^{N_e} \mathbf{b}^{N_e} \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde $\mathbf{Y}_{22}^{N_e}$ é o último bloco da matriz inversa de \mathbf{X}_{11} . Portanto, podemos utilizar novamente o método de partição para obtermos este bloco. Para tanto redefinimos:

$$\mathbf{X}_{11} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}^1 & \mathbf{b}^1 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ (\mathbf{b}^1)^\dagger & \mathbf{B}^2 & \mathbf{b}^2 & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & (\mathbf{b}^2)^\dagger & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{B}^{N_e-2} & \mathbf{b}^{N_e-2} \\ \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & (\mathbf{b}^{N_e-2})^\dagger & \mathbf{B}^{N_e-1} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}_{22} = \mathbf{B}^{N_e}$$

$$\mathbf{X}_{12} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \\ \vdots \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{b}^{N_e-1} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{X}_{21} = \left[\mathbf{0} \ \mathbf{0} \ \dots \ \mathbf{0} \ (\mathbf{b}^{N_e-1})^\dagger \right].$$

O último bloco da matriz inversa fica então dado por

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_{22}^{N_e} &= \left(\mathbf{X}_{22} - \mathbf{X}_{21} \mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12} \right)^{-1} \\ &= \left(\mathbf{B}^{N_e} - (\mathbf{b}^{N_e-1})^\dagger \mathbf{Y}_{22}^{N_e-1} \mathbf{b}^{N_e-1} \right)^{-1}, \end{aligned}$$

onde $\mathbf{Y}_{22}^{N_e-1}$ é o último bloco da inversa da matriz \mathbf{X}_{11} redefinida. Assim, percebemos que, de forma geral, para se obter um bloco \mathbf{Y}_{22}^i devemos calcular o bloco \mathbf{Y}_{22}^{i-1} através da expressão geral:

$$\mathbf{Y}_{22}^i = \left(\mathbf{B}^i - (\mathbf{b}^{i-1})^\dagger \mathbf{Y}_{22}^{i-1} \mathbf{b}^{i-1} \right)^{-1}, \quad (3.10)$$

sendo $\mathbf{Y}_{22}^1 = (\mathbf{B}^1)^{-1}$.

Então, o procedimento para a obtenção do último bloco da inversa da matriz \mathbf{B} pode ser resumido da seguinte forma:

1. Inverte-se o bloco \mathbf{B}^1 da matriz \mathbf{B} e obtém-se \mathbf{Y}_{22}^1 ;
2. Usando a expressão (3.10), calculam-se os blocos \mathbf{Y}_{22}^i até obter o bloco $\mathbf{Y}_{22}^{N_e}$;
3. Usando a expressão (3.9), calcula-se o bloco $\mathbf{C}^{N_e+1 \ N_e+1}$ que é o último bloco da inversa da matriz \mathbf{B} .

Notemos que este algoritmo de inversão diminui significativamente o tempo computacional para inversão da matriz \mathbf{B} , pois, além de ser desenvolvido para obter apenas o último bloco da matriz inversa, também não utiliza todos os blocos da matriz na inversão. Consequentemente, esta técnica reduz bastante a memória requerida para guardar a matriz \mathbf{B} no computador, visto que esta matriz é bastante esparsa e o procedimento utiliza na inversão somente os blocos não nulos dessa matriz. Nos próximos capítulos faremos aplicações deste procedimento no estudo da colisão elástica entre dois átomos, onde utilizamos a p -MEF para expandir a função de onda na direção radial, e no estudo de reações bimoleculares, onde utilizamos a p -MEF para expandir a função de onda na direção hiperradial.

Capítulo 4

Sistemas ligados e colisões atômicas

Desde o surgimento da Mecânica Quântica um grande esforço tem sido feito na tentativa de compreender melhor os fenômenos envolvendo átomos e moléculas em seus estados ligados ou não-ligados, tais como os espectros de emissão/absorção e as reações químicas. Atualmente, com a chegada de modernas técnicas experimentais para fabricação de nanoestruturas semicondutoras [15], existe também um grande interesse em se estudar fenômenos físico-químicos que ocorrem em ambientes que são considerados cavidade como, por exemplo, a existência de átomos e moléculas sob alta pressão ou de impurezas em sólidos, reações químicas em peneiras moleculares de zeólitos ou em fulerenos, poços quânticos e pontos quânticos [14, 75]. Particular interesse está na dinâmica de sistemas com poucos corpos (tais como pequenas moléculas, átomos leves, colisões atômicas e sistemas específicos em física da matéria condensada e de superfícies) que, apesar de serem mais “simples”, fornecem muitas informações relevantes tanto na física como em outras áreas.

Começamos estudando, na seção 4.1 desse capítulo, sistemas ligados e colisões atômicas com dois corpos. Geralmente, esse problema pode ser separado em dois problemas independentes, um cujo a solução é trivial e o outro equivalente ao movimento de uma partícula em um campo externo central. No estudo de sistemas atômicos ligados consideramos que o potencial é a interação entre as partículas, e no caso de confinamento espacial também haverá a interação com o meio externo. Com efeito, existem várias maneiras de impor o confinamento espacial em sistemas quânticos; são exemplos, a introdução de um

potencial modelo que simule o confinamento, a substituição do potencial físico por um potencial modelo, a imposição de condições de contorno sobre a função de onda nas bordas de confinamento, entre outros [14]. Nesse trabalho, usamos um potencial baseado no modelo de Debye-Hückel para um plasma fracamente acoplado e no modelo íon-esfera para um plasma fortemente acoplado [8, 76]. Também propomos simular o ambiente de uma gaiola de fulereno modelando o confinamento por um potencial do tipo Gaussiano esférico de curto-alcance atrativo [71]. O outro caso é a colisão elástica entre dois átomos, onde consideramos o conhecimento da curva de energia potencial para curtas e longas distâncias internucleares. As quantidades físicas assintóticas são expressas em termos da matriz S ou do deslocamento de fase obtidos utilizando o método da decomposição em ondas parciais.

Em relação ao estudo de sistemas com mais de dois corpos, exceto por uma primeira separação retirando o centro de massa, não há como diretamente separá-lo em mais, problemas independentes. Nessa direção, a aproximação adiabática hiperesférica tem contribuído de forma bem sucedida para o estudo desses tipos de sistemas [13, 40]. Basicamente, essa aproximação permite uma separabilidade do movimento na coordenada hiperradial do movimento hiperangular. Essencialmente, expande-se a função de onda em termos de novas funções de base que são autofunções da parte hiperangular mais o potencial de interação para o hiperraio fixo. Assim, o hiperraio é tratado como uma variável adiabática variando lentamente, análogo às distâncias internucleares na representação adiabática para moléculas abordada no capítulo 1. No estudo de sistemas ligados com três corpos consideramos um átomo com dois elétrons cujo potencial é a interação entre as partículas mais um potencial de confinamento harmônico isotrópico que simula o confinamento do átomo em uma cavidade semicondutora. O outro caso é uma reação bimolecular, onde usamos o modelo colinear, confinando os átomos a mover-se em linha reta no referencial de laboratório. Por fim, na seção 4.3 é estudado o problema envolvendo um sistema com quatro corpos. Tal problema é o movimento da inversão de um protótipo para moléculas tetratômicas piramidoidais. Nessa seção também é apresentado um procedimento adiabático hiperesférico alternativo, conforme sugerido na referência [57], onde primeiro é resolvida a parte hiperradial do problema para valores fixos do hiperângulo de inversão da molécula.

4.1 Sistemas com dois corpos

4.1.1 Formalismo variacional

Consideremos um sistema composto por duas partículas de massas m_1 e m_2 . O operador hamiltoniano é dado por

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) , \quad (4.1)$$

onde \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 representam as coordenadas cartesianas de cada partícula. No estudo de sistemas confinados $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ representa o potencial de interação entre as partículas mais a interação delas com ambiente externo confinante. Já no estudo de colisões, as partículas são átomos e, caso estejamos dentro da aproximação Born-Oppenheimer, então $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ será a superfície (ou curva) de energia potencial, e, m_1 e m_2 serão as massas dos núcleos.

A simetria translacional é explorada escolhendo-se as coordenadas relativas entre as partículas, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, e as coordenadas do centro de massa, $\mathbf{X} = (m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2)/(m_1 + m_2)$. O potencial coulombiano depende apenas do módulo das coordenadas relativas, logo, em sistemas livres, $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(|\mathbf{r}|)$, e o movimento do centro de massa pode ser separado exatamente do movimento relativo. Entretanto, quando há confinamento espacial isso pode não ocorrer. Contudo, em um átomo podemos assumir com boa aproximação uma massa infinita para o núcleo e localizá-lo no centro da massa do sistema. Assim, o hamiltoniano (4.1) pode ser reduzido ao de uma partícula de massa μ em um potencial central $V(r)$ dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(r) , \quad (4.2)$$

sendo $\mu = (m_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$. Em coordenadas esféricas $\{r, \theta, \phi\}$ o operador fica:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) , \quad (4.3)$$

onde

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

é o operador momento angular ao quadrado. Os harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$ são as autofunções do operador \hat{L}^2 com autovalores dados por [4]

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) ,$$

onde l é o número quântico relacionado com o momento angular total e m com a componente L_z do momento angular.

De acordo com o formalismo variacional exposto no capítulo 1, o problema de resolver a equação de Schrödinger é equivalente a encontrarmos as soluções do funcional de energia

$$J[\Psi] = \int d\nu \Psi^*(\mathbf{r}) \{ \hat{H} - E \} \Psi(\mathbf{r}), \quad (4.4)$$

com \hat{H} sendo o hamiltoniano da expressão (4.3). Para isso, expande-se a função de onda nos harmônicos esféricos

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{\chi_l(r)}{r} Y_l^m(\theta, \phi),$$

onde teremos que impor que $\chi_l(0) = 0$ para que a função de onda seja continua na origem. Substituindo a expansão no funcional (4.4), usando as relações de ortogonalização dos harmônicos esféricos [77], podemos reescrever o funcional da seguinte maneira

$$J[\Psi] = \sum_l J_l[\chi_l],$$

onde

$$J_l[\chi_l] = \int dr \chi_l^*(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_l^{ef}(r) - E \right\} \chi_l(r) \quad (4.5)$$

é o funcional de energia para um determinado momento angular l e

$$V_l^{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$$

é o potencial efetivo.

Considerando que o problema se reduz a uma dimensão, a superfície de fronteira entre as regiões de interação e assintótica fica definida por um ponto $r = r_{max}$. Logo, a condição de contorno imposta pelo o formalismo variacional da matriz R especifica que

$$\chi_l(r_{max}) = R_l \left. \frac{d\chi_l(r)}{dr} \right|_{r_{max}}, \quad (4.6)$$

onde R_l é o núcleo da matriz R para um dado l . Logo, empregando a identidade de Green e adicionando o produto do conjugado da derivada de $\chi_l(r)$ no ponto $r = r_{max}$ com a condição

(4.6) ao funcional (4.5) obtemos um novo funcional:

$$\begin{aligned}
J_l[\chi_l, \chi_l'] = & \int_0^{r_{max}} dr \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d\chi_l^*(r)}{dr} \frac{d\chi_l(r)}{dr} + \chi_l^*(r)[V_l^{ef}(r) - E]\chi_l(r) \right\} \\
& - \frac{\hbar^2}{2\mu} \{ \chi_l^*(r_{max})\chi_l'(r_{max}) + \chi_l'^*(r_{max})\chi_l(r_{max}) \} \\
& + \frac{\hbar^2}{2\mu} \chi_l'^*(r_{max})R_l\chi_l'(r_{max}) ,
\end{aligned} \tag{4.7}$$

onde $\chi_l'(r_{max})$ é a derivada de $\chi_l(r)$ no ponto $r = r_{max}$.

Para obtermos a matriz R_l , expandimos a função de onda radial em um conjunto finito de funções de base:

$$\chi_l(r) = \sum_{j=1}^p c_j^l f_j(r) . \tag{4.8}$$

Substituímos a expansão acima no funcional (4.7) e impomos a condição de estacionaridade do funcional em relação ao conjugado dos coeficientes $\{c_j^l\}$ e da derivada de $\chi_l(r)$. Assim, se considerarmos que χ_l deve se anular em $r_{max} = r_c$ as soluções variacionais são obtidas resolvendo o problema de autovalor-autovetor generalizado

$$\mathbf{H}^l \mathbf{c} = E \mathbf{O} \mathbf{c} , \tag{4.9}$$

onde \mathbf{c} é o vetor dos coeficientes, e,

$$\{\mathbf{H}^l\}_{ij} = \int_0^{r_c} dr \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{df_i^*(r)}{dr} \frac{df_j(r)}{dr} + f_i^*(r)V_l^{ef}(r)f_j(r) \right\} \quad \text{e} \quad \{\mathbf{O}\}_{ij} = \int_0^{r_c} dr f_i^*(r)f_j(r).$$

Do contrário, obtemos o núcleo da matriz R_l para um processo de espalhamento com um canal assintótico:

$$R_l = \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p f_i^*(r_{max}) \left\{ \frac{1}{\mathbf{H}^l - E \mathbf{O}} \right\}_{ij} f_j^*(r_{max}) . \tag{4.10}$$

Como já foi discutido no capítulo 3, a versão- p do método do elemento finito apresenta grandes vantagens quando utilizada para expandir a função (4.8) e resolver as equações (4.10) e (4.9).

4.1.2 Decomposição em ondas parciais

Para encontrarmos a função de onda assintótica do problema de colisão entre dois átomos devemos resolver a seguinte equação de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(r) \right) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \tag{4.11}$$

onde μ é a massa reduzida dos núcleos e $V(r)$ é a superfície de energia potencial. Estamos particularmente interessados no comportamento da solução da equação acima no infinito (isto é, $r \rightarrow \infty \implies V(r) \rightarrow 0$) que é da forma

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (4.12)$$

onde o primeiro termo representa uma onda plana incidente (ao longo da direção z) e o segundo termo é uma onda esférica emergente (espalhada), sendo $f(\theta, \phi)$ a amplitude de espalhamento e $k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$.

Se desejamos conhecer a função de onda estacionária assintótica Ψ devemos obter a amplitude de espalhamento $f(\theta, \phi)$. Fazemos isto resolvendo a equação de Schrödinger (4.11) em coordenadas esféricas. De acordo com o exposto na subseção anterior, a solução da equação pode ser obtida pela expansão em harmônicos esféricos. Porém, considerando que o problema tem simetria axial, a função de onda e a amplitude de espalhamento não dependem de ϕ . Então a expansão pode ser feita em termos dos polinômios de Legendre da seguinte forma [78]

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{2l+1}{k} i^l \frac{\chi_l(r)}{r} P_l(\cos \theta), \quad (4.13)$$

que é conhecida como decomposição por ondas parciais. A função $\chi_l(r)$ radial é a solução da seguinte equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = E \chi_l(r). \quad (4.14)$$

Procurando-se então uma solução que se anule na origem e que para $r \rightarrow \infty$ tenha o comportamento assintótico chegamos a

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \chi_l(r) = a_l \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right), \quad (4.15)$$

onde δ_l é o *deslocamento de fase*¹ que depende do número quântico l . O deslocamento de fase é a diferença entre a função (4.15) e a solução assintótica da equação (4.14) se considerássemos apenas que $V(r) = 0$ em todo o espaço, neste caso a solução seria dada por $\tilde{\chi}_l(r) = r j_l(kr)$ onde $j_l(kr)$ são as funções esféricas de Bessel que têm a seguinte forma assintótica:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} j_l(r) = \frac{\sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right)}{kr}. \quad (4.16)$$

¹Em inglês “*phase shift*”.

O deslocamento de fase é diretamente relacionada com a amplitude de espalhamento e com a matriz S de espalhamento. Para demonstrar isto, usamos o fato de que os polinômios de Legendre e as funções de Bessel formam um conjunto completo que expande o espaço das autofunções de energia E . Por isso, expandimos as ondas planas incidentes e a amplitude de espalhamento em termos deles da seguinte forma [4]

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_l (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (4.17)$$

e

$$f(\theta) = \sum_l f_l \frac{2l+1}{2k} i P_l(\cos \theta) . \quad (4.18)$$

Levando em conta a forma assintótica da função de Bessel (4.16), usando as duas equações acima e substituindo na expressão (4.12), escrevemos a forma assintótica de $\Psi(\mathbf{r})$ separando as ondas incidentes e emergentes:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{(2l+1)}{2kr} i^{l+1} \left[e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})} - S_l e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})} \right] P_l(\cos \theta) , \quad (4.19)$$

onde $S_l = 1 - f_l$. Por outro lado, substituindo a forma assintótica (4.15) na expressão (4.13), obtemos

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{(2l+1)}{2kr} i^{l+1} a_l \left[e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)} - e^{i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)} \right] P_l(\cos \theta) . \quad (4.20)$$

Igualando as expressões (4.19) e (4.20), concluímos que

$$a_l = e^{i\delta_l}$$

e

$$S_l = e^{2i\delta_l} . \quad (4.21)$$

A expressão (4.21) forma os elementos da matriz S que no presente caso é diagonal. A amplitude de espalhamento fica dada por

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1)(S_l - 1) P_l(\cos \theta) .$$

A relação entre a matriz R_l e a matriz S_l , pode ser obtida usando a continuidade da função no ponto $r = r_{máx}$ que delimita as regiões de interação e assintótica. A função de onda $\chi_l(r)$ na região assintótica é dada pela equação (4.15) e o formalismo da matriz R

especifica que a função de onda tem que satisfazer a condição (4.6), sendo assim devemos ter que

$$\sin\left(kr_{max} - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) = R_l k \cos\left(kr_{max} - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) .$$

Escrevendo a forma assintótica de $\chi_l(r)$ separando as ondas incidentes e emergentes, e realizando algumas operações algébricas chegamos a

$$[1 - ikR_l] e^{i(kr_{max} - \frac{l\pi}{2})} e^{2i\delta_l} = [1 + ikR_l] e^{-i(kr_{max} - \frac{l\pi}{2})} .$$

Comparando a equação acima com a equação (4.21) concluímos que

$$S_l = e^{2i\delta_l} = \frac{[1 + ikR_l]}{[1 - ikR_l]} e^{-2i(kr_{max} - \frac{l\pi}{2})} , \quad (4.22)$$

que é a expressão da matriz S_l de espalhamento em termos da matriz R_l para l -ésima onda parcial.

Quantidades físicas podem ser diretamente associadas a matriz S_l ou ao deslocamento de fase δ_l . Por exemplo, a seção de choque diferencial pode ser derivada da seguinte maneira. O fluxo de partículas emergentes dentro de uma esfera grande de raio R é definido como

$$J_{em} = \frac{\hbar}{2i\mu} \left(\frac{\partial \Psi_{em}}{\partial r} \Psi_{em}^* - \frac{\partial \Psi_{em}^*}{\partial r} \Psi_{em} \right) R^2 \quad \text{em } r = R . \quad (4.23)$$

Da equação (4.12) temos que

$$\Psi_{em}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} f(\theta) e^{ikr} , \quad R \rightarrow \infty .$$

Substituindo na equação (4.23) obtemos

$$J_{em} = \frac{\hbar k}{\mu} |f(\theta)|^2 .$$

A seção de choque diferencial é obtida se J_{em} é dividido pelo fluxo de partículas incidentes por unidade de área por unidade de tempo, que é a velocidade $v = \hbar k/\mu$ das partículas incidentes; logo

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 .$$

A seção de choque total é dada por

$$\begin{aligned} \sigma &= \iint \sigma(\theta) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{k^2} \sum_l (2l + 1) [1 - S_l]^2 . \end{aligned}$$

De modo geral, para energias muito pequenas (*i.e.*, $k^2 \rightarrow 0$) somente as ondas com $l = 0$ contribuem para o espalhamento. Neste caso, é fácil mostrar que a seção de choque é dada como

$$\lim_{k^2 \rightarrow 0} \sigma = \lim_{k^2 \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2 [1 + \cot^2 \delta_0]} = 4\pi a^2,$$

onde

$$-\frac{1}{a} = \lim_{k \rightarrow 0} [k \cot \delta_0] \quad (4.24)$$

é a definição do *comprimento de espalhamento*², a . Ele pode ser obtido resolvendo a equação (4.14) para a $E \rightarrow 0$ e calculando a abscissa do ponto onde a assíntota de $\chi_0(r)$ corta o eixo r [78].

4.1.3 Confinamento Espacial

Nesta seção consideraremos duas situações de confinamento espacial: um íon hidrogenoide confinado em um plasma e o átomo de hidrogênio confinado endroedralmente por um fulereno.

Confinamento em um plasma

Um plasma é um sistema estatístico de partículas carregadas móveis que interagem entre si via forças eletromagnéticas. Em um plasma o comprimento que divide o comportamento individual de cada partícula em pequena escala do comportamento coletivo em grande escala é pequeno comparado com os comprimentos característicos de interesse. Para se estudar o comportamento de sistemas atômicos em plasmas é necessário, então, entender a interação deles com o meio plasmático e encontrar o potencial efetivo de interação que é a soma do potencial de interação produzido pela carga estranha no plasma com o potencial extra produzido pelo distúrbio da distribuição espacial das partículas carregadas do plasma.

Na presença de um ambiente de plasma externo a estrutura do potencial efetivo de um corpo depende do tipo de acoplamento do plasma. Para um plasma fracamente acoplado o *modelo Debye-Hückel* é bastante útil. Usando esse modelo, o plasma é considerado como um fluido neutro de alta condutividade elétrica no qual introduzimos um íon de carga elétrica Ze , onde Z é o número atômico e e é a carga do elétron. O potencial efetivo de

²Em inglês, “*scattering length*”

interação é obtido por meio da solução da equação de Poisson³:

$$\nabla^2\Phi = -4\pi\rho ,$$

onde Φ é o potencial eletrostático e ρ é a densidade de carga líquida de elétrons e íons. Em condições de equilíbrio a distribuição de cargas é dada pela estatística de Boltzmann e no limite de altas temperaturas pode-se escrever [76]

$$\rho = -\frac{(1+Z)ne^2\Phi}{k_B T}$$

onde n é a densidade de íons e elétrons em regiões de potencial nulo, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do plasma. Com isso, a equação de Poisson tem a solução esfericamente simétrica:

$$\Phi(r) = Ze\frac{e^{-\mu_D r}}{r} ,$$

onde μ_D é o parâmetro de Debye. O raio de blindagem de Debye é dado por

$$r_D = \frac{1}{\mu_D} = \left[\frac{k_B T}{4\pi(1+Z)ne^2} \right]^{\frac{1}{2}} .$$

Um gás ionizado é denominado plasma se o raio de Debye, r_D , for pequeno comparado com outras dimensões físicas de interesse.

Com isso, para um íon hidrogenoide em um plasma fracamente acoplado o tratamento acima resulta na modificação da energia potencial de Coulomb para o seguinte

$$V(r) = -Ze^2\frac{e^{-\mu_D r}}{r} , \quad (4.25)$$

que deve ser a expressão para potencial da equação (4.2) no caso de um plasma fracamente acoplado.

A constante de acoplamento de um plasma, Γ , é definida como a razão entre a energia de interação coulombiana média e a energia cinética média. A situação estudada anteriormente corresponde a situações em que $\Gamma \ll 1$. Aqueles plasma em que $\Gamma > 1$ são chamados de *plasmas fortemente acoplados*. No caso de um plasma fortemente acoplado de uma componente homogêneo espacialmente, o *modelo íon-esfera* é introduzido como um conceito útil [76] substituindo o modelo de Debye-Hückel. O íon esfera consiste de um único íon de carga Ze e sua esfera neutralizante de carga negativa que o cerca cancelando a sua

³Usa-se unidades gaussianas

carga. Essa esfera representa o domínio territorial de influência do íon, onde outras partículas, tendo sido repelidas, não são susceptíveis de serem encontradas. Seu raio, usualmente referido como *raio de Wigner-Seitz*, é

$$R = \left[\frac{3V}{4\pi N} \right]^{\frac{1}{3}}$$

e a densidade de carga é $\rho_e = -3Ze/4\pi R^3$, onde N é o número de partículas com carga Ze em um volume V . O potencial eletrostático em um ponto r a partir do centro da esfera é

$$\Phi(r) = -\frac{3}{2} \frac{Ze}{R} + \frac{Ze}{2R} \left(\frac{r}{R} \right)^2 .$$

Considerando um íon hidrogenoide com carga nuclear Ze tendo um único elétron ligado imerso em um plasma homogêneo com densidade de carga eletrônica n dentro de uma esfera de raio R tal que exatamente $Z - 1$ da carga positiva central é neutralizada. Assim,

$$R = \left[\frac{Z - 1}{4\pi n/3} \right]^{\frac{1}{3}} .$$

Sob esta condição a energia potencial de interação do íon hidrogenoide é

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{r} + \frac{(Z-1)e^2}{2R} \left[3 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] & \text{para } r \leq R \\ 0 & \text{para } r > R \end{cases} , \quad (4.26)$$

que deve ser a expressão para potencial da equação (4.2) no caso de um plasma fortemente acoplado.

Confinamento endoedral

Habitualmente, os estudos da estrutura eletrônica de fulerenos endoedrais são feitos considerando todos os elétrons usando a teoria do funcional densidade *ab initio* e métodos semi-empíricos (veja referências [79, 80] e referências contidas). Contudo, pode ser interessante substituir a descrição de todos os elétrons por modelos onde os elétrons do átomo ou molécula hospedada são afetados por um potencial esférico atrativo que simula a gaiola de carbono C_n . Esta estratégia tem sido utilizada com sucesso para descrever características essenciais de resultados experimentais de fotoionização desses átomos [75, 81]. Os modelos mais empregados são a casca potencial de curto alcance de raio interno r_c e espessura Δ [81–88]

$$V_{sr}(r) = \begin{cases} -U_0 & \text{para } r_c \leq r \leq r_c + \Delta \\ 0 & \text{do contrário,} \end{cases} \quad (4.27)$$

e o potencial- δ [89–93]

$$V_{\delta}(r) = \begin{cases} -U_0\delta(r) & \text{para } r = r_c, \\ 0 & \text{para } r \neq r_c. \end{cases} \quad (4.28)$$

Os potenciais (4.27) e (4.28) podem introduzir instabilidades numéricas devido a descontinuidades neles ou em suas derivadas, e propostas tem sido feitas para evitá-las [94, 95].

Na presente aproximação para simular o ambiente de uma gaiola de fulereno o confinamento é modelado por potencial do tipo Gaussiano esférico de curto-alcance atrativo dado por

$$\hat{w}(r) = -w_0 \exp[-(r - r_c)^2/\sigma^2], \quad (4.29)$$

onde $r = |\vec{r}|$, w_0 é a amplitude máxima da profundidade do poço, r_c é o raio do centro da casca de confinamento, tomado a partir da origem até o máximo de \hat{w} , e σ é definido como a metade da largura da amplitude $w_0 e^{-1}$. O potencial modelo é proposto a fim de dar uma descrição mais realística do comportamento físico do ambiente de confinamento do que os modelos prévios [equações (4.27) e (4.28)]. A função gaussiana e sua derivada são contínuas, e é fácil integrar sobre toda a região de interesse. Além disso, fulerenos com números diferentes de carbonos podem ser modelados por um ajuste do raio da casca de confinamento, r_c , a espessura, dada por σ , e a profundidade do poço, w_0 . Uma representação unidimensional do potencial é dada na Figura 4.1, para $r_c = 3,54 \text{ \AA}$, $w_0 = 8,80 \text{ eV}$ e $\sigma = 0,57 \text{ \AA}$.

Para o caso específico do átomo de hidrogênio confinado endoedralmente no centro de uma gaiola C_n , o potencial pode ser descrito como

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} + \hat{w}(r) \quad (4.30)$$

que deve ser a expressão para potencial da equação (4.2).

4.2 Sistema com três corpos

4.2.1 Aproximação adiabática hiperesférica

Conforme vimos no capítulo 2, o hamiltoniano para um sistema de três partículas de massas m_i (sendo $i = 1, 2, 3$) em coordenadas hiperesféricas $\{\rho, \Omega\}$ é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{5}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \hat{\Lambda}^2 + V(\rho, \Omega), \quad (4.31)$$

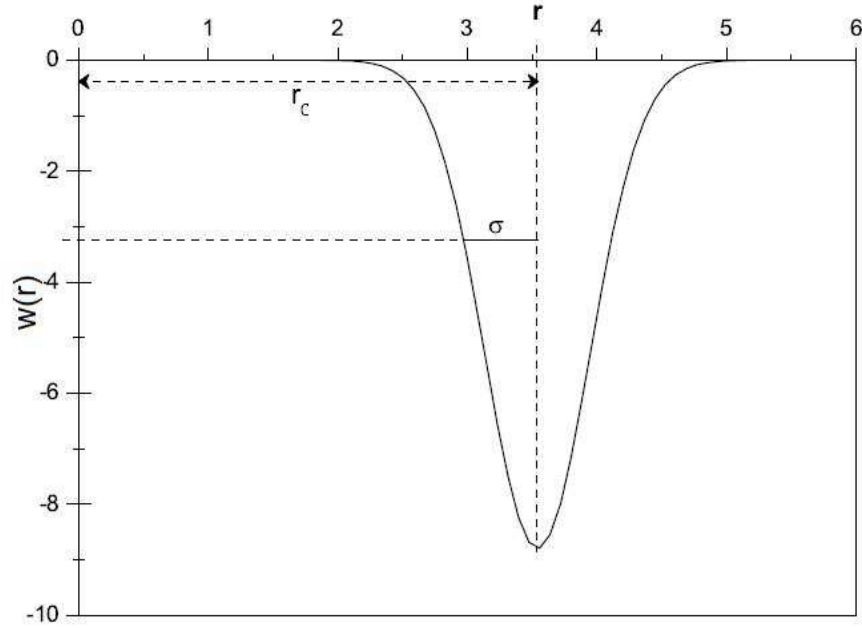


Figura 4.1: Representação unidimensional do potencial de confinamento; distância em Å e potencial em eV.

sendo $\mu = \left(\frac{\prod_i^3 m_i}{\sum_i^3 m_i} \right)^{\frac{1}{2}}$ e $\widehat{\Lambda}^2$ é o operador momento hiperangular ao quadrado. No estudo de sistemas confinados $V(\rho, \Omega)$ representa o potencial de interação entre as partículas mais a interação delas com ambiente externo confinante. Já no estudo de colisões, as partículas são átomos, m_i (sendo $i = 1, 2, 3$) serão as massas dos núcleos e $V(\rho, \Omega)$ representa a superfície de energia potencial.

O formalismo variacional da matriz R implica que, para a obtermos em coordenadas hiperesféricas, devemos primeiro construir o funcional de energia neste sistema de coordenadas, ou seja,

$$J[\Psi] = \int \rho^5 d\rho d\Omega \Psi^*(\rho, \Omega) \{ \widehat{H} - E \} \Psi(\rho, \Omega) , \quad (4.32)$$

onde \widehat{H} é o hamiltoniano da expressão (4.31) e a função de onda $\Psi(\rho, \Omega)$ é dada pela expansão (2.12):

$$\Psi(\rho, \Omega) = \rho^{-\frac{5}{2}} \sum_{j=1}^n h_j(\rho) g_j(\Omega, \rho) . \quad (4.33)$$

A aproximação adiabática hiperesférica corresponde a dividirmos a solução do funcional

(4.32) nas duas etapas vistas a seguir.

1º Etapa: Solução do parte hiperangular do problema

Como vimos no capítulo 2 as funções $g_i(\Omega, \rho)$ são autofunções do seguinte operador hiperangular

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \hat{\Lambda}^2 + V(\rho, \Omega) ,$$

com autovalores $\mathcal{E}_i(\rho)$. De acordo com o formalismo variacional, resolver a equação hiperangular é equivalente a encontrarmos as soluções do seguinte funcional

$$J[g] = \int d\Omega g^*(\Omega, \rho) \{ \hat{\mathcal{H}} - \mathcal{E} \} g(\Omega, \rho) . \quad (4.34)$$

Estamos, particularmente, interessados em resolver o funcional acima em dois sistemas diferentes de coordenadas hiperesféricas: as coordenadas hiperesféricas fixas no espaço e as coordenadas hiperesféricas simétricas.

Em coordenadas hiperesféricas fixas no espaço Neste sistema de coordenadas, a autofunção é expandida como⁴

$$g_{LM}(\Omega, \rho) = (\sin \eta \cos \eta)^{-1} \sum_{l_1 l_2} \tilde{g}_{l_1 l_2}^L(\eta, \rho) \mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}) , \quad (4.35)$$

sendo $\mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}})$ os harmônicos esféricos generalizados definidos por

$$\mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}) = \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | LM \rangle Y_{l_1}^{m_1}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{\mathbf{R}}) \quad (4.36)$$

onde os harmônicos esféricos $Y_{l_1}^{m_1}(\hat{\mathbf{r}})$ e $Y_{l_2}^{m_2}(\hat{\mathbf{R}})$ são autofunções dos operadores $\hat{L}^2(\hat{\mathbf{r}})$ e $\hat{L}^2(\hat{\mathbf{R}})$ que aparecem na equação (2.14); l_1 e l_2 são os momentos angulares orbitais com componentes azimutais m_1 e m_2 , respectivamente; L é o momento angular total com componente azimutal M ; e $\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | LM \rangle$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan. O momento angular total deve satisfazer à condição

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \quad (4.37)$$

e o princípio de Pauli implica que

$$\tilde{g}_{l_1 l_2}^L(\pi/2 - \eta, \rho) = (-1)^{L+S+l_1+l_2} \tilde{g}_{l_1 l_2}^L(\eta, \rho) , \quad (4.38)$$

⁴Os índices dos hiperangulos que representam a escolha de um dado conjunto de vetores de Jacobi serão omitidos por conveniência.

onde $S = 0, 1$ é o spin total.

Substituindo a expansão no funcional (4.34) podemos reescrever o funcional da seguinte forma

$$J[\tilde{g}] = \sum_{l_1 l_2 l'_1 l'_2} \int d\eta \tilde{g}_{l_1 l_2}^{L*}(\eta, \rho) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \frac{d^2}{d\eta^2} + V_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{L,ef}(\rho, \eta) - \mathcal{E} \right\} \tilde{g}_{l'_1 l'_2}^L(\eta, \rho), \quad (4.39)$$

onde

$$V_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{L,ef}(\rho, \eta) = \int d\hat{\mathbf{r}} d\hat{\mathbf{R}} |\mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{\mathbf{r}}) \mathcal{Y}_{l'_1 l'_2}^{LM}(\hat{\mathbf{R}})|^2 V(\rho, \Omega) + \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left[\frac{l_1(l_1+1)}{\sin^2 \eta} + \frac{l_2(l_2+1)}{\cos^2 \eta} - 4 \right] \quad (4.40)$$

Expandimos a função de onda hiperangular, $\tilde{g}_{l_1 l_2}^L(\eta, \rho)$, em um conjunto finito de funções de base, $\{f_j(\eta)\}$, com coeficientes, $\{c_{j, l_1 l_2}^L(\rho)\}$, substituímos a expansão no funcional (4.39) e impomos a condição de estacionaridade do funcional. Assim, as soluções variacionais são obtidas resolvendo o problema de autovalor-autovetor generalizado para cada valor do hiperraio

$$\mathbf{H}_{(\rho)}^{L, l_1 l_2 l'_1 l'_2} \mathbf{c}(\rho) = \mathcal{E}(\rho) \mathbf{O} \mathbf{c}(\rho), \quad (4.41)$$

onde

$$\left\{ \mathbf{H}^L(\rho) \right\}_{ij}^{l_1 l_2 l'_1 l'_2} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\eta \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \frac{df_i^*(\eta)}{d\eta} \frac{df_j(\eta)}{d\eta} + f_i^*(\eta) V_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}^{L,ef}(\rho, \eta) f_j(\eta) \right\}$$

$$\left\{ \mathbf{O} \right\}_{ij} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\eta f_i^*(\eta) f_j(\eta).$$

Em coordenadas hiperesféricas simétricas Neste trabalho estamos particularmente interessados na situação colinear com momento angular total igual a zero, ou seja, devemos fazer $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ e $\hat{J}_x^2 = \hat{J}_y^2 = \hat{J}_z^2 = 0$ na equação (2.18). Neste caso, o operador momento hiperangular ao quadrado assume uma forma relativamente simples, dependendo apenas do ângulo φ . Escolhendo as coordenadas hiperesféricas simétricas redefinidas por Launay e Dourneuf, vistas no capítulo 2, podemos escrever o funcional como

$$J[g] = \int d\varphi g^*(\varphi, \rho) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \frac{d^2}{d\varphi^2} + V(\rho, \varphi) - \mathcal{E} \right\} g(\varphi, \rho). \quad (4.42)$$

Expandimos a função de onda hiperangular, $g(\varphi, \rho)$, em um conjunto finito de funções de base, $\{f_j(\varphi)\}$, com coeficientes, $c_j(\rho)$, substituímos a expansão no funcional

(4.42) e impomos a condição de estacionaridade do funcional. Assim, as soluções variacionais são obtidas resolvendo o problema de autovalor-autovetor generalizado

$$\mathbf{H}(\rho)\mathbf{c}(\rho) = \mathcal{E}(\rho)\mathbf{O}\mathbf{c}(\rho) \quad (4.43)$$

onde

$$\{\mathbf{H}(\rho)\} = \int_0^{\varphi_{max}} d\varphi \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \frac{df_i^*(\varphi)}{d\varphi} \frac{df_j(\varphi)}{d\varphi} + f_i^*(\varphi)V(\rho, \varphi)f_j(\varphi) \right\}$$

$$\{\mathbf{O}\}_{ij} = \int_0^{\varphi_{max}} dr f_i^*(\varphi)f_j(\varphi) ,$$

com $\varphi_{max} = \arctan\left(\frac{m_2M}{m_1m_3}\right)^{\frac{1}{2}}$.

2º Etapa: Solução da parte hiperradial do problema

Tendo resolvido as equações (4.41) e (4.43) podemos, então, passar para resolução da parte hiperradial do problema. Para isso substituímos a função de onda dada pela expansão (2.12), cujo conjunto ortogonal de funções $g_i(\Omega, \rho)$ já é conhecido, no funcional (4.32) e realizando algumas operações matemáticas obtemos

$$J[h_i] = \sum_{i,j}^n \int_0^\infty d\rho \left\{ h_i^*(\rho) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + V_i^{ef}(\rho) - E \right] h_i(\rho) \right. \\ \left. + h_i^*(\rho) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(2A_{ij}^{(1)}(\rho) \frac{d}{d\rho} + A_{ij}^{(2)}(\rho) \right) \right] h_j(\rho) \right\} , \quad (4.44)$$

onde

$$V_i^{ef}(\rho) = \mathcal{E}_i(\rho) + \frac{15\hbar^2}{8\mu\rho^2}$$

é o potencial efetivo,

$$A_{ij}^{(1)}(\rho) = \int d\Omega g_i^*(\Omega, \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} g_j(\Omega, \rho) \quad \text{e} \quad A_{ij}^{(2)}(\rho) = \int d\Omega g_i^*(\Omega, \rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} g_j(\Omega, \rho)$$

são os termos de acoplamento.

Empregando a notação matricial, definimos os elementos da matriz do potencial efetivo

$$\{\widehat{\mathbf{V}}^{ef}(\rho)\}_{ij} = \delta_{ij} V_i^{ef}(\rho)$$

e os elementos da matriz de acoplamento não-adiabático

$$\{\widehat{\mathbf{A}}(\rho)\}_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[2A_{ij}^{(1)}(\rho) \frac{d}{d\rho} + A_{ij}^{(2)}(\rho) \right] ,$$

junto com transposto conjugado do vetor das funções hiperradiais

$$\mathbf{h}^\dagger(\rho) = [h_1^*(\rho) \cdots h_n^*(\rho)] .$$

Desta forma, o funcional (4.44) pode então ser escrito como

$$J[\mathbf{h}] = \int_0^\infty d\rho \mathbf{h}^\dagger(\rho) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{1} \frac{d^2}{d\rho^2} + \widehat{\mathbf{A}}(\rho) + \mathbf{V}^{ef}(\rho) - E \right\} \mathbf{h}(\rho) . \quad (4.45)$$

Em coordenadas hiperesféricas a superfície de fronteira entre as regiões de interação e assintótica é definida apenas por $\rho = \rho_{max}$. Logo, a condição de contorno imposta pelo formalismo variacional da matriz R sobre o conjunto de funções hiperradiais e suas derivadas normais é especificada como

$$\mathbf{h}(\rho_{max}) = \mathbf{R}^h \left. \frac{d\mathbf{h}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho_{max}} , \quad (4.46)$$

onde chamamos \mathbf{R}^h de matriz R em coordenadas hiperesféricas. Assim, empregando a identidade de Green e adicionando o produto do transposto conjugado da derivada de $\mathbf{h}(\rho)$ no ponto $\rho = \rho_{max}$ com a condição (4.46) ao funcional (4.45) obtemos um novo funcional

$$\begin{aligned} J[\mathbf{h}, \mathbf{h}'] = & \int_0^{\rho_{max}} d\rho \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d\mathbf{h}^\dagger(\rho)}{d\rho} \frac{d\mathbf{h}(\rho)}{d\rho} + \mathbf{h}^\dagger(\rho) [\widehat{\mathbf{A}}(\rho) + \mathbf{V}^{ef}(\rho) - E] \mathbf{h}(\rho) \right\} \\ & - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \mathbf{h}^\dagger(\rho_{max}) \mathbf{h}'(\rho_{max}) + \mathbf{h}'^\dagger(\rho_{max}) \mathbf{h}(\rho_{max}) \right\} \\ & + \frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{h}'^\dagger(\rho_{max}) \mathbf{R}^h \mathbf{h}'(\rho_{max}) , \end{aligned} \quad (4.47)$$

onde $\mathbf{h}'(\rho_{max})$ é a derivada de $\mathbf{h}(\rho)$ no ponto $\rho = \rho_{max}$.

Para obter a matriz \mathbf{R}^h expandimos as funções de ondas hiperradiais em um conjunto finito de funções de base $\{f_j\}$:

$$h_i(\rho) = \sum_{j=1}^p c_j^i f_j(\rho) , \quad (4.48)$$

onde os $\{c_j^i\}$ são os coeficientes da expansão. Podemos representar o conjunto de funções acima usando a notação matricial definindo as matrizes funções de base e os vetores coeficientes da expansão

$$\mathbf{f}_j(\rho) = \begin{bmatrix} f_j(\rho) & \mathbf{0} \\ & \ddots \\ \mathbf{0} & f_j(\rho) \end{bmatrix}_{n \times n} \quad \text{e} \quad \mathbf{c}_j = \begin{bmatrix} c_j^1 \\ \vdots \\ c_j^n \end{bmatrix}$$

Assim, podemos representar o conjunto de equações (4.48) como

$$\mathbf{h}(\rho) = \sum_{j=1}^p \mathbf{f}_j(\rho) \mathbf{c}_j. \quad (4.49)$$

Substituímos a equação (4.49) no funcional (4.47) e impomos a condição de estacionaridade do funcional em relação ao conjugado dos coeficientes $\{c_j^i\}$ derivadas de $\{h_i\}$. Assim, similarmente ao apresentado no capítulo 1 seção 1.2, se considerarmos que a função de onda e sua derivada normal se anulam na superfície definida por $\rho_{max} = \rho_c$ obtemos o seguinte problema de autovalor-autovetor generalizado

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{O}\mathbf{c} \quad (4.50)$$

onde

$$\{\mathbf{H}\}_{jj'} = \int_0^{\rho_c} d\rho \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d\mathbf{f}_j^\dagger(\rho)}{d\rho} \frac{d\mathbf{f}_{j'}(\rho)}{d\rho} + \mathbf{f}_j^\dagger(\rho) [\widehat{\mathbf{A}}(\rho) + \mathbf{V}^{ef}(\rho)] \mathbf{f}_{j'}(\rho) \right\},$$

$$\{\mathbf{O}\}_{jj'} = \int_0^{\rho_c} d\rho \mathbf{f}_j^\dagger(\rho) \mathbf{f}_{j'}(\rho),$$

$$\mathbf{c} = \begin{bmatrix} \mathbf{c}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{c}_p \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{F}(\rho) = [\mathbf{f}_1(\rho) \cdots \mathbf{f}_p(\rho)].$$

Do contrário, obtemos a expressão para a matriz R em coordenadas hipersféricas

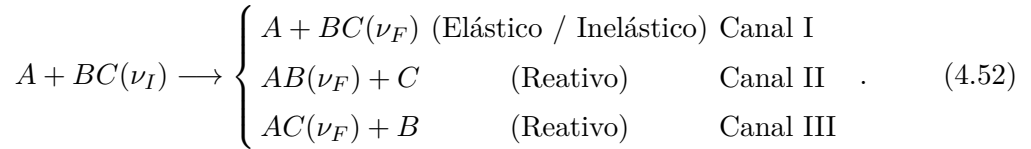
$$\mathbf{R}^h = \frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{F}(\rho_{max}) \frac{1}{\mathbf{H} - E\mathbf{O}} \mathbf{F}^\dagger(\rho_{max}). \quad (4.51)$$

onde $\{\mathbf{H} - E\mathbf{O}\}_{j,j'}$ é um bloco de dimensão $n \times n$ referente ao número de estados em (2.12), \mathbf{c} é o vetor dos coeficientes com dimensão $n \cdot p$ e $\mathbf{F}(\rho)$ é um vetor retangular com dimensão $n \times (n \cdot p)$.

Na próxima seção vamos descrever o procedimento que projeta a função de onda escrita em coordenadas hipersféricas em uma função de onda em coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa para então determinar a matriz R em coordenadas de Jabobi, e consequentemente a matriz S , a partir da matriz R hipersférica; tal procedimento é conhecido como projeção hipersférica.

4.2.2 Projeção hiperesférica

Consideramos agora colisões entre o átomo A e o diátomo BC onde o núcleo move-se com energia, E , abaixo da energia de dissociação. Assim, confinaremos nossa atenção em processos químicos do tipo



onde ν_I e ν_F são os números quânticos rovibracionais dos reagentes e produtos, respectivamente.

Como discutimos no capítulo 2, as condições de contorno assintóticas em problemas de reações envolvendo três átomos são melhores expressas em coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa onde os estados vibracionais assintóticos são obtidos tomando o limite $R_\lambda \rightarrow \infty$ para cada canal $\lambda = I, II, III$. Por outro lado, os estados assintóticos em coordenadas hiperesféricas só podem ser calculados no limite $\rho \rightarrow \infty$; portanto, faz-se necessário projetar a função de onda definida em uma hiperesfera em uma função de onda definida numa apropriada superfície de Jacobi [96]. Para tanto, faremos a seguir uma análise da função de onda em torno de $\rho = \rho_{max}$.

Analogamente ao que fizemos na seção anterior para determinação do funcional de energia, substituímos a expansão (2.12) na equação de Schrödinger cujo hamiltoniano é o da expressão (4.31), multiplicando à esquerda por $\rho^{\frac{5}{2}} g_i^*(\Omega, \rho)$, integrando em Ω e realizando algumas operações matemáticas obtemos a equação matricial

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{1} \frac{d^2}{d\rho^2} + \hat{\mathbf{A}}(\rho) + \mathbf{V}^{ef}(\rho) \right] \mathbf{h}(\rho) = E \mathbf{h}(\rho).$$

Portanto, para $\rho \rightarrow \rho_{max}$ a equação acima torna-se

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{1} \frac{d^2}{d\rho^2} + \mathcal{E}(\rho_{max}) \right] \mathbf{h}(\rho) = E \mathbf{h}(\rho),$$

onde $\{\mathcal{E}(\rho_{max})\}_{ij} = \delta_{ij} \mathcal{E}_i(\rho_{max})$ e consideramos que

$$\left. \frac{\partial g_i(\Omega, \rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho_{max}} \approx 0 \implies A_{ij}^{(1)}(\rho_{max}) = A_{ij}^{(2)}(\rho_{max}) = 0.$$

Assim, as funções hiperradiais podem ser expandidas em termos de soluções do tipo seno e cosseno, tal que

$$\mathbf{h}(\rho) = \mathbf{s}(\rho) \mathbf{A} + \mathbf{c}(\rho) \mathbf{B} \quad (4.53)$$

onde \mathbf{A} e \mathbf{B} são vetores arbitrários que dependem da condição de contorno assintótica, e, \mathbf{s} e \mathbf{c} são matrizes diagonais com elementos dados por

$$\begin{cases} s_i(\rho) = \sin \left[k_i^+ (\rho - \rho_{max}) \right] \\ c_i(\rho) = \cos \left[k_i^+ (\rho - \rho_{max}) \right] \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} s_i(\rho) = \sinh \left[k_i^- (\rho - \rho_{max}) \right] \\ c_i(\rho) = \cosh \left[k_i^- (\rho - \rho_{max}) \right] \end{cases}$$

onde escolhemos as funções trigonométricas se o canal for aberto, isto é, $E > \mathcal{E}_i(\rho_{max})$; ou escolhemos as funções hiperbólicas se o canal for fechado, isto é, $E < \mathcal{E}_i(\rho_{max})$, sendo que $k_i^\pm = \sqrt{\pm \frac{\hbar^2}{2\mu} (E - \mathcal{E}_i(\rho_{max}))}$.

A projeção hiperesférica requer que o lado direito das equações (2.9) e (2.12) e de suas derivadas concordem numa superfície $|\mathbf{R}_\lambda| = R_\lambda^{max} = \sqrt{\rho_{max}^2 - (r_\lambda^{eq})^2}$:

$$\sum_{i=1}^{n_\lambda} U_i(\mathbf{r}_\lambda) u_i(\mathbf{R}_\lambda^{max}) = \sum_{j=1}^n \rho^{-\frac{5}{2}} g_j(\Omega, \rho) h_j(\rho) \quad (4.54)$$

$$\sum_{i=1}^{n_\lambda} U_i(\mathbf{r}_\lambda) \frac{\partial}{\partial R_\lambda} u_i(\mathbf{R}_\lambda^{max}) = \frac{\partial}{\partial R_\lambda} \sum_{j=1}^n \rho^{-\frac{5}{2}} g_j(\Omega, \rho) h_j(\rho) , \quad (4.55)$$

sendo $n = \sum_{\lambda=1}^3 n_\lambda$ e r_λ^{eq} a distância de equilíbrio do diátomo específico do canal λ . Por outro lado, a matriz R em coordenadas de Jacobi relaciona os vetores $\{\mathbf{u}(\mathbf{R}_\lambda^{max})\}$ e suas derivadas normais como segue

$$\begin{bmatrix} \mathbf{u}(\mathbf{R}_I^{max}) \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}_{II}^{max}) \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}_{III}^{max}) \end{bmatrix} = \mathbf{R}^J \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial R_\lambda} \mathbf{u}(\mathbf{R}_I^{max}) \\ \frac{\partial}{\partial R_\lambda} \mathbf{u}(\mathbf{R}_{II}^{max}) \\ \frac{\partial}{\partial R_\lambda} \mathbf{u}(\mathbf{R}_{III}^{max}) \end{bmatrix} . \quad (4.56)$$

Também o requerimento de continuidade da função (4.53) permite-nos substituí-la na condição de contorno (4.46), relacionando, assim, os vetores de coeficientes \mathbf{A} e \mathbf{B} :

$$\mathbf{A} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{B} , \quad (4.57)$$

onde

$$\mathbf{X} = - \left[\mathbf{s}(\rho_{max}) - \mathbf{R}^h \frac{d}{d\rho} \mathbf{s}(\rho_{max}) \right]^{-1} \left[\mathbf{c}(\rho_{max}) - \mathbf{R}^h \frac{d}{d\rho} \mathbf{c}(\rho_{max}) \right] .$$

Em seguida resolvendo as equações (4.54) e (4.55) em $u_i(\mathbf{R}_\lambda^{max})$ e $\frac{\partial}{\partial R_\lambda} u_i(\mathbf{R}_\lambda^{max})$, respectivamente, e fazendo uso da condição (4.57), chegamos a expressão (4.56) onde a matriz de R de Jacobi é escrita como

$$\mathbf{R}^J = \left[\mathbf{I}^{(1)} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{I}^{(2)} \right] \cdot \left[\frac{\partial}{\partial R_\lambda} \mathbf{I}^{(1)} \cdot \mathbf{X} + \frac{\partial}{\partial R_\lambda} \mathbf{I}^{(2)} \right]^{-1} , \quad (4.58)$$

onde $\{\mathbf{I}^{(i)}\}$ são matrizes com blocos, $\mathbf{I}_\lambda^{(i)}$ ($\lambda = I, II, III$), de dimensão $n_\lambda \times n$ cujos elementos são

$$\begin{aligned}\{\mathbf{I}_\lambda^{(1)}\}_{ij} &= \int U_i^\lambda(\mathbf{r}_\lambda) \rho^{-\frac{5}{2}} s_j(\rho) g_j(\Omega, \rho) d\mathbf{r}_\lambda \\ \{\mathbf{I}_\lambda^{(2)}\}_{ij} &= \int U_i^\lambda(\mathbf{r}_\lambda) \rho^{-\frac{5}{2}} c_j(\rho) g_j(\Omega, \rho) d\mathbf{r}_\lambda .\end{aligned}$$

Os elementos da matriz \mathbf{R} são dados por

$$\{\mathbf{R}\}_{ij} = \sqrt{k_i k_j} \{\mathbf{R}^J\}_{ij} ,$$

Finalmente encontramos a matriz S empregando a fórmula (1.32):

$$\mathbf{S} = [(\mathbf{1} - i\mathbf{R})\mathbf{M}^*]^{-1}(\mathbf{1} + i\mathbf{R})\mathbf{M} , \quad (4.59)$$

onde \mathbf{M} é uma matriz diagonal em blocos com bloco \mathbf{M}_λ ($\lambda = 1, 2, 3$) cujos elementos são

$$\{\mathbf{M}_\lambda\}_{ij} = e^{-i\mathbf{k}_j \mathbf{R}_\lambda^\infty} \delta_{ij} .$$

Uma quantidade física de interesse em reações bimoleculares é a probabilidade de transição do sistema de um dado estado assintótico incidente para um dado estado assintótico emergente que, como vimos na seção 1.3 do capítulo 1, é relacionada com os elementos da matriz S da seguinte forma

$$P_{ij}(E) = |S_{ij}|^2 . \quad (4.60)$$

Veremos adiante a aplicação desse formalismo para calcular as probabilidades de transição da reação colinear $\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}$.

4.2.3 Confinamento Espacial

Nesta seção consideraremos o confinamento espacial de um átomo com dois elétrons por um potencial harmônico isotrópico.

Confinamento harmônico

Como visto no capítulo 2, as coordenadas hiperesféricas fixas no espaço são bastante aplicadas no estudo de sistemas coulombianos envolvendo três corpos. Consideremos agora um caso particular mais simples: um sistema atômico com dois elétrons. Neste caso, as massas dos elétrons são $m_1 = m_2 = m_e$ e a massa do núcleo, m_3 , é tratada como infinita.

Sendo assim, uma escolha conveniente para as coordenadas de Jacobi (veja Figura 2.1) é o conjunto $(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2)$ no qual teremos $\mathbf{r}_2 = \mathbf{x}_1$ e $\mathbf{R}_2 = -\mathbf{x}_2$, onde \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 são as coordenadas dos elétrons medidas a partir do núcleo. Consideremos que o sistema atômico ao invés de livre está confinado por um potencial harmônico isotrópico dado por

$$\hat{w}(\rho) = \frac{1}{2}\omega^2 (\mathbf{x}_1^2 + \mathbf{x}_2^2) = \frac{1}{2}\omega^2 \rho^2, \quad (4.61)$$

onde ω mede a intensidade do confinamento. Sendo assim, o potencial total é obtido a partir da expressões (2.15) e (4.61) ficando dado por

$$V(\rho, \Omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{C(\Omega)}{\rho} + \hat{w}(\rho) \quad (4.62)$$

com

$$C(\eta, \theta_{12}) = -\frac{Z}{\cos \eta} - \frac{Z}{\sin \eta} + \frac{1}{\sqrt{1 - \sin 2\eta \cos \theta_{12}}}, \quad (4.63)$$

onde Z é a carga do núcleo e θ_{12} é o ângulo de entre os dois elétrons com respeito ao núcleo. Essa é a expressão do potencial a ser considerado na equação (4.31) no caso de um átomo com dois elétrons confinado por um potencial do tipo harmônico isotrópico.

Substituindo o potencial acima no primeiro termo da equação (4.40) e utilizando expansão multipolar para interação coulombiana entre dois corpos [77] obtemos

$$\langle l_1 l_2 LM | C | l'_1 l'_2 LM \rangle = -\frac{Z}{\cos \eta} - \frac{Z}{\sin \eta} + \rho \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x_{<}^k}{x_{>}^{k+1}} \langle l_1 l_2 LM | P_k(\cos \theta_{12}) | l'_1 l'_2 LM \rangle, \quad (4.64)$$

onde $x_{<}$ é o menor e $x_{>}$ é o maior entre $|\mathbf{x}_1| = \rho \cos \eta$ e $|\mathbf{x}_2| = \rho \sin \eta$ e

$$\begin{aligned} \langle l_1 l_2 LM | P_k(\cos \theta_{12}) | l'_1 l'_2 LM \rangle &= (-1)^{l'_1 + l_2 + L} \left\{ \begin{matrix} L & l_2 & l_1 \\ k & l'_1 & l_2 \end{matrix} \right\} \sqrt{(2l_1 + 1)(2l'_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l'_2 + 1)} \\ &\times \begin{pmatrix} l'_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

que pode ser calculado a partir dos valores tabelados para os símbolos 6- j e 3- j [97]. Alguns dos valores dos elementos da matriz (4.64) foram tabelados para o átomo de hélio por Lin usando os polinômios de Jacobi em função do ângulo η [98].

4.3 Sistemas com quatro corpos

Conforme vimos no capítulo 2, o hamiltoniano para um sistema de quatro partículas de massas m_i (sendo $i = 0, 1, 2, 3$), onde três delas têm massas iguais ($m_1 = m_2 = m_3$),

em coordenadas hiperesféricas assimétricas $\{\rho, \Omega\}$ é dado pela equação (2.20). Neste trabalho estamos particularmente interessados em estudar o movimento de inversão do sistema piramidoidal AB_3 (veja Figura 2.2), comumente conhecido como “inversão do guarda-chuva”. Neste caso, para assegurar que a simetria C_{3v} seja conservada ao longo do caminho de inversão, alguns graus de liberdade devem ser restringidos. Os comprimentos dos segmentos \overline{AB} têm que ser iguais em cada instante do movimento de inversão, somente seus esticamentos simétricos sendo permitidos. Pode ser verificado pela equação (2.23) que a condição de estiramento simétrico ($|\mathbf{s}_2| = |\mathbf{s}_1| = |\mathbf{s}_3|$) é obtida para $\chi = \pi/4$ e $\tan \chi_2 = \sin \chi_1$. Também, a simetria C_{3v} é mantida somente se os hiperângulos φ_1 , φ_2 e φ_3 forem fixados e cada um difira dos outros dois por $\pi/3$. Assim, aplicando essas restrições, o hamiltoniano reduzido para o estudo do movimento de inversão do sistema AB_3 é dado por [57]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\rho^{-8}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho^8\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{\hbar^2}{2M\rho^2}\hat{\Lambda}^2 + V(\rho, \theta), \quad (4.65)$$

onde

$$\hat{\Lambda}^2(\theta) = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}, \quad (4.66)$$

com $\theta = \vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3$. O hiperraio é relacionado com o comprimento r_{EB} , dado pela Figura 2.2, pela seguinte equação

$$\rho = \sqrt{\frac{3m_B}{M}} r_{EB}. \quad (4.67)$$

Como vimos anteriormente, em um tratamento de problemas usando coordenadas hiperesféricas, primeiro é resolvida a parte hiperangular para valores fixados do hiperraio, obtendo as curvas adiabáticas. Depois é realizada a solução da parte hiperradial. Esse procedimento é usado na subseção 4.3.1 para calcular os níveis vibracionais de uma molécula piramidoidal AB_3 na configuração congelada C_{3v} . Como visto na referência [57], para moléculas desse tipo, o potencial eletrônico do estiramento simétrico e do movimento de inversão são aproximadamente separáveis pelo hiperraio ρ e o hiperângulo θ , respectivamente. Na referência [57] é também mostrado que a energia vibracional associada ao estiramento é maior do que o movimento de inversão. Isso sugere um procedimento alternativo, inspirado na aproximação Born-Oppenheimer, onde primeiro é resolvido a parte com a maior energia. Este procedimento é apresentado na subseção 4.3.2.

4.3.1 Procedimento adiabático hiperesférico clássico

Como mencionado, geralmente o primeiro passo consiste em resolver a equação de Schrödinger associada ao hamiltoniano (4.65) para valores fixados de ρ . Então o problema reduzido é

$$\left[\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \widehat{\Lambda}^2(\theta) + V(\rho, \theta) \right] g_j(\theta, \rho) = \mathcal{E}_j(\rho) g_j(\theta, \rho) , \quad (4.68)$$

onde os autovalores \mathcal{E}_j representam as curvas adiabáticas ao longo do hiperraio ρ . A condição de ortonormalização das autofunções é expressa por:

$$- \int_1^{-1} g_j(\theta, \rho) g_{j'}(\theta, \rho) d \cos(\theta) = \delta_{j,j'} .$$

As autofunções para o problema bidimensional associado ao hamiltoniano (4.65) são procuradas na forma

$$\Psi_{n,l}(\rho, \theta) = \rho^{-4} \sum_j h_{n,l,j}(\rho) g_j(\theta, \rho) , \quad (4.69)$$

onde n e l são os números quânticos do problema. Em particular, n é usado para numerar os níveis associados ao estiramento enquanto que l é usado para os níveis de inversão do guarda-chuva. A ortonormalização de Ψ é expressa por:

$$- \int_0^\infty \rho^8 d\rho \int_1^{-1} \Psi_{n,l}^*(\rho, \theta) \Psi_{n',l'}(\rho, \theta) d \cos(\theta) = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} .$$

Introduzindo Ψ na equação de Schrödinger associada ao hamiltoniano (4.65) obtém-se:

$$\begin{aligned} \widehat{H}(\rho, \theta) \Psi_{n,l}(\rho, \theta) &= -\frac{\hbar^2}{2M\rho^8} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^8 \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^{-4} \sum_j h_{n,l,j}(\rho) g_j(\theta, \rho) \\ &\quad + \left(\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\rho^2} \widehat{\Lambda}^2(\theta) + V(\rho, \theta) \right) \rho^{-4} \sum_j h_{n,l,j}(\rho) g_j(\theta, \rho) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M\rho^4} \sum_j \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} h_{n,l,j}(\rho) \right) g_j(\theta, \rho) \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2M\rho^4} \sum_j 2 \left(\frac{\partial}{\partial \rho} h_{n,l,j}(\rho) \right) \left(\frac{\partial}{\partial \rho} g_j(\theta, \rho) \right) \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2M\rho^4} \sum_j h_{n,l,j}(\rho) \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} g_j(\theta, \rho) \right) \\ &\quad + \rho^{-4} \sum_j h_{n,l,j}(\rho) \left(\mathcal{E}_j(\rho) + \frac{6\hbar^2}{M\rho^2} \right) g_j(\theta, \rho) . \end{aligned}$$

Então o funcional fica dado por

$$\begin{aligned}
J &= - \int_0^\infty \rho^8 \, d\rho \int_1^{-1} \Psi_{n,l}^*(\rho, \theta) \left(\widehat{H}(\rho, \theta) - E \right) \Psi_{n',l'}(\rho, \theta) \, d \cos(\theta) \\
&= - \frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\infty \sum_j h_{n,l,j}^*(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} h_{n',l',j}(\rho) \, d\rho \\
&\quad - \frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\infty \sum_j \sum_{j'} h_{n,l,j}^*(\rho) \left(2A_{j,j'}^{(1)}(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + A_{j,j'}^{(2)}(\rho) \right) h_{n',l',j'}(\rho) \, d\rho \\
&\quad + \int_0^\infty \sum_j h_{n,l,j}^*(\rho) \left(\mathcal{E}_j(\rho) + \frac{6\hbar^2}{M\rho^2} - E \right) h_{n',l',j}(\rho) \, d\rho ,
\end{aligned}$$

onde

$$A_{j,j'}^{(1)}(\rho) = - \int_1^{-1} g_j(\theta, \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} g_{j'}(\theta, \rho) \, d \cos(\theta) ,$$

e

$$A_{j,j'}^{(2)}(\rho) = - \int_1^{-1} g_j(\theta, \rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} g_{j'}(\theta, \rho) \, d \cos(\theta) .$$

Uma boa aproximação consiste em negligenciar os coeficientes $A_{j,j'}^{(i)}$ e resolver a parte remanescente do funcional. Fazendo essas considerações no funcional precedente podemos reescrever o problema da seguinte forma

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + V_j^{ef}(\rho) \right] h_{n,l,j}(\rho) = E h_{n,l,j}(\rho) , \quad (4.70)$$

onde

$$V_j^{ef}(\rho) = \mathcal{E}_j(\rho) + \frac{6\hbar^2}{M\rho^2} .$$

4.3.2 Procedimento adiabático hiperesférico alternativo

A aproximação adiabática alternativa para equação (4.65) consiste em encontrar suas soluções fixando valores de θ :

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2M} \rho^{-8} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^8 \frac{\partial}{\partial \rho} + V(\rho, \theta) \right] \rho^{-4} h_j(\rho, \theta) = \mathcal{E}_j(\theta) \rho^{-4} h_j(\rho, \theta) , \quad (4.71)$$

onde os autovalores \mathcal{E}_j dependem parametricamente de θ e representam as curvas adiabáticas ao longo desse hiperângulo. Como usual, as autofunções são normalizadas:

$$\int_0^\infty h_j^*(\rho, \theta) h_{j'}(\rho, \theta) \, d\rho = \delta_{j,j'} .$$

Simetricamente à estratégia descrita na subseção prévia, as autofunções são procuradas na forma:

$$\Psi(\rho, \theta) = \rho^{-4} \sum_j h_j(\rho, \theta) g_{n,l,j}(\theta) , \quad (4.72)$$

e

$$\hat{H}(\rho, \theta) \Psi(\rho, \theta) = \sum_j \left(\mathcal{E}_j(\theta) + \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \hat{\Lambda}^2(\theta) \right) \rho^{-4} h_j(\rho, \theta) g_{n,l,j}(\theta) .$$

O funcional fica dado por

$$\begin{aligned} J = & \sum_{jj'} \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \, \mathcal{E}_j(\theta) g_{n,l,j'}(\theta) g_{n,l,j}(\theta) \\ & + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{jj'} \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \, g_{n,l,j'}(\theta) \left[\hat{\Lambda}^2(\theta) g_{n,l,j}(\theta) \right] \int_0^\infty h_{j'}^*(\rho, \theta) \frac{1}{\rho^2} h_j(\rho, \theta) \, d\rho \\ & + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{jj'} \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \, g_{n,l,j'}(\theta) g_{n,l,j}(\theta) \int_0^\infty h_{j'}^*(\rho, \theta) \frac{\hat{\Lambda}^2(\theta)}{\rho^2} h_j(\rho, \theta) \, d\rho \\ & - \frac{\hbar^2}{M} \sum_{jj'} \int_0^\pi \cos \theta \, d\theta \, g_{n,l,j'}(\theta) \frac{\partial g_{n,l,j}(\theta)}{\partial \theta} \int_0^\infty h_{j'}^*(\rho, \theta) \frac{\partial h_j(\rho, \theta)}{\partial \theta} \, d\rho \end{aligned}$$

Uma boa aproximação consiste considerar somente um estado expansão (4.72), negligenciar os dois últimos coeficientes da equação precedente e resolver a parte remanescente do funcional. Este procedimento conduz a uma melhor representação do problema com respeito ao procedimento descrito na subseção precedente devido à maior separação na energia do modo de estiramento de vibração (representado por ρ) com respeito ao de curvamento (representado por θ). Fazendo essas considerações no funcional precedente podemos reescrever o problema da seguinte forma

$$\left[\frac{\hbar^2}{2M} \hat{\Lambda}^2(\theta) + V_n^{ef}(\theta) \right] g_{n,l}(\theta) = E_{n,l}^{ef}(\theta) g_{n,l}(\theta) , \quad (4.73)$$

onde

$$V_n^{ef}(\theta) = \frac{\mathcal{E}_n(\theta)}{\mathcal{F}_n(\theta)} \quad \text{e} \quad E_{n,l}^{ef}(\theta) = \frac{E_{n,l}}{\mathcal{F}_n(\theta)}$$

com

$$\mathcal{F}_n(\theta) = \int_0^\infty h_n^*(\rho, \theta) \frac{1}{\rho^2} h_n(\rho, \theta) \, d\rho .$$

Uma outra possível aproximação consiste em fixar o hiperradio em seu valor de equilíbrio. Então, devido a ortogonalidade das funções $h_n(\rho, \theta)$, obtemos

$$\mathcal{F}_n(\theta) = \frac{1}{\rho_{eq}^2} . \quad (4.74)$$

Capítulo 5

Aplicações em sistemas com dois corpos

Nesse capítulo aplicamos os métodos teóricos e computacionais desenvolvidos ao longo dos capítulos anteriores em situações mais específicas envolvendo sistemas com dois corpos. Estudamos três problemas de interesse. O primeiro é o efeito do plasma nas propriedades espectrais dos íons hidrogenoides de hélio, alumínio e argônio. Depois estudamos a estrutura eletrônica do átomo de hidrogênio confinado endoedralmente por fullerenos do tipo C_{36} e C_{60} usando um novo potencial modelo. Por último, calculamos o comprimento de espalhamento para a colisão elástica entre os átomos de rubídio e césio. A eficiência das metodologias utilizadas é avaliada comparando nossos resultados com diversos outros previamente publicados na literatura.

5.1 Íon hidrogenoide confinado em um plasma

Nesta seção apresentaremos os resultados das aplicações dos métodos teóricos e computacionais, desenvolvidos ao longo desta tese, para o estudo de um sistema atômico com dois corpos confinado espacialmente estudado na seção 4.1. O sistema é um íon hidrogenoide na presença de um plasma fracamente e fortemente acoplado. Consideramos o efeito de um plasma acoplado fracamente e fortemente dados pelo modelo de Debye-Hückel e pelo modelo íon-esfera, respectivamente, sobre as energias de alguns íons hidrogenoides para vários raios de confinamento, conforme as equações (4.25) e (4.26). Todos os cálculos foram feitos usando uma implementação computacional em Fortran baseada na versão- p do método do

elemento finito (p -MEF) apresentada no capítulo 3. Em todos os cálculos com a p -MEF a ordem dos polinômios empregada foi a mesma para todos os elementos da malha (*i.e.*, $k_i = k, \forall i$). A dimensão das matrizes hamiltoniana e superposição é $(N_e \cdot k_i - 1) \times (N_e \cdot k_i - 1)$. Também utilizamos unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 1$) [99].

Na Figura 5.1 mostramos o comportamento das energias $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3s$, $3p$ e $3d$, em função do raio da íon esfera, para o íon hidrogenoide He^+ . Quando o raio de confinamento da íon esfera tende a zero os níveis de energia aumentam devido ao aumento da densidade do plasma, então ocorre quebra de degenerescência observada em íons hidrogenoides livres, e a competição s - p tende a desaparecer (veja a referência [100] para detalhes). Também é mostrado o comportamento do estado fundamental $1s$ apenas com o confinamento radial sem a presença do plasma, note que presença do plasma produz um efeito de confinamento mais acentuado sobre o íon.

Em seguida, na Tabela 5.1, são apresentados os cálculos da energia do estado fundamental do íon Al^{12+} para vários raios da íon-esfera para um plasma denso utilizando o MEF com malha otimizada pelo método do elemento finito auto-consistente (MEF-AC) [101], e comparados com outros resultados calculados por um método variacional que usa combinação de orbitais do tipo Slater proposto por Bhattacharyya *et al* [102]. Na Tabela 5.2, são apresentados os cálculos da energia do estado fundamental para o caso do íon Ar^{17+} para diferentes parâmetros de Debye e raio de blindagem utilizando o MEF-AC, e também são comparados com outros calculados por um método variacional proposto pelos autores anteriores.

Podemos notar em ambas as tabelas que quase todos os resultados com o MEF e os obtidos por Bhattacharyya *et al* [102] concordam praticamente em todas as casas decimais independentemente do raio de confinamento. Para obter esta precisão, o número de elementos da malha e o valor de maior ordem das funções de base polinomiais associadas com um elemento da malha foram $N_e = 4$ e $k_i = k = 7$, respectivamente. Esses valores para N_e e k representam matrizes \mathbf{H} and \mathbf{O} com dimensão 27×27 . O número total de funções empregadas aqui não é menor relativamente do que aquelas usadas por Bhattacharyya *et al*, mas, se analisarmos a precisão alcançada nos cálculos, a computação é rápida por causa da característica esparsa das matrizes geradas pelo MEF. De fato, as funções de base do MEF são locais, e, conseqüentemente, a integração não é realizada sobre toda região do espaço.

Tabela 5.1: Energia do estado fundamental ($-E_{1s}$), em hartree, do íon Al^{12+} em diferentes densidades eletrônicas do plasma. Os resultados obtidos com o MEF usam malha otimizada com $N_e = 4$ e $k = 7$.

Raio da Íon-esfera (u.a.)	Densidade do plasma (/cc)	Bhattacharyya <i>et al</i> [102]	Presente
9,9	1,99(22)	82,6819	82,6819
3,38146	5,0(23)	79,1796	79,1796
3,0227	7,0(23)	78,5489	78,5489
2,7798	9,0(23)	78,0297	78,0297
2,13018	2,0(24)	76,0610	76,0610
1,86089	3,0(24)	74,8437	74,8437
1,3419	8,0(24)	71,1306	71,1303

Notação: $(x) \equiv 10^x$

Tabela 5.2: Energia do estado fundamental ($-E_{1s}$), em hartree, do íon Ar^{17+} para diferentes parâmetros de Debye e raio de blindagem. Os resultados obtidos com o MEF usam malha otimizada com $N_e = 4$ e $k = 7$.

Densidade do plasma (/cc)	Temp. (eV)	Parâmetro de Debye (u.a.)	Raio de blindagem (u.a.)	Bhattacharyya <i>et al</i> [102]	Presente
1,0(23)	1000	0,3103	3,2230	156,4865	156,4860
5,0(23)	1000	0,6938	1,444	149,8640	149,8638
1,0(24)	1000	0,9812	1,0192	145,0367	145,0360
5,0(24)	1000	2,1939	0,4558	125,8566	125,8588

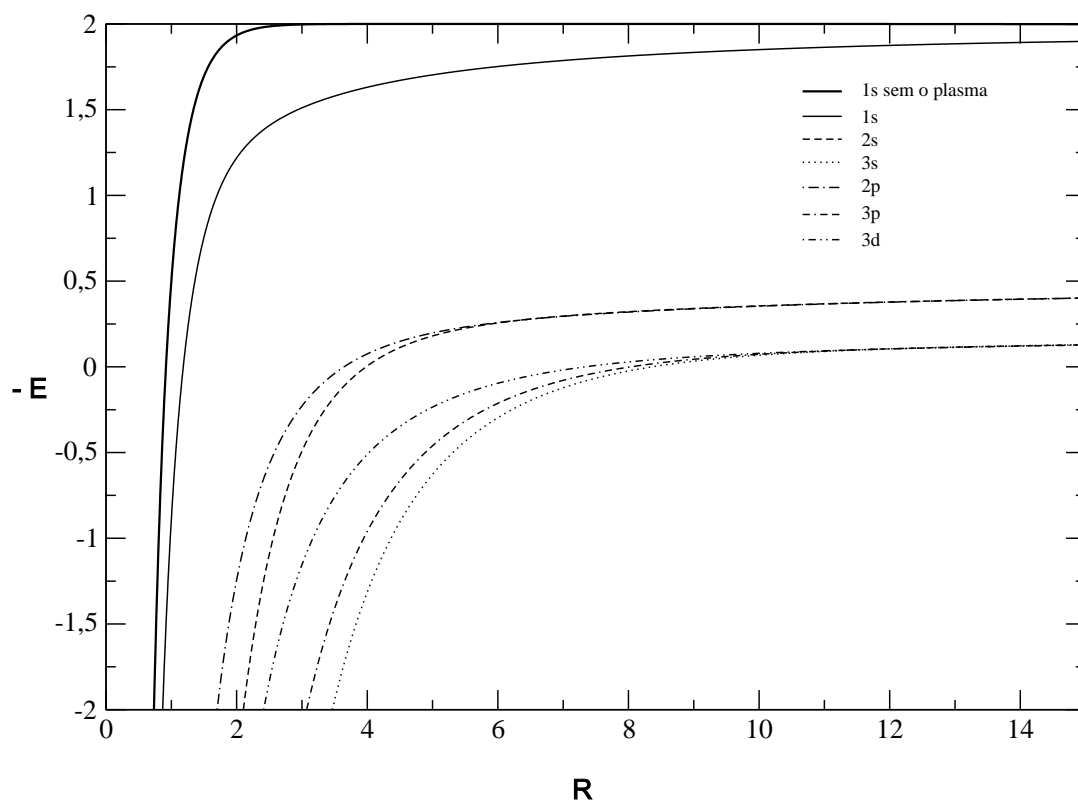


Figura 5.1: Níveis de energia $-E$ em função do raio da íon-esfera R para o íon hidrogenoide He^+ . Também é mostrado o estado $1s$ apenas com o confinamento radial sem a presença do plasma. Valores em unidades atômicas.

5.2 Átomo de hidrogênio confinado endoedralmente

Nesta seção, apresentaremos os resultados das aplicações dos métodos teóricos e computacionais, desenvolvidos ao longo desta tese, para o estudo de um sistema atômico com dois corpos confinado espacialmente estudado na seção 4.1. O sistema é um novo potencial usado para modelar o ambiente do átomo de hidrogênio dentro de fulerenos C_{36} e C_{60} [71]. Todos os cálculos foram feitos usando uma implementação computacional em Fortran baseada na versão- p do método do elemento finito (p -MEF) apresentada no capítulo 3. Em todos os cálculos com a p -MEF a ordem dos polinômios empregada foi a mesma para todos os elementos da malha (*i.e.*, $k_i = k, \forall i$). A dimensão das matrizes hamiltoniana e superposição é $(N_e \cdot k_i - 1) \times (N_e \cdot k_i - 1)$.

Também, nesta seção, o método do elemento finito auto-consistente (MEF-AC) é empregado para realizar os cálculos de estrutura eletrônica de uma átomo de hidrogênio dentro de fulerenos C_{60} e C_{36} modelados pelo potencial de casca Gaussiano [veja equações (4.29) e (4.30)]. Todos os cálculos com o MEF-AC foram realizados usando $N_e = 20$, $k = 8$, totalizando 139 funções de bases locais, e $r_{\max} = 200,0 a_0$; isso assegura uma acurácia de, pelo menos, quatro casas decimais nos níveis de energia. Por outro lado, o potencial modelo tem três parâmetro ajustáveis (w_0 , profundidade do poço máxima; r_c , centro da casca de confinamento; σ , metade da largura) que devem ser escolhidos apropriadamente para simular as gaiolas. Uma escolha óbvia de r_c é tomada igual ao raio característico (ou experimental) da gaiola de fulereno; aqui é utilizado $r_c = 3,54 \text{ \AA}$ para o C_{60} [81] e $r_c = 2,50 \text{ \AA}$ para o C_{36} [103]. Os outros dois parâmetros devem ser então obtidos a partir de outras informações experimentais e teóricas sobre os fulerenos.

A fim de mostrar a adaptação do presente potencial modelo, os valores de energia para os quatro primeiros estado para $l = 0$ do átomo de hidrogênio confinado são calculados para diferentes valores de w_0 e σ , assumindo o valor de r_c no C_{60} . Esses resultados são mostrados na Tabela 5.3, juntamente com as respectivas energias do átomos de hidrogênio livre calculada com o MEF-AC. Podemos notar que cada energia tem um comportamento diferente quando os parâmetros de confinamento são mudados. O estado eletrônico que sofre a maior influência é o 2s, enquanto que os estados 1s e 4s quase não são modificados na extensão dos parâmetros mostrados na Tabela 5.3. Este resultado indica a flexibilidade do potencial modelo Gaussiano.

Além disso, é interessante assinalar a importância do processo de otimização da

Tabela 5.3: Autovalores de energia de 1s a 4s para diferentes valores de w_0 e σ usando o MEF-AC.

w_0 (Ryd)	$\sigma(\text{\AA})$	Níveis de energia (hartree)			
		1s	2s	3s	4s
1,000	0,26	-0,5002	-0,2224	-0,0565	-0,0316
1,000	0,57	-0,5013	-0,3418	-0,0639	-0,0362
1,000	1,59	-0,5584	-0,4892	-0,2480	-0,0708
0,647	0,26	-0,5001	-0,1804	-0,0562	-0,0314
0,647	0,57	-0,5006	-0,2504	-0,0599	-0,0336
0,647	1,59	-0,5280	-0,3603	-0,1594	-0,0491
0,324	0,26	-0,5000	-0,1495	-0,0559	-0,0313
0,324	0,57	-0,5002	-0,1799	-0,0575	-0,0322
0,324	1,59	-0,5128	-0,2382	-0,0918	-0,0406
	livre	-0,5000	-0,1250	-0,0556	-0,0312

malha de elementos no MEF-AC. Neste procedimento, inicialmente é proposto uma malha equidistante e, depois de alguns ciclos auto-consistentes, é obtida a nova malha otimizada para o potencial. Por exemplo, a Figura 5.2 mostra as malhas equidistante e otimizadas, juntamente com o potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano + centrífugo), $V_l^{ef}(r)$, para $w_0 = 0.647$ Ryd, $\sigma = 0.57 \text{ \AA}$, $r_c = 3.54 \text{ \AA}$ e $l = 0$. Como esperado, nesta figura pode claramente ser visto que os pontos (os nós) da malha otimizada são mais concentrados nas regiões onde o potencial alcança um mínimo. A consequência nos valores de energia é facilmente percebida: para o nível de energia 1s, a malha equidistante dá um valor de -0.4987 hartree, enquanto que é encontrado o valor acurado de -0.5006 hartree para a malha otimizada.

O próximo passo a comparar o modelo de casca Gaussiana com os modelos prévios, equação (4.27), propostos por Connerade *et al* [83]. Para esse propósito, os níveis de energia dos estados eletrônicos ns , $n = 1, \dots, 4$, para H@C_{60} são calculados como uma função da profundidade do poço de confinamento, w_0 . A fim de comparar ambos os modelos, o valor de σ do presente modelo é ajustado para satisfazer a condição

$$\int_0^\infty \hat{w}(r) dr = \int_0^\infty V_{sr}(r) dr = -U_0 \Delta \quad (5.1)$$

onde U_0 é a profundidade do poço quadrado e Δ é a espessura dada na equação (4.27), enquanto é assumido que $w_0 = U_0$. Seguindo Connerade *et al* [83], é assumido que $\Delta = 1 \text{ \AA}$, conduzindo a $\sigma = 0.57 \text{ \AA}$ para a gaiola C_{60} . Esta escolha é um tanto arbitrária, e existem

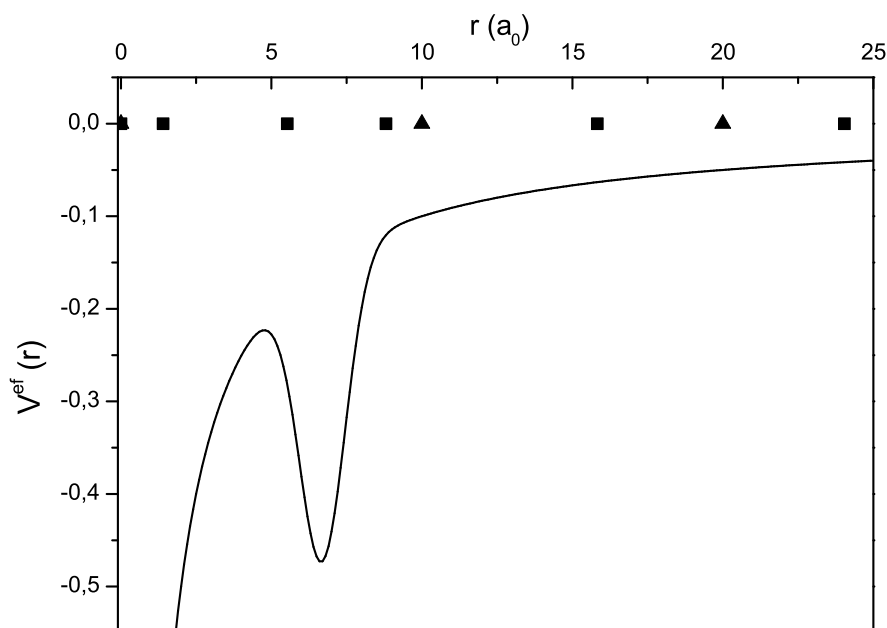


Figura 5.2: O potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano) $V_0^{ef}(r)$ (linha cheia), as malhas equidistante (triângulo) e otimizada (quadrado) obtidas usando a MEF-AC; distância em bohr e energia potencial em hartree.

outras possibilidades. Uma eventualmente mais natural poderia utilizar o elemento de volume em coordenadas esféricas, $r^2 dr$. Contudo, em tal caso o valor de σ praticamente não muda, conduzindo aos resultados similares obtidos por usar a equação (5.1).

Os resultados da casca Gaussiana esférica são mostrados na Figura 5.3, onde são comparados com aqueles obtidos por Connerade *et al* [83]. Podemos ver nesta figura um boa concordância entre os resultados, e as diferenças observadas são devido às diferenças funcionais entre os potenciais de confinamento. Por exemplo, o estado 2s é fortemente modificado até mesmo para pequenos valores de w_0 , enquanto que outros estados permanecem praticamente inalterados. Além disso, os cruzamentos evitados entre estados ns e $(n+1)s$ permanecem no novo modelo, mas as localizações deles são levemente diferentes; os cruzamentos evitados 1s-2s, 2s-3s e 3s-4s ocorrem aproximadamente em 1,5 Ryd, 5,4 Ryd e 11,6 Ryd, respectivamente, para o presente potencial enquanto que para o potencial de

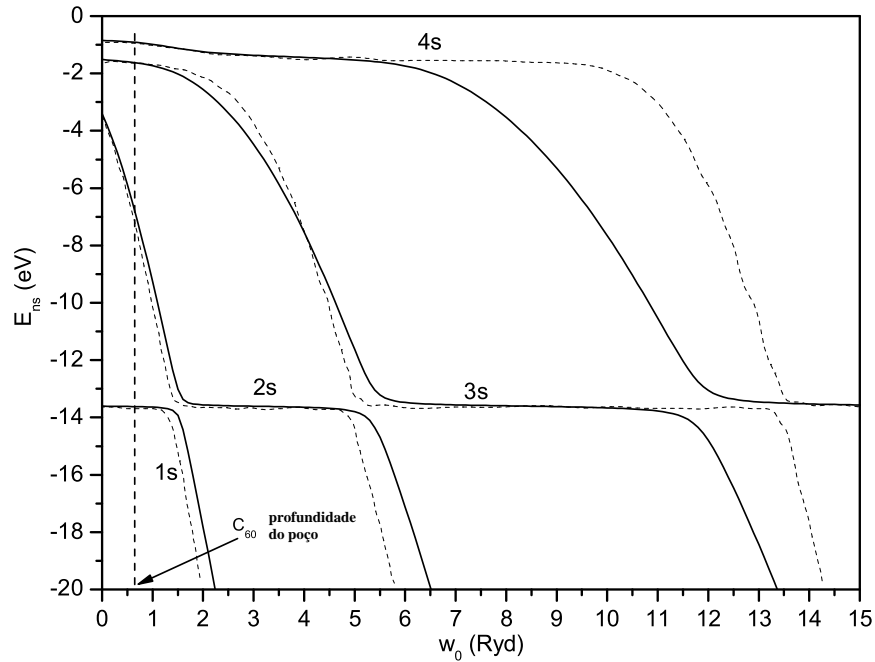


Figura 5.3: Energias dos níveis de 1s a 4s do H@C_{60} como função de w_0 . Linhas sólidas, nossos resultados; linhas pontilhadas, resultados de Connerade *et al* [83]. A linha vertical pontilhada indica o valor de w_0 ajustado pela afinidade do elétron do C_{60} .

Connerade *et al* esses cruzamentos ocorrem aproximadamente em 1,4 Ryd, 5,0 Ryd, e 13,5 Ryd, respectivamente.

Para analisar o efeito da gaiola de confinamento nos estados com $l \neq 0$, na Figura 5.4 mostra-se os níveis de energia 1s a 4d do H@C_{60} como função de w_0 calculados usando a casca Gaussiana. Pode ser notado claramente a quebra da degenerescência observada no átomo de hidrogênio livre para os níveis nl , com $0 \leq l \leq n - 1$, devido ao confinamento espacial. Os estados nl mais afetados pela gaiola de fulereno são os com $l = n - 1$. Assim, a ordem dos níveis é vista ser os estados 1s, 2p, 3d, 2s, 3p e 3s em $w_0 = 2.0$ Ryd.

Como comentado previamente, a profundidade do potencial w_0 para simular uma gaiola C_{60} real pode ser obtida a partir de dados experimentais ou teóricos. Um procedimento simples é ajustar a avaliação teórica da afinidade do elétron às avaliações experimentais [75]. A afinidade do elétron teórica pode ser calculada resolvendo o problema de um elétron colocado dentro da casca Gaussiana atrativa [equação (4.30)] sem o termo com $-1/r$. Para uma afinidade do elétron de 2,65 eV para C_{60} [104], temos obtido $w_0 = 8,80\text{eV} = 0,647$

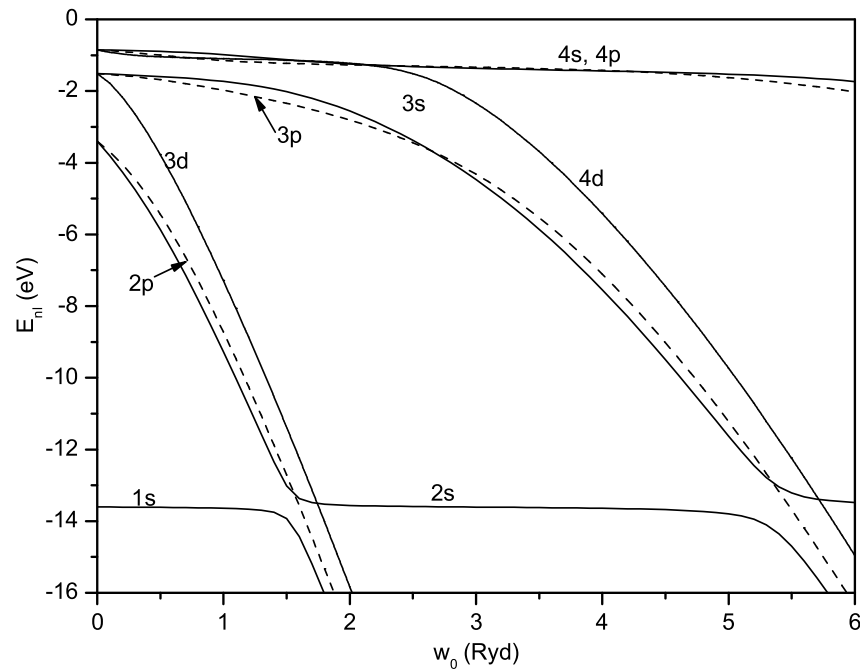


Figura 5.4: Os níveis de energia 1s a 4d de H@C_{60} como função de w_0 calculados usando o MEF-AC.

Ryd para o presente modelo, enquanto que no potencial modelo de Connerade *et al* a profundidade do poço é encontrada $U_0 = 8,22$ eV [75]. Em particular, a função de onda dos estados ns , $n = 1, \dots, 4$, e o potencial efetivo (confinamento Gaussiano + Coulombiano) com $l = 0$ calculado em um valor de $w_0 = 0,647$ Ryd (8,80 eV) são mostrados na Figura 5.5. Assim, podemos ver que os estados 1s, 3s e 4s permanecem ligados na casca coulombiana interior, enquanto que o estado 2s tem amplitude grande na região de confinamento. Podemos facilmente reconhecer que o estado 2s é fortemente ligado pelo confinamento, enquanto que os outros permanecem ligados pelo poço coulombiano interno.

A fim de mostrar a versatilidade do potencial modelo de casca Gaussiana atrativa, também o aplicamos no estudo da estrutura eletrônica do H@C_{36} . Então, mostramos, na Figura 5.6, os níveis de energia 1s a 4d do H@C_{36} como função de w_0 . Os cruzamentos evitados entre os estados ns e $(n+1)s$ ainda são percebidos mas menos evidentes do que no caso H@C_{60} . Isto indica que o acoplamento entre as gaiolas potenciais Coulombiana e de confinamento é mais intenso no presente sistema. O confinamento mais forte sobre os estados do H@C_{36} são claramente relacionados com o menor dos raios da molécula C_{36} .

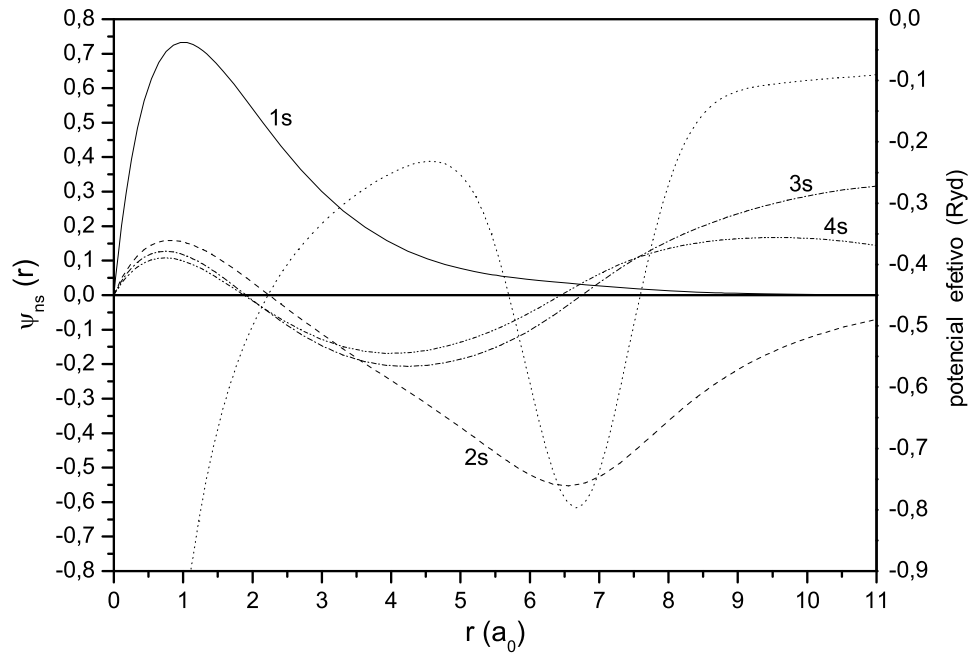


Figura 5.5: As funções de onda radiais ψ_{ns} de H@C₆₀ em $w_0 = 0.647$ Ryd e o potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano). Linha sólida, estado 1s; linha tracejada, estado 2s; linha tracejada pontilhada, estado 3s; linha tracejada pontilhada pontilhada, estado 4s; linha pontilhada, potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano).

Além disso, a quebra de degenerescência para os níveis nl , com $0 \leq l \leq n - 1$, devido ao potencial de confinamento é também observada.

Pela avaliação da profundidade do potencial w_0 para simular uma gaiola C₃₆ real, temos encontrado $w_0 = 9,29$ eV = 0,683 Ryd considerando o valor de 2,8 eV para a afinidade do elétron experimental do C₃₆ [105]. Podemos ver que, no valor típico de $w_0 = 0,683$ Ryd para o C₃₆, todos os estados sentem a influência do poço de confinamento. Para mostrar isso mais claramente, a Figura 5.7 mostra as funções de onda 1s a 4d calculadas neste w_0 , e o potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano) $V_0^{ef}(r)$. Os estados 2s, 2p, 3d têm a maior parte das suas amplitudes na região de confinamento e permanecem ligados no poço exterior. Os estados 3s, 4s, 3p, 4p e 4d aparecem parcialmente ligados no poço de confinamento externo. Por outro lado, o declínio das curvas na Figura 5.6 mostra que para valores maiores de w_0 os níveis 2s, 3s e 4s não tornam-se completamente confinado

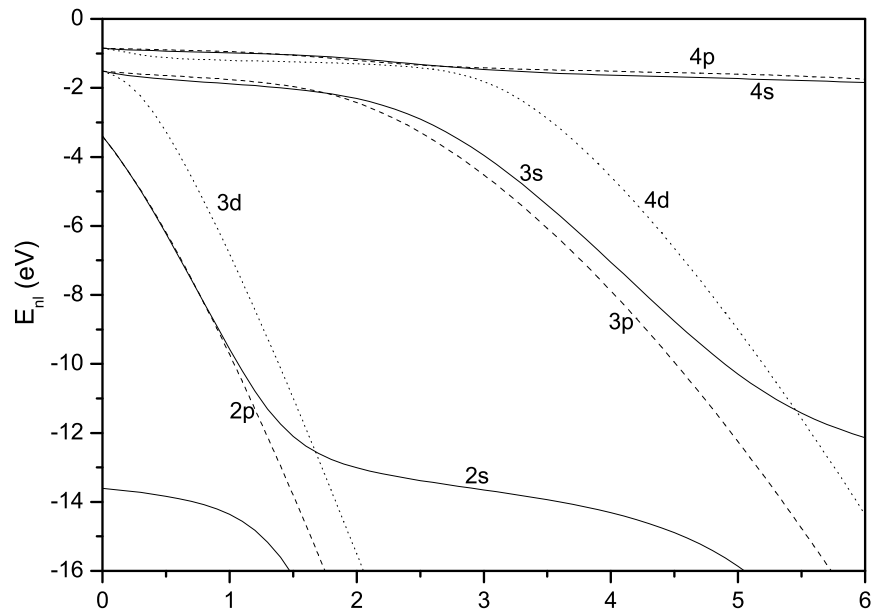


Figura 5.6: Os níveis de energia E_{1s} a E_{4d} do $H@C_{36}$ como função de w_0 calculados usando o MEF-AC.

no poço de Coulomb interno como vimos para o C_{60} . O estado $1s$ tem a maior parte de sua amplitude no poço de Coulomb interno mas uma quantidade significativa dele também no poço externo, de modo que sua energia é diminuída por uma quantidade aproximadamente igual à profundidade do poço de confinamento.

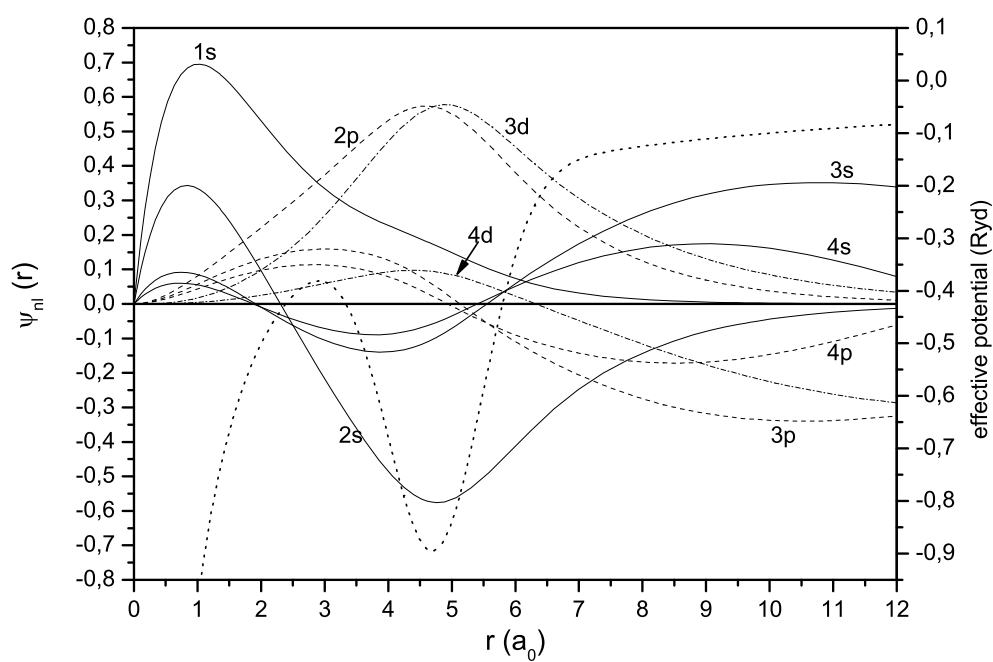


Figura 5.7: As funções de onda radiais dos estados 1s a 4d para H@C_{36} em $w_0 = 0,683$ Ryd e o potencial efetivo. Linhas sólidas, estados s; linhas tracejadas, estados p; linhas tracejadas pontilhadas, estados d; linha pontilhada, potencial efetivo (Coulombiano + confinamento Gaussiano).

5.3 Colisão elástica entre rubídio e césio

Nesta seção são apresentados dados sobre o espalhamento elástico do átomo de césio (^{133}Cs) pelo átomo de rubídio (^{85}Rb e ^{87}Rb) frios — com temperaturas próximas ao zero absoluto —, interagindo via o estado fundamental ($X^1\Sigma^+$) da molécula RbCs. São apresentados cálculos do comprimento de espalhamento para a curva de energia potencial (CEP) obtida com acurácia espectroscópica a partir de um procedimento de ajuste direto de dados experimentais baseado no algoritmo genético proposto por Almeida *et al* [106]. Todos os cálculos foram feitos usando uma implementação computacional em Fortran baseada no formalismo variacional da matriz R e na versão- p do método do elemento finito (p -MEF) apresentados nos capítulos 1 e 3, respectivamente. Em todos os cálculos com a p -MEF a ordem dos polinômios empregada foi a mesma para todos os elementos da malha (*i.e.*, $k_i = \text{const.}, \forall i$). A dimensão da matriz $\mathbf{B} = \mathbf{H} - E\mathbf{O}$ é $(N_e \cdot k_i + 1) \times (N_e \cdot k_i + 1)$ e seu último bloco tem dimensão 1.

A função analítica ajustável empregada na equação (4.2) para representar a CEP do estado eletrônico $X^1\Sigma^+$ da molécula RbCs é a seguinte:

$$V(r) = \left(\sum_{i=1}^5 a_i r^{i-2} \right) e^{-(a_6 r + a_7 r^2)} - \sum_{k=3}^5 f_{2k}(a_8 r) \frac{C_{2k}}{r^{2k}}, \quad (5.2)$$

onde

$$f_{2k}(a_8 r) = 1 - e^{-a_8 r} \sum_{i=0}^{2k} (a_8 r)^i / i!$$

são as funções de amortecimento de Tang–Toennies [107]. Esta função potencial foi originalmente proposta por Korona *et al* [108], e sua extensão foi realizada por Patkowski *et al* [109] para descrever o potencial *ab initio* para o dímero de argônio. Além disso, novos parâmetros foram incluídos seguindo a estratégia empregada por Prudente *et al* [110] para ajustar CEPs *ab initio* para as moléculas diatômicas LiH e H₂. Os melhores valores numéricos dos parâmetros $\{a_j\}, j = 1, \dots, 8$ e dos coeficientes de dispersão, $C_n, n = 6, 8, 10$, ajustados diretamente por Almeida *et al* [106] usando o algoritmo genético, são dados na Tabela 5.4. Também consideramos o potencial proposto por Jamieson *et al* [111] que usaram seus dados de curto alcance calculados *ab initio* conectando-o, em 17,9524 bohr, à expressão analítica para longo alcance

$$V(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - A r^\beta e^{-\gamma r} \quad (5.3)$$

Tabela 5.4: Parâmetros obtidos pelo procedimento do algoritmo genético de ajuste direto. Os parâmetros a_i estão em unidades atômicas.

a_1	-1,9504268
a_2	0,395953461
a_3	8,2933763
a_4	-0,02599482
a_5	-0,00030692
a_6	0,11351898
a_7	0,03321360
a_8	0,87509116
C_6 ($\times 10^6 \text{cm}^{-1} \text{\AA}^6$)	29,783746
C_8 ($\times 10^8 \text{cm}^{-1} \text{\AA}^8$)	11,085596
C_{10} ($\times 10^{10} \text{cm}^{-1} \text{\AA}^{10}$)	4,8508464

Tabela 5.5: Parâmetros (em unidades atômicas) usados por Jamieson *et al* [111] para obter a forma analítica do potencial de longo alcance.

C_6 ($\times 10^3$)	5,663
C_8 ($\times 10^5$)	7,3052
C_{10} ($\times 10^7$)	10,831
A ($\times 10^{-3}$)	1,5069
β	5,5060
γ	1,0797

com os parâmetros dados na Tabela 5.5. A fim de fazer uma conexão suave entre as duas partes do potencial foi juntado o valor do potencial de longo alcance em 17,9524 bohr aos pontos calculados *ab initio* utilizando um esquema de interpolação do potencial de curto alcance por spline cúbica [31]. Na Figura 5.8 são representadas as CEPs das equações (5.2) e (5.3) com os parâmetros ajustados das Tabelas 5.4 e 5.5, respectivamente.

Para uma onda parcial com $l = 0$, resolvemos o problema de inversão de matriz dado pela equação (4.10) encontrando a matriz R para essa onda parcial, e calculamos o deslocamento de fase δ_0 e sua tangente por meio da equação (4.22). O comprimento de espalhamento, a , pode ser obtido pela sua definição dada pela equação (4.24). Por outro lado, para valores do número de onda k próximos a zero, o deslocamento de fase, para $l = 0$, pode ser conectado com o comprimento de espalhamento pela expansão de alcance efetivo [112–114]:

$$k \cot \delta_0 = -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} r_0 k^2 + O(k^4), \quad (5.4)$$

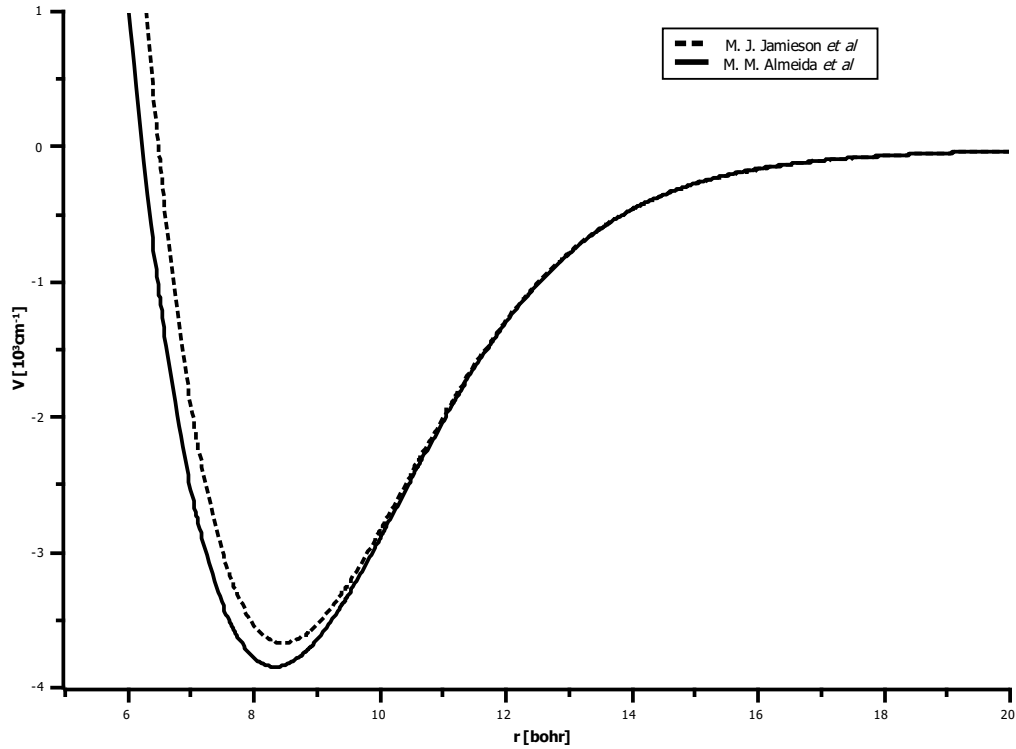


Figura 5.8: Curva de energia potencial para o estado $X^1\Sigma^+$ da molécula RbCs.

onde r_0 é uma constante de dimensão de comprimento chamada de *alcance efetivo*, e os termos de maior ordem são desprezíveis. Portanto, descrevendo $k \cot \delta_0$ em função de k^2 , obtém-se como resultado uma reta cujo coeficiente angular e a interseção em $k = 0$ fornece a extensão efetiva e o comprimento de espalhamento, respectivamente.

Jamieson *et al* [111] usaram o método de Numerov para resolver a equação de Schrödinger radial (4.11) para pequenos valores assintóticos do número de onda, k , determinando o comprimento de espalhamento e o alcance efetivo a partir da expansão (5.4) para colisões Rb–Cs. Empregando o potencial proposto por eles, mostrado na Figura 5.8, eles obtiveram o valor de $a = 40,24$ bohr, para a colisão $^{85}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$, e, $a = 60,18$ bohr, para a colisão $^{87}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$. Por sua vez, Zanelatto *et al* [115] também usaram o método de Numerov para determinar o comprimento de espalhamento. Empregando o mesmo potencial, eles obtiveram o valor de $a = 40,357$ bohr, para a colisão $^{85}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$, e, $a = 60,610$ bohr, para a colisão $^{87}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$. Também empregando o mesmo potencial, mostramos na Tabela 5.6

Tabela 5.6: Influência do valor da separação máxima, r_{max} , na convergência do comprimento de espalhamento, a , ambos em bohr, para a colisão Rb–Cs no estado $X^1\Sigma^+$, calculado com potencial de Jamieson *et al* [111] (Figura 5.8). Massa, em unidades de massa atômica: $m(^{133}\text{Cs}) = 132,905447$ u.a.; $m(^{85}\text{Rb}) = 84,9117893$ u.a.; $m(^{87}\text{Rb}) = 86,9091835$ u.a..

	$^{85}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$	$^{87}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$
r_{max}	a	a
200	67,6489	83,8008
300	50,2289	69,5049
400	44,5831	64,5238
500	42,3731	62,5026
600	41,3493	61,5461
700	40,8135	61,0385
800	40,5067	60,7450
900	40,3188	60,5639
1000	40,1972	60,4461
1200	40,0579	60,3102
1400	39,9862	60,2398
1600	39,9456	60,1997
1800	39,9208	60,1753
2000	39,9050	60,1595
6000	39,8634	60,1180

a influência do valor da separação máxima, r_{max} , na convergência do comprimento de espalhamento para as colisões $^{85}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$ e $^{87}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$. Consideramos a energia, E , da ordem de 10^{-30} hartree garantindo um k bem pequeno de modo que a é calculado pela equação (4.24); esse valor é, por exemplo, bem menor do que o valor considerado por Zanelatto *et al* [115] que considerou a energia da ordem de 10^{-13} hartree. Para alcançar uma boa acurácia nos resultados com o p -MEF foi usada uma malha equidistante com $N_e = 60$ no intervalo $[0, 40]$ bohr, $N_e = 50$ no intervalo $[40, r_{max}]$ bohr e $k_i = 30$, garantindo um fator de convergência, $\Delta a = |a(N_e, k_i) - a(N_e, k_{i-1})|$, de pelos menos cinco casas decimais, onde $a(N_e, k_i)$ é o comprimento de espalhamento como função dos parâmetros da base (N_e e k_i). Podemos notar na tabela que os presentes resultados convergem para um valor bastante próximo dos obtidos por Jamieson *et al* [111] e Zanelatto *et al* [115] para uma larga separação máxima; a melhor concordância é alcançada em torno de $r_{max} = 1000$ bohr. Com isso demonstramos a eficiência do método utilizado neste trabalho para o estudo do sistema em questão.

Agora consideremos a CEP obtida com acurácia espectroscópica a partir de um procedimento de ajuste direto de dados experimentais do estado $X^1\Sigma^+$ do RbCs baseado no

algoritmo genético proposto por Almeida *et al* [106] dada pela equação (5.2) e pela Tabela 5.4. Na Tabela 5.7 mostramos o comprimento de espalhamento para as colisões $^{85}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$ e $^{87}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$. Os presentes resultados foram obtidos usando o p -MEF com $N_e = 60$ no intervalo $[0, 40]$ bohr, $N_e = 50$ no intervalo $[40, 6000]$ bohr e $k_i = 30$. Também na tabela são mostrados resultados para várias CEPs usando diversos conjuntos de dados de curto e longo alcance retirados das referências [111] e [115]. Nota-se na tabela que o comprimento de espalhamento é bastante sensível aos parâmetros da CEP. Os valores máximos encontrados na tabela correspondem ao conjunto IV, calculado por Jamieson *et al* [111] usando o potencial IPA de Fellows *et al* [116] para a interação de curto e os dados de longo alcance da equação (5.3) ajustados para o potencial IPA. Já os valores mínimos da tabela correspondem ao conjunto VIII calculado por Zanelatto *et al* [115] usando o potencial de curto alcance *ab initio* de Allouche *et al* [117], os coeficientes de dispersão C_6 obtido da referência [118], C_8 e C_{10} obtidos da referência [119], e os parâmetros de troca (A , β e γ) obtidos da referência [117]. Os mesmos dados de curto alcance e coeficientes de dispersão do conjunto VIII foram usados por Jamieson *et al* [111] no conjunto VI, porém com diferentes parâmetros de troca. Zanelatto *et al* [115] também utilizaram a função de Fermi para conectar suavemente os termos de curto e longo alcance. É notável que seus resultados são os únicos que contêm um valor negativo. Um sinal negativo de a indica uma interação repulsiva entre os átomos enquanto que um sinal positivo indica uma interação atrativa.

Em particular, os resultados obtidos com a CEP obtida com qualidade espectroscópica empregando p -MEF se aproximam mais do conjunto VII, também calculado por Jamieson *et al* usando seu potencial de interação de curto alcance *ab initio* e os valores teóricos dos parâmetros de longo alcance obtidos das referências [119, 120] mas com C_6 recolocado pelo valor bastante preciso de Derevianko *et al* [118]. Por sua vez, Almeida *et al* [106] determinaram os coeficientes da expansão eletrostática multipolar da interação entre os dois átomos da molécula diatômica comparando-os com outros valores encontrados na literatura. Eles demonstraram que seus resultados são os que apresentam a melhor concordância considerando uma estimativa experimental de $\chi_4 = C_6 C_{10} / C_8^2$ em aproximadamente $4/3$, como sugerido por Le Roy [121], baseado na observação dos coeficientes para estados eletrônicos de simetria Σ . Também a análise de Thakkar [122] e Mulder *et al* [123] sugere um valor de χ_4 maior que 1, 2. Podemos ver isso na Tabela 5.8 na qual são apresentados os coeficientes da expansão eletrostática multipolar extraídos da Tabela 5.4 e dos diversos conjuntos da Tabela 5.7. Portanto, os resultados de Almeida *et al* indicam uma boa estimativa

Tabela 5.7: Comprimento de espalhamento, a , para várias curvas de energia potencial do estado $X^1\Sigma^+$ usando diversos conjuntos de dados. Massa, em unidades de massa atômica: $m(^{133}\text{Cs}) = 132,905447$; $m(^{85}\text{Rb}) = 84,9117893$; $m(^{87}\text{Rb}) = 86,9091835$.

	$^{85}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$	$^{87}\text{Rb}-^{133}\text{Cs}$
Presentes	59,0770	65,4915
Conjunto I ^a	321,3	417,1
Conjunto II ^a	115,9	126,6
Conjunto III ^a	103,0	112,4
Conjunto IV ^a	380,9	564,2
Conjunto V ^a	27,79	38,87
Conjunto VI ^a	0,0902	12,43
Conjunto VII ^a	40,24	60,18
Conjunto VIII ^b	-40,618	-11,125

^a Jamieson *et al* [111]

^b Zanelatto *et al* [115]

Tabela 5.8: Coeficientes da expansão eletrostática multipolar (em unidades atômicas) extraídos da Tabela 5.4 e dos diversos conjuntos da Tabela 5.7.

	C_6 ($\times 10^3$)	C_8 ($\times 10^5$)	C_{10} ($\times 10^7$)	$\chi_4 = C_6 C_{10} / C_8^2$
Almeida <i>et al</i> [106]	6,1800	8,2142	12,836	1,18
Conjunto I	5,2840	7,3052	10,831	1,07
Conjunto II	5,4785	8,566	11	0,82
Conjunto III	5,4798	8,566	11	0,82
Conjunto IV	5,4318	8,581	11	0,81
Conjunto V	5,663	8,566	11	0,85
Conjuntos VI–VIII	5,663	7,3052	10,831	1,15

para os coeficientes de dispersão. Com isso, acreditamos que os valores encontrados neste trabalho possam ser uma boa estimativa para o comprimento de espalhamento da colisão RbCS no estado fundamental.

Capítulo 6

Aplicações em sistemas com três e quatro corpos

Nesse capítulo aplicamos os métodos teóricos e computacionais desenvolvidos ao longo dos capítulos anteriores em situações mais específicas envolvendo sistemas com três e quatro corpos. Os problemas envolvendo sistemas com três corpos são dois. Primeiro estudamos as propriedades espectrais do átomo de hélio confinado por um potencial harmônico isotrópico. Em seguida, calculamos as probabilidades de transição no processo colinear padrão $\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}$. Enfim, tratando-se de sistema com quatro corpos, calculamos os níveis de energia do problema de inversão da molécula de amônia, NH_3 . A eficiência das metodologias utilizadas é avaliada comparando nossos resultados com diversos outros previamente publicados na literatura.

6.1 Átomo de hélio confinado harmonicamente

Nesta seção apresentaremos os resultados das aplicações dos métodos teóricos e computacionais, desenvolvidos ao longo desta tese, para o estudo do átomo de hélio confinado em uma cavidade modelada por um potencial harmônico isotrópico [vide equações (4.61) e (4.62)], estudado na seção 4.2, em que obtemos o espectro de energia para diferentes parâmetros do potencial. Todos os cálculos foram feitos usando uma implementação computacional em Fortran baseada na versão- p do método do elemento finito (p -MEF) apresentada no capítulo 3. Em todos os cálculos com a p -MEF a ordem dos polinômios empregada foi a mesma para todos os elementos da malha (*i.e.*, $k_i = k, \forall i$). Também empregamos unidades

atômicas [99].

A formulação variacional adiabática do problema empregando coordenadas hiperesféricas permite efetuar os cálculos em duas etapas. Primeiro resolvemos o problema de autovalor-autovetor generalizado dado pela equação (4.41) a fim de encontrarmos os autovalores e autofunções do problema hiperangular para cada valor do hiperraio. A dimensão das matrizes hamiltoniana e superposição da parte hiperangular do problema é $(N_e \cdot k_i - 1) \cdot n_L \times (N_e \cdot k_i - 1) \cdot n_L$, onde n_L é o número de harmônicos esféricos generalizados usados na expansão da função de onda hiperangular dada pela equação (4.35). Para solucionarmos essa etapa usamos a p -MEF unidimensional com discretização equidistante da malha. A segunda etapa é a resolução do problema de autovalor-autovetor generalizado da equação (4.50) a fim de obtermos o espectro de energia do sistema em questão, onde usamos os termos de acoplamento e o potencial efetivo obtidos no problema hiperangular. A dimensão das matrizes hamiltoniana e superposição da parte hiperradial do problema é $(N'_e \cdot k'_i + 1) \cdot n \times (N'_e \cdot k'_i + 1) \cdot n$, onde n é o número de funções hiperangulares da expansão (4.33). Para solucionarmos essa etapa também usamos a p -MEF com malha uniforme.

Por causa da simetria do Hamiltoniano as soluções da equação hiperangular podem ser divididas em pares e ímpares. Logo, podemos aplicar o método do elemento finito com funções de base simetrizadas construídas na seção 3.1. Examinando os estados singleto, $S = 0$, do átomo de hélio com momento angular total $L = 0$ vemos que as condições dadas pelas equações (4.37) e (4.38), determinam que apenas as soluções pares irão existir. Neste caso, na Figura 6.1 é mostrado exemplos de funções hiperangulares, $\{\tilde{g}_{l_1 l_2}^L(\eta, \rho)\}$, simétricas para um dado valor do hiperraio, ρ , e do parâmetro, ω , do potencial harmônico isotrópico. Além disso, na Figura 6.2, são mostradas as curvas potencias para os primeiros autovalores, $\{\mathcal{E}_j(\rho)\}$, obtidos da solução da parte hiperangular (4.41) considerando duas situações, uma com $\omega = 0$, correspondente ao átomo de hélio livre, e a outra com $\omega = 0,1$ u.a. correspondendo ao confinamento harmônico. Notamos que as curvas potenciais da Figura 6.2 para $\omega = 0$ são compatíveis com os gráficos existentes na literatura (veja, por exemplo, as referências [13, 40, 124, 125]). Por outro lado, na situação de confinamento, notamos que à medida que o hiperraio cresce os autovalores angulares tendem a sentir mais a influência do potencial de confinamento aumentando rapidamente o seu valor comparativamente à situação livre.

Na Tabela 6.1 é apresentado a energia do estado fundamental do átomo de hélio livre ($\omega = 0$). Os resultado obtidos com a p -MEF é comparado com o resultado obtido por

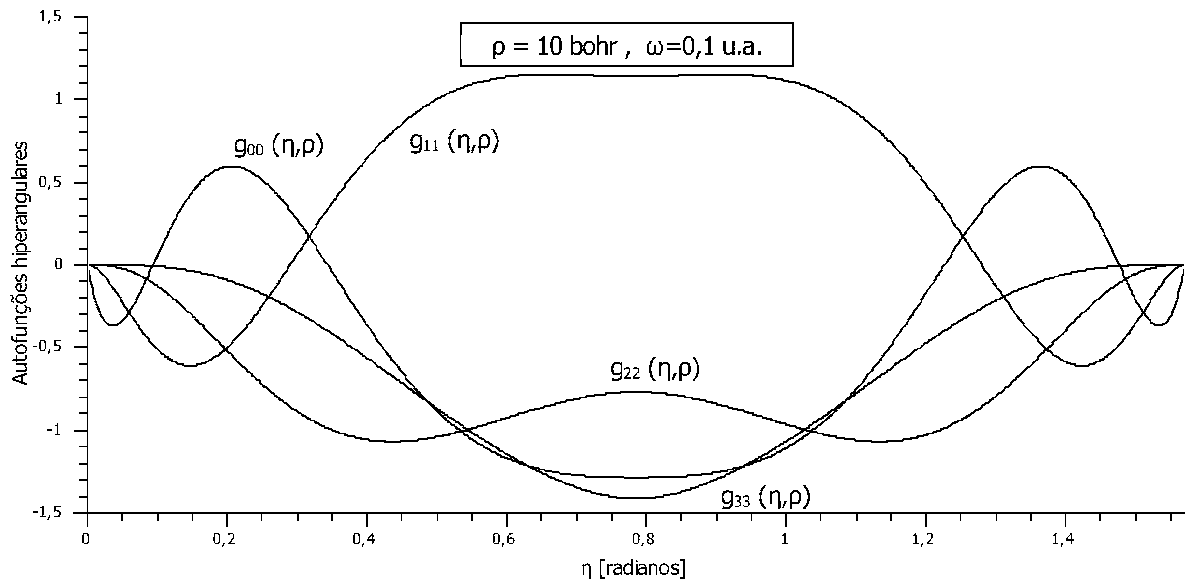


Figura 6.1: Quatro primeiras funções hiperangulares, $\{\tilde{g}_{l_1 l_2}^L(\eta, \rho)\}$, simétricas para o 6º estado hiperangular, $j = 6$, do átomo de hélio com $L = 0$, $\rho = 10$ bohr e $\omega = 0,1$ u.a.. Para melhor visualização as funções foram normalizadas

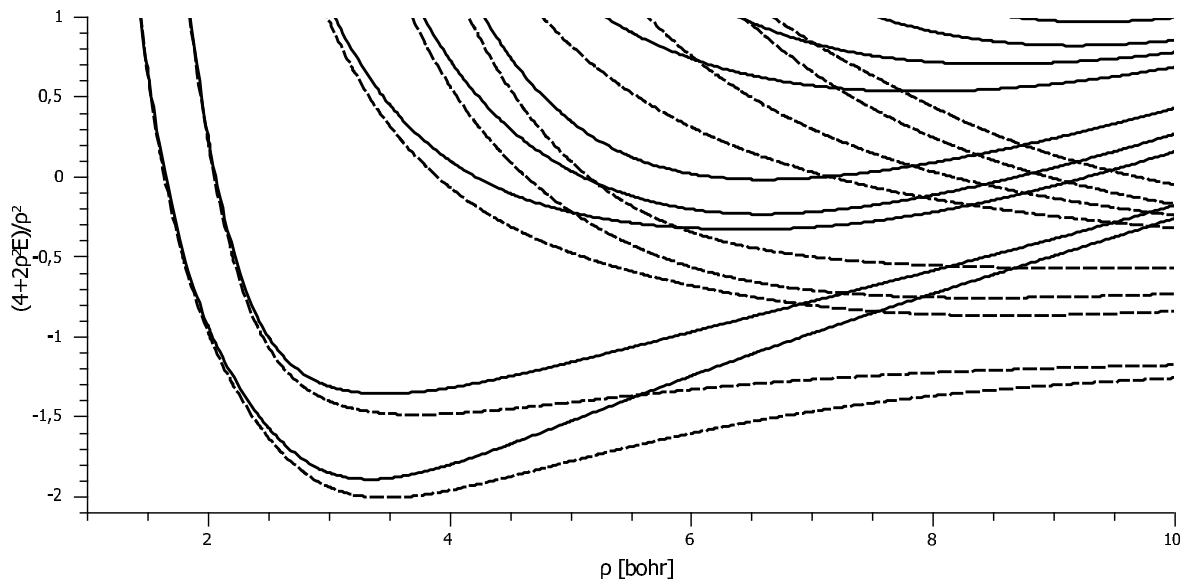


Figura 6.2: Curvas potenciais obtidas da solução da parte hiperangular do problema do átomo de hélio confinado harmonicamente. Linha tracejada corresponde a $\omega = 0$ u.a. e linha sólida corresponde a $\omega = 0,1$ u.a.. A curva de energia mais baixa foi omitida.

Masili *et al* [126] que também usou uma aproximação adiabática hiperesférica resolvendo a parte hiperangular do problema usando um procedimento numericamente exato baseado em expansões analíticas das funções hiperangulares enquanto que a parte hiperradial foi resolvida usando técnicas padrões (veja detalhes em [124, 127]). Masili *et al* incluíram 11 curvas potenciais com valor máximo dos momentos angulares individuais igual a 9 (*i.e.*, $l_1 = l_2 = 0, 1, \dots, 9$), com exceção do curva potencial mais baixa em que utilizaram 30 componentes do momento angular. Buscando um meio termo entre acurácia e tempo computacional, os cálculos com a p -MEF foram realizados usando 14 curvas potenciais com $l_1 = l_2 = 0, 1, \dots, 6$; a parte hiperangular foi resolvida adotando $N_e = 20$ e $k = 5$ enquanto que a parte hiperradial foi resolvida adotando $N_e = 50$ e $k = 10$ com $\rho_c = 10$ bohr (estado fundamental) ou $\rho_c = 20$ bohr (estados excitados). Na mesma tabela também estão outros valores obtidos de vários métodos publicados na literatura e listados na referência [126]. A Tabela 6.2 contém os dois primeiros estados excitados com momento angular total $L = 0$ e spin total $S = 0$. Os resultados com a p -MEF são comparados com os resultados de De Groote *et al* [125] que usaram um método semelhante ao de Masili *et al* com 13 curvas potenciais. Também na mesma tabela é mostrado para comparação um valor variacional retirado da mesma referência. Podemos ver em ambas as tabelas que os valores obtidos no presente trabalho estão em boa concordância com os outros valores mostrando a qualidade do nosso método variacional.

Tabela 6.1: Comparação da energia do estado fundamental, em unidades atômicas, do átomo de hélio livre ($\omega = 0$) obtida por diferentes métodos

Método	Energia [u.a.]
p -MEF	-2,904007
Expansão Analítica ^a	-2,903724
Variacional ^b	-2,903724
Método de canal-artificial hiperesférico ^c	-2,903611
Método de acoplamento forte hiperesférico ^d	-2,903815

^a Masili *et al* [126]

^b Frankowski e Pekeris [128]

^c Abrashkevich e Shapiro [129]

^d Macek [40] e Zhou *et al* [130]

Na Tabela 6.3 mostramos alguns valores de energia dos estados singleto, $S = 0$, com $L = 0$ do átomo de hélio confinado isotropicamente para duas intensidades de confinamento, $\omega = 0, 1$ e $\omega = 0.5$. Escolhemos a p -MEF com a mesma malha e parâmetros da base

Tabela 6.2: Comparação das energias dos estados singletos, em unidades atômicas, do átomo de hélio livre ($\omega = 0$) obtida por diferentes métodos

Método	Estado 2s	Estado 3s
<i>p</i> -MEF	-2,148694	-2,059149
Aproximação adiabática hiperesférica ^a	-2,145956	-2,061242
Variacional ^b	-2,145974	-2,061271

^a De Groote *et al* [125]

^b Drake e Van [131]

que os das tabelas anteriores. Notamos que mesmo em um confinamento fraco, $\omega = 0, 1$, os níveis já são significativamente diferentes dos do átomo de hélio livre apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2. Apesar de não termos dados numéricos para comparação notamos que os nossos resultados possuem valores compatíveis com os presentes na Figura 6 da referência [132]. Além disso, mostramos na Figura 6.3 o espectro de energia E , em função da intensidade do confinamento, ω . Nesta figura pode ser observado claramente um afastamento entre os níveis com $L = 0$ quando ω aumenta de valor que torna-se mais evidente à medida que o confinamento vai ficando mais forte. De fato, para grandes valores de ω a influência da correlação coulombiana de repulsão sobre os elétrons é menor e seus movimentos passam a ser principalmente governados pelo potencial harmônico de confinamento que afeta mais os estado com energias maiores.

Tabela 6.3: Níveis de energia do átomo de hélio, com $L = 0$, confinado isotropicamente por um potencial harmônico com $\omega = 0, 1$ u.a. e $\omega = 0, 5$ u.a.. Resultados obtidos usando a *p*-MEF.

Estado	Energia [u.a.]	
	$\omega = 0, 1$	$\omega = 0, 5$
1S	-2,892146	-2,655916
2S	-2,048908	-1,006816
3S	-1,756004	0,115915

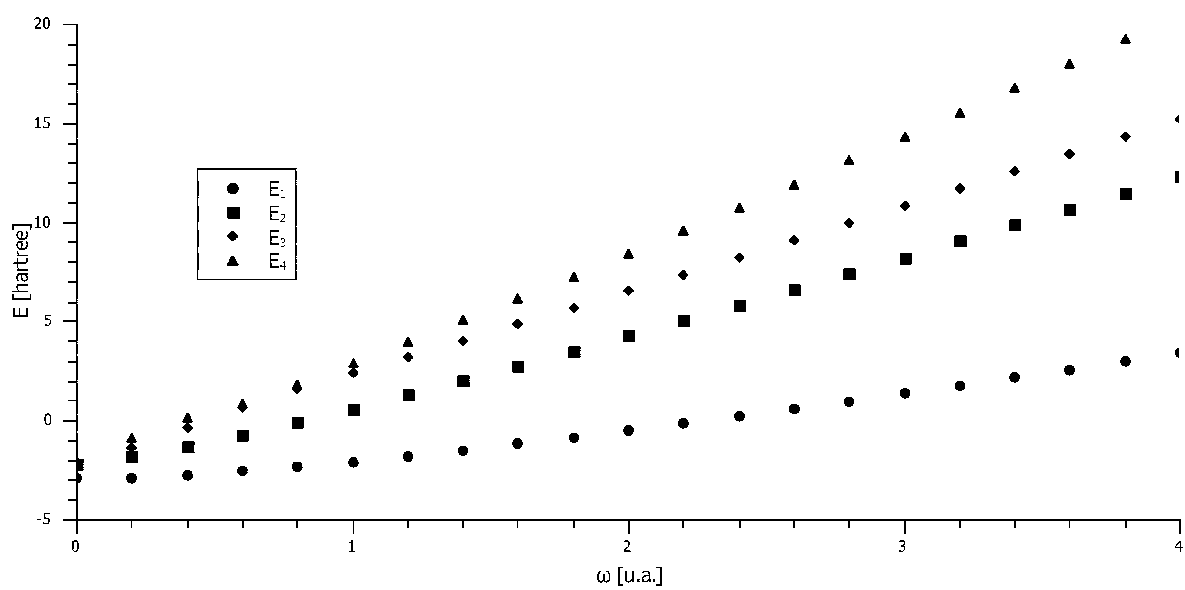


Figura 6.3: Espectro de energia E , em função da intensidade do confinamento, ω , para o átomo de hélio confinado por um potencial harmônico isotrópico.

6.2 Reação colinear H + H₂

Nesta seção testamos a metodologia desenvolvida ao longo desta tese computando as probabilidades de transição para reação colinear $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ na superfície de energia potencial LSTH [133]. Esta reação é utilizada como um padrão de referência das reações bimoleculares. O primeiro cálculo de espalhamento reativo completo para a reação $\text{H} + \text{H}_2$ foi feito por Kuppermann e Schatz [134] e desde então tem sido bastante utilizada para testar novas aproximações [135–145]. A dimensionalidade matemática reduzida do estudo correspondente transforma ele em um problema bidimensional, com um hiperraio e um hiperângulo, como vimos na seção 4.2. Esta simplicidade permite uma análise direta da metodologia sem as complexidades matemáticas das rotações moleculares em todas as dimensões do problema. Os resultados são comparados com os obtidos na literatura por outros autores [146]. Todos os cálculos foram realizados usando uma implementação computacional (em Fortran) baseada na discussão apresentada ao longo da tese. Em particular, foi empregado polinômios de mesma ordem para todos os elementos ($k_i = k, \forall i$) na versão- p do método do elemento finito (p -MEF). A matriz $\mathbf{B} = \mathbf{H} - E\mathbf{O}$ tem dimensão $(N_e \cdot k_i + 1) \cdot n \times (N_e \cdot k_i + 1) \cdot n$ e seu último bloco tem dimensão $n \times n$, onde n é o número de funções hiperangulares.

Como já vimos, a formulação variacional adiabática do problema empregando coordenadas hiperesféricas permite efetuar os cálculos em duas etapas. Primeiro diagonalizamos uma matriz a fim de encontrarmos os autovalores e autofunções do problema hiperangular (4.43) para cada valor do hiperraio. Para isso usamos a p -MEF unidimensional com a malha otimizada pelo método do elemento finito auto-consistente (MEF-AC). A segunda etapa é a obtenção da matriz R hiperesférica (4.51) usando os termos de acoplamento e o potencial efetivo obtidos no problema hiperangular. Para fazer isso, nós usamos a p -MEF com malha uniforme e a técnica de inversão de matrizes vista na seção 3.3. Em seguida, efetuamos a projeção hiperesférica para obter a matriz R em coordenadas de Jacobi (4.58). Para isso, os estados assintóticos vibracionais também foram calculados usando a p -MEF com malha otimizada com a extensão $R_\lambda^{max} = \sqrt{\rho_{max}^2 - (r_\lambda^{eq})^2}$, $r_\lambda^{min} = 0$ e $r_\lambda^{max} = R_\lambda^{max} \cdot \tan\left(\frac{\varphi_{max}}{2}\right)$ para os dois canais, onde $r^{eq} = 1.402$ bohr é a distância de equilíbrio da molécula H_2 e $\varphi_{max} = \arctan(\sqrt{3})$ é o valor máximo do hiperângulo. Por fim, as probabilidades de transição $P_{\nu_I \nu_F}(E) = |S_{\nu_I \nu_F}|^2$ são computadas a partir da matriz S dada pela expressão (4.59).

Também tomamos vantagem da simetria do problema obtendo separadamente as soluções pares e ímpares da equação hiperangular. Fizemos isso, aplicando o método do elemento finito com funções de base simetrizadas construídas na seção 3.1. Na Figura 6.4 é mostrado exemplos de autofunções hiperangulares simétricas e anti-simétricas para dois valores do hiperraio com o potencial plotado na mesma figura.

Na Tabela 6.4 apresentamos a probabilidade de reação $P_{00}(E)$ em quatro diferentes energias para ilustrar como a convergência ocorre quando aumenta-se ρ_{max} e o número de elementos da malha, N_e , mantendo o número de funções de base em cada elemento, k , idêntico para todos os valores de ρ_{max} . A razão para este fato é que quando aumenta-se k e mantém-se a dimensão de $(\mathbf{H} - E\mathbf{O})$ os resultados são essencialmente iguais, mas o tempo computacional aumenta. Portanto, é melhor utilizar um número maior de elementos na direção do hiperraio do que aumentar o parâmetro k ; veja a discussão na referência [66]. Também comparamos nosso resultado com os resultados acurados [140–142] obtidos usando um método independente do tempo baseado no princípio variacional de Kohn da matriz S (SKV) [140, 147, 148]. Note que as probabilidades de reação para três valores de energia converge para os resultados SKV quando ρ_{max} aumenta. Portanto, procurando um equilíbrio entre acurácia e baixo tempo computacional foi escolhido $\rho_{max} = 20$ bohr com o parâmetro $N_e = 200$ e $k = 6$ para os próximos cálculos.

Tabela 6.4: Probabilidade de reação selecionada $P_{00}(E)$ para algumas energias, E , para $\text{H} + \text{H}_2$ na superfície de energia potencial LSTH como função de ρ_{max} (em bohr) e N_e , com $k = 6$.

ρ_{max}	N_e	$P_{00}(E)$			
		$E = 0,5$ eV	$E = 0,8$ eV	$E = 1,1$ eV	$E = 1,4$ eV
10,0	50	0,083	0,938	0,292	0,058
	100	0,083	0,938	0,293	0,059
20,0	100	0,083	0,938	0,295	0,059
	200	0,083	0,938	0,295	0,060
30,0	150	0,083	0,938	0,295	0,060
	300	0,083	0,938	0,295	0,060
40,0	400	0,083	0,938	0,295	0,060
	SKV [†]	(0,083)	(0,938)	(0,296)	(0,060)

[†] Resultados do princípio variacional de Kohn da matriz S [140–142]

Para checar a acurácia da metodologia, na Tabela 6.5 é mostrado algumas probabilidades de transição elástica e inelástica para diferentes valores de energia. Todos os resultados apresentados estão em excelente concordância com os resultados acurados usando

a SKV. As diferenças entre nossos resultados são comparáveis com as diferenças entre os resultados SKV e os cálculos utilizando outros métodos tal como a aproximação de Hartree dependente do tempo de multi configuração [138], o formalismo do pacote de onda independente do tempo [141, 142] e a formulação do pacote de onda real dependente do tempo [139].

Tabela 6.5: Probabilidades de transição inelástica e reativa selecionadas ($\nu_I \rightarrow \nu_F$) em algumas energias, E , para o sistema $H + H_2$ ena superfície de energia potencial LSTH. Nossos presentes resultados com a p -MEF usam $\rho_{max} = 20$ bohr, $N_e = 200$ e $k = 6$.

Transição	E [eV]	Presente	SKV [†]	
Inelástica	$0 \rightarrow 0$	0,500	0,917	
		1,100	0,171	
		1,400	0,299	
		0,800	$6,17 \times 10^{-2}$	$6,22 \times 10^{-2}$
	$1 \rightarrow 1$	1,100	0,123	
		1,400	$8,70 \times 10^{-2}$	$8,74 \times 10^{-2}$
	$2 \rightarrow 2$	1,400	0,158	0,157
Reativa	$0 \rightarrow 1$	1,100	0,381	0,380
		1,400	0,225	0,224
		0,800	$4,22 \times 10^{-5}$	$3,74 \times 10^{-5}$
	$1 \rightarrow 1$	1,100	0,344	0,344
		1,400	0,304	0,305
	$0 \rightarrow 2$	1,400	0,107	0,107
	$1 \rightarrow 2$	1,400	0,125	0,126
	$2 \rightarrow 2$	1,400	0,482	0,482

[†] Resultados do princípio variacional de Kohn da matriz S [140–142]

Finalmente, nas Figuras 6.5, 6.6 e 6.7 as probabilidades reativas são mostradas como uma função da energia para as transições $\nu_I = 0 \rightarrow \nu_F = 0$, $\nu_I = 1 \rightarrow \nu_F = 0, 1$ e $\nu_I = 2 \rightarrow \nu_F = 0, 1, 2$, respectivamente. Comparamos elas com os resultados acurados de Bondi e Connor [149] e demonstramos estar em excelente concordância com esse resultados acurados, até mesmo em torno das energias de ressonância.

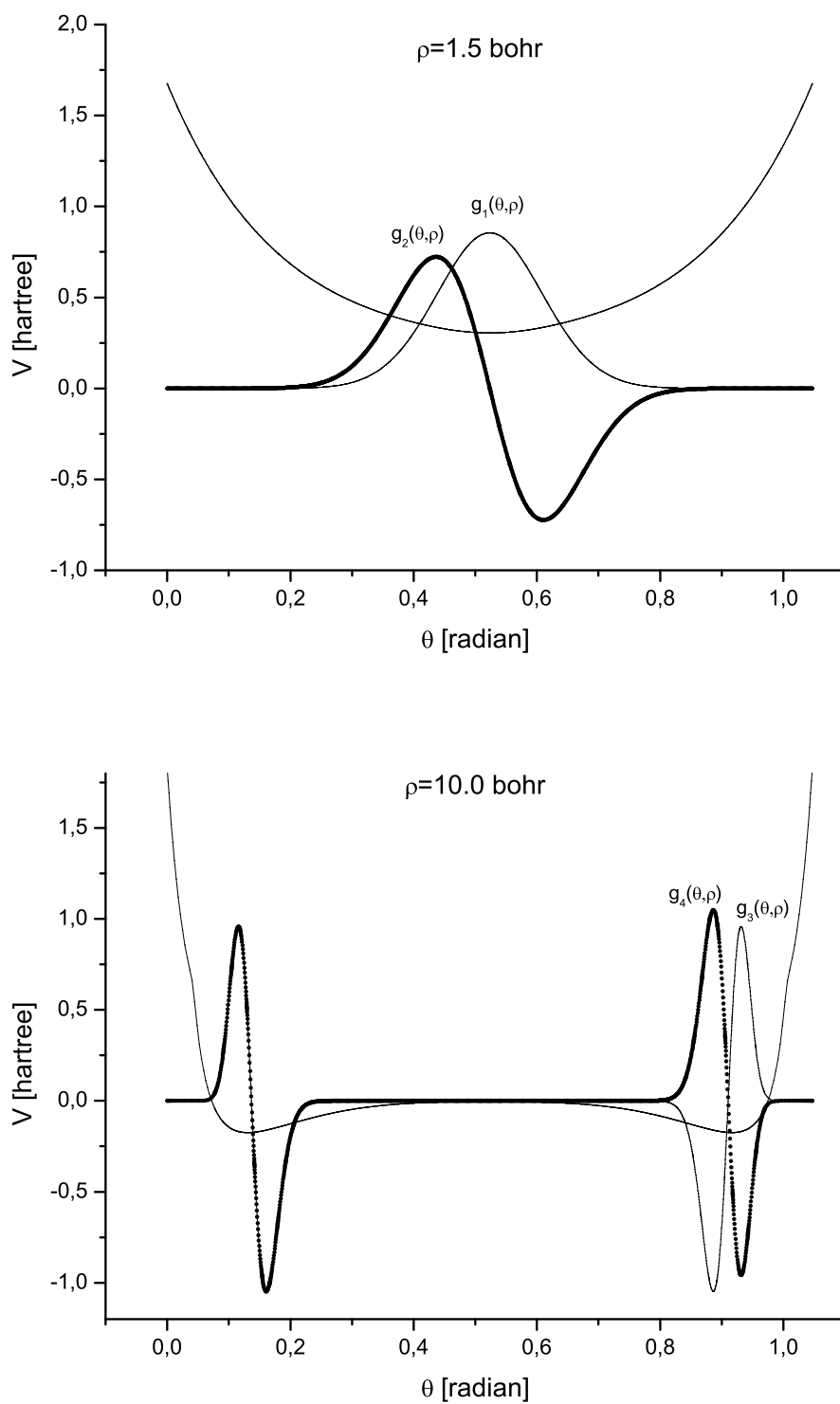


Figura 6.4: Exemplos de autofunções hiperangulares simétricas e anti-simétricas para dois valores do hiperraio para o sistema $H + H_2$. O potencial LSTH é apresentado na mesma figura.

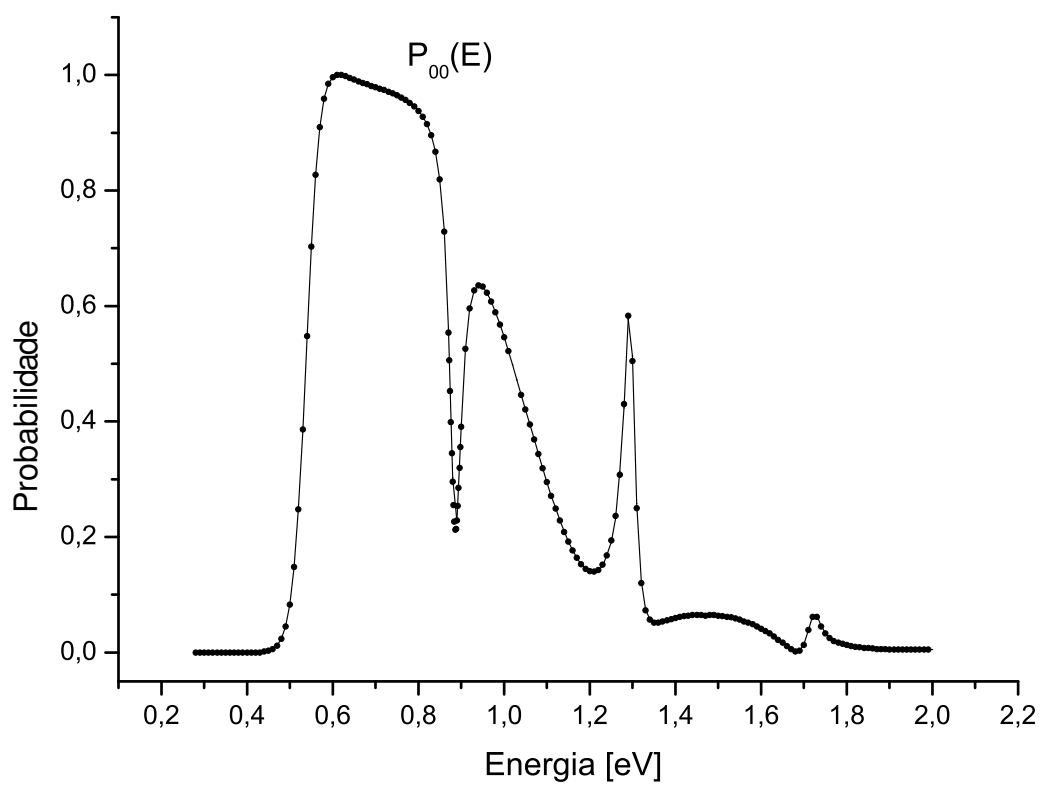


Figura 6.5: Probabilidade de transição P_{00} como função da energia total E da reação colinear $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$. As linhas sólidas dão os resultados presentes e os pontos são os resultados acurados de Bondi e Connor [149].

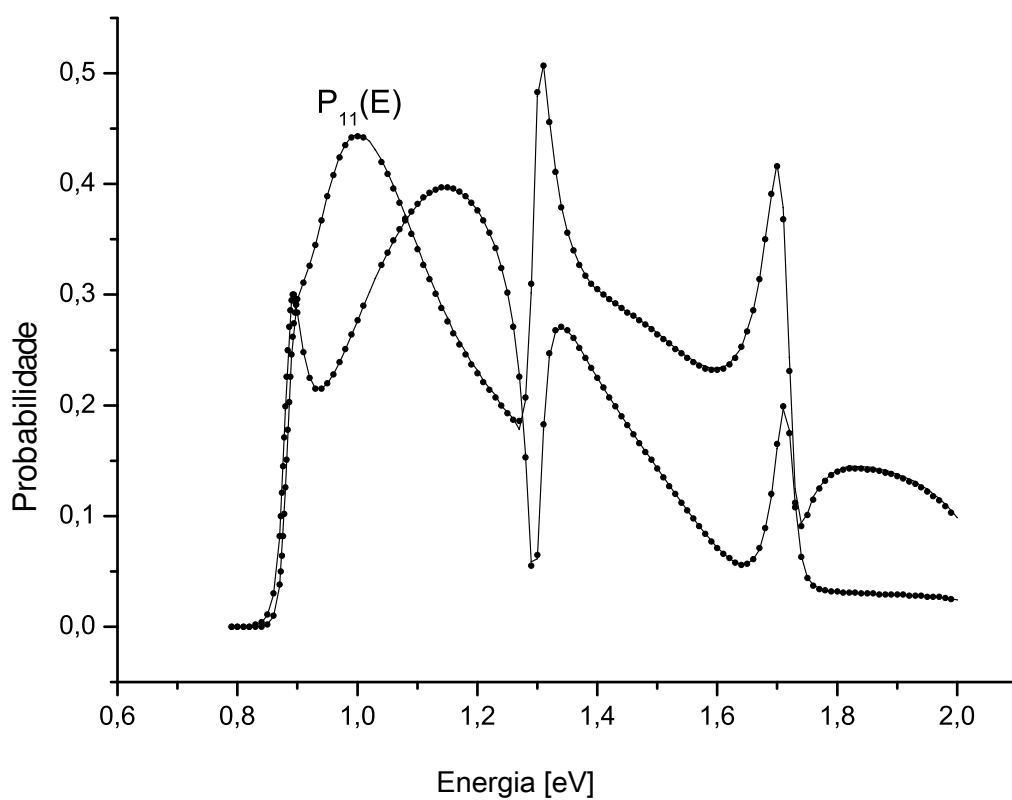


Figura 6.6: Probabilidade de transição P_{10} e P_{11} como função da energia total E da reação colinear $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$. As linhas sólidas dão os resultados presentes e os pontos são os resultados acurados de Bondi e Connor [149].

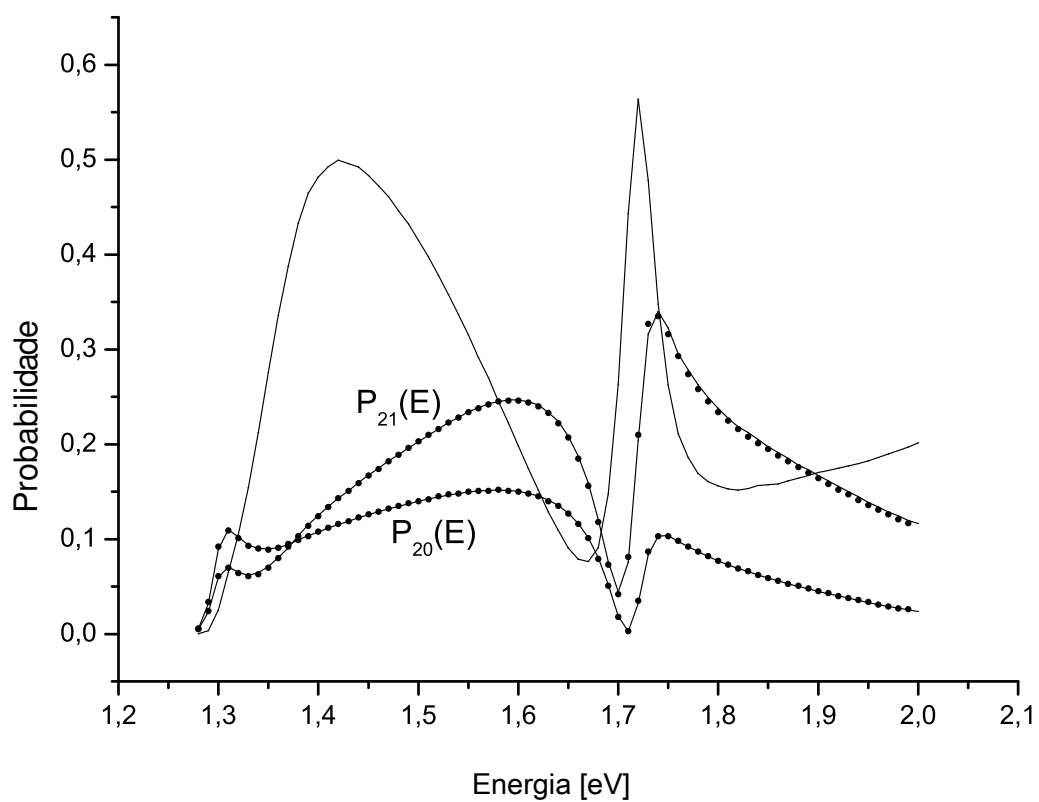


Figura 6.7: Probabilidade de transição P_{20} , P_{21} e P_{22} como função da energia total E da reação colinear $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. As linhas sólidas dão os resultados presentes e os pontos são os resultados acurados de Bondi e Connor [149].

6.3 Inversão da NH_3

Nesta seção estudamos o movimento de inversão da molécula de amônia (NH_3) [150]. Esse sistema tem uma estrutura similar à molécula piramidoidal protótipo estudada na seção 4.3. Como vimos, as partes hiperradial e hiperangular do problema são significativamente diferentes. Por exemplo, a parte hiperangular dá sempre autovalores discretos, devido aos limites dos hiperangulos e às condições de contorno. A solução da parte hiper-radial, dependendo da forma do potencial, pode conduzir a estados ligados (discretizados), mas sempre tem uma região onde as energias são contínuas. Por isso e por outras razões é natural usar diferentes aproximações para tratar a duas partes. Neste trabalho usamos o Método do Elemento Finito (MEF), apresentado no capítulo 3, para resolver a parte hiper-radial [equações (4.70) e (4.71)], enquanto que o algoritmo da hiperquantização, apresentado no apêndice A, é usado para encontrar as soluções da parte hiperangular [equações (4.68) e (4.73)]. O algoritmo da hiperquantização foi originalmente desenvolvido por Aquilanti *et al* [151, 152] para tratar problemas de espalhamento, e é basicamente uma técnica de discretização dos hiperesféricos harmônicos em uma grade de pontos. Com isso constrói-se uma representação algébrica do problema de autovalor-autovetor com características atrativas do ponto de vista computacional. Essa é a primeira vez que ambas as metodologias são utilizadas em conjunto, explorando a grande utilidade do algoritmo da hiperquantização para resolver equações diferenciais típicas encontradas em problemas da química e a fácil adaptatividade do método do elemento finito para resolver os diversos tipos de equações diferenciais parciais encontradas na física, engenharia, matemática, etc.

Nas Figuras 6.8 e 6.9 os autovalores adiabáticos são representadas em função de r_{EB} que está relacionado com o hiperraio pela equação (4.67). Autovalores simétricos e assimétricos são desenhados com os fundos dos vales (o mínimo de energia) e as cristas (as correspondentes alturas das barreiras, associadas à configuração planar D_{3h}). A Figura 6.10 reporta a curva adiabática alternativa enquanto que nas Tabela 6.6 e 6.7 dá-se os autovalores do movimento de inversão do guarda-chuva calculados com métodos diferentes. Conforme notação na literatura, nas tabelas indicamos os níveis simétricos e anti-simétricos, respectivamente, por $l\nu_2^+$ e $l\nu_2^-$, onde l numera os níveis. Os dois primeiros níveis são indicados por GS^+ (symmetric ground state) e GS^- (antisymmetric ground state). Na tabela 6.6 consideramos para comparação os resultados teóricos da referência [153]. De modo geral, podemos notar na tabela que o cálculo bidimensional aproxima mais os resultados

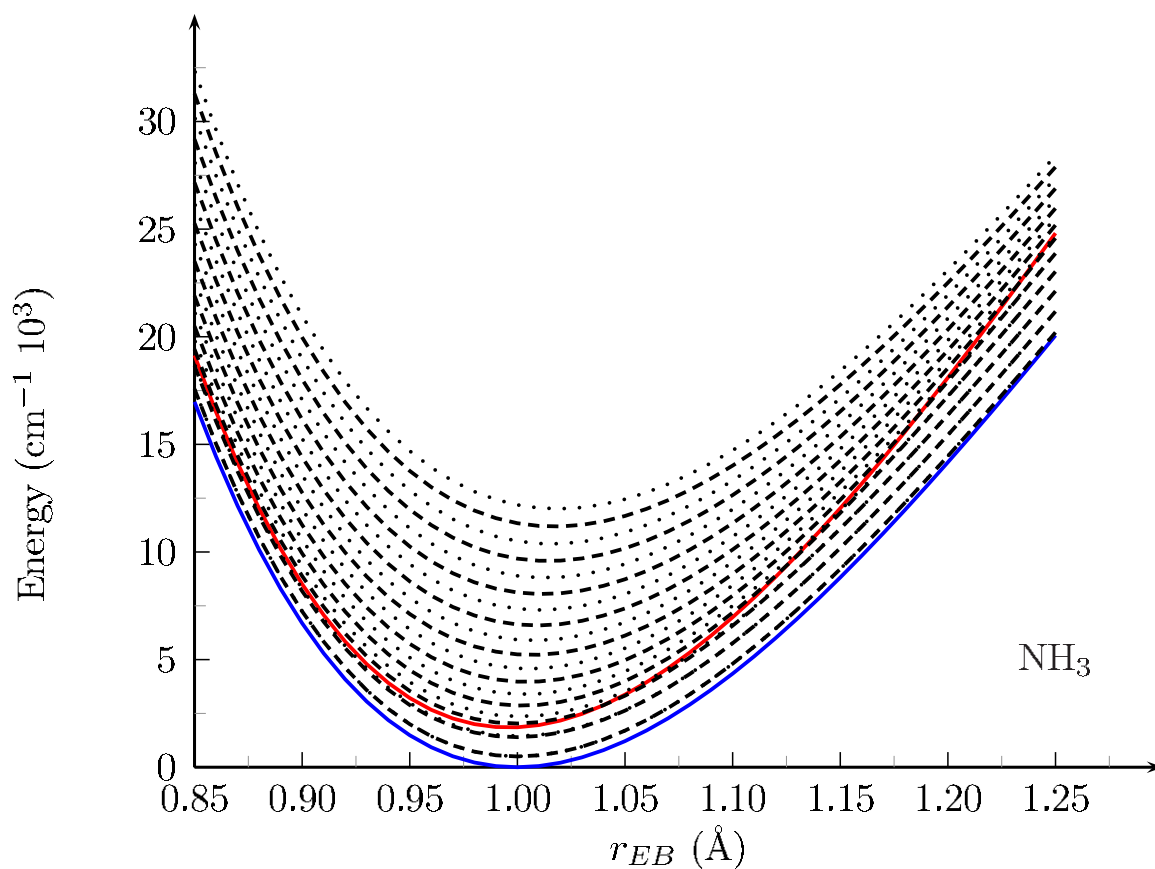


Figura 6.8: Autovalores adiabáticos em função de r_{EB} . Vale de fundo: linha azul. Crista: linha vermelha. As linhas pretas são as curvas adiabáticas; em particular, as tracejadas (pontilhadas) são dadas pelas soluções simétrica (anti-simétrica).

do que o cálculo unidimensional efetuado na referência [57]. Em particular, nota-se que a aproximação adiabática alternativa conduz a resultados ainda mais próximos. Na tabela 6.7 consideramos para comparação os resultados experimentais da referência [154] e também notamos uma boa concordância entre os resultados.

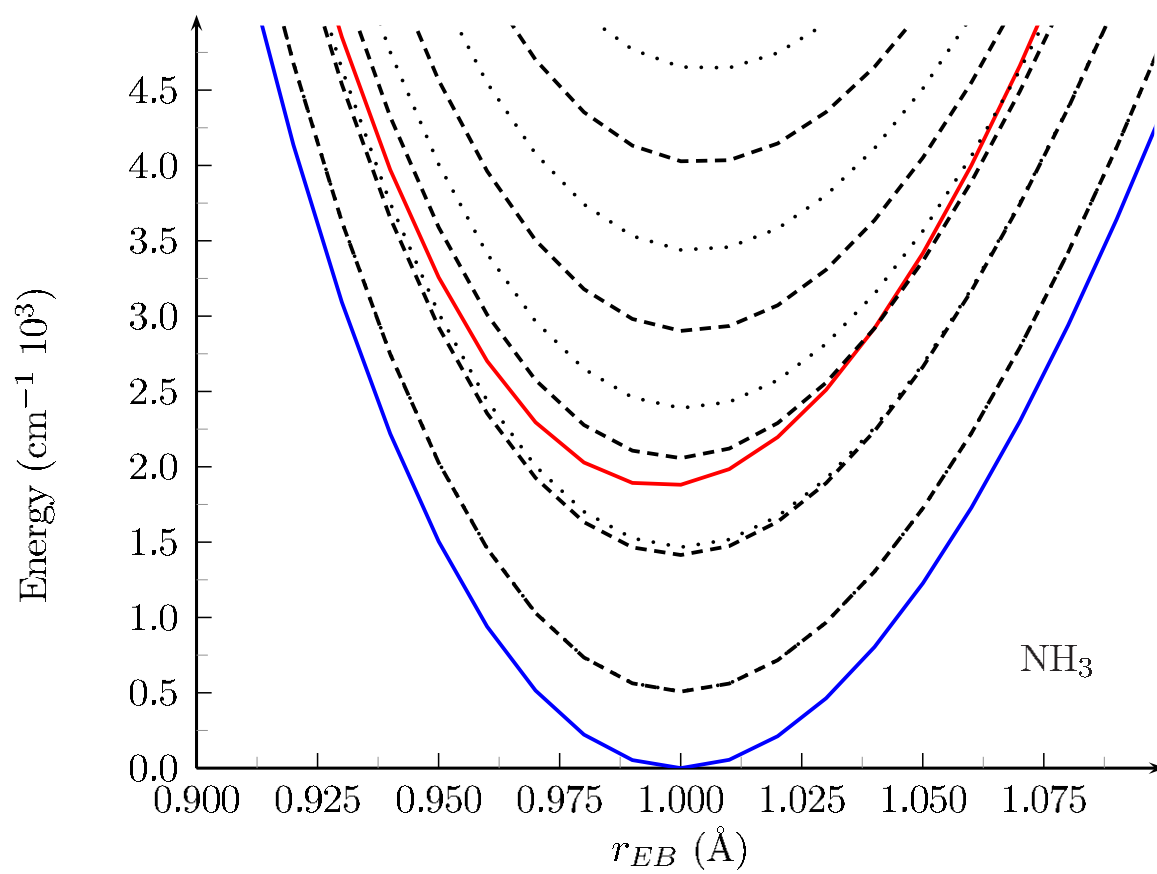


Figura 6.9: Zoom da Figura 6.8.

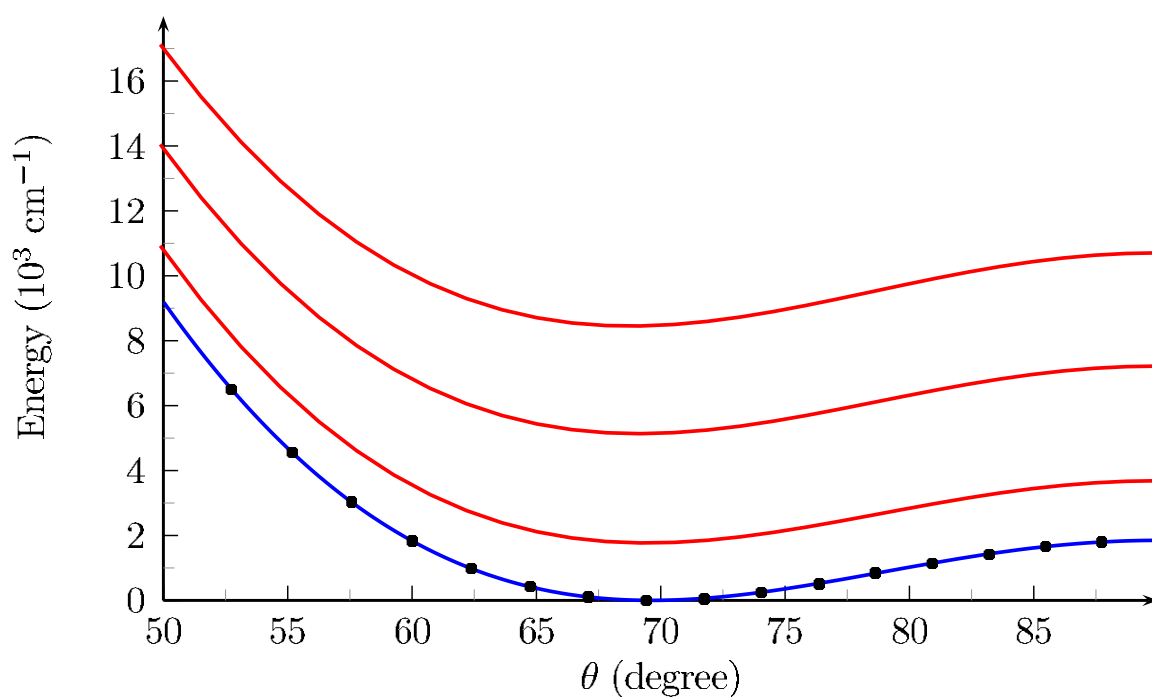


Figura 6.10: Curvas adiabáticas alternativas. Caminho de inversão do guarda-chuva predito pelo ρ de equilíbrio: linha azul. Otimizado: pontos. Linhas vermelhas: curvas adiabáticas calculadas resolvendo a equação hiperradial com o MEF para cada valor de θ .

Tabela 6.6: Níveis de inversão da molécula NH_3 para $n = 0$. Valores em cm^{-1} .

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
GS^+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
GS^-	1,258	1,275	1,011	1,006	0,96
ν_2^+	904,504	914,146	921,588	920,157	922,92
ν_2^-	956,527	963,707	965,651	963,752	964,74
$2\nu_2^+$	1545,693	1581,646	1574,500	1573,008	1577,97
$2\nu_2^-$	1877,792	1887,358	1887,233	1883,573	1882,32
$3\nu_2^+$	2388,998	2402,226	2396,490	2391,698	2387,96
$3\nu_2^-$	2925,404	2919,632	2925,582	2918,739	2909,76
$4\nu_2^+$	3512,787	3495,734	3507,887	3498,950	3485,55
$4\nu_2^-$	4137,072	4105,599	4127,049	4115,686	4093,93

(a) Problema unidimensional resolvido para ρ de equilíbrio (Ragni *et al* [57]). Valores tomados com respeito à energia de ponto zero (EPZ) que é $506,530 \text{ cm}^{-1}$.

(b) Propagação ao longo do hiperraio, primeiro nível de estiramento para cada curva adiabática da Figura (6.8). EPZ= $2306,183 \text{ cm}^{-1}$.

(c) Procedimento alternativo usando a aproximação dada pela equação (4.74) para ρ em seu valor em equilíbrio. EPZ= $2309,556$.

(d) Procedimento alternativo com ρ variável. Níveis obtidos com algoritmo da hiperquantização estendido. EPZ= $2308,232$.

(e) Pesonen *et al* [153].

Tabela 6.7: Níveis de inversão da molécula NH_3 para $n = 1$. Valores em cm^{-1} .

	(a)	(b)	(c)	(d)
GS^+	3433,661	3432,501	3429,541	3443,63
GS^-	3434,953	3433,132	3430,136	3444,00
ν_2^+	4364,179	4390,374	4381,721	4416,91
ν_2^-	4410,476	4420,643	4410,342	4435,40
$2\nu_2^+$	5081,778	5079,259	5069,411	
$2\nu_2^-$	5343,320	5348,781	5330,591	
$3\nu_2^+$	5880,270	5858,508	5835,866	
$3\nu_2^-$	6359,697	6371,815	6341,592	
$4\nu_2^+$	6925,522	6945,339	6908,008	
$4\nu_2^-$	7516,756	7555,632	7510,547	

(a) Propagação ao longo do hiperraio, segundo nível de estiramento para cada curva adiabática da Figura (6.8). Valores tomados com respeito à energia de ponto zero (EPZ) que é 2306,183.

(b) Procedimento alternativo usando a aproximação dada pela equação (4.74) para ρ em seu valor em equilíbrio. EPZ=2309,556.

(c) Procedimento alternativo com ρ variável. Níveis obtidos com algoritmo da hiperquantização estendido. EPZ=2308,232.

(d) Spirko e Kramer [154].

Conclusões e Perspectivas

Nesta tese desenvolvemos e implementamos computacionalmente metodologias numéricas para determinação de algumas propriedades de sistemas ligados e colisões atômicas e moleculares com até quatro corpos. Os procedimentos utilizados foram baseados no formalismo variacional para estados estáveis e no formalismo variacional da matriz R para estados de espalhamento, usando sistemas de coordenadas (hiper)esféricas, que permitem a separação das variáveis (hiper)angulares e (hiper)radial no mesmo sentido que a conhecida separação adiabática dos movimentos eletrônicos e nucleares. Empregamos a versão- p do método do elemento finito (p -MEF) para expandir a parte (hiper)radial da função de onda em um conjunto finito de funções de base, propondo também uma nova p -MEF com funções de base apropriadas a problemas com uma dada simetria. Aplicamos estas metodologias nos seguintes problemas de interesse físico: o efeito do plasma nas propriedades espectrais de íons hidrogenoides; a estrutura eletrônica do átomo de hidrogênio confinado endoedralmente por fulerenos usando um novo potencial modelo; o cálculo do comprimento de espalhamento para a colisão elástica entre os átomos de rubídio e césio; as propriedades espectrais do átomo de hélio confinado por um potencial harmônico isotrópico; o cálculo das probabilidades de transição no processo colinear $H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$; e a inversão da molécula de amônia, NH_3 . Observamos, de modo geral, que nossos resultados concordaram com outros bastante precisos previamente publicados.

No que diz respeito ao estudo dos sistemas quânticos ligados apontamos alguns aspectos importantes considerando os resultados dos capítulos 5 e 6. Primeiro, observamos que na presente metodologia as funções de base não são modeladas de modo a serem restritas ao cálculo de poucos estados, portanto fornece qualquer nível de energia (dentro de um limite finito de funções de bases). Segundo, no estudo de sistemas confinados notamos que o procedimento variacional utilizando a p -MEF é suficientemente acurado para qualquer

extensão da região de confinamento. Sobre o novo potencial modelo proposto a fim de descrever o confinamento de átomos em fulerenos, acreditamos que esse tipo de potencial Gaussiano esférico de curto-alcance atrativo simula melhor o confinamento físico do que um potencial esférico de curto-alcance mais simples. Além disso, o uso de funções Gaussianas é conveniente em cálculos envolvendo a integração do potencial, de modo que esse modelo pode ser aplicado a outros sistemas aproximadamente esféricos e átomos multieletrônicos. Também o número de funções de base necessário para convergir os resultados é pequeno. Chamamos a atenção para o fato de que usando a p -MEF em um problema de confinamento a imposição da condição de contorno pode ser feita diretamente sobre a função de onda, sendo suficiente remover uma função de base local da expansão da função de onda.

Em relação ao estudo de colisões quânticas também apontamos alguns aspectos importantes considerando os resultados dos capítulos 5 e 6. Primeiro observamos que o procedimento que utiliza o método da matriz R junto com a p -MEF é suficientemente acurado mesmo em distâncias interatômicas muito grandes, tipicamente da ordem de milhares de bohr. Segundo, notamos que as matrizes hamiltoniana e superposição precisam ser construídas somente uma vez e então, armazenadas na memória do computador, podem ser utilizadas para calcular as informações de espalhamento em qualquer energia. Além disso, a presente metodologia permite determinar todas as probabilidades de transição reativa e inelástica em um único cálculo para cada energia, distinto dos métodos dependentes do tempo onde usualmente é necessário realizar diversas propagações do pacote de onda. Enfatizamos que, usando as propriedades da p -MEF, podemos implementar um eficiente algoritmo para obtenção da matriz R baseado numa técnica de inversão de matriz que usa pequenos blocos da matriz, onde são necessários manter na memória do computador os blocos não nulos da matriz. A vantagem é que isso reduz o esforço requerido para inversão da matriz, que geralmente é bastante grande em aproximações variacionais.

Outra consideração é que muitos métodos usam funções de base teste modeladas para descrever problemas específicos e tais funções têm que ser modificadas se desejarmos estudar um sistema diferente ou mais complexo. Contudo, a p -MEF pode ser aplicada a uma variedade de sistemas sem a necessidade de novas funções de base teste. Vale ressaltar que devido as funções de base da MEF serem locais, as matrizes são esparsas e concentradas na diagonal, o que possibilitará a implementação de algoritmos computacionais rápidos, como o de Lanczos [155]; além disso, as integrações envolvendo essas funções de base não precisam ser efetuadas em toda a região do espaço. Também a proposta de uma nova p -MEF com

funções de base apropriadas a problemas com uma dada simetria, e utilização do método do elemento finito auto-consistente (MEF-AC) para otimização da malha de elementos, proporcionam uma diminuição das dimensões das matrizes envolvidas no problema permitindo uma redução do tempo computacional nas diagonalizações envolvidas.

Concluimos, então, que os procedimentos, centrados na versão- p do método do elemento finito, apresentados ao longo desta tese foram em geral bastante eficientes e esperamos ter mostrado a viabilidade da aplicação destes na física atômica e molecular. Acreditamos que a realização desse trabalho represente um ponto de partida para alcançar o nosso principal objetivo nesse campo de pesquisa: a construção de códigos computacionais baseados em novas metodologias variacionais para solução da equação de Schrödinger independente do tempo que são capazes de efetuar cálculos extensos de propriedades tanto de sistemas quânticos ligados como de colisões quânticas. Seguindo esse objetivo, temos a perspectiva de estudar outros sistemas além dos estudados nessa tese. Destacamos o tratamento completo dos estados rovibracionais de moléculas poliatômicas, o estudo de reações bimoleculares multidimensionais e o estudo de outros átomos leves confinados espacialmente. Para esses problemas é necessário desenvolver uma forma eficiente de tratar a parte envolvendo os hiperângulos que definem a orientação de um ponto na hipersuperfície do problema em coordenadas hiperesféricas. Neste sentido, uma das possibilidades pode ser uma combinação do nosso procedimento com o algoritmo de hiperquantização, como fizemos no problema da molécula de amônia. Uma outra extensão possível da nossa metodologia para implementação em um futuro próximo é considerar reações que envolvem múltiplos estados eletrônicos com acoplamentos não-adiabáticos. Por exemplo, para estudar reação colineares usando a representação diabática são necessárias pequenas modificações no nosso código computacional [156–159].

Apêndice A

Algoritmo da hiperquantização

O problema diferencial, na variável θ , resolvível pelo algoritmo da hiperquantização é o associado ao hamiltoniano da forma:

$$\hat{H}(\theta) = -\frac{\hbar^2}{2m\rho^2} \Delta(\theta) + V(\theta) , \quad (\text{A.1})$$

onde m é a massa, $\Delta(\theta)$ é operador diferencial, ρ é um parâmetro e $V(\theta)$ é o potencial. As soluções diretas da parte cinética desta equação são os polinômios de Legendre $P_l(\theta)$. O primeiro passo do algoritmo da hiperquantização é discretizá-los introduzindo a variável ξ :

$$-\cos(\theta) = \frac{2\xi}{M} = x , \quad (\text{A.2})$$

onde $\xi = -M/2, -M/2 + 1, \dots, M/2 - 1, M/2$ e M é o número de intervalos da grade. Se K_l é o fator de normalização então

$$P_l^M(\xi) = K_l \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l . \quad (\text{A.3})$$

Para $M \rightarrow \infty$ temos que

$$\sum_{l=0}^M P_l^M(\xi) P_l^M(\xi') = \delta_{\xi' - \xi} . \quad (\text{A.4})$$

Os elementos de matriz são calculados invertendo os papéis da variável discreta ξ e o grau do polinômios de Legendre l . Consequentemente os elementos da matriz são calculados

como

$$\begin{aligned}
H^{\xi',\xi} &= \sum_{l=0}^M P_l^M(\xi') \left[-\frac{\hbar^2}{2m\rho^2} \Delta^M(\xi) + V(\xi) \right] P_l^M(\xi) \\
&= \sum_{l=0}^M P_l^M(\xi') \left[\frac{\hbar^2}{2m\rho^2} l(l+1) + V(\xi) \right] P_l^M(\xi) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m\rho^2} \sum_{l=0}^M \left[l(l+1) P_l^M(\xi') P_l^M(\xi) \right] + V(\xi) \delta_{\xi',\xi} .
\end{aligned} \tag{A.5}$$

É conhecido da literatura [160] que a equação de recorrência

$$a(\xi) P_l^M(\xi-1) + \left(b(\xi) - f^M(\xi) l(l+1) \right) P_l^M(\xi) + c(\xi) P_l^M(\xi+1) \simeq 0 , \tag{A.6}$$

é verdadeira para $M \rightarrow \infty$ e

$$\begin{aligned}
a(\xi) &= \xi^2 - \xi - \frac{M^2}{4} - \frac{M}{2} , \\
b(\xi) &= -2\xi^2 + \frac{M^2}{2} + M , \\
c(\xi) &= \xi^2 + \xi - \frac{M^2}{4} - \frac{M}{2} .
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Esta relação de recorrência permite escrever elementos matriciais em uma forma simples:

$$\begin{aligned}
H^{\xi',\xi} &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_l P_l^M(\xi') \left[a(\xi) P_l^M(\xi-1) + b(\xi) P_l^M(\xi) + c(\xi) P_l^M(\xi+1) \right] + V(\xi) \delta_{\xi',\xi} , \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} \left[a(\xi) \delta_{\xi',\xi-1} + b(\xi) \delta_{\xi',\xi} + c(\xi) \delta_{\xi',\xi+1} \right] + V(\xi) \delta_{\xi,\xi'} .
\end{aligned} \tag{A.8}$$

A matriz a ser diagonalizada é tridiagonal, logo algoritmos computacionais rápidos, como o de Lanczos, podem ser implementados.

Como um exemplo, mostramos a representação matricial do problema descrito na subseção 4.3.2 dado pela equação (4.73), indicada por \mathbf{H} e obtida expandindo a autofunção em um apropriado conjunto de funções de base. Primeiro nota-se que \mathbf{H} não é simétrico, e seus elementos matriciais são

$$H^{\xi',\xi} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[a(\xi) \delta_{\xi',\xi-1} + b(\xi) \delta_{\xi',\xi} + c(\xi) \delta_{\xi',\xi+1} \right] + \frac{\mathcal{E}_n(\xi)}{\mathcal{F}_n(\xi)} \delta_{\xi,\xi'} . \tag{A.9}$$

Para resolver esse problema os autovalores são multiplicados por uma matriz diagonal \mathbf{S} com elementos da diagonal dados por

$$S^{\xi',\xi} = (S^{\xi',\xi})^{1/2} (S^{\xi,\xi})^{1/2} = \frac{E_{n,l}}{\mathcal{F}_n(\xi)} \delta_{\xi,\xi'} . \tag{A.10}$$

Agora observe que o problema pode ser simetrizado rearranjando ele como segue

$$\begin{aligned}
\mathbf{H} \mathbf{C} &= E \mathbf{S} \mathbf{C} , \\
\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C} &= E \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{C} , \\
\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}' &= E \mathbf{C}' , \\
\mathbf{H}' \mathbf{C}' &= E \mathbf{C}' ,
\end{aligned}$$

onde \mathbf{C} são os autovetores. Por fim a matriz \mathbf{H}' fica construída como

$$\mathbf{H}' = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \dots & H'^{-2,-2} & H'^{-2,-1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & H'^{-1,-2} & H'^{-1,-1} & H'^{-1,0} & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & H'^{0,-1} & H'^{0,0} & H'^{0,1} & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & H'^{1,0} & H'^{1,1} & H'^{1,2} & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & H'^{2,1} & H'^{2,2} & \dots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} , \quad (\text{A.11})$$

onde

$$H'(\xi', \xi) = \sqrt{\mathcal{F}(\xi') \mathcal{F}(\xi)} H^{\xi', \xi} . \quad (\text{A.12})$$

A matriz é também centro-simétrica e é fatorizada em duas submatrizes (soluções simétrica e anti-simétrica).

Bibliografia

- [1] D. J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*. Sausalito: University Science Books, 2007.
- [2] A. Szabo. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola: Dover Publications, 1996.
- [3] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo: Livraria de Física, 2004.
- [4] A. Messiah. *Quantum Mechanics Two Volumes Bound as One*. New York: Dover, 1999.
- [5] M. Baer. *Beyond Born-Oppenheimer: Electronic Nonadiabatic Coupling Terms and Conical Intersections*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
- [6] L. R. Ram-Moham. *Finite Element and Boundary Element Applications in Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press, 2002.
- [7] S. Ichimaru. “Strongly coupled plasma: High-density classical plasmas and degenerate electron liquids”. In: *Rev. Mod. Phys.* 54 (1982), p. 1017.
- [8] A. N. Sil, S. Bhattacharyya e P. K. Mukherjee. “Atomic structure under external confinements: Effect of plasma”. In: *Int. J. Quantum Chem.* 107 (2007), p. 2708.
- [9] T. Akasaka e S. Nagase. *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*. Dordrecht: Kluwer, 2003.
- [10] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune e M. J. Heben. “Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes”. In: *Nature* 386 (1997), p. 377.
- [11] J. Weiner. *Cold and Ultracold Collisions in Quantum Microscopic and Mesoscopic Systems*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.

- [12] C. D. Lin. “Hyperspherical coordinate approach to atomic and other Coulombic three-body systems”. In: *Phys. Rep.* 257 (1995), p. 1.
- [13] U. Fano. “Correlations of two excited electrons”. In: *Rep. Prog. Phys.* 46 (1983), p. 97.
- [14] W. Jaskólski. “Confined many-electron systems”. In: *Phys. Rep.* 271 (1996), p. 1.
- [15] L. Jacak, P. Hawrylak e A. Wójs. *Quantum Dots*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- [16] G. Nyman e H.-G. Yu. “Quantum theory of bimolecular chemical reactions”. In: *Rep. Prog. Phys.* 60 (2000), p. 1001.
- [17] M. B. Smith e J. March. *March’s Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and, Structure*. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [18] W. S. Struve. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- [19] M. Born e J. R. Oppenheimer. “Zur quantentheorie der molekeln”. In: *Ann. Phys.* 84 (1927), p. 457.
- [20] H. Nakamura. “Theoretical studies of chemical dynamics: Overview of some fundamental mechanisms”. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997), p. 299.
- [21] J. R. Mohallem e F. V. Prudente. “Métodos Além da Aproximação de Born-Oppenheimer”. In: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Ed. por N. H. Morgon e K. Coutinho. São Paulo: Livraria de Física, 2007.
- [22] M. Baer. “Introduction to the theory of non-adiabatic coupling terms in molecular systems”. In: *Phys. Rep.* 358 (2002), p. 75.
- [23] I. M. Gelfand e S. V. Fomin. *Calculus of Variations*. New York: Dover, 2000.
- [24] S. K. Adhikari. *Variational Principles and the Numerical Solution of Scattering Problems*. New York: John Willey & Sons, 1998.
- [25] E. P. Wigner e L. Eisenbud. “Higher angular momenta and long range interaction in resonance reactions”. In: *Phys. Rev.* 72 (1947), p. 29.
- [26] P. B. Burke. *R-Matrix Theory of Atomic Collisions: Application to Atomic, Molecular and Optical Processes*. Berlin: Springer-Verlag, 2011.
- [27] M. Born e K. Huang. *Dynamical Theory of Cristal Lattices*. New York: Oxford University Press, 1954.

- [28] A. C. P. Bitencourt. “Estudos de Processos Envolvendo a Interação da Radiação com a Matéria: Transições Radiativas e Fotodissociação com Acoplamento Não Adiabático”. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, 2004.
- [29] C. A. Mead e D. G. Truhlar. “Conditions for the definition of a strictly diabatic electronic basis for molecular systems”. In: *J. Chem. Phys.* 77 (1982), p. 6090.
- [30] W. Kaplan. *Advanced Calculus*. 4^a ed. Addison-Wesley, 1991.
- [31] W. H Press, S. A Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*. 2^a ed. New York: Cambridge University Press, 1992.
- [32] J. R. Taylor. *Scattering Theory: The Quantum Theory on Nonrelativistic Collisions*. Mineola: John Wiley & Sons, 1972.
- [33] L. M. Delves. “Tertiary and general-order collisions”. In: *Nucl. Phys.* 9 (1959), p. 391.
- [34] L. M. Delves. “Tertiary and general-order collisions (II)”. In: *Nucl. Phys.* 20 (1960), p. 275.
- [35] F. T. Smith. “Modified heliocentric coordinates for particle dynamics”. In: *Phys. Rev. Lett* 45 (1980), p. 1157.
- [36] V. Aquilanti e S. Cavalli. “Coordinates for molecular dynamics: Orthogonal local systems”. In: *J. Chem. Phys.* 85 (1986), p. 1355.
- [37] T. H. Gronwall. “The helium wave equation”. In: *Phys. Rev.* 51 (1937), p. 655.
- [38] V. Aquilanti, G. Capecchi e S. Cavalli. “Hyperspherical coordinates for chemical reaction dynamics”. In: *Adv. Quantum Chem.* 36 (1999), p. 341.
- [39] V. Aquilanti, S. Cavalli e G. Grossi. “Hyperspherical coordinates for molecular dynamics by the method of trees and the mapping of potential energy surfaces for triatomic systems”. In: *J. Chem. Phys.* 85 (1986), p. 1362.
- [40] J. Macek. “Properties of autoionizing states of He”. In: *J. Phys. B* 1 (1968), p. 831.
- [41] F. T. Smith. “A symmetric representation for three-body problems. I. Motion in a plane”. In: *J. Math. Phys.* 3 (1962), p. 735.
- [42] R. C. Whitten e F. T. Smith. “Symmetric representation for three-body problems. II. Motion in space”. In: *J. Math. Phys.* 9 (1968), p. 1103.

- [43] A. Kuppermann. "A useful mapping of triatomic potential energy surfaces". In: *Chem. Phys. Lett.* 32 (1975), p. 374.
- [44] V. Aquilanti, S. Cavalli e G. Grossi. "Representation in hyperspherical and related coordinates of the potential-energy surface for triatomic reactions". In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990), p. 1681.
- [45] M. Ragni, A. C. P. Bitencourt e V. Aquilanti. "Hyperspherical and related types of coordinates for the dynamical treatment of three-body systems". In: *Prog. Theor. Chem. Phys.* 16 (2007), p. 133.
- [46] F. T. Smith. "Participation of vibration in exchange reactions". In: *J. Chem. Phys.* 31 (1959), p. 1352.
- [47] M. Ragni, A. C. P. Bitencourt e V. Aquilanti. "Orthogonal coordinates for the dynamics of four body and for the representation of potentials of tetra-atomic molecules". In: *Int. J. Quantum Chem.* 107 (2007), p. 2870.
- [48] F. T. Smith. "Generalized angular momentum in many-body collisions". In: *Phys. Rev.* 120 (1960), p. 1058.
- [49] J. Avery. *Hyperspherical Harmonics: Applications in Quantum Theory*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [50] H. Goldstein. *Classical Mechanics*. 2^a ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1980.
- [51] B. R. Johnson. "On hyperspherical coordinates and mapping the internal configurations of a three body system". In: *J. Chem. Phys.* 73 (1980), p. 5051.
- [52] B. R. Johnson. "The classical dynamics of three particles in hyperspherical coordinates". In: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), p. 1906.
- [53] B. R. Johnson. "The quantum dynamics of three particles in hyperspherical coordinates". In: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), p. 1916.
- [54] R. T. Pack e G. A. Parker. "Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. Theory". In: *J. Chem. Phys.* 87 (1987), p. 3888.
- [55] J. M. Launay e M. Le. Dourneuf. "Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross sections for the reaction $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$ ". In: *Chem. Phys. Lett.* 163 (1989), p. 178.

- [56] V. Aquilanti e S. Cavalli. “The quantum-mechanical Hamiltonian for tetraatomic systems in symmetric hyperspherical coordinates”. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997), p. 801.
- [57] M. Ragni, A. Lombardi, P. R. P. Barreto e A. C. P. Bitencourt. “Orthogonal coordinates and hyperquantization algorithm. The NH_3 and H_3O^+ umbrella inversion levels”. In: *J. Phys. Chem. A* 113 (2009), p. 15355.
- [58] R. E. Wyatt e J. Z. H. Zhang. *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*. New York: Dekker, 1996.
- [59] B. Szabó e I. Babuška. *Finite Element Analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1991.
- [60] K.-J. Bathe. *Finite Element Procedures*. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1996.
- [61] J. E. Pask, B. M. Klein, P. A. Sterne e C. Y. Fong. “Finite-element methods in electronic-structure theory”. In: *Comput. Phys. Commun.* 135 (2001), p. 1.
- [62] J. J. Soares Neto e F. V. Prudente. “A novel finite element method implementation for calculating bound states of triatomic systems: Application to the water molecule”. In: *Theor. Chim. Acta* 89 (1994), p. 415.
- [63] F. V. Prudente e J. J. Soares Neto. “Optimized mesh for the finite-element method using a quantum-mechanical procedure”. In: *Chem. Phys. Lett.* 302 (1999), p. 43.
- [64] J. Linderberg, S. B. Padkjær, Y. Öhrn e B. Vessal. “Numerical implementation of reactive scattering theory”. In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), p. 6254.
- [65] R. Jaquet e U. Schnupf. “The S -matrix version of the Hulthén-Kohn variational principle for quantum scattering: Comparison between conventional and finite element basis sets”. In: *Chem. Phys.* 165 (1992), p. 287.
- [66] F. V. Prudente e J. J. Soares Neto. “Quantum scattering using a novel implementation based on the variational R matrix formalism and the finite element method: A comparative study”. In: *Chem. Phys. Lett.* 309 (1999), p. 471.
- [67] I. Babuška e B. Q. Guo. “The h , p and h - p version of the finite element method; basis theory and applications”. In: *Adv. Engng. Software* 15 (1992), p. 159.
- [68] F. B. Hildebrand. *Introduction to Numerical Analysis*. McGraw-Hill, 1956.

- [69] C.-E. Fröberg. *Introduction to Numerical Analysis*. Massachusetts: Addison-Wesley, 1965.
- [70] J. J. Soares Neto e L. S. Costa. “Numerical generation of optimized discrete variable representation”. In: *Braz. J. Phys.* 28 (1998), p. 1.
- [71] E. M. Nascimento, F. V. Prudente, M. N. Guimarães e Maniero A. M. “A study of the electron structure of endohedrally confined atoms using a model potential”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* 44 (2011), p. 015003.
- [72] M. N. Guimarães. “Estudos de Sistemas Quânticos Usando o Método do Elemento Finito: Sistemas Confinados e Processos de Espalhamento”. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, 2007.
- [73] M. N. Guimarães e F. V. Prudente. “Theoretical study of bimolecular collinear reactions using variational R matrix formalism and p -version of the finite element method: Application to H+HD reaction”. In: *Rev. Mex. Phys. S* 56 (2010), p. 81.
- [74] G. G. Hall. *Matrices and Tensors*. Oxford: Pergamon Press, 1963.
- [75] V. K. Dolmatov, A. S. Baltenkov, J.-P. Connerade e S. T. Manson. “Structure and photoionization of confined atoms”. In: *Rad. Phys. Chem.* 70 (2004), p. 417.
- [76] S. Ichimaru. *Statistical Plasma Physics, Volume I: Basic Principles*. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1992.
- [77] G. B. Arfken e H. J. Weber. *Mathematical Methods for Physicist*. 4^a ed. New York: Academic Press, 1995.
- [78] T. Y. Wu e T. Ohmura. *Quantum Theory of Scattering*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1962.
- [79] J. Cioslowski. *Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivatives*. New York: Oxford University Press, 1995.
- [80] S. Guha e K. Nakamoto. “Electronic structure and properties of endohedral fullerenes”. In: *Coordin. Chem. Rev.* 249 (2005), p. 1111.
- [81] Y. B. Xu, M. Q. Tan e U. Becker. “Oscillations in the photoionization cross section of C₆₀”. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), p. 3538.
- [82] M. J. Puska e R. M. Nieminen. “Photoabsorption of atoms inside C₆₀”. In: *Phys. Rev. A* 47 (1993), p. 1181.

- [83] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi e S. T. Manson. “Electron structure of endohedrally confined atoms: Atomic hydrogen in an attractive shell”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 32 (1999), p. L239.
- [84] D. M. Mitnik, J. Randazzo e G. Gasaneo. “Endohedrally confined helium: Study of mirror collapses”. In: *Phys. Rev. A* 78 (2008), p. 062501.
- [85] S. A. Ndengué e O. Motapon. “Electric response of endohedrally confined hydrogen atoms”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 41 (2008), p. 045001.
- [86] V. K. Dolmatov, P. Brewer e S. T. Manson. “Photoionization of atoms confined in giant single-walled and multiwalled fullerenes”. In: *Phys. Rev. A* 78 (2008), p. 013415.
- [87] V. K. Dolmatov, G. T. Craven, E. Guler e D. Keating. “Revivification of confinement resonances in the photoionization of $A@C_{60}$ endohedral atoms far above thresholds”. In: *Phys. Rev. A* 80 (2009), p. 035401.
- [88] J. A. Ludlow, T. G. Lee e M. S. Pindzola. “Time-dependent close-coupling calculations of the double photoionization of $He@C_{60}$ ”. In: *Phys. Rev. A* 81 (2010), p. 023407.
- [89] M. Ya. Amusia, A. S. Baltentkov e U. Becker. “Photodetachment of negative C_{60}^- ions”. In: *Phys. Lett. A* 243 (1998), p. 99.
- [90] A. S. Baltentkov. “Resonances in photoionization cross sections of inner subshells of atoms inside the fullerene cage”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 32 (1999), p. 2745.
- [91] A. Bekkerman, B. Tsipinyuk e E. Kolodney. “Charge transfer in hyperthermal surface collisions of C_{60}^0 and C_{60}^+ : Experimental and model calculations”. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), p. 10447.
- [92] S. H. Patil. “Multiphoton photodetachment of C_{60}^- ”. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), p. 064302.
- [93] M. Ya. Amusia, L. V. Chernysheva e E. Z. Liverts. “Photoionization of two-shell endohedral atoms”. In: *Phys. Rev. A* 80 (2009), p. 032503.
- [94] A. Lyras e H. Bachau. “Electronic correlation effects in a model of endohedral Mg ($Mg@C_{60}$)”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 38 (2005), p. 1119.
- [95] M. E. Madjet, H. S. Chakraborty, J. M. Rost e S. T. Manson. “Photoionization of C_{60} : A model study”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 41 (2008), p. 105101.

- [96] R. B. Walker e E. F. Hayes. “Reactive Scattering in the Bending-Corrected Rotating Linear Model”. In: *Theory of Chemical Reactions Dynamics*. Ed. por D. C. Clary. Dordrecht: D. Reidel, 1986.
- [97] A. R. Edmonds. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton: Princeton University Press, 1957.
- [98] C. D. Lin. “Correlations of excited electrons. The study of channels in hyperspherical coordinates”. In: *Phys. Rev. A* 10 (1974), p. 1986.
- [99] H. Shull e G. G. Hall. “Atomic units”. In: *Nature* 184 (1959), p. 1559.
- [100] M. N. Guimarães e F. V. Prudente. “A study of the confined hydrogen atom using the finite element method”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 38 (2005), p. 2811.
- [101] M. N. Guimarães e F. V. Prudente. “Study of Plasma Effect on Spectral Properties of Hydrogenic and Helium-Like Ions Using the Finite Element Method”. In: *Proceedings of the 12th International Conference on Computational Science and Its Applications*. Ed. por B.O. Apduhan, M. Ragni, S. Misra, O. Gervasi, D. Taniar e B. Murgante. Los Alamitos: IEEE Computer Society’s Conference Publishing Services, 2012.
- [102] S. Bhattacharyya, A. N. Sil, S. Fritzsche e P. K. Mukherjee. “Effect of strongly coupled plasma on the spectra of hydrogenlike carbon, aluminium and argon”. In: *Eur. Phys. J. D* 46 (2007), p. 1.
- [103] C. Piskoti, J. Yarger e A. Zettl. “C₃₆, a new carbon solid”. In: *Nature* 393 (1998), p. 771.
- [104] L. S. Wang, J. Conceicao, C. Jim e R. E. Smalley. “Threshold photodetachment of cold C₆₀⁻”. In: *Chem. Phys. Lett.* 182 (1991), p. 5.
- [105] L. Yuan, J. Yang, K. Deng e Q. Zhu. “A first-principles study on the structural and electronic properties of C₃₆ molecules”. In: *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), p. 6666.
- [106] M. M. Almeida, F. V. Prudente, C. E. Fellows, J. M. C. Marques e F. B. Pereira. “Direct fit of spectroscopic data of diatomic molecules by using genetic algorithms: II. The ground state of RbCs”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 44 (2011), p. 225102.
- [107] K. T. Tang e J. P. Toennies. “An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for dispersion coefficients”. In: *J. Chem. Phys.* 80 (1984), p. 3726.

- [108] T. Korona, H. L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski e K. Szalewicz. “Helium dimer potential from symmetry-adapted perturbation theory calculations using large Gaussian geminal and orbital basis sets”. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), p. 5109.
- [109] K. Patkowski, G. Murdachaew, C.-M. Fou e K. Szalewicz. “Accurate *ab initio* potential for argon dimer including highly repulsive region”. In: *Mol. Phys.* 103 (2005), p. 2031.
- [110] F. V. Prudente, J. M. C. Marques e A. M. Maniero. “Time-dependent wave packet calculation of LiH+H reactive scattering on new potential energy surface”. In: *Chem. Phys. Lett.* 474 (2009), p. 18.
- [111] M. J. Jamieson, H. Sarbazi-Azad, H. Ouerdane, G.-H. Jeung, Y. S. Lee e W. C. Lee. “Elastic scattering of cold caesium and rubidium atoms”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36 (2003), p. 1085.
- [112] H. A. Bethe. “Theory of the effective range in nuclear scattering”. In: *Phys. Rev.* 76 (1949), p. 38.
- [113] J. M. Blatt. “On the neutron-proton force”. In: *Phys. Rev.* 74 (1948), p. 92.
- [114] J. M. Blatt e J. D. Jackson. “On the interpretation of neutron-proton scattering data by Schwinger variational method”. In: *Phys. Rev.* 76 (1949), p. 18.
- [115] A. L. M. Zanelatto, E. M. S. Ribeiro e R. d. J. Napolitano. “Scattering lengths for Li–Cs, Na–Cs, K–Cs and Rb–Cs ultracold collisions”. In: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), p. 014311.
- [116] C. E. Fellows, R. F. Gutterres, A. P. C. Campos, J. Vergès e C. Amiot. “The RbCs $X^1\Sigma^+$ ground state: New spectroscopic study”. In: *Rep. Prog. Phys.* 46 (1983), p. 97.
- [117] A. R. Allouche, M. Korek, K. Fakhredding, A. Chaalang, M. Dagher, F. Taher e M. Aubert-Frécon. “Theoretical electronic structure of RbCs revisited”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 33 (2000), p. 2307.
- [118] A. Derevianko, J. F. Babb e A. Dalgarno. “High-precision calculations of van der Waals coefficients for heteronuclear alkali-metal dimers”. In: *Phys. Rev. A* 63 (2001), p. 052704.
- [119] M. Marinescu e Sadeghpour. H. R. “Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms”. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999), p. 390.

- [120] M. Marinescu e A. Dalgarno. “Analytical interaction potentials of the long range alkali-metal dimers”. In: *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* 36 (1996), p. 239.
- [121] R. J. Le Roy. “Long-range potential coefficients from RKR turning points: C_6 and C_8 for $B(3\Pi_{Ou})$ -state Cl_2 , Br_2 , and I_2 ”. In: *Can. J. Phys.* 52 (1974), p. 246.
- [122] A. J. Thakkar. “Higher dispersion coefficients: Accurate values for hydrogen atoms and simple estimates for other systems”. In: *J. Chem. Phys.* 89 (1988), p. 2092.
- [123] F. Mulder, G. F. Thomas e W. J. Meath. “A critical study of some methods for evaluating the C_6 , C_8 and C_{10} isotropic dispersion energy coefficients using the first row hydrides, CO, CO_2 and N_2O as models”. In: *Mol. Phys.* 41 (1980), p. 249.
- [124] J. E. Hornos, S. W. MacDowell e C. Denise Caldwell. “Two-electron wave functions in hyperspherical coordinates”. In: *Phys. Rev. A* 33 (1986), p. 2212.
- [125] J. J. De Groote, M. Masili e J. E. Hornos. “Highly excited states for the helium atom in the hyperspherical adiabatic approach”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31 (1998), p. 4755.
- [126] M. Masili, J. E. Hornos e J. J. De Groote. “Hyperspherical adiabatic approach for helium atom”. In: *Phys. Rev. A* 52 (1995), p. 3362.
- [127] H. T. Coelho, J. J. De Groote e J. E. Hornos. “General theoretical approach to Coulombic three-body systems by the hyperspherical formalism”. In: *Phys. Rev. A* 46 (1992), p. 5443.
- [128] K. Frankowski e C. L. Pekeris. “Logarithmic terms in the wave functions of the ground state of two-electron atoms”. In: *Phys. Rev.* 146 (1966), p. 46.
- [129] A. G. Abrashkevich e M. Shapiro. “Photoionization of two-electron atoms via the hyperspherical artificial-channel method: Application to H^- and He”. In: *Phys. Rev. A* 50 (1994), p. 1205.
- [130] B. Zhou, C. D. Lin, J.-Z. Tang, S. Watanabe e M. Matsuzawa. “A hyperspherical close-coupling calculation of photoionization from the He atom, Li^+ and C^{4+} ions: I. Below the $N = 2$ threshold”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 26 (1993), p. 2555.
- [131] G. W. F. Drake e Z.-C. Van. “Variational eigenvalues for the S states of helium”. In: *Chem. Phys. Lett.* 229 (1994), p. 486.

- [132] T. Sako e H. F. Diercksen. “Confined quantum systems: A comparison of the spectral properties of the two-electron quantum dot, the negative hydrogen ion and the helium atom”. In: *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* 36 (2003), p. 1681.
- [133] D. G. Truhlar e C. J. Horowitz. “Functional representation of Liu and Siegbahn’s accurate *ab initio* potential energy calculations for $\text{H}+\text{H}_2$ ”. In: *J. Chem. Phys.* 68 (1978), p. 2466.
- [134] A. Kuppermann e G. C. Schatz. “Quantum mechanical reactive scattering: An accurate three-dimensional calculation”. In: *J. Chem. Phys.* 62 (1975), p. 2502.
- [135] A. Kuppermann, J. A. Kaye e J. P. Dwyer. “Hyperspherical coordinates in quantum mechanical collinear reactive scattering”. In: *Chem. Phys. Lett.* 74 (1980), p. 257.
- [136] J. Römelt. “The collinear $\text{H}+\text{H}_2$ reaction evaluated by *S*-matrix propagation along Delves radial coordinates”. In: *Chem. Phys. Lett.* 74 (1980), p. 263.
- [137] D. K. Bondi e J. N. L. Connor. “A new numerical method for collinear quantum reactive scattering using Delves’ coordinates: Application to the $\text{H}+\text{H}_2(n \leq 7) \rightarrow \text{H}_2(m \leq 7)+\text{H}$ chemical reaction”. In: *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982), p. 570.
- [138] A. Jäckle e H.-D. Meyer. “Reactive scattering using the multiconfiguration time-dependent Hartree approximation: General aspects and application to the collinear $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$ reaction”. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), p. 5605.
- [139] S. K. Gray e G. G. Balint-Kurti. “Quantum dynamics with real wave packets, including application to three-dimensional ($J = 0$) $\text{D}+\text{H}_2 \rightarrow \text{HD}+\text{H}$ reactive scattering”. In: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), p. 950.
- [140] D. T. Colbert e W. H. Miller. “A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via *S*-matrix Kohn method”. In: *J. Chem. Phys.* 96 (1992), p. 1982.
- [141] S. C. Althorpe, D. J. Kouri, D. K. Hoffman e J. Z. H. Zhang. “Reactant–product decoupling approach to state-resolved reactive scattering: Time-independent wave-packet formulation”. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997), p. 703.
- [142] Y. Huang, S. S. Iyengar, D. J. Kouri e D. K. Hoffman. “Further analysis of solutions to the time-independent wave packet equations of quantum dynamics. II. Scattering as a continuous function of energy using finite, discrete approximate Hamiltonians”. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), p. 927.

- [143] B. Poirier e W. H. Miller. “Optimized preconditioners for Green function evaluation in quantum reactive scattering calculations”. In: *Chem. Phys. Lett.* 265 (1997), p. 77.
- [144] S. Li, G. Li e H. Guo. “A single Lanczos propagation method for calculating transition amplitudes. III. S -matrix elements with a complex-symmetric Hamiltonian”. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), p. 9637.
- [145] H. Zhang e S. C. Smith. “Full S matrix calculation via a single real-symmetric Lanczos recursion: The Lanczos artificial boundary inhomogeneity method”. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), p. 1161.
- [146] M. N. Guimarães e F. V. Prudente. “A variational adiabatic hyperspherical finite element R matrix methodology: General formalism and application to $H+H_2$ reaction”. In: *Eur. Phys. J. D.* 64 (2011), p. 287.
- [147] W. H. Miller. “Recent advances in quantum mechanical reactive scattering theory, including comparison of recent experiments with rigorous calculations of state-to-state cross section for the $H/D+H_2 \rightarrow H_2/HD+H$ reactions”. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990), p. 245.
- [148] G. C. Groenenboom e D. T. Colbert. “Combining the discrete variable representation with the S -matrix method for quantum reactive scattering”. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1993), p. 9681.
- [149] D. K Bondi e J. N. L. Connor. “Accurate quantum reaction probabilities for the collinear $H+H_2(n \leq 7) \rightarrow H_2(m \leq 7)+H$ chemical reaction using the Liu-Siegbahn-Thuhlar-Horowitz potential energy surface”. In: *J. Chem. Phys.* 82 (1985), p. 4383.
- [150] M. Ragni, F. V. Prudente, M. N. Guimarães e A. C. P. Bitencourt Ragni. “Quantum study of the ammonia umbrella motion through the classical and alternative adiabatic hyperspherical procedures”. A ser submetido. 2013.
- [151] V. Aquilanti, S. Cavalli e D. De Fazio. “Hyperquantization algorithm. I. Theory for triatomic systems”. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), p. 3792.
- [152] V. Aquilanti, S. Cavalli, D. De Fazio e A. Volpi. “The $A+BC$ reaction by the hyperquantization algorithm: the symmetric hyperspherical parametrization for $J > 0$ ”. In: *Adv. Quantum Chem.* 39 (2001), p. 103.

- [153] J. Pesonen, A. Miani e L. Halonen. “New inversion coordinate for ammonia: Application to a CCSD(T) bidimensional potential energy surface”. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), p. 1243.
- [154] V. Spirko e W. P. Kramer. “Anharmonic potential function and effective geometries for the NH₃ molecule”. In: *J. Mol. Spectr.* 133 (1989), p. 331.
- [155] J. K. Cullum e R. A. Willoughby. *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations Volume 1: Theory*. Filadélfia: SIAM: Society for Industrial e Applied Mathematics, 2002.
- [156] F. Aguillon, A. K. Belyaev, V. Sidis e M. Sizun. “Time-dependent study of collinear H⁻+H₂(ν) collisions”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), p. 3577.
- [157] C. Shin e S. Shin. “Reactive scattering on multiple electronic surfaces: Collinear A+BC \rightarrow AB+C reaction”. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), p. 6528.
- [158] S. Caratzoulas e B. Jackson. “Diabatic approach to the close-coupling wave packet method in reactive scattering”. In: *J Chem. Phys.* 105 (1996), p. 8639.
- [159] S. Shin e J. C. Light. “Quantum reactive scattering: Diabatic approach to the dynamics of chemical reactions”. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), p. 2836.
- [160] M. Abramowitz e I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. New York: Dover Publications, 1965.