

B11.077-1893

4846
4847

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

76297

QUÍMICA QUÂNTICA: CONCEITOS BÁSICOS
E MÉTODOS EM TRATAMENTOS SEMICLÁSSI-
COS E PURAMENTE QUÂNTICOS.

(A banc)

6502 6503

José Glauco Ribeiro Tostes

Tese de Doutorado

1983
1983
1983

Orientador: Prof. Dr. A.F.R. de Toledo Piza

CAMPINAS — 1983

ERRATA

PARTE I

Pág.

- 14 - Na equação (13):
O primeiro sinal de aproximação (-) deve ser substituído pelo sinal de igualdade (=); onde aparece "r" leia-se "r".
- 20 - Onde está "O caso (i) é ilustrada..." leia-se "O caso (i) é ilustrado..."
- 29 - Onde está "... integrando-se em r..." leia-se "... integrando-se em r..."
- 41 - 7a. linha: onde está " ϕ_{00}^{ON} " leia-se " $\eta_{00}^{1/2} \phi_{00}^{ON}$ " e onde está "r" leia-se "r".
8a. linha: onde está "(r)" leia-se "(r)".
Na equação (28), no lado direito da igualdade, onde aparece " χ_{00}^{ON} " leia-se " χ_j^{ON} ".
- 42 - Expressão (34): onde está " $U_0^{AD} R$ " leia-se " $U_0^{AD} (R)$ ".
- 45 - 12a. e 13a. linhas: onde está "r" leia-se "r".
Onde está "nesta AOR eletron interagem" leia-se "Nesta AOR eletrons interagem".
- 49 - Onde está "... a não ser o sinal)" leia-se "... a não ser o sinal, no máximo)".
- 51 - 1a. linha: onde está "diatômica" leia-se "diatômicas".
Onde está "... devem primeiramente ser suprimidos." leia-se "... deve primeiramente ser suprimida."

PARTE II

Pág.

- 62 - Na expressão (7): onde aparece " $\phi_{\mu, \nu, \eta}$ " leia-se " $\phi_{\mu, \nu, n}$ " e onde aparece " $H_n(R-\delta)$ " leia-se " $H_n(R-\delta)$ ".
- 64 - Onde está " $H(\alpha_i, \alpha_j)$ " leia-se " $H(\underline{\alpha}_i, \underline{\alpha}_j)$ ".
- 65 - Na equação (8) onde está:
($\exp(-Br_a) + \exp(-Br_b)$)

leia-se:

$$(\exp(-B(r_a - r_b)) + \exp(-B(r_b - r_a)))$$

- 67 - Onde está: "5.4 Procedimentos numérico"
leia-se "5.4 Procedimentos numéricos".

APENDICE

Pág.

- 77 - Na equação (A-2):
Onde está " $(2/R.\partial/\partial R)$ " leia-se " $(2/R.\partial/\partial R)$ ";
Onde está " ∂_{r_b} " leia-se " ∂r_b ".
- 78 - Na equação (A-5) onde está " $d.R.R$ " leia-se " $dR.R$ ".

A meu avô e mestre
GLAUCO DA CRUZ RIBEIRO,
culto e humano.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente:

Ao Dr. A.F.R. de Toledo Piza, orientador da tese, pela paciência e competência, que me permitiram realizar a tese que sempre almejei.

Ao Dr. Roy E. Bruns, orientador de programa, pelo apoio e estímulo em todos os momentos.

Aos colegas químicos teóricos com quem convivi longamente na UNICAMP: Mozart, Benício, Luci, Rogério e aos outros colegas da pós-graduação.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Pará, principalmente ao Dr. e amigo Harry Serruya, pelo apoio e estímulo em todos os sentidos, antes e durante a realização do curso.

Ao colega de Departamento, de doutorado e ex-aluno, Dr. Francisco Pereira Assunção.

Aos Drs. Ricardo Ferreira, Milan Trsic e Newton Bernardes pelo inestimável incentivo e sugestões.

Ao Dr. Roberto R. Coelho, crítico, incentivador e amigo.

Ao Dr. Peter R. Seidl, orientador de tese de mestrado e colega de graduação.

Ao Dr. Antônio Gomes de Oliveira, Diretor-Executivo da Fundação de Amparo e Desenvolvimento da Pesquisa (FADESP), pelos auxílios concedidos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas concedidas.

A direção e a todos aqueles professores e funcionários do Instituto de Química - UNICAMP que de algum modo colaboraram no meu trabalho, particularmente ao Dr. Adalberto M.B.S. Bassi, amigo desde o 2º grau.

A minha esposa, filhos e sogra pela paciência e carinho durante quase cinco anos de curso.

Aos meus pais, eternos amigos e incentivadores, é a minha irmã.

ÍNDICE

Página

SUMÁRIO	
ABSTRACT	
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABELAS	
ABREVIACÕES	
PARTE I – ESTRUTURA MOLECULAR E PARTIÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE ENERGIA EM TRATAMENTOS SEMICLÁSSICOS E PURA MENTE QUÂNTICOS	
1. Introdução	1
2. Objetivos (Parte I)	5
3. Aproximação adiabática	6
4. O modelo de estrutura molecular	9
5. O conceito de estrutura molecular	10
5.1. Recuperação de tamanho e forma moleculares no es- tado fundamental de H_2^+	10
5.2. Correlações não-adiabáticas no primeiro estado excitado "vibracional" de H_2^+	18
5.3. Efeitos de estrutura molecular: papel da medida .	21
5.3.1. Medindo $ \psi ^2$: um exemplo "resolvido"	22
5.3.2. Medida de densidades moleculares eletrôni- cas	24
6. Partição espectroscópica de energia em aproximações se- miclássicas e puramente quânticas	27
6.1. Introdução	27
6.2. A fatoração não-adiabática de Hunter: PEE somente no estado fundamental	28
6.3. Extendendo a fatoração de Hunter: novamente sem PEE	33
6.4. PEE via expansão linear de ψ	36
6.5. Um tratamento orbital para a PEE	40
6.6. Um parêntesis	47
7. Considerações finais (Parte I)	49

PARTE II – CÁLCULOS VARIACIONAIS NÃO-ADIABÁTICOS EM H_2^+ :
O MÉTODO DA COORDENADA GERADORA

1. Introdução	55
2. Objetivos (Parte II)	56
3. O MCG discretizado	57
4. Cálculos em H_2^+ : um apanhado da literatura	61
4.1. Cálculos adiabáticos com MCG discretizado	61
4.2. Cálculos não-adiabáticos	62
4.2.1. Cálculos variacionais	62
4.2.2. Cálculos perturbacionais	62
5. Cálculos CG não-adiabáticos para H_2^+	63
5.1. A escolha da função geradora	64
5.2. Escolhendo os pontos da malha das CGs	66
5.3. Construção dos kernels de energia e recobrimento	67
5.4. Procedimentos numéricos	67
6. Testes preliminares	67
7. Resultados finais e discussão (Parte II)	70
7.1. A energia do estado fundamental	70
7.2. O autovetor do estado fundamental	72
8. Considerações finais e projetos (Parte II)	74
APÊNDICE I – O ALGORÍTIMO DO CÁLCULO MCG EM H_2^+	77
BIBLIOGRAFIA	80

RESUMO

"Química Quântica", do ponto de vista conceitual e, essencialmente também, do ponto de vista computacional, não tem sido mais que uma disciplina fundada na aproximação adiabática (AA), um tratamento semiclássico de moléculas.

No presente trabalho procura-se explorar tal disciplina além de seus habituais limites adiabáticos, tanto ao nível conceitual (Parte I) como ao nível computacional (Parte II). Este é o liame que une as duas partes da tese.

Na Parte I exploram-se dois conceitos ou dados fundamentais da Química Quântica: estrutura molecular e partição espectroscópica de energia (PEE), a qual dentro da AA é expressada por $E - E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$. As recentes e severas críticas de Woolley acerca destes dois conceitos tiveram o mérito de introduzir uma questão desafiadora: quanto de cada um destes dois dados é ainda recuperável além das fronteiras de abordagens semiclássicas de autoestados moleculares (AM)? A resposta a esta questão é perseguida na Parte I. Em particular, mostra-se que os tradicionais efeitos de "tamanho" e "forma" - dois ingredientes do modelo de estrutura molecular do químico - podem ser recuperados em cálculos não-adiabáticos (puramente quânticos) praticamente exatos para o estado fundamental e primeiros "vibracionais" excitados de H_2^+ e H_2 . A principal ferramenta usada para alcançar tais resultados estruturais é a fatoração (formalmente análoga a fatoração adiabática) de funções de onda não-adiabáticas ao quadrado, $|\psi|^2$, proposta por Hunter e Wilson. Em suma, os efeitos estruturais de tamanho e forma - ao menos em diatômicas - são dissociáveis de qualquer separação de movimentos e, adicionalmente, de qualquer quebra de simetria no Hamiltoniano molecular completo. O papel da medida de tais efeitos estruturais é também analisado, uma vez que ela não é considerado pela

Escola de Copenhaguen como um mero acessório em relação às propriedades de um microsistema.

Quanto a PEE - entendida genericamente como uma fragmentação formal da energia molecular em componentes numericamente similares às respectivas contrapartidas adiabáticas (E_{el} , E_{vib} , E_{rot}), haja ou não separação de movimentos - as conclusões não são tão otimistas: ao contrário dos efeitos acima de estrutura molecular tal partição não pôde ainda ser recuperada a partir de tratamento puramente quântico. De fato, mostra-se que: (i) uma recente abordagem da PEE descrita na literatura como "puramente quântica", envolvendo o método das coordenadas geradoras (MCG) mais aproximações adicionais, ainda contem um caráter semiclássico residual; (ii) a fatoração de ψ (similar a fatoração adiabática) proposta por um Hunter, sem limitações semiclássicas, leva a "potenciais" não-adiabáticos que simplesmente impedem - com excessão do estado fundamental - a PEE em AMs excitados "vibracionais". Tal impedimento está relacionado ao aparecimento de correlações estritamente não-adiabáticas, determinadas pela dinâmica particular das moléculas (i.e. pelo seu Hamiltoniano); (iii) uma fatoração de ψ - proposta no presente trabalho - do tipo orbital, em partes eletrônica e nuclear, embora sendo capaz de recuperar a PEE ainda se encontra contaminada por outra sorte de resíduo semiclássico. Assim, a PEE parece estar relacionada a alguma forma de desacoplamento de movimentos que por sua vez estão conectados, na AA e nos casos examinados, a alguma limitação semiclássica. Em suma, a presente análise torna altamente problemática, para se dizer o mínimo, um tratamento puramente quântico da PEE em diatômicas.

Na parte II realiza-se um cálculo variacional não-adiabático (puramente quântico) em H_2^+ , via MCG. Devido as suas peculiaridades, o MCG abre possibilidades de se introduzir acoplamentos não-adiabáticos explorando a vantagem de se partir de boas aproximações

ções analíticas de funções de onda adiabáticas, dentro de um método puramente variacional.

Escolheu-se para função de partida uma função adiabática cuja parte eletrônica é a função de Guillemin-Zener, a parte nuclear sendo gaussiana. Três dos parâmetros aí embutidos foram tomados como coordenadas geradoras (CG). Com matrizes de energia de dimensões da ordem de 50×50 atingiu-se a 6ª casa decimal do autovalor exato do estado fundamental. O autovetor correspondente é fortemente dominado por um dos vetores da base mais natural do formalismo. A mesma tendência se manifestou no primeiro estado "vibracional" excitado. Diferentes autovetores CG destas matrizes, levando a mesma energia do estado fundamental (até a 8ª casa decimal) foram comparados através de cálculos dos momentos $\langle r_a^{-1} \rangle$ e $\langle r_a \rangle$ e as diferenças, em cada momento, são da ordem da 5ª casa decimal. Problemas de dependência linear aproximada (DLA) encontrados ao longo dos cálculos são devidamente tratados.

ABSTRACT

"Quantum Chemistry", from a conceptual and, essentially also, from a computational standpoint, is nothing but a discipline founded in the adiabatic approximation (AA), a semiclassical treatment of molecules. In the present work one aims to exploit such a discipline beyond its common adiabatic bounds, both at the conceptual (Part I) and computational (Part II) levels. This is the link that unites the two parts of this thesis. In Part I two fundamental concepts of Quantum Chemistry are explored: molecular structure and spectroscopic partitioning of energy (SPE), which is expressed as $E \sim E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$ within the AA. The recent and severe criticisms of Woolley about these two concepts have had the merit of introducing the challenging question: how much of each one of these two concepts is retrievable beyond the frontiers of semiclassical approaches of molecular eigenstates (ME)? The answer to this question is pursued in Part I. Particularly, it is shown that the traditional effects of "size" and "shape" - two ingredients of the molecular structure model of chemists - may be recovered in practically exact non-adiabatic (and purely quantal) calculations for the ground and first "vibrational" states of $H_2^+ e H_2$. The main tool for achieving such structural results is the factorization (analogous to the adiabatic factorization) of non-adiabatic wavefunctions, $|\psi|^2$, as proposed by Hunter and Wilson. Summing up, the structural effects of "shape" and "size" - at least in diatomics - may be dissociated from any motional decoupling and, additionally, from any symmetry breaking in the full molecular Hamiltonian. The role of measurement for such molecular structure effects is also analysed because the measurement is not envisaged by the Copenhagen school as a mere accessory as regards the properties of a microsystem.

In what refers to SPE - here understood, in a broad sense,

as a formal partitioning of the molecular energy into components numerically similar to the respective adiabatic counterparts (E_{el} , E_{vib} , E_{rot}), with or without motional decoupling - conclusions are not so optimistic: conversely to the molecular structure effects, such a partitioning cannot yet be retrieved from a purely quantum viewpoint. In fact, it is shown that: (i) the only already reported "fully quantum" approach of SPE, involving the generator-coordinate method (GCM) plus additional approximations, is still affected by semiclassical contaminations; (ii) The Hunter's adiabatic-like and fully quantum factorization for ψ leads to non-adiabatic "potentials" which simply prevent - excepting the ground state - SPE in "vibrational" excited MEs. This result is tied to strictly non-adiabatic correlations arising from the particular nature of complete molecular Hamiltonians, i.e. from the specific dynamics of the molecular systems; (iii) an orbital like factorization of ψ , into electronic and nuclear parts, as proposed in the present work, though capable of recovering SPE is still affected by semiclassical defects. Thus, SPE seems to be, anyhow, related to a separation of motions which in turn is connected, in the AA and in the above examined cases, to some kind of semiclassical limitation. In short, the present analysis makes highly problematic, to say the least, a purely quantum approach of SPE in diatomics.

In Part II a non-adiabatical (purely quantum) variational calculation is carried out for H_2^+ , via GCM. Due to its peculiarities, GCM allows for introduction of non-adiabatic couplings taking advantage of good analytical approximations of adiabatic wave functions (considered as the starting point), strictly within the variational method.

For the starting generator function the adiabatic wave-function of Flugge and Diehl was chosen: its electronic part is

the Guillemin-Zener wavefunction and the nuclear part is a gaussian. Three parameters imbedded therein are considered as generator coordinates. Energy matrices of dimension 50x50 lead to the correct ground state energy eigenvalues up to the 6th decimal figure. The associated eigenvector is strongly dominated by only one of the vectors of the most natural basis set of the formalism. The same pattern appears in the first excited "vibrational" state. Different eigenvectors of those matrices leading to the same ground state energy (up to the 8th decimal figure) are compared through the calculation of moments $\langle r_a^{-1} \rangle$ and $\langle r_a \rangle$ and the differences, in each one of the moments, are of the order of the 5th decimal figure. Problems with approximate linear dependence are properly dealt with whenever they appear in the calculations.

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 1.	Família de contornos de densidade constante para H_2^+	11
Figura 2.	Esboço do potencial não-adiabático de Hunter, $U_{01}^H(R)$, para o primeiro estado "vibracional" excitado	31

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>Página</u>
Tabela 1. O "melhor" cálculo CG "2 x 2 x 2" para a energia do estado fundamental	69
Tabela 2. Cálculos CG "5 x 1 x 5" de energias "vibracionais" envolvendo α e δ como coordenadas ativas	69
Tabela 3. Cálculo CG "5 x 3 x 5" de energias "vibracionais" envolvendo α , β e δ como coordenadas ativas	71
Tabela 4. Cálculo CG "5 x 3 x 5" adicional envolvendo α , β e δ como coordenadas ativas	71
Tabela 5. $\langle r_a^{-1} \rangle$ e $\langle r_a \rangle$, em u.a., para o estado fundamental dos dois casos "5 x 3 x 5"	75

ABREVIACOES

AA	-	Aproximação Adiabática
ABO	-	Aproximação de Born-Oppenheimer
AM	-	Autoestado Molecular
AOR	-	Aproximação Orbital
CG	-	Coordenada Geradora
CM	-	Centro de Massa
DLA	-	Dependência Linear Aproximada
MCG	-	Método da Coordenada Geradora
ON	-	Orbital Natural
PEE	-	Partição Espectroscópica de Energia

"A vida não é só isso que se vê
É um pouco mais"

(Paulinho da Viola)

PARTE I

ESTRUTURA MOLECULAR E PARTIÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE ENERGIA EM
TRATAMENTOS SEMICLÁSSICOS E PURAMENTE QUÂNTICOS

1 INTRODUÇÃO

O ramo das Ciências Naturais denominado "Química" tem no conceito de estrutura molecular seu conceito unificante fundamental, fonte de sua própria definição.

Este conceito, entendido como uma particular disposição espacial assumida pelos átomos componentes da molécula ("geometria molecular"), foi introduzido no fim do século XIX.

O conceito de geometria está, segundo Poincaré⁽¹⁾, intimamente ligado - no seu nascedouro - ao estado sólido da matéria. Por sua vez a geometria passou a ser a expressão básica da própria harmonia universal (o "Cosmos") desde os gregos, culminando com a Mecânica Celeste newtoniana. Diametralmente oposto a tais regularidades está o modelo molecular do estado gasoso ideal: uma distribuição totalmente caótica de moléculas. Com a introdução do conceito de geometria molecular por volta de 1880 podemos dizer, pictoricamente, que num gas o caos existe fora da molécula, mas a regularidade ou harmonia do sólido retorna ao seu interior. Permanecia então apenas o problema mecânico: qual o motivo da estabilização da geometria tão particular assumida por uma dada molécula? Só em 1927 seria dada uma resposta aceitável a tal questão. Antes disto porém, na segunda década do século XX, Bohr⁽²⁾ propôs um modelo planetário do átomo onde seus ingredientes leves, os eletrons "planetários", girariam em determinadas órbitas elíticas em torno do "sol" nuclear. Em poucas palavras, Bohr procurou introduzir uma Mecânica Celeste dentro do átomo, amalgamada à idéia de quantização. Este casamento redundaria em fracasso. A nova Mecânica Quântica de Schrodinger e Heisenberg⁽³⁾ resolveria o dilema abandonando o conceito clássico de trajetória: o novo compromisso da quantização se daria com a estatística das distribuições

de probabilidade das micropartículas dentro do átomo. A geometria das órbitas eletrônicas sucederia a geometria das superfícies de probabilidade eletrônica (embora devamos enfatizar que esta nova teoria desenvolveu-se ao nível de amplitudes de probabilidade). Assim, um átomo de hidrogênio em seu nível mais baixo de energia (estado $1s$) tem uma forma esférica: as superfícies de probabilidade eletrônica constante são esféricas. Os 95% de probabilidade de se encontrar o elétron relativamente ao núcleo central subentendem uma esfera de raio da ordem de 1 \AA : este é o tamanho do átomo. O que é que estabiliza esta estrutura em particular? Por que não existem energias situadas abaixo do mínimo E_{1s} ? A direção em que devemos procurar a "causa" destes "efeitos" é a mesma sempre, em Mecânica Clássica ou Mecânica Quântica: como a energia cinética e a energia potencial entram em "acordo" na equação do movimento do sistema, que no caso particular da Mecânica Quântica é a equação de Schrodinger. No átomo de hidrogênio de um lado temos o fator potencial, dado pela atração coulômbica elétron-núcleo, do outro temos o fator cinético, formalmente repulsivo (efeito "caixa", que não tem paralelo em Mecânica Clássica). Este último fator limita a "compressão" da "nuvem" eletrônica em torno do centro nuclear atrator e o compromisso ótimo é justamente atingido na energia mínima $E_{1s} = -0.5 \text{ u.a.}$ ⁽⁴⁾

A nova Mecânica Quântica mostrou-se logo capaz de responder, por volta de 1927, a questão da estabilidade da estrutura molecular, ainda que dentro de uma aproximação para os autoestados da equação de Schrodinger, a saber, a aproximação de Born-Oppenheimer ⁽⁵⁾ (ABO) utilizando a chamada hipótese "adiabática". Por uma questão de simplicidade que não irá afetar essencialmente nossas futuras conclusões vamos admitir doravante que a ABO e a aproximação adiabática (AA) são a mesma coisa, o que não é exatamente correto ⁽⁶⁾. Esta aproximação se baseia, segundo a ref. 5, na disparidade de massas entre elétrons e núcleos, o que permitiria

um desacoplamento entre os movimentos eletrônico e nuclear, aquele muito rápido e altamente quântico e este lento e quase clássico. Daí o Hamiltoniano completo do sistema se desdobra em: (i) Hamiltoniano eletrônico, descrevendo o movimento eletrônico no campo dos núcleos considerados como meras cargas pontuais clássicas e (ii) Hamiltoniano nuclear, cujo potencial é fornecido pelas autoenergias do Hamiltoniano eletrônico e representa um potencial médio elástico que obriga os núcleos a se movimentarem em vibrações de pequena amplitude em torno de um mínimo da curva de potencial. É justamente tal mínimo (ou seja, uma região de estabilidade mecânica) que explica e define mecanicamente o conceito de "geometria molecular" ou "configuração nuclear de equilíbrio". Ainda aí, tal como no caso dos átomos, o compromisso entre efeitos cinéticos (eletrônicos) e efeitos potenciais parece desempenhar o mesmo papel decisivo⁽⁴⁾ para explicar a estrutura detalhada ("forma", "tamanho", etc) da "nuvem" eletrônica quando os núcleos assumem a configuração de equilíbrio.

Recentemente, porém, após 50 anos do aparecimento da ABO, esta harmonia entre o conceito de estrutura molecular e a Mecânica Quântica foi severamente questionada. Woolley⁽⁷⁾ argumentou que em autoestados moleculares (AM) exatos, no limite da molécula isolada, aquele conceito estaria completamente ausente, atingindo-se aí o que se poderia denominar de "Mecânica sem Química"⁽⁸⁾. Adicionalmente, aquele mesmo autor afirmou que outro dado fundamental da Química Quântica, a partição espectroscópica de energia (PEE), não poderia ser recuperado de modo puramente quântico. Dentro da AA - uma aproximação semiclassical - esta partição equivale a ver o espectro molecular como resultante de transições bem distintas entre três tipos ou fragmentos de energia compondo a energia molecular total: $E \sim E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$, onde cada fragmento está associado a um "movimento" desacoplado dos demais. Woolley baseou suas afirmações acima na admissão de que estes dois dados fundamentais - estrutu

ra molecular e PEE - estariam inevitavelmente ligados a quebra de simetria dos AM e/ou aos artifícios semiclássicos embutidos na AA.

No fim da década de 70 e início da presente década apareceram vários trabalhos procurando mostrar que ao menos parcialmente os argumentos de Woolley não eram corretos:

Lathouwers e colaboradores ⁽⁹⁾ argumentaram que se pode recuperar, não-adiabaticamente, uma contrapartida numérica muito semelhante a PEE adiabática tradicional.

Claverie e Diner ⁽¹⁰⁾ argumentaram que os efeitos usuais de tamanho molecular podem ser recuperáveis em AMs através de efeitos de correlação nuclear; mas eles não aceitaram que os efeitos não-esféricos usuais de forma eletrônica pudessem ser associados com AMs "sem-rotação" (estados $J=0$), como por exemplo o estado fundamental da maioria das moléculas. Finalmente, eles argumentaram baseando-se exclusivamente em pura Mecânica Quântica que o terceiro ingrediente de modelo convencional de estrutura molecular do químico, a saber, os movimentos eletrônico e nuclear, deve necessariamente ser abandonado em estados estacionários. Em outros termos, somente "tamanho" mas não os efeitos de "forma não-esférica" e "movimento" seriam recuperáveis nestes estados.

Sucre e Bunge ⁽¹¹⁾ enfatizaram que somente partículas elementares são desprovidas de estrutura; uma molécula, sendo um agregado de tais partículas pode ter estrutura e geometria, que emergiram da "relação entre suas partes".

Argumentamos ⁽¹²⁾, em desacordo com a ref. 10, que - além de efeitos de tamanho - mesmo efeitos usuais de forma não-esférica podem estar presentes em autoestados moleculares exatos, inclusive no estado fundamental. Uma vez que os fatores que governam tal forma foram propriamente compreendidos como efeitos de correlação, a

ref. 12 argumentou que eles não conflitariam com a simetria rotacional de tais estados "isotrópicos".

2 OBJETIVOS (PARTE I)

Os objetivos da Parte I da tese são: averiguar em que extensão são os efeitos de estrutura molecular e a PEE - com ou sem desacoplamento de movimentos - são compatíveis com abordagens puramente quânticas dos AMS não-relativísticos, para moléculas diatômicas.

Com relação a efeitos de estrutura molecular pretendemos explorar mais as nossas idéias preliminares da ref. 12. Adicionalmente, de modo a fornecer aos conceitos de "forma" e "tamanho" molecular - a serem examinados nos itens 5.1 e 5.2 - um significado quântico mais claro, focalizaremos brevemente o papel das medidas de "densidades monoelétrônicas" em moléculas no item 5.3.

No que diz respeito ao problema da recuperação quântica da PEE, primeiramente analisaremos as chances de um método formalmente semelhante ao adiabático, capaz de gerar "potenciais" nucleares não-adiabáticos⁽¹³⁾, isto é, potenciais obtidos a partir do Hamiltoniano completo, sem desacoplamento de movimentos (itens 6.2 e 6.3). Em seguida examinaremos a alegada "pureza quântica" de tratamento - via método da coordenada geradora - da PEE levado a cabo por Lathouwers et al⁽⁹⁾ (item 6.4). Finalmente, introduziremos nossa própria alternativa, utilizando um tipo de fatoração orbital para AMS, a partir de resultados de trabalho de Bishop e Cheung⁽¹⁴⁾ (item 6.5).

Para uma melhor compreensão das discussões e comparações

posteriores, forneceremos, primeiramente, uma abordagem esquemática dos principais conceitos e equações da AA (ítem 3). É também conveniente definir, com algum rigor ao menos, o que significa "efeitos de estrutura molecular" (ítem 4).

3 APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA

O conceito de estrutura molecular entendido como a particular disposição espacial assumida pelos átomos componentes de uma molécula foi introduzido no século XIX. Somente em 1927, com a ABO⁽⁵⁾, apareceu a primeira interpretação dinâmica bem sucedida para este conceito geométrico.

Vamos resumir as equações principais da ABO, lembrando que admitiremos uma identificação entre ABO e AA. Seja

$$\underline{H} = T_r + T_R + T_{rR} + V(\underline{r}, R) \quad (1)$$

o Hamiltoniano molecular, não relativístico, completo para moléculas diatômicas em estados $J=0$; trata-se realmente de um Hamiltoniano projetado, com duas das coordenadas angulares "rotacionais" já integradas⁽⁶⁾ e com o movimento do centro de massa (CM) já separado. \underline{r} representa todas as coordenadas eletrônicas relativas ao sistema de coordenadas em "rotação" centrado no meio da distância internuclear R . R pertence ao "eixo molecular". T_r = parte do operador de energia cinética eletrônica, não contendo massas nucleares nem derivadas em R ; $T_R = -(1/2\mu) \cdot [\partial(R^2 \partial/\partial R)/\partial R]$ é uma parte puramente dependente de R do operador energia cinética nuclear; T_{rR} = operador energia cinética vibrônico e $V(\underline{r}, R)$ = operador energia potencial eletrostática, completo.

Tomemos o Hamiltoniano eletrônico, $\underline{H}_{el} = T_r + V$, i.e. consideremos R como um parâmetro. Os núcleos podem ser encarados como cargas pontuais eletrostáticas, fornecendo um campo elétrico externo. Resolvemos então o problema de autofunção e autovalor eletrônicos:

$$\underline{H}_{el} \phi_n^{AD}(\underline{r}, R) = U_n^{AD}(R) \phi_n^{AD}(\underline{r}, R) \quad (2)$$

ϕ_n^{AD} são as funções de onda eletrônicas e n são os números quânticos eletrônicos. $U_n^{AD}(R)$ é o "potencial" agindo sobre os núcleos não mais considerados como os entes clássicos da eq. (2), mas agora como partículas quânticas (adicionalmente desprezemos T_{rR}):

$$\left[T_R + U_n^{AD}(R) \right] X_{nv}^{AD} = E_{nv}^{AD} X_{nv}^{AD} \quad (3)$$

$X_{nv}^{AD}(R)$ são as funções de onda vibracionais nucleares e v são os números quânticos vibracionais. E_{nv}^{AD} e

$$\psi_{nv}^{AD}(\underline{r}, R) = \phi_n^{AD}(\underline{r}, R) \cdot X_{nv}^{AD}(R) \quad (4)$$

são, respectivamente, aproximações adiabáticas para os autovalores exatos e AM exatos ($J=0$).

Nos estados fundamentais usuais de moléculas estáveis $U_0^{AD}(R)$ exibe um mínimo agudo. Se este é o caso e já que as massas nucleares são relativamente grandes, as funções de onda de mais baixas energias da eq. (3), X_{0v}^{AD} , restringem os núcleos a "vibrações de pequena amplitude" em torno de R_e , a distância de quilíbrio inter nuclear. Estas mesmas funções de onda podem ser aproximadamente recuperadas substituindo-se U_0^{AD} por uma curva parabólica ajustada;

a eq. (3) torna-se então

$$\left[T_R + U_0^{AD}(R) + (1/2)k_0^{AD} \cdot (R-R_e)^2 \right] X_{OV}^{AD} = E_{OV}^{AD} X_{OV}^{AD} \quad (5)$$

e como consequência

$$\left[T_R + (1/2)k_0^{AD} (R-R_e)^2 \right] X_{OV}^{AD} = \epsilon_{OV}^{vib} X_{OV}^{AD} \quad (6)$$

$$E_{OV}^{AD} = U_0^{AD}(R_e) + \epsilon_{OV}^{vib} \quad (7)$$

(7) é a PEE adiabática para AMs do tipo $J=0$; $k_0^{AD} = (\partial^2 U_0^{AD} / \partial R^2)_{R_e}$

R_e está associada a um arranjo nuclear fortemente preferido em $U_0^{AD}(R)$; isto equivale a bem conhecida conexão "geometria - estabilidade".

Particularmente relevante face aos objetivos do presente trabalho é notarmos a definição ambígua das "amplitudes" ϕ^{AD} e X^{AD} , tal como pode ser inferido da ref. 15:

i) $\phi^{AD}(r, R)$ é determinada a menos de um fator de fase arbitrário, $e^{if(R)}$, por H_{el} (assim, ϕ_n^{AD} não é ambígua somente nos graus de liberdade eletrônicos); este fator de fase pode até mesmo tornar ϕ_n^{AD} uma função de onda "mau-comportada";

ii) Como uma consequência, o Hamiltoniano nuclear efetivo da eq. (3) não pode determinar $X^{AD}(R)$ como uma verdadeira amplitude quântica; por exemplo, X^{AD} deve compensar - se este é o caso - qualquer mau comportamento de ϕ^{AD} de modo a tornar bem comportado o produto $\phi^{AD} \cdot X^{AD} = \psi^{AD}$, onde agora ψ^{AD} é uma verdadeira amplitude quântica;

iii) Adicionalmente, deve ser notado que o potencial U^{AD} é

independente de $e^{if(R)}$; além disto, dependendo da função $f(R)$, o operador efetivo da eq. (3) adquire o termo adicional

$$\langle \phi^{AD} | \nabla_R | \phi^{AD} \rangle_{\underline{r}} \cdot \nabla_R \quad (8)$$

onde o subscrito " \underline{r} " indica a variável de integração.

4 O MODELO DE ESTRUTURA MOLECULAR

Seguindo-se Coulson⁽¹⁶⁾ devemos primeiro definir os conceitos de tamanho e forma moleculares:

TAMANHO - é a superfície de contorno em torno de distâncias internucleares da ordem de R_e com, digamos, 95% de chance de se encontrar um elétron no seu interior, independente das posições dos outros elétrons.

FORMA - é a particular forma tridimensional apresentada por esta distribuição monoelétrica na e no interior da superfície acima definida.

No nível da aproximação adiabática, informações acerca de tamanho e forma estão embutidas na bem conhecida "densidade monoelétrica", definida como

$$\rho_n^{AD}(\underline{r}_1, R) = \int |\phi_n^{AD}(\underline{r}_1, \underline{r}', R)|^2 d\underline{r}' \quad (9)$$

onde \underline{r}' significa todas, exceto uma (\underline{r}_1), as coordenadas eletrônicas espaciais (todas as coordenadas de spin são consideradas já integradas).

A fig. 1 ilustra estes conceitos para H_2^+ .

Inspirados por uma importante distinção metodológica proposta por Claverie e Diner⁽¹⁰⁾, dois modelos diferentes de estrutura molecular podem ser propostos:

MODELO A - retemos os efeitos estruturais estacionários, a saber, tamanho e forma, definidos acima, notando-se que a forte "localização" em R (em linguagem adiabática: um comportamento quase puntual dos núcleos) é um ingrediente essencial deste modelo.

MODELO B - modelo A mais um ingrediente não-estacionário, a saber: os movimentos "rovibrônicos" convencionais. Já que estamos primariamente interessados em AMs não consideraremos este modelo na presente tese.

5 O CONCEITO DE ESTRUTURA MOLECULAR ALÉM DA APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA

5.1 Recuperação de tamanho e forma moleculares no estado fundamental de H_2^+

Como foi afirmado na ref. 12, o modelo A de estrutura molecular é essencialmente recuperável em AMs praticamente exatos (não adiabáticos) de H_2^+ e H_2 . Vamos resumir aqui nossos argumentos contidos na ref. 12 e extende-los ou corrigi-los quando necessário. Inicialmente vamos introduzir, a partir da densidade total de probabilidade $|\psi(\underline{r}, R)|^2$, duas novas densidades, tal como definidas nas refs. 13 e 17.

A expressão

$$P(\underline{r}, R) d\underline{r} dR = |\psi(\underline{r}, R)|^2 d\underline{r} dR \quad (10)$$

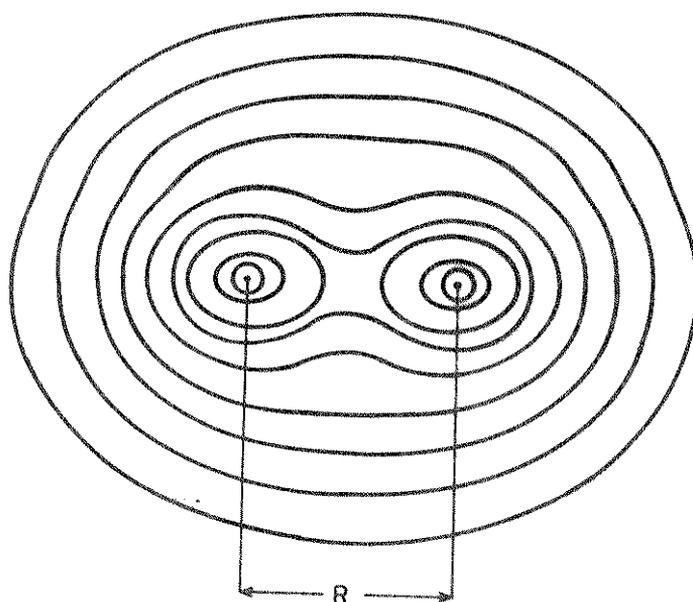


FIG. 1 - Família de contornos de densidade constante $\rho_0^{AD}(r_1, R)$ para H_2^+ ; $R = R_e$ e o contorno mais externo pode ser considerado como a "superfície 95%".

fornece a probabilidade que os eletrons estejam entre \underline{r} e $\underline{r}+d\underline{r}$ e os núcleos entre R e $R+dR$. As variações $d\underline{r}$ e dR caracterizam um "espaço amostral completo" de probabilidade.

Definimos então $P^M(R)$:

$$P^M(R)dR = dR \int |\psi(\underline{r}, R)|^2 d\underline{r} \quad (10')$$

onde $P^M(R) dR$ é a probabilidade de se encontrar os nucleos entre R e $R+dR$, independente das posições eletrônicas; $P^M(R)$ é a densidade marginal nuclear. A teoria ordinária de probabilidades (18) fornece então a expressão

$$P(\underline{r}, R) d\underline{r} dR = P^M(R) dR \cdot P^C(\underline{r}, R) d\underline{r} \quad (10'')$$

de modo que

$$P^C(\underline{r}, R) = |\psi(\underline{r}, R)|^2 / \int |\psi(\underline{r}, R)|^2 d\underline{r} = |\psi(\underline{r}, R)|^2 / P^M(R) \quad (10''')$$

fornece a distribuição de probabilidade dos eletrons para uma dada configuração nuclear R ; $P^C(\underline{r}, R)$ é a densidade condicional eletrônica e o denominador em (10''') simplesmente renormaliza esta nova distribuição no seu espaço amostral reduzido onde apenas \underline{r} varia. Assim $\int P^C(\underline{r}, R) d\underline{r} = 1$ para todo valor fixado de R .

Para os estados fundamentais de H_2^+ e H_2 , cálculos não-adiabáticos quase exatos evidenciaram que⁽¹²⁾:

$$P_{00}^M(R) \sim |X_{00}^{AD}(R)|^2 \quad (11)$$

(introduzimos aqui os mesmos índices dos estados adiabáticos para propósitos meramente comparativos entre AMs exatos ou quase exatos e suas respectivas contrapartidas adiabáticas; pelos mesmos moti

vos expressões como "níveis vibracionais não-adiabáticos" serão utilizadas frequentemente, embora saibamos que a nível não-adiabático não há desacoplamento de movimentos). Deve ser enfatizado que contrariamente a $|\phi_0^{AD}|^2$ a entidade não-adiabática eletrônica $P_0^C(\underline{r}, R)$ dependerá de v , i.e. dependerá também do "movimento" nuclear; assim para o estado fundamental teremos a notação: $P_{00}^C(\underline{r}, R)$.

Assim, particularmente para H_2^+ e H_2 , a eq. (11) garante a mesma forte "localizabilidade" de R (a "geometria molecular") em torno de $R_e = 2$ Bohr para H_2^+ e $R_e = 1.4$ Bohr para H_2 , nas densidades marginais não-adiabáticas $P_{00}^M(R)$. Contudo, esta "localização" não deve ser entendida como se as partículas nucleares fossem também necessariamente localizadas individualmente. No sistema de coordenadas molecular ou de "rotação" (ver ítem 3), de um total de nove graus de liberdade para H_2^+ , cinco são completamente deslocados devido a razões de simetria (com suas correspondentes leis de conservação) em AMS com $J=0$, a saber: (i) três coordenadas nucleares do centro de massa e (ii) dois graus de liberdade "rotacionais" nucleares, governando a orientação do eixo molecular. Assim, somente uma coordenada nuclear (relativa), a saber: R , pode ser e de fato é "localizada" e isto caracteriza somente um efeito de forte correlação internuclear, não um verdadeiro comportamento clássico de quase partícula para os núcleos individuais.

Por outro lado, também na ref. 12 fazemos menção ao fato de que cálculos não-adiabáticos muito precisos evidenciaram que

$$P_{00}^C(\underline{r}, R) \sim |\phi_0^{AD}(\underline{r}, R)|^2 \quad (12)$$

para o estado fundamental de H_2^+ . Ora, isto quer dizer que este estado foi fatorado em duas densidades praticamente iguais as suas respectivas contrapartidas adiabáticas, tal como indicam as eqs.

(11) e (12). Utilizando-nos destas duas últimas equações mais a eq. (10'''):

$$|\psi_{OO}(r,2)|^2 / P_{OO}^M(2) - P_{OO}^C(r,2) - |\phi_O^{AD}(r,2)|^2 = \rho_O^{AD}(r,2) \tag{13}$$

onde $R = 2$ Bohr é, repetimos, a distância em torno da qual $P_{OO}^M(R)$ é substancialmente diferente de zero. Finalmente, integrando-se a densidade total em R foi obtido que (12)

$$\int_0^\infty |\psi_{OO}(\underline{r},R)|^2 R^2 dR = \int_0^\infty P_{OO}^C(\underline{r},R) \cdot P_{OO}^M(R) R^2 dR = g_{OO}(\underline{r}) - \rho_O^{AD}(\underline{r},2) \tag{14}$$

onde $g_{OO}(\underline{r})$, apesar de não mais depender de R , ainda mantém praticamente a mesma forma da densidade eletrônica condicional em $R = 2$ Bohr. Tanto em (13) como em (14) praticamente recuperamos os mesmos efeitos adiabáticos de tamanho e forma eletrônica da fig. 1, i.e. juntando-se esses dois resultados recuperamos não-adiabaticamente o modelo A de estrutura molecular (ver item 4). Deve ser enfatizado que tal modelo não seria recuperável apenas com o resultado (13); adiante voltaremos a este ponto. Outrossim, chamamos a atenção para o fato de que a igualdade aproximada em (14) poderia ser esperada em bases puramente qualitativas, uma vez que $P_{OO}^M(R)$ é quase uma função delta, com um forte máximo em torno de 2 Bohr. Como H_2^+ contem somente um eletron vamos identificar neste caso $P_{OO}^C(\underline{r},R)$ com uma densidade monoelétrica não-adiabática que rotularemos como $\rho_{OO}(\underline{r}_1,R)$, por analogia com (9).

A tradicional tese do quase perfeito desacoplamento entre "movimentos" eletrônico (rápido) e nuclear (lento) ganha nova profundidade conceitual porque mesmo não-adiabaticamente $|\psi_{OO}|^2$ pode ser fatorada em dois termos que se assemelham bastante - numericamente - às tradicionais densidades adiabáticas eletrônica e nuclear, $|\phi_O^{AD}|^2$ e $|X_{OO}^{AD}|^2$. Além disto, uma recente expansão da

função de onda não-adiabática do estado fundamental de H_2^+ em termos de uma base de "orbitas naturais" (ON) (14) - cada termo da base sendo um produto de um "orbital" eletrônico por outro nuclear, com as coordenadas, \underline{r} , do primeiro, totalmente descorrelacionadas a coordenada R do segundo - permite-nos perceber mais claramente ainda o pequeno grau de correlação entre o movimento eletrônico (em \underline{r}) e o movimento nuclear (em R). Pela ref. 14 a expansão ON tem a forma

$$\psi = \sum_i n_i^{1/2} \phi_i^{ON}(\underline{r}) X_i^{ON}(R) \quad (15)$$

ϕ_i^{ON} são os "orbitais" eletrônicos e X_i^{ON} são os "orbitais" nucleares; os coeficientes n_i não são obtidos por critério variacional, mas sim por critério da mais rápida convergência da expansão (15). Para o estado fundamental de H_2^+ esta expansão apresenta (14) um termo fortemente dominante, digamos: $\phi_{OO}^{ON}(\underline{r}) \cdot X_{OO}^{ON}(R)$ - onde $\phi_{OO}^{ON}(\underline{r}) \sim \phi_O^{AD}(\underline{r}, R_e)$ e $X_{OO}^{ON}(R) \sim X_{OO}^{AD}(R)$ - associado ao coeficiente linear $n_{OO} \sim 1$, os outros coeficientes sendo praticamente nulos. Em outras palavras, o "movimento" eletrônico é somente fracamente correlacionado ao "movimento" nuclear (se n_{OO} fosse exatamente igual a 1 os dois movimentos estariam totalmente descorrelacionados). Restará então, ao nível desta molécula monoelétrica, algum efeito importante de correlação por trás dos efeitos de forma e tamanho? Na realidade, há. Porém, é um forte efeito de correlação envolvendo apenas os núcleos, mais especificamente, envolvendo um forte "confinamento" da distância internuclear R em $P_{OO}^M(R)$. Este efeito, puramente intramolecular, originário da dinâmica particular do sistema molecular (seu Hamiltoniano), é a correlação chave por trás de efeitos de estrutura molecular em moléculas estáveis de um ou dois elétrons. De fato, voltando-se a (10'') podemos notar que é a gaussiana $P_{OO}^M(R)$ - e não $P_{OO}^C(\underline{r}, R)$, que é uma função variando lentamente com R em torno de R_e - que decide acerca da

forte preferência na função de onda total ao quadrado pelo bem conhecido perfil da fig. 1. Por outro lado, a presença adicional de elétrons de spin de mesma direção provocaria o aparecimento de uma outra correlação que produz efeitos de forma molecular: as correlações cinemáticas de Pauli ("cinemáticos" no sentido de terem preferência sobre qualquer efeito de interação).

Embora tenhamos recuperado efeitos de estrutura molecular além da AA não seria caso de nos perguntarmos se estes efeitos não estariam ainda "quebrando" alguma simetria de AMs? Caso estivessem, ainda seriam certamente incompatíveis com tais autoestados, e teríamos caído dentro do raciocínio crítico de Woolley⁽⁷⁾. Já veremos porém que não existe tal incompatibilidade. É bem sabido que as simetrias do Hamiltoniano são transferidas para seus autoestados⁽¹⁹⁾ e que sua quebra implica em geral em não-estacionaridade. Pois bem, não há quebra alguma de simetria nos efeitos de tamanho e forma da densidade monoelétrica da fig. 1 quando considerados a partir da densidade completa $|\psi_{00}(r,R)|^2$ não-adiabática. Assim, por exemplo, a densidade da fig. 1 não está amarrando direção alguma preferida no espaço, o que destruiria a simetria rotacional dos AMs. Como mencionamos no ítem 3 o Hamiltoniano com que estamos lidando é completo apenas para AMs com $J=0$ e nele só encontramos, para o caso da molécula H_2^+ , apenas as três distâncias envolvendo os três corpos da molécula. Na realidade todas as coordenadas referentes a orientações no espaço já foram integradas; elas são totalmente "deslocalizadas" nestes autoestados "isotrópicos" ($J=0$) conforme já notáramos. Como exemplo temos a orientação do eixo molecular (o eixo contendo os núcleos) totalmente isotrópica. Esta distribuição isotrópica pode perfeitamente "conviver" com os efeitos de forma não-esférica da fig. 1, que só envolve por sua vez distâncias (i.e. correlações) e não posições individuais de cada partícula em sistema de coordenada fixo no espaço. Maiores detalhes serão dados no ítem 5.3, quando trataremos mais explicitamente do problema das

medidas de tais efeitos de forma. Em suma, podemos concluir, a esta altura que efeitos de tamanho e forma molecular em diatômicas tal como aceites usualmente pelos químicos: (i) podem ser dissociados de quaisquer desacoplamentos de movimento e (ii) não quebram simetria alguma de AMs, mesmo para o caso $J=0$.

As sutilezas do modelo A de estrutura molecular podem ser mais completamente entendidas quando imaginarmos uma mudança para uma outra dinâmica (outro Hamiltoniano, e.g. substitua o potencial coulômbico por outro variando lentamente com as distâncias entre todas as partículas) que não leve a quaisquer efeitos de fortes correlações intramoleculares; em particular, uma dinâmica sem quaisquer fortes "localizações" na variável R . Se este fosse o caso, $g_{OO}(\underline{r})$ - veja eq. (14) - seria fortemente dependente da densidade condicional $P_{OO}^C(\underline{r}, R)$ para uma larga faixa de valores de R , i.e. os "pesos" $P_{OO}^M(R)$ na integral (14) não seriam mais desprezíveis fora da região de "equilíbrio" estritamente confinada em torno de 2 Bohr. Assim, a forma de $g_{OO}(\underline{r})$ poderia ser bem diferente do perfil eletrônico apresentado por $\rho_{OO}(\underline{r}, 2) = P_{OO}^C(\underline{r}, 2)$ e a igualdade aproximada em (14) estaria perdida. Efeitos de forma molecular, no sentido do modelo A - que por definição requerem um forte efeito de "localização" em R - estariam perdidos; numa linguagem semiclássica, esta perda significaria que os núcleos desenvolveriam "vibrações de grande amplitude". Abrimos aqui um parêntesis para enfatizar uma distinção importante entre os termos "interação" e "correlação"; assim, a fraca correlação entre os movimentos eletrônico e nuclear não significa necessariamente que as interações entre tais partículas sejam também desprezíveis; de fato, os eletrons enxergam o campo coulômbico nuclear integral (ainda que puramente clássico) na AA. Outrossim, neste parágrafo deixamos claro que o modelo A de estrutura molecular não pode ser recuperável apenas com o resultado (13). A conjugação com (14) é indispensável.

Vamos agora resumir, do ponto de vista das densidades não-adiabáticas P_{OO}^M e P_{OO}^C , quão "certa" está a ABO na simulação dos efeitos de estrutura molecular (modelo A) para o estado fundamental de H_2^+ e H_2 . A ABO recupera:

(i) o comportamento quase "puntual" dos núcleos - mais precisamente, uma forte localização em R - para somente uma ($3N-5 = 1$) coordenada interna dos núcleos, devido a (11);

(ii) Os efeitos de tamanho e forma não esférica eletrônicos; veja eqs. (13 e (14).

Em outras palavras: o fragmento $H_{el} = T_r + V$ é essencialmente capaz de regenerar em sua autosolução, ao quadrado, de mais baixa energia, $|\phi_O^{AD}(\underline{r}, R)|^2$, a densidade condicional quase exata, $P_{OO}^C(\underline{r}, R) \cdot T_R + U_O^{AD}$ é essencialmente capaz de regenerar em sua autosolução, ao quadrado, de mais baixa energia, $|X_{OO}^{AD}(R)|^2$, as mesmas fortes correlações nucleares exibidas pela densidade marginal quase exata, $P_{OO}^M(R)$.

5.2 Correlações não-adiabáticas no primeiro estado excitado "vibracional" de H_2^+

Bishop e Cheung⁽¹⁴⁾ realizaram uma expansão ON também para a função de onda não-adiabática quase exata do primeiro estado "vibracional" excitado (" $v=1$ ") de H_2^+ . Tal como ocorreu no estado fundamental, aqui também emerge um produto fortemente dominante de dois orbitais, um eletrônico outro nuclear, e assim, novamente, pelo mesmo raciocínio empregado em 5.1, pode-se concluir que tam

bém neste estado os "movimentos" eletrônico e nuclear são fracamente correlacionados. Este resultado, mais o fato de que também é sabido que $P_{OV}^M \sim |X_{OV}^{AD}|^2$ ao menos para os primeiros níveis "vibracionais" de H_2^+ (vide ref. 12 e refs. ali citadas), somente reforça a tradicional posição de Born-Oppenheimer acerca do desacoplamento aproximado dos movimentos eletrônico e nuclear também para tais estados.

Czub e Wolniewicz⁽²⁰⁾ mostraram que P_{OV}^M , apesar de ser praticamente igual a $|X_{OV}^{AD}|^2$, não pode possuir os nodos destas suas contrapartidas adiabáticas. Uma outra maneira de alcançar esta conclusão é considerar a junção do formalismo ON com o formalismo expresso em (10''):

$$\rho(R,R) = \sum_i n_i |X_i^{ON}|^2 = P^M(R) \quad (16)$$

onde $\rho(R,R)$ é o elemento diagonal da matriz densidade nuclear de primeira ordem⁽¹⁴⁾, cuja definição é exatamente a mesma de $P^M(R)$. A primeira igualdade de (16) está demonstrada na ref. 14. Como X_i^{ON} têm - aproximadamente - a mesma estrutura das funções adiabáticas X_{OV}^{AD} ⁽¹⁴⁾, e logo os mesmos nodos, depreende-se que na expansão em (16) não haverá lugar para nodos. Consideremos agora P_{01}^M , i.e. o primeiro "vibracional" excitado. Haverá então apenas um n_i fortemente diferente de zero em (16), justamente aquele associado ao orbital $X_i^{ON} \sim X_{01}^{AD}$ ⁽¹⁴⁾. Daí concluímos que P_{01}^M em (16) terá uma estrutura muito semelhante a $|X_{01}^{AD}|^2$, em acordo com o parágrafo anterior; particularmente, embora sem exibir nodos, P_{01}^M será apenas levemente diferente de zero na região nodal de $|X_{01}^{AD}|^2$. Este comportamento da densidade marginal reflete a emergência de correlações nucleares puramente não-adiabáticas. Isto é uma consequência de tomarmos tanto elétrons e núcleos como partículas quânticas desde o início. De fato, a AA envolve os núcleos como

entidades clássicas na função de onda eletrônica; o problema de autovalores adiabáticos eletrônicos pode ser considerado como um problema variacional sujeito a vínculos, envolvendo: (i) o Hamiltoniano completo H em $\delta\langle\psi|H|\psi\rangle = 0$, (ii) sujeito ao vínculo $\langle R \rangle$ igual a um número fixo, i.e. $\langle R \rangle$ não exibindo qualquer flutuação⁽²¹⁾. Assim, as funções de onda variacionais permitidas são de forma geral $\psi = \delta(R-c) \phi(\underline{r}, R)$. Do momento que levantarmos esta restrição tão drástica, automaticamente as marcas das (essencialmente não-adiabáticas) flutuações em R - i.e. as marcas da natureza quântica das partículas nucleares relativamente ao movimento eletrônico - emergem em P_{01}^M qualquer que seja o grau introduzido de correção não-adiabática. Estas marcas se resumem na ausência de nodos nesta densidade marginal.

Podemos a esta altura levar a cabo uma importante distinção entre:

- (i) Correlação de movimentos em Mecânica Quântica;
- (ii) Correlação entre movimento eletrônico e configuração nuclear, na função de onda eletrônica.

O caso (i) é ilustrada pela correlação entre os movimentos eletrônico e nuclear em uma função de onda não-adiabática ou pela correlação entre eletrons nas funções de onda eletrônicas BO. Quando utilizamos o termo "movimento" de uma partícula ou de uma coordenada espacial em Mecânica Quântica está subentendido que tal movimento está sujeito as inevitáveis flutuações quânticas emergentes naturalmente da equação de Schrodinger sob a forma das conhecidas relações da incerteza entre variáveis conjugadas canonicamente. Uma vez aceitas estas considerações e uma vez que tais flutuações estão ausentes para a coordenada R em $\phi_0^{AD}(\underline{r}, R)$ é claro que o movimento eletrônico foi aí desacoplado do movimento nuclear. Em outras palavras, nesta descrição eletrônica de BO não faz sentido

falamos em correlação entre os dois "movimentos". Quando muito podemos usar a terminologia (ii) a qual menciona uma correlação do movimento eletrônico com cada configuração nuclear R. Esta "correlação" nasce, no que tange aos núcleos, essencialmente da energia potencial em $H_{el} = T_{el} + V$; os núcleos desempenham aí o papel de cargas de prova pontuais clássicas, i.e. não exibem quaisquer flutuações quânticas. É sabido que em moléculas estáveis a função $\phi_0^{AD}(\underline{r}, R)$ (e daí $|\phi_0^{AD}|^2$) pouquíssimo se altera para variações de R em torno da distância de equilíbrio R_e : neste sentido é muito pequena esta "correlação" entre movimento eletrônico e configuração nuclear. Ora, quando vamos além da AA e obtemos $P_0^C(\underline{r}, R)$ verificamos que é também muito pequena a correlação entre os movimentos (agora faz sentido esse termo para ambos) eletrônico e nuclear, devido ao resultado (12). Assim, temos como que dois níveis físicos para o emprego do termo "correlação": (i) e (ii). Em outra aproximação muito conhecida em Química Quântica poderemos desacoplar (ou descorrelacionar) movimentos sem passar pelo estágio "intermediário (ii)" (ver itens 6.5 e 6.6). Quando utilizarmos o termo "correlação", salvo aviso em contrário, aderiremos ao sentido (i).

5.3 Efeitos de estrutura molecular: o papel da medida

Até este ponto, não foi ainda discutido como os efeitos de estrutura molecular exibidos por estados estacionários moleculares poderiam ser medidos. Contudo, se a chamada interpretação da Mecânica Quântica segundo a Escola de Copenhaguen é admitida por nós como válida - tal como, supostamente, pela maioria dos físicos - pensamos que somente levando explicitamente em conta certos aspectos de medidas de posição poderemos alcançar uma compreensão mais adequada da natureza quântica destes efeitos.

É interessante lembrar que apesar do fato de aspectos expe

rimentais estarem sendo invocados, os objetivos básicos do presente trabalho são conceituais e assim admitiremos como certo que se possa preparar um "ensemble" de moléculas em um dado AM no limite da molécula isolada. Adicionalmente, as únicas interações intramoleculares relevantes serão admitidas como fornecidas pelo potencial coulômbico; coisas como interações magnéticas e "polarização de vácuo" serão desprezadas⁽²²⁾.

5.3.1 Medindo $|\psi|^2$: um exemplo "resolvido"

Em princípio é possível medir diretamente o quadrado de uma função de onda descrevendo um microsistema isolado de N corpos. Necessitamos de uma medida simultânea das posições de todas as N partículas, e que em geral exige colisões altamente energéticas (i.e. altamente inelásticas) e rápidas (temos então uma medida de "exposição rápida" ou "snapshot"^(23, 24)) que localizam fortemente as partículas do sistema. Pode ser muito difícil consegui-lo, mas não viola lei alguma da Mecânica Quântica. Repetimos o experimento acima muitas vezes em sistemas idênticos em estados idênticos. A probabilidade associada a cada perfil espacial assim obtido é $|\psi(x_1, \dots, x_n)|^2$.

Um simples exemplo resolvido ilustrará o conteúdo das afirmações acima.

Suponhamos:

(i) A preparação de um estado 1s do átomo de hidrogênio no limite do átomo isolado: $\psi_{1s} = X_{CM}(\vec{x}) \cdot \phi_{1s}(r)$

(ii) Em seguida, a execução de uma medida tipo "snapshot", de tal modo que a incerteza na posição final observada de cada par

tícula - um elétron e um próton em cada "snapshot" - seja muito menor que incerteza estatística ou localização virtual ("virtual" significa aqui: antes da medida) de $\sim 1 \text{ \AA}$, tal como previsto para a coordenada $r = |\underline{r}_e - \underline{r}_p|$ em um estado $1s$. No caso do átomo de hidrogênio a maior dificuldade encontra-se na localização final do elétron: são exigidas energias da ordem do BeV para observarmos o elétron, uma partícula "leve", confinado em dimensões muito menores que 1 \AA ; já o núcleo, "pesado", é muito mais facilmente confinável numa "caixa" destas mesmas dimensões⁽²⁵⁾. Uma vez obtidos tais "instantâneos", podemos construir $|\psi|^2$.

Alguns comentários adicionais ao exemplo acima: r é o único grau de liberdade posicional no estado $1s$ previsto como localizado virtualmente através da usual fatoração $\psi_{1s} = X_{CM} \cdot \phi_{1s}$. Tal localização virtual (de cerca de 1 \AA , repetimos) indica apenas um efeito de correlação, não uma localização virtual das duas partículas individuais^(10, 12). Esta correlação é que, portanto, fornece o que comumente se entende por "tamanho" ($\sim 1 \text{ \AA}$) e "forma" (esférica) do átomo de hidrogênio no seu estado fundamental.

Suponhamos agora uma alteração no aparelho de medida de posições. Se este aparelho não for capaz de produzir altos graus de localização dos elétrons em caixas $\ll 1 \text{ \AA}$, i.e. se ele é somente apropriado para colisões lentas e altamente elásticas (em suma, uma medida de "exposição lenta": "time-exposure"⁽²³⁾), os resultados experimentais poderão ainda nos dar alguma, mas não todas as informações embutidas em $|\psi_{1s}|^2$. Por exemplo, em regime de colisões elásticas para medidas de posição eletrônica, os resultados posicionais nos fornecerão, na melhor das hipóteses, o tamanho atômico grosseiro (1 \AA): numa linguagem mais corrente, eles nos fornecerão uma imagem atômica "difusa" porque o aparelho do tipo "exposição-lenta" é capaz de revelar a natureza "corpúscular" dos elétrons somente até uma certa extensão, digamos, até não menos que

1 Å⁽²⁶⁾. Uma linguagem não-estatística empregada por Bader⁽²⁵⁾ - fundamentada na autoridade de Born, tal como citado por Bader - sugere que esta última espécie de aparato interagirá neste caso adiabaticamente (elasticamente) com uma verdadeira, com uma real nuvem eletrônica de dimensões da ordem do angstrom.

Os argumentos acima também ilustram que não há complementaridade entre energia (estados estacionários) e efeitos de forma atômica ou molecular. Entretanto, é importante notar que a medida detalhada de tais efeitos geralmente requer interações altamente inelásticas com sistemas atômicos (e moleculares), que por sua vez provocam uma alta incerteza na energia após a medida, i.e. tal medida necessariamente obriga o sistema a sair de seu estado estacionário original. No entanto é uma propriedade ou efeito estacionário que estará sendo medida na distribuição de posição obtida.

5.3.2 Medidas de densidades moleculares eletrônicas

Se medirmos $|\psi_{00}(r,R)|^2$ no limite da molécula isolada estaremos em última análise medindo todas as correlações intramoleculares de N, N-1, ..., 2 corpos, i.e. estaremos obtendo todas as informações posicionais relativas possíveis sobre o sistema neste estado. Como já foi mencionado, densidades monoelétrônicas tridimensionais (3D), $\rho_{00}(r_1, R)$, resultam da integração de $|\psi_{00}|^2$ sobre todas exceto uma coordenada eletrônica. Esta integração implica numa perda de certas informações posicionais, mas de acordo com o modelo A de estrutura molecular (Ítem 3), ela deve nos levar aos efeitos de tamanho e forma molecular, desde que $R \sim R_e$. É também sabido que uma boa parte das informações de interesse físico e químico está armazenada nesta densidade monoelétrica⁽²⁷⁾.

Como medir $\rho_{00}(r_1, R)$? vamos enfatizar inicialmente que na

literatura corrente (ref. 25 e refs. ali citadas) afirma-se que a densidade eletrônica obtida pela cristalografia de raios-X - logo em fase sólida, não no limite da molécula isolada - é em geral bastante semelhante a $\rho(\underline{r}_1, R)$ calculada adiabaticamente para moléculas isoladas. Contudo, é também sabido que utilizando-se somente os dados experimentais de intensidade de difração obtidos naquela técnica cristalográfica não podemos, sem ambiguidade, recuperar a densidade monoelétrica $\rho(\underline{r}_1, R)$ completa em $3D^{(28)}$. Para extrairmos tal densidade daqueles dados deve-se, adicionalmente, introduzir um modelo molecular que guia ou ajusta os dados rumo a desejada densidade eletrônica usual do químico, por exemplo, a da fig. 1 (neste ponto estamos inteiramente de acordo com Woolley⁽⁷⁾; de fato, o modelo de estrutura molecular do químico é introduzido desde o início como um modelo de entrada (input)). Em outras palavras, podem existir outras espécies de modelos de entrada que aproximadamente se ajustem aos mesmos resultados cristalográficos e que não estejam relacionados ao modelo dos núcleos quase rígidos do químico. Estas observações têm o simples propósito inicial de acautelar-nos contra a idéia de que tal tipo de técnica já nos forneça, diretamente e sem-ambiguidade, medidas de densidades monoelétricas estacionárias no limite da molécula isolada. Uma maneira direta de obtermos $\rho_{OO}(\underline{r}_1, R)$ consistiria na medida da densidade completa $|\psi_{OO}(\underline{r}, R)|^2$, tal como descrito esquematicamente no item 5.3.1. Vamos agora ilustrar como se apresentariam os resultados desta medida para o caso de uma molécula: H_2 , e daí extrair a desejada densidade monoelétrica. Embora ainda hoje irrealizável experimentalmente, esta medida perfeitamente aceitável quanticamente tem o mérito de permitir-nos não só visualizar a compatibilidade entre efeitos de forma - tal como apresentados na fig. 1 - e AMs como também de permitir-nos compreender o exato alcance de tais efeitos, dentro da interpretação corrente da Mecânica Quântica.

Suponhamos que se meça diretamente $|\psi_{OO}|^2$ para a molécula

de quatro corpos, H_2 . Seguindo-se o item 5.3.1 esta medida se faz obtendo-se um número suficientemente grande de "instantâneos" ou "snapshots", cada um contendo as quatro partículas daquela molécula. Se os cálculos não-adiabáticos (e puramente quânticos então) disponíveis corresponderem realmente aos fatos, a vasta maioria daqueles instantâneos exibirá os núcleos separados por cerca de 0.74 \AA , não importando qual seja a orientação do eixo que os contém. Destes instantâneos selecionamos agora (notemos bem: após a medida) aqueles que contem os dois núcleos numa certa orientação e com um certo valor, digamos R' , separando-os; se adicionalmente "esquecermos" sistematicamente o que está acontecendo com um dos dois eletrons em cada instantâneo, este subconjunto de instantâneos nos dará a densidade não-esférica estacionária 3D completa $\rho_{OO}(\underline{r}_1, R)$ e, assim, também os efeitos de tamanho e forma moleculares no sentido do modelo A.

Suponhamos agora que se modifique o aparelho de medida acima sugerido, tornando-o capaz apenas de realizar medidas de "exposição lenta" com relação aos eletrons. Neste caso, seguindo Baranger e Sorensen⁽²³⁾, obteremos informações espaciais mais pobres: somente densidades monoelétrônicas esféricas serão recuperáveis para o mesmo estado e mesma molécula do parágrafo anterior, na melhor das hipóteses; i.e. somente efeitos grosseiros de tamanho molecular. Em outras palavras, nesta segunda espécie de experimento a perda dos efeitos de forma não-esférica em moléculas estaria associada a incapacidade do aparelho em revelar, além de um dado limite, a natureza "corpúscular" do eletron.

Numa linguagem corrente (e semiclássica), poderia ser dito que nestas medidas de "exposição-lenta" a distribuição esférica observada resultaria de uma espécie de média no tempo de sucessivas "rotações" ("rápidas" para a escala de tempo de tal aparelho) da

densidade eletrônica não-esférica ρ_{00} . Outra espécie de linguagem não inteiramente quântica foi empregada por Bader⁽²⁵⁾. Ele afirmou que ambas as espécies de experimentos acima (exposição rápida e exposição lenta) levariam: (i) à mesma densidade ρ_{00} , (ii) embora sujeitas a diferentes interpretações físicas cada uma. Sua afirmação (i) conflita com o que pode ser estritamente esperado a partir das leis quânticas, tal como visto acima. Finalmente, a interpretação que Bartell⁽²⁹⁾ forneceu de suas densidades moleculares obtidas holograficamente (ele trabalha em fase gasosa) também merece um comentário. A "inevitável esfericidade" que ele invocou para tais densidades em estados fundamentais moleculares ($J=0$) deve ser qualificada no sentido limite de ser tal experiência levada a cabo em condições de "exposição-lenta", no que se refere aos elétrons.

6 PARTIÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE ENERGIA EM APROXIMAÇÕES SEMICLÁSSICAS E PURAMENTE QUÂNTICAS

6.1 Introdução

A PEE tradicionalmente utilizada pelo espectroscopista molecular é obtida dentro da AA e carrega portanto inevitável conotação semiclássica⁽⁷⁾. Outrossim, ainda na AA, cada um dos três fragmentos da energia molecular total (E_{el} , E_{vib} , E_{rot}) estaria associado a um movimento distinto e desacoplado dos demais. Lembremos ainda que a rigor, a PEE, ou seja, os fragmentos do lado direito de equações como (9), não são observáveis segundo a Mecânica Quântica; apenas o lado esquerdo, i.e. apenas a energia total.

Lathouwers et al.⁽⁹⁾ procuraram recuperar a PEE sem associá-la com quaisquer desacoplamentos de movimentos, ou seja, via trata

mento não-adiabático que discutiremos mais tarde. Eles argumentaram estar utilizando um tratamento "puramente quântico" nesta recuperação, o que também examinaremos além. "Em um tratamento puramente quântico esta separação (PEE) deveria emergir como resultado de aproximações matemáticas consecutivas, não de modelo semiclássico"⁽⁹⁾. "Da literatura tem-se a impressão de que esta separação aproximada está amarrada a hipótese adiabática, mais especificamente, com a fatoração da função de onda adiabática como um produto de partes eletrônica, vibracional e rotacional"⁽³⁰⁾. Os autores da ref. 9 argumentam então ter obtido um modo de recuperar a PEE não adiabaticamente, "livre de contaminações semiclássicas ... de um ponto de vista puramente quântico", de tal modo que o "conceito de energia potencial não ocorre"⁽³⁰⁾. Partindo destas idéias vamos agora examinar o problema de recuperação da PEE de modo puramente quântico, não importando inicialmente se isto será possível com ou sem desacoplamento de movimentos. Em suma, vamos procurar recuperar - de modo puramente quântico - apenas uma fragmentação (da energia molecular total) formal e quantitativamente aproximada daquela já alcançada via AA.

Primeiramente examinaremos uma possibilidade muito direta de recuperar a PEE não-adiabaticamente (ítems 6.2 e 6.3); em seguida (ítem 6.4) discutiremos a abordagem de Lathouwers. Finalmente (ítem 6.5), proporemos nossa própria alternativa.

6.2 A Fatoração não-adiabática de Hunter: PEE somente no estado fundamental

Indo além do artigo de Wilson⁽¹⁷⁾, que lida somente com densidades condicional e marginal (P^C e P^M), Hunter⁽¹³⁾ tentou definir amplitudes condicional e marginal. Seu método, que ele não procurou aplicar ao problema da recuperação da PEE, simula a um nível

não-adiabático parte dos ingredientes adiabáticos básicos:

(i) Uma fatoração do tipo adiabática em AMs não-adiabáticos;

(ii) Uma equação de onda do tipo da equação nuclear adiabática⁽³⁾ e, então, um "potencial" não-adiabático;

Contudo, não é possível neste método recuperarmos um Hamiltoniano do tipo eletrônico. O item (i) é obtido da eq. (10'') - em AMs do tipo J=0 - tomando-se as raízes quadradas de P^C e P^M rotuladas aqui como $\phi^H = (P^C)^{1/2}$ e $X^H = (P^M)^{1/2}$, onde X^H não tem nó algum, tal como P^M (ver item 5.2); assim, $\phi^H \cdot X^H = \psi$. O item (ii) é obtido substituindo-se ψ por $\phi^H \cdot X^H$ em $\underline{H}\psi = E\psi$ e integrando-se em r ; isto leva-nos a⁽¹³⁾

$$\underline{H}_{\text{eff}} X^H = \left[T_R + U^H(R) \right] X^H = E X^H \quad (17)$$

$$U^H(R) = \langle \phi^H | H | \phi^H \rangle_r \quad (18)$$

Lembrando que P^C e P^M foram obtidas a partir de $|\psi|^2$, devemos enfatizar que as raízes quadradas de Hunter - ϕ^H e X^H - levam de volta ao vetor de estado original completo, ψ , sem perda de informação física alguma (deixando de lado a degeneração de Kramer⁽³¹⁾, AMs com J=0 não exibem degeneração alguma e portanto não há perigo de aparecimento de informações físicas embutidas em alguma dependência complexa nas coordenadas espaciais); é também importante mencionar que fatoração do tipo $\phi(\underline{r}, R) \cdot X(R)$ afinal não é restrita a funções de ondas adiabáticas; em outras palavras, $\phi(\underline{r}, R)$ e $X(R)$ podem incorporar alguma (ou até mesmo todas) as informações não-adiabáticas resultantes de interações vibrônicas.

Como Czub e Wolniewicz notaram⁽²⁰⁾, para AMs "vibracionais"

excitados os "potenciais" não-adiabáticos $U_{OV}^H(R)$ apresentam barreiras agudas em cada região nodal de X_{OV}^{AD} , a contrapartida adiabática de $X_{OV}^H(R)$; somente fora destas regiões é que tais potenciais são praticamente iguais a sua contrapartida adiabática comum (comum porque independente de v), $U_O^{AD}(R)$ (ver fig. 2); note que reintroduzimos os mesmos índices adiabáticos para amplitudes e potenciais não-adiabáticos de Hunter, sempre por uma mera questão de comodidade.

Assim, embora as energias não-adiabáticas totais $E_{OV} - v \neq 0$ - na eq. (17) aproximem muito bem o espectro "vibracional" observado (tal como E_{OV}^{AD} na AA) não podemos mais decompor, no método de Hunter, tais energias em um termo numericamente dominante do tipo "eletrônico" mais uma correção do tipo "vibracional". Em resumo, não existe PEE para AMs com $v \neq 0$ nesta abordagem não-adiabática. De fato, não podemos expandir U_{OV}^H em torno de R_e de modo a se obter os conhecidos termos "vibracionais" dominantes de ordem pequena tal como na expansão tradicional de U_O^{AD} , devido a presença das barreiras agudas acima mencionadas.

As coisas funcionam somente bem no estado fundamental ($v=0$) porque aqui e somente aqui $U_{OO}^H(R) \sim U_O^{AD}(R)$ para todo valor de R (não há nodos na entidade adiabática X_{OO}^{AD}). Assim pode-se expandir o pseudo potencial $U_{OO}^H(R)$ em torno de R_e de modo similar ao que tradicionalmente se emprega para $U_O^{AD}(R)$ e daí podemos partir a energia total em:

$$E_{OO} = U_{OO}^H(R_e) + \epsilon_{OO} \quad (19)$$

Obviamente, $U_{OO}^H(R_e) \sim U_O^{AD}(R_e)$ e $\epsilon_{OO} \sim \epsilon_{OO}^{vib}$ (ver também eq.7). Assim, com (19) recuperamos - não-adiabaticamente - com função de onda quase exata, praticamente a mesma PEE tradicional da eq. 7, e

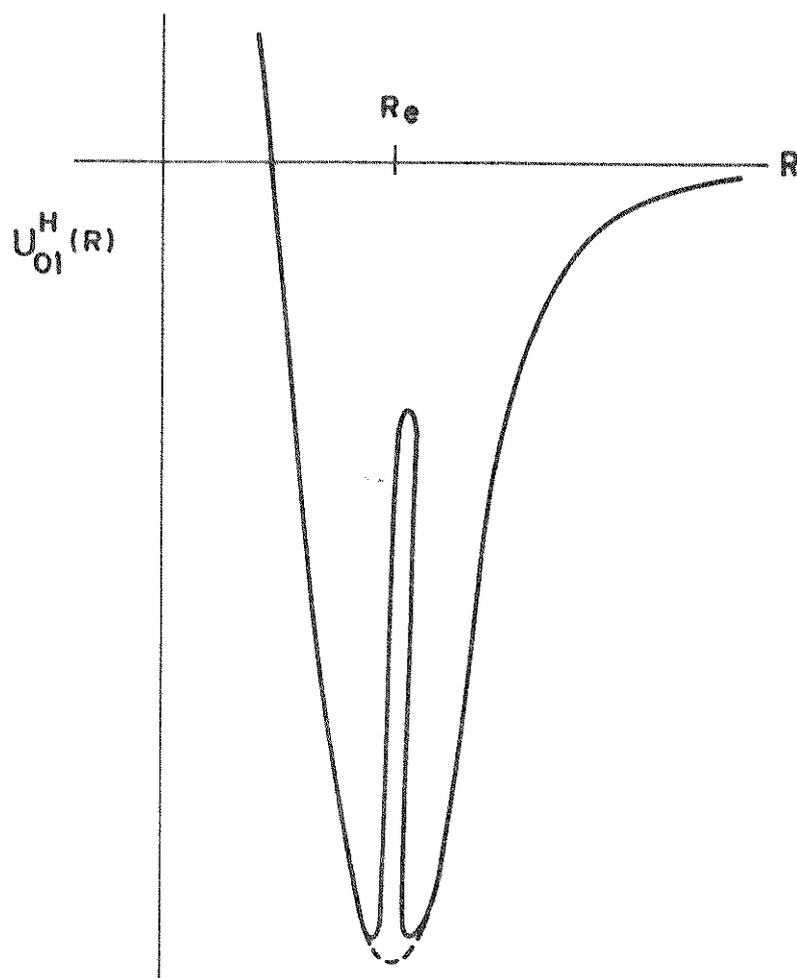


FIG. 2 - Esboço do potencial não-adiabático de Hunter, $U_{01}^H(R)$, para o primeiro estado "vibracional" excitado ($v=1$); a linha tracejada indica, o potencial adiabático $U_{01}^{AD}(R)$ na única região onde ele difere substancialmente de U_{01}^H .

de um modo muito direto. Ainda uma vez relembramos que os fragmentos $U_{00}^H(R_e)$ e ϵ_{00} são apenas formalmente relacionáveis com o que se denomina de energia "eletrônica" e energia "vibracional", uma vez que para se alcançar (19) não realizamos desacoplamento algum de movimentos.

Uma importante ressalva conceitual se impõe a esta altura. $P^C(\underline{r}, R)$ e $P^M(R)$ na eq. (10'') são densidades quânticas bem definidas, mas a decomposição "espectral" de E_{00} em (19) está diretamente ligada com as correspondentes "amplitudes" ϕ^H e X^H , as quais, estritamente falando, não são objetos quânticos. Vamos discutir um pouco mais este ponto.

O "movimento" em \underline{r} (o subsistema eletrônico) e o "movimento" em R (o subsistema nuclear) são correlacionados - embora fracamente, como já vimos - e das leis da Mecânica Quântica é sabido⁽¹⁰⁾ que não podemos associar vetores de estado a qualquer um dos dois subsistemas correlacionados acima, mas somente matrizes densidade,

$$\rho(r, r') = \langle \psi(r, R) | \psi(r', R) \rangle_R \quad (20)$$

$$\rho(R, R') = \langle \psi(r, R) | \psi(r, R') \rangle_{\underline{r}} \quad (21)$$

(ver ref. 14, da qual inclusive extraímos a notação não muito usual de (20) e (21)). Ambas densidades, (20) e (21), ainda contém alguma informação relativa a correlações entre os dois subsistemas. Da eq. (16) é evidente que $\rho(R, R)$ é a própria densidade marginal nuclear $P^M(R)$; já $\rho(\underline{r}, \underline{r})$ seria igual a uma densidade marginal eletrônica, ainda não mencionada e sem utilidade no presente trabalho. Por outro lado, as vezes pode ser mais conveniente lidar

com densidades que mais explicitamente nos informem sobre correlações entre os movimentos eletrônico e nuclear, tais como $P^C(\underline{r}, R)$ ou $\rho(\underline{r}_1, R)$. Fechando este parágrafo devemos enfatizar que o único caso para o qual a Mecânica Quântica permite a associação de vetores de estado ou amplitudes à descrição de "subsistemas" é a genuína fatoração do tipo "orbital" (i.e. a decomposição do sistema total em subsistemas não correlacionados estatisticamente)⁽¹⁰⁾. Retornaremos breve a este ponto.

Já que a fatoração de Hunter não pode recuperar a PEE para AMs com $v \neq 0$ e procurando tirar vantagem da liberdade de escolhermos diferentes "amplitudes" de subsistemas (pois não são objetos bem definidos quanticamente), podemos tentar selecionar outro par de "amplitudes", digamos ϕ' e X' , tal que elas levem de volta, como ϕ^H e X^H , à mesma amplitude total de partida ψ , ao seu autovalor associado E , às mesmas densidades $P^C(\underline{r}, R)$ e $P^M(R)$, mas contrariamente às "amplitudes" de Hunter, também recuperem a PEE.

6.3 Extendendo a fatoração de Hunter: novamente sem PEE

Para tentarmos obter as "amplitudes" ϕ' e X' com as características mencionadas no último parágrafo do item anterior empregaremos - arbitrariamente - as mesmas etapas de Mead⁽¹⁵⁾ para "amplitudes" adiabáticas (ver item 3).

i) Definamos

$$\phi' = e^{if(R)} \cdot \phi^H(\underline{r}, R) \quad (22)$$

onde $e^{if(R)}$ é uma função arbitrária da variável dinâmica R (consideremos uma diferença capital de R aqui e no caso adiabático; lá

R é apenas um parâmetro em H_{el} , aqui uma verdadeira variável dinâmica desde o início, tal como \underline{r}).

ii) Podemos agora com (22) obter novamente, em princípio, a equação nuclear efetiva da ref. 20:

$$H'_{eff} X' = [T_R + U'(R) + \langle \phi' | \nabla_R | \phi' \rangle_{\underline{r}}] X' = EX' \quad (23)$$

tal que $\phi'.X' = \psi$, como E sendo o mesmo autovalor de (17), associado a ψ .

iii) O termo em ∇_R pode ser ou não ser nulo; por exemplo, o tratamento de Hunter equivale a selecionar $e^{if(R)} = 1$ e assim torna nulo aquele termo.

iv) X' deve compensar qualquer mau-comportamento de ϕ' ; adicionalmente, como estamos lidando com AMs sem rotação ($J=0$), qualquer dependência complexa nas variáveis dinâmicas em ϕ' e X' deverá sempre desaparecer na amplitude final, verdadeira e bem comportada, a saber $\psi = \phi'.X'$.

v) Inversamente ao seu análogo adiabático $U_O^{AD}(R)$, o potencial não-adiabático $U'(R) = \langle \phi' | H | \phi' \rangle_{\underline{r}}$ dependerá do fator de fase arbitrário em (22).

vi) Ao seguirmos a eq. (22), $|\phi'|^2 = |\phi^H|^2 = P^C$, como $\phi'.X'$ recupera ψ , então $|X'|^2 = |X^H|^2 = P^M$.

É hora de perguntarmos: existirá uma classe de funções $f(R)$ em (22) tal que o termo em ∇_R desapareça e mais importante ainda, tal que as barreiras agudas de $U_{OV}^H(R)$ desapareçam deixando novos pseudo potenciais $U'_{OV}(R) \sim U_O^{AD}(R)$ para todos os valores de R ? Se

esta classe existe então poderíamos recuperar, não-adiabaticamente, a PEE para estados "vibracionais" excitados. Porém, infelizmente, a resposta parece ser: não. De fato, para um dado AM a densidade marginal $P_{OV}^M(R)$ - um objeto quântico bem definido - deve ser a mesma não importa que "amplitude" ϕ' escolhamos em (22). Como tal densidade não tem nodos, os potenciais $U'_{OV}(R)$ associados, ao contrário do potencial adiabático, não podem deixar de apresentar as tais barreiras agudas; ausência destas barreiras destruiria a estrutura não-nodal (e fisicamente significativa) das "autofunções" associadas (ver eq. 23) ao quadrado, $|X'_{OV}|^2 = P_{OV}^M(R)$. Assim, em última análise, foi a ausência de um comportamento do tipo adiabático em tais "potenciais" em certas regiões de valores de R que impediu a recuperação da PEE dentro do espírito da fatoração não-adiabática de Hunter.

Abrindo um parêntesis, notemos que a despeito da ausência de um significado quântico preciso nas amplitudes de subsistema e nos potenciais de Hunter (e também na extensão destas entidades que introduzimos neste presente item 6.3), eles são obrigados a guardar uma "memória" não-ambígua da estrutura não-nodal de $P^M(R)$, estrutura esta que reflete correlações não-adiabáticas que possuem sentido físico (ver item 5.2). Como consequência, os efeitos de acoplamento não-adiabáticos "vibracionais", ocorrendo na região mesmo da ligação da molécula, tal como invocados por Hunter⁽³¹⁾, são resultados objetivos do ponto de vista quântico desde que nos restringamos apenas a densidade - não "amplitudes" - dos subsistemas eletrônico e nuclear.

Obviamente, poderíamos esquecer todas as seis etapas acima e construir, mesmo partindo de um AM exato, um produto $\phi''(r,R) \cdot X''(R) = \psi$, tal que X'' seja forçada a exibir a mesma estrutura nodal do tipo adiabático. Contudo, preços desencorajadores teriam que ser pagos: as funções quadradas $|\phi''|^2$ e $|X''|^2$ per

deriam seus significados, respectivamente, de densidades condicional e marginal. Particularmente, a normalização da integral $\int |\phi''|^2 d\underline{r}$ seria obscurecida: tal integral seria uma função de R e conseqüentemente um Hamiltoniano nuclear efetivo simples como (23) não mais poderia ser gerado. Mas mesmo se neste tratamento mais complicado emergisse um termo equivalente a um potencial local do tipo adiabático e que fosse dominante numericamente, levando então à PEE, ainda assim não considerariamos tal metodologia. Já que mesmo as duas densidades simulando o comportamento adiabático, $|\phi''|^2$ e $|X''|^2$, teriam perdido o significado físico probabilístico, tal fatoração não-adiabática teria atingido um nível por demais alto de artificialidade. Mais alto inclusive que o atingido pela AA, onde as densidades $|\phi^{AD}|^2$ e $|X^{AD}|^2$ têm o significado probabilístico correto.

Concluindo os itens 6.2 e 6.3: já que esta maneira muito "natural" - a saber, partindo-se da fatoração (10''), análoga à adiabática - de tentarmos atingir não-adiabaticamente a PEE foi mal sucedida, vamos examinar agora a única tentativa de recuperação não-adiabática da PEE até aqui descrita na literatura.

6.4 PEE via expansão linear de ψ

Lathouwers et al. ⁽⁹⁾ afirmaram que foram bem sucedidos na recuperação não-adiabática da PEE a partir de um tipo especial de expansão linear da função de onda molecular ψ . Vamos inicialmente resumir a abordagem destes autores.

Eles utilizaram um método variacional integral, a saber, o método da coordenada geradores (MCG) ⁽³³⁾, bem conhecido em física nuclear e cujos ingredientes essenciais são:

i) Uma base $\Phi(x, \alpha)$, onde x são todos os graus de liberdade fisicamente significativos e α são as coordenadas geradoras (rótulos) embutidas num espaço matemático puramente auxiliar, o "espaço CG";

ii) A função de onda variacional é

$$\psi(x) = \int f(\alpha) \Phi(x, \alpha) d\alpha \quad (24)$$

onde $f(\alpha)$ age como uma função peso de natureza linear (note que as CGs são integradas em (24) e não aparecem na função de onda final).

iii) $f(\alpha)$ ótimo para um sistema descrito pelo Hamiltoniano H é dado pela solução de

$$\int f(\alpha') [H(\alpha, \alpha') - E.S(\alpha, \alpha')] d\alpha' = 0 \quad (25)$$

na qual $S(\alpha, \alpha') = \langle \Phi(\alpha) | \Phi(\alpha') \rangle_x$ é o kernel de recobrimento ("overlap") e $H(\alpha, \alpha') = \langle \Phi(\alpha) | H | \Phi(\alpha') \rangle_x$ é o kernel energia.

Para alcançar-se a desejada PEE, Lathouwers et al. escolheram uma base adequada, i.e. a base adiabática $\Phi(r, R, \alpha) = X(R, \alpha) \phi_n^{AD}(r, \alpha)$, onde ϕ_n^{AD} é uma usual função de onda eletrônica com α representando a "distância internuclear" no espaço nuclear fictício de coordenadas geradoras; já que eles admitiram estar trabalhando longe de qualquer degeneração eletrônica temos que ϕ_n^{AD} varia lentamente com R (30). $X(R, \alpha)$ é em geral uma gaussiana de máximo muito pronunciado. A ref. 9, através de duas simplificações adicionais no MCG (o recobrimento gaussiano (RG) e a aproximação harmônica (AH) (33)), alcançou qualitativamente uma partição da energia mole

cular total análoga a da AA:

$$E_{\text{CG.RG.AH}} = E(\alpha_0) + \epsilon_{\text{vib}} + \epsilon_{\text{rot}} \quad (26)$$

embora os fragmentos "rotacional" e "vibracional" tenham incorporado, segundo eles, alguma não-adiabaticidade; α_0 é a convencional configuração nuclear de equilíbrio no espaço CG. "CG-RG-AH" é o rótulo do método que assim levou a (26).

Porém dois importantes preços devem ser pagos neste tratamento para decompor a energia total nos fragmentos da eq. (26):

Primeiro, referindo-nos às equações da ref. 9 com um "L" adicional, devemos notar que a eq. (26) emerge como um resultado de (10-L), a qual por sua vez aparece da linearização de (9-L). Esta linearização é essencialmente uma dinâmica de pacotes de ondas - rotuladas pelas CGs - e (26) possui então neste nível um claro conteúdo semiclassico. Em outros termos, as aproximações adicionais RG-AH impostas acima - e necessárias para se alcançar (26) - ao MCG equivalem a expandir e em seguida truncar os kernels de energia e entrosamento de um modo em que não entram apenas "aproximações matemáticas consecutivas"⁽⁹⁾. De um outro ângulo, podemos lembrar ainda a equivalência entre o método CG-RG-AH e a aproximação de "fase aleatória" (random phase approximation)⁽³⁴⁾, a qual por sua vez está embutida no quadro mais geral da aproximação - semiclassical - de Hartree-Fock dependente do tempo⁽²¹⁾.

Em segundo lugar, os três fragmentos espectroscópicos no lado direito de (26) somente emergem uma vez que etapas do tipo adiabático sejam apropriadamente introduzidas no decorrer da análise da ref. 9. Mais especificamente, tal fragmentação aparece por

que, necessariamente, o modelo da resposta adiabática de uma "nuvem eletrônica" é previamente imposto no espaço abstrato das CGs, permitindo assim os truncamentos adequados nos Kerneis $H(\alpha, \alpha')$. Em outras palavras, a base escolhida, $\Phi(\underline{r}, R, \alpha)$, deve estar livre não somente das contaminações não-adiabáticas usuais n -dependentes (cruzamento aproximado de potenciais adiabáticos, o que faz com que as "amplitudes" eletrônicas adiabáticas variem rapidamente com pequenos deslocamentos em $R^{(30)}$) mas também livre dos acoplamentos não-adiabáticos v -dependentes provocados pelas barreiras agudas dos potenciais de Hunter, U_{OV}^H (os quais também podem produzir as mesmas mudanças rápidas nas "amplitudes" eletrônicas de Hunter para pequenos deslocamentos em R ; para estes acoplamentos ver ref.32). Esta última exigência, também necessária para caracterizar uma boa base para os propósitos da ref. 9, está longe de ser trivial, como a fatoração de Hunter ajuda a mostrar. De fato, este último tipo de fatoração (levando-nos aos bem definidos objetos quânticos E, ψ, P^C e P^M) foi capaz de fornecer-nos um contra-exemplo de uma "amplitude" eletrônica que nos leva a um "potencial nuclear" que impede a PEE justamente na região onde ocorre a ligação molecular, não importa quão pequeno seja o grau de não-adiabaticidade introduzido.

Uma análise, ainda parcial, dos itens 6.2, 6.3 e 6.4 permite-nos os seguintes comentários:

Primeiro, dos métodos analisados somente o método CG-RG-AH foi capaz de recuperar a PEE, mas a despeito do rótulo "não-adiabático", tal abordagem está ainda contaminada por algum caráter semi-clássico residual.

Segundo, no tratamento CG-RG-AH a hipótese adiabática entrou, é certo, num mero espaço matemático auxiliar de coordenadas; mas sem tal artifício não se poderia decompor a energia total nos seus fragmentos da eq. (26), que se ajustam aos espectros molecula

res. Inversamente, nos métodos não-adiabáticos dos itens 6.2 e 6.3 foi justamente a ausência de um tal comportamento de tipo adiabático (ausência provocada por efeitos de correlação não-adiabáticos entre os subsistemas eletrônico e nuclear, correspondendo fisicamente a ausência de nodos em $P^M(R)$) em certas regiões dos pseudo potenciais $U'_{ov}(R)$ que levou ao desaparecimento da PEE. Assim, parece a esta altura que a PEE somente é recuperável as custas da introdução de um modelo de resposta adiabática de uma "nuvem eletrônica", mesmo quando através de um espaço matemático meramente auxiliar. No item 6.5, a seguir, onde nossa própria alternativa para recuperação da PEE será esboçada, tentaremos unir estas conclusões parciais em um perfil mais geral.

6.5 Um tratamento orbital para a PEE

Nos itens 5.1 e 5.2 uma bem sucedida decomposição não-adiabática - via ON - de autoestados $v = 0$ e $v = 1$ de H_2^+ foi comentada. Em ambos os estados um termo fortemente dominante emergiu e novas funções de onda aproximadas podem ser propostas agora se truncarmos ambas as séries (ver a eq. genérica (15)) no primeiro e dominante termo, a saber:

$$\psi_{00} \sim \phi_{00}^{ON}(\underline{r}) X_{00}^{ON}(R) \quad (27')$$

$$\psi_{01} \sim \phi_{01}^{ON}(\underline{r}) X_{00}^{ON}(R) \quad (27'')$$

onde deve ser enfatizado que os "orbitais" $\phi^{ON}(\underline{r})$, tal como as "amplitudes" $\phi^H(\underline{r}, R)$, são dependentes do número quântico v . Os ín

dices análogos aos adiabáticos já são óbvios a esta altura.

Hamiltonianos efetivos governando orbitais, tanto eletrônico como nuclear, podem ser então derivados das próprias funções (27') e (27''), de um modo análogo ao conhecido esquema de Born-Huang⁽³⁵⁾. Consideremos o Hamiltoniano completo (eq. 1) operando em ψ_{00} dado pela expansão (15). Multiplicando-se o lado direito por ϕ_{00}^{ON} e integrando-se em r (notando-se que derivadas em R não têm efeito sobre $\phi_{00}^{ON}(r)$):

$$n_{00} [T_R + U_{00}^{nuc}(R) - E] X_{00}^{ON} = - \sum_{i \neq 0,0} n_{00}^{1/2} n_i^{1/2} \langle \phi_{00}^{ON} | H | \phi_i^{ON} \rangle_{\underline{r}} X_{00}^{ON} \quad (28)$$

onde

$$U_{00}^{nuc}(R) = \langle \phi_{00}^{ON} | H | \phi_{00}^{ON} \rangle_{\underline{r}} \quad (28')$$

Como $n_{00}^{1/2} \sim 1$, o termo do lado direito de (28) pode ser desprezado em uma primeira aproximação, levando-nos a

$$H_{00}^{nuc} X_{00}^{ON} = [T_R + U_{00}^{nuc}(R)] X_{00}^{ON} = E_{00}^{ON} X_{00}^{ON} \quad (29)$$

De um outro ponto de vista, notemos que E_{00}^{ON} é igual a $\langle \phi_{00}^{ON} X_{00}^{ON} | H | \phi_{00}^{ON} X_{00}^{ON} \rangle_{\underline{r}, R}$ e portanto é um limite variacional superior para E_{00} exata.

Como ϕ_{00}^{ON} , ao contrário de $\phi^{AD}(r, R)$ e $P^C(r, R)$, não depende de R , podemos inverter o esquema da eq. (28) e construir o Hamiltoniano efetivo para o orbital eletrônico do estado fundamental:

$$H_{00}^{el}(\underline{r})\phi_{00}^{ON} = [T_R + U_{00}^{el}(\underline{r})]\phi_{00}^{ON} = E_{00}^{ON}\phi_{00}^{ON} \quad (30)$$

Tomando agora o AM $v = 1$

$$H_{01}^{nuc}(R)X_{01}^{ON} = [T_R + U_{01}^{nuc}(R)]X_{01}^{ON} = E_{01}^{ON}X_{01}^{ON} \quad (31)$$

$$H_{01}^{el}(\underline{r})\phi_{01}^{ON} = [T_R + U_{01}^{el}(\underline{r})]\phi_{01}^{ON} = E_{01}^{ON}\phi_{01}^{ON} \quad (32)$$

onde agora a definição dos três novos potenciais em (30), (31) e (32) é óbvia.

Como Bishop⁽¹⁴⁾ apontou, os orbitais dominantes em (27') e (27'') são semelhantes a estrutura de suas correspondentes contrapartidas adiabáticas, ao menos para AMs com $v = 0$ e $v = 1$, i.e.

$$\phi_{OV}^{ON}(\underline{r}) \sim \phi_O^{AD}(\underline{r}, R_e) ; X_{OV}^{ON}(R) \sim X_{OV}^{AD}(R) \quad (33)$$

Estas aproximações poderiam até ter sido previstas (ver item 6.6 a seguir). (33) nos fornece as informações básicas para deduzirmos a forma aproximada dos potenciais governando os orbitais dos núcleos e conseqüentemente para recuperarmos a PEE para tais estados "vibracionais", via tratamento orbital. De fato, a partir de (33), po demos concluir diretamente que os "campos nucleares médios de Hartree" são muito semelhantes ao campo nuclear adiabático médio, i.e. à tradicional curva de potencial adiabático.

$$U_{00}^{nuc}(R) \sim U_{01}^{nuc}(R) \sim U_O^{AD}R \quad (34)$$

e então o usual procedimento de ajuste parabólico pode também ser aplicado a tais potenciais orbitais. Isto levará aos análogos orbitais das equações adiabáticas (5), (6) e (7) e, então, praticamente à mesma fragmentação espectroscópica usual da energia molecular total; dito de um modo mais direto, (33) leva à PEE em AMs dos níveis fundamental e excitados (não rotacionais ao menos).

Por exemplo, no tratamento orbital do estado fundamental, partindo de (29):

$$[T_R + 1/2 k_{oo}^{ON} (R-R_e)^2] X_{oo}^{ON} = \epsilon_{oo}^{ON} X_{oo}^{ON} \quad (35)$$

$$E_{oo}^{ON} = U_{oo}^{nuc}(R_e) + \epsilon_{oo}^{ON} \quad (36)$$

onde $U_{oo}^{nuc}(R_e) \sim U_o^{AD}(R_e)$, $\epsilon_{oo}^{ON} \sim \epsilon_{oo}^{vib}$ e $k_{oo}^{ON} = (\partial^2 U_{oo}^{nuc} / \partial R^2)_{R_e}$.

Falta-nos ainda discutir se este tratamento orbital de recuperação da PEE é ou não puramente quântico.

Tal discussão torna-se-á mais produtiva se for embutida no quadro de uma comparação mais geral entre esta aproximação orbital (AOR) e a AA.

i) No ítem 5.1, quando da apresentação da eq. (15), procuramos definir de modo bem generalizado o conceito de "orbital": uma função de uma ou de um conjunto de coordenadas de posição totalmente descorrelacionadas face a todas as restantes. Por exemplo, no orbital $X^{ON}(R)$, a distância internuclear R está relacionada a ambas as partículas nucleares (que por sua vez são altamente correlacionadas entre si em termos desta mesma variável; não seria algo

muito eficiente tentarmos associar um orbital a cada uma das duas partículas nucleares). Portanto, no modelo orbital expressado nas eqs. (27') e (27'') o movimento em R está descorrelacionado do movimento em r .

ii) Como foi mencionado no item 6.2, a decomposição aproximada em termos de orbitais para uma amplitude do sistema total, ψ , é o máximo nível de aproximação para ψ no qual ainda podemos associar, em termos quanticamente significativos, amplitudes à descrição de subsistemas, eletrônico e nuclear no caso das eqs. (27). $\phi^{ON}(r)$ e $X^{ON}(R)$ são, ambas, amplitudes marginais de uma mesma amplitude conjunta, $\psi(r,R)$, porque os dois subsistemas - nesta AOR - estão totalmente descorrelacionados estatisticamente. Afortunadamente, elétron e núcleo não são partículas idênticas: tal identidade automaticamente introduziria correlações cinemáticas de Pauli entre eles, o que por sua vez seria suficiente para definitivamente invalidar o conceito de "amplitude de subsistema"⁽¹⁰⁾.

iii) Nas aproximações de produtos orbitais do tipo (27), elétrons e núcleos são tratados "simetricamente". Nenhum tipo de coordenadas "congeladas" ou clássicas (uma característica da AA quando se constroem funções de onda eletrônicas) são necessárias no Hamiltoniano \underline{H} do sistema para se obter amplitude de subsistemas. De fato, operamos sempre com o Hamiltoniano completo \underline{H} sobre ambos os orbitais, ϕ^{ON} e X^{ON} , quando construímos os Hamiltonianos efetivos em (29), (30), (31) e (32). Assim, não existem aí coisas como singularidades em \underline{H} devido a massas nucleares infinitas ou energias cinéticas infinitas, uma reminiscência semiclássica da AA (veja item 5.2). Em outras palavras, a AOR não cria qualquer dependência paramétrica - em r ou em R - nestes Hamiltonianos efetivos. Consequentemente, não aparecerão aqui coisas como "grupos pontuais de simetria" associados aos Hamiltonianos efetivos.

tre estes três tipos de "campos" com o campo de Hartree sendo o de nível "intermediário".

ESQUEMA I

- NÍVEL I O campo médio adiabático sentido pelos núcleos na AA; alguma correlação entre subsistemas é permitida neste campo.
- NÍVEL II O campo médio de Hartree visto tanto por eletrons como núcleos na AOR; subsistemas totalmente descorrelacionados
- NÍVEL III O campo nuclear puramente clássico e estático visto pelos eletrons na AA: ele vai fornecer a função de onda eletrônica que por sua vez servirá para construirmos o campo médio do nível I. Efeitos de correlação no sentido que aqui usamos (ver 5.2) são de "uma só mão" na AA: o correm no nível I mas não no III.

v) Existe contudo uma sutil limitação impedindo o rótulo "puramente quântico" mesmo para tal abordagem do tipo orbital da PEE. Enquanto as funções de onda (27) são os objetos sobre os quais incide nossa atenção, não existe problema porque ψ^{AOR} podem simplesmente ser superpostas linearmente, levando a um novo e desvinculado ("unconstrained") tratamento variacional: a "interação de configurações" da eq. (15). Porém, olhando-se as coisas do prisma dos Hamiltonianos efetivos de Hartree, do qual - e este é o ponto importante - os potenciais dos orbitais nucleares são derivados, é evidente que a estrutura linear das equações da Mecânica Quântica foi quebrada. De fato, estes Hamiltonianos de Hartree (e respectivos potenciais médios) só podem descrever subsistemas não correlacionados, ou seja, a função de onda total daí derivada não pode ser

senão um produtório de orbitais, ficando vedado portanto o acesso ao princípio de superposição linear de estados enquanto insistirmos nestes operadores efetivos de Hartree para descrever o sistema molecular em questão. Importantes consequências desta não-linearidade (raiz do nosso rótulo "semiclássico" para a AOR) ao nível da aproximação de Hartree-Rock dependente do tempo estão descritas na ref. 21; veja-se também ref. 10.

vi) Os pontos (iii) e (iv) acima permitem-nos concluir que a estrutura nodal das "amplitudes" nucleares não está univocamente ligada ao tratamento adiabático (um tratamento semiclássico). Está também presente ao nível da AOR (outro tratamento semiclássico). Assim, as - tradicionais - conclusões dos itens 5.2 e 6.4 podem ser estendidas para incluir a AOR: quando interações vibrônicas são introduzidas, correlacionando os subsistemas eletrônico e nuclear nas duas direções (não somente na direção nuclear, como na AA), esta estrutura nodal automaticamente desaparecerá na densidade marginal nuclear, i.e. tanto a AOR como a AA - e, parece, também a PEE - cessarão de ser válidas. Em outras palavras, parece que alguma espécie de desacoplamento entre os movimentos eletrônico e nuclear - o que por sua vez parece requerer uma etapa semiclássica - é exigida para gerar-se potenciais nucleares "adaptados a PEE". Assim, parece que um tratamento puramente quântico da PEE é muito problemático, para dizer o mínimo.

6.6 Um parêntesis

Os orbitais naturais das eqs. (27) não são os orbitais ótimos de Hartree para os sub-sistemas eletrônico e nuclear. Se esta otimização fosse levada a cabo (autoconsistentemente) pensamos que as energias ótimas seriam muito mais próximas dos melhores valores

adiabáticos disponíveis. Mas o ponto a ser enfatizado aqui é que o paralelismo entre a AOR e a AA encontrado para o H_2^+ , tal como pudemos inferir da ref. 14, não é meramente acidental. É este o ponto que agora vamos discutir.

Uma mesma densidade $\psi(\underline{r}, R)^2$ pode ser aproximada (bem ou mau, não importa inicialmente) por duas alternativas a seguir

$$[\psi(\underline{r}, R)]^2 \sim P_{AD}^C(\underline{r}, R) \cdot P_{AD}^M(R) = [\phi^{AD}(\underline{r}, R)]^2 [X^{AD}(R)]^2 \quad (37)$$

$$[\psi(\underline{r}, R)]^2 \sim P_{el}^M(\underline{r}) \cdot P_{nuc}^M(R) = [\phi^{ON}(\underline{r})]^2 \cdot [X^{ON}(R)]^2 \quad (38)$$

Em (37) utilizamos fatoração em densidades condicional e marginal, via AA. Em (38), um produto de densidades marginais, que é a própria essência da AOR. Como foi lembrado anteriormente, a condição chave para a maquinaria adiabática funcionar bem, em (37), é que a "amplitude" eletrônica $\phi^{AD}(\underline{r}, R)$ varie lentamente com R ⁽³⁶⁾ (uma condição não necessariamente ligada a grandes diferenças de massa). Pois é justamente esta condição, uma vez obedecida, que faz com que a correspondente densidade adiabática condicional $[\phi^{AD}(\underline{r}, R)]^2$ descreva o "movimento" em \underline{r} como totalmente descorrelacionado do "movimento" em R e quase que totalmente "descorrelacionado" com cada configuração R (veja o item 5.2 para distinção entre estes dois tipos de correlação). Ora, mas esta é justamente, por sua vez, uma condição básica para descrições do tipo orbital (Hartree) de boa qualidade. Em outras palavras, aquela independência aproximada em R por parte de $P_{AD}^C(\underline{r}, R)$ equivale a dizer que a densidade condicional eletrônica será quase igual a própria densidade marginal eletrônica, i. e. $P_{AD}^C(\underline{r}, R) \sim P_{el}^M(\underline{r})$. Poderemos inverter as coisas? Consideremos o átomo de Hélio com seus orbitais ótimos (agora somente para ele

trons) de Hartree, no seu estado fundamental: $\psi^{\text{AOR}}(r_1, r_2) = \phi(r_1) \cdot \phi(r_2)$. Poderíamos esperar que um tratamento adiabático otimizado funcionasse praticamente tão bem quanto a AOR (embora as massas eletrônicas sejam iguais)? No caso de uma AA para os eletrons do He teríamos $\psi^{\text{AD}}(r_1, r_2) = \phi^{\text{AD}}(r_1, r_2) \cdot X^{\text{AD}}(r_2)$ (invertendo-se o rótulo dos eletrons nada deve mudar a não ser o sinal). Como a AOR é sabidamente uma boa aproximação neste caso, poderíamos esperar que $\phi^{\text{AD}}(r_1, r_2)$ variasse lentamente com pequenas mudanças em r_2 para regiões do espaço de r_2 onde $X^{\text{AD}}(r_2)$ fosse substancialmente diferente de zero? Resultados adiabáticos encorajadores para o He já foram obtidos⁽³⁷⁾, mas tanto quanto sabemos não ainda com as coordenadas (r_1, r_2) . Julgamos que esta questão merece uma especial atenção e é nosso propósito futuramente tentar resolve-la.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS (PARTE I)

Seguindo-se a famosa trilogia hegelina, podemos simplificarmente reconhecer três fases ou momentos articulados no desenvolvimento dos conceitos fundamentais da Química Quântica:

- i) Tese - de 1927 (ABO) até 1976;
- ii) Antítese - começando com as críticas de Woolley em 1976⁽⁷⁾;
- iii) Síntese - começando aproximadamente em 1980.

A fase (ii) constituiu-se em um momento de forte atividade crítica aos aparentemente bem estabelecidos e universais conceitos da química, particularmente o conceito de estrutura molecular. A fase (iii) - graças a fase (ii) - equivale a uma volta - enriqueci

da - às origens, i.e. à "tese": os conceitos basilares da Química (adiabática) Quântica exibem uma grande vitalidade, mesmo além das fronteiras adiabáticas, mas com certas limitações, que estão agora sendo compreendidas a partir de um prisma verdadeiramente ab initio (os cálculos adiabáticos do químico não são ab initio, são na realidade semiclássicos e semiempíricos). Dito de outro modo, nossa presente compreensão dos conceitos básicos da Química Quântica está sendo aprimorada no sentido de que podemos entender melhor uma teoria quando ela pode ser enfocada a partir do ponto de vista mais elevado de uma nova teoria, que engloba a anterior. Este "novo" ponto de vista é simplesmente a emergência de uma teoria dos AMs rigorosamente quântica ao mesmo tempo que relativamente simples; esta teoria - ao contrário do caso dos autoestados atômicos - esteve faltando por cerca de 50 anos, como corretamente apontado por Woolley⁽⁷⁾. E o fundamento decisivo para se construir tal teoria foi indubitavelmente dado pela fatoração (10'') e o principal "catalisador" foi o severo criticismo de Woolley.

A terceira fase (iii) é também útil para lançar luz sobre um problema com profundas implicações filosóficas: o grau de "reducionismo" da Química com relação a Física. O honorável conceito de estrutura molecular, ao menos no sentido do modelo A (ver ítem 4), pode ser recuperado sem quebra da estacionariedade, no limite da molécula isolada. Em outros termos, ele é compatível com a simetria completa da equação do movimento (não-relativista) de Schrodinger - simetria esta automaticamente "transferida" para os autoestados de tal equação - ao menos para moléculas diatômicas. O conceito de estrutura molecular (que praticamente define "química") e as simetrias fundamentais da natureza e respectivas leis de conservação (que praticamente definem "física") são harmoniosamente conectados no sentido de que o principal conceito da química não precisa aparecer as custas da quebra de alguma das simetrias fundamentais (ao

BC/4846

nível não-relativístico ao menos), pelo menos para diatômica. Deve ser enfatizado, contudo, que deve ser esperada uma quebra nesta harmonia para certas classes de moléculas poliatômicas. Este é um tema que está em aberto.

Ao menos até onde conseguimos alcançar não foi possível recuperar a PEE de um modo puramente quântico, para AMs. Ao contrário, parece que alguma forma de desacoplamento entre os movimentos eletrônico e nuclear - que por sua vez parece exigir a introdução de alguma contaminação semiclássica - é necessária como um dado de entrada (input) de modo a forçarmos a PEE como um dado de saída (output). Ou dito de outro modo, a memória dos efeitos de correlação não-adiabáticos, expressos na estrutura não nodal de $P_{OV}^M(R)$ - que são transferidos para os "potenciais" não-adiabáticos de Hunter - devem primeiramente ser suprimidos. A AA (e certamente a AOR) para sistemas moleculares nos fornecem - semiclassicamente - esta perda de "memória" sem substancialmente sacrificar a precisão numérica da maioria dos resultados obteníveis através de funções de onda exatas, para verdadeiros observáveis físicos. Ao nível de tais aproximações é que parece emergir a PEE, ligada ao conceito de energia potencial adiabática (ou orbital), seja no espaço físico de coordenadas de posição, seja em espaço auxiliar como no caso do CG-RG-AH; destas curvas de potencial - somente diatômicas são aqui consideradas - podemos coletar um conjunto de bem conhecidas "propriedades espectroscópicas moleculares", tanto no fundo como através da altura destas curvas (exemplos: PEE, constantes de força, geometria molecular, etc). Em termos mais pictóricos, pode ser dito que a AA suprime as barreiras agudas dos potenciais não-adiabáticos de Hunter para todos os AMs "vibracionais" excitados; ou, inversamente, a não-adiabaticidade aparece para destruir a conexão entre aquelas "propriedades moleculares" (aqui incluída a PEE) e os dados experimentais, para aqueles estados excitados.

Procuramos alcançar a PEE de modo mais flexível possível, ou seja, sem associá-la necessariamente com desacoplamento de movimentos. Se no final de nossa análise parece estar ocorrendo tal associação isto deve ser encarado como algo acidental. "Acidental" aqui deve ser entendido no sentido de que tais desacoplamentos simplesmente providenciariam a "eliminação" de certas correlações eletrônicas produzidas pela dinâmica particular dos sistemas moleculares (i.e. seu Hamiltoniano), em seus estados estacionários não-adiabáticos, correspondentes - numa linguagem adiabática - aos "vibracionais" excitados. Somente eliminando-se tais correlações parece haver condições para a emergência da PEE nestes estados. O estado fundamental de H_2^+ fornece-nos uma exceção justamente porque uma vez que nele tais correlações não-adiabáticas não existem, podemos recuperar aí a PEE de um modo "puramente quântico", sem separação alguma de movimentos. Assim sendo, não devemos procurar as razões para o aparente fracasso na recuperação estritamente quantomecânica da PEE nas conhecidas, universais e inevitáveis limitações (tanto quânticas como clássicas) existentes em qualquer separação de movimentos "rotacionais" e "vibracionais".

Terminamos este ítem procurando fazer uma projeção de trabalhos futuros, ligados a esta Parte I.

i) Abordar o modelo B de estrutura molecular (ítem 4); particularmente visitar o chamado "movimento rotacional molecular". Interessa-nos, entre outras coisas, estimar o tempo em que uma usual estrutura eletrônica "deformada" poderia girar isoladamente sem perder substancialmente sua deformação original. Este não é um problema trivial⁽¹⁰⁾. Interessa-nos também que sentido poderia ter nestas condições não-estacionárias o chamado "momento dipolar permanente" (que a rigor é nulo em AMs).

ii) Tal como sugerido no ítem 6.6, pensamos que há uma pro

funda interrelação entre AA e AOR, no sentido de que quando uma delas se revela uma boa aproximação para autoestados a outra também deveria sê-lo. Uma boa sugestão inicial seria realizar cálculos a diabáticos para o He. Esperamos levar a cabo tal trabalho em colaboração com o Dr. M. Trsic, USP - S. Carlos.

PARTE II

CÁLCULOS VARIACIONAIS NÃO-ADIABÁTICOS EM H_2^+ :
O MÉTODO DA COORDENADA GERADORA

1 INTRODUÇÃO

O método variacional tem sido a principal ferramenta para cálculos quânticos aproximados em moléculas. É um método relativamente simples de se manipular e em geral permite descrições de sistemas moleculares bastante satisfatórias com utilização de tempo e memória modestos de computador. Dentre a gama de técnicas variacionais disponíveis temos o método da coordenada geradora (MCG)⁽³³⁾, já descrito sumariamente na Parte I e largamente empregado em Física Nuclear nos últimos vinte anos⁽³⁸⁾. Este método somente agora começa a ser sistematicamente aplicado a sistemas atômicos e moleculares^(30, 39-42). Podemos detetar, porém, na literatura alguns cálculos moleculares mais anteriores e que podem ser interpretados como aplicações "inconscientes" do MCG, como por exemplo o caso da ref. 43. Contudo, todas as aplicações moleculares do MCG até agora encontradas somente focalizaram funções de onda adiabáticas, i.e. funções que envolvem separação prévia dos movimentos eletrônico e nuclear.

Nesta introdução vamos enfocar novamente as bases gerais do MCG, deixando-se para outro item a metodologia detalhada a ser empregada no presente trabalho.

A função de onda prova do MCG é basicamente expressada como uma combinação de uma família contínua de funções rotuladas $\phi(\underline{\alpha})$, onde os rótulos $\underline{\alpha}$ são denominados de "coordenadas geradoras". Tais coordenadas geram um espaço puramente técnico - o espaço dos rótulos⁽⁴⁴⁾ - e terminam por ser integradas, desaparecendo na função de onda prova final do MCG:

$$\psi = \int d\underline{\alpha} f(\underline{\alpha}) \phi(\underline{\alpha}) \quad (1)$$

na qual $f(\underline{\alpha})$ é uma função peso para a superposição linear definida do ψ , a ser determinada variacionalmente. As funções peso ótimas $f(\underline{\alpha})$ são obtidas de modo a satisfazer a equação integral associada aos nomes de Hill, Wheeler e Griffin⁽³³⁾.

$$\int d\underline{\alpha}' [H(\underline{\alpha}, \underline{\alpha}') - E.S(\underline{\alpha}, \underline{\alpha}')] f(\underline{\alpha}') = 0 \quad (2)$$

onde

$$H(\underline{\alpha}, \underline{\alpha}') = \langle \phi(\underline{\alpha}) [H] \phi(\underline{\alpha}') \rangle$$

e

$$S(\underline{\alpha}, \underline{\alpha}') = \langle \phi(\underline{\alpha}) | \phi(\underline{\alpha}') \rangle$$

são, respectivamente, os kernels de energia e recobrimento. H é o Hamiltoniano completo do sistema sob consideração.

Soluções analíticas da eq. (2) são possíveis somente em sistemas muito especiais e em geral precisamos recorrer a técnicas numéricas envolvendo uma versão discretizada desta equação, tal como será descrito no item 3. No item 4 revemos, para a molécula H_2^+ , os cálculos variacionais e perturbacionais mais relevantes - do ponto de vista da precisão dos resultados - apresentados na literatura. Nos itens de 5 a 7 descrevemos nossa aplicação do MCG àquele sistema molecular de três corpos, sem separação alguma de movimentos, i.e. a um nível não-adiabático.

2 OBJETIVOS (PARTE II)

Os objetivos desta PARTE II se resumem em um cálculo exploro

ratório de alguns estados $J=0$ de baixa energia de H_2^+ (em linguagem adiabática: os estados vibracionais de mais baixa energia do estado eletrônico fundamental) utilizando o MCG de tal modo que os acoplamentos não-adiabáticos possam emergir. Em particular, utilizaremos o método de maneira que possamos extrair a máxima vantagem de boas aproximações analíticas da função de onda adiabática da molécula de H_2^+ , ao contrário dos cálculos não-adiabáticos variacionais disponíveis na literatura. Tais funções aproximativas serão tomadas como ponto de partida, desempenhando o papel de $\phi(\underline{\alpha})$ em (1).

3 O MCG DISCRETIZADO

Vamos agora descrever detalhadamente a estrutura do MCG na forma particular utilizada em nossos cálculos.

Em aplicações numéricas usualmente substituímos a eq. (1) por (veja por ex. ref. 42):

$$\psi = \sum_i c_i \phi(\underline{\alpha}_i) \quad (3)$$

onde a soma envolve os pontos $\underline{\alpha}_i$ de alguma malha ("mesh") no espaço dos rótulos. A notação vetorial significa que $\underline{\alpha}$ pode envolver mais de uma coordenada geradora, i.e. o espaço dos rótulos pode ter mais de uma dimensão. Embora seja possível tomarmos a eq. (3) como uma aproximação discreta da integral (1), é também possível ignorar tal relação e tratar (3) como um problema independente, onde os pesos c_i e/ou os pontos da malha, $\underline{\alpha}_i$, são ou podem ser determinados variacionalmente. Se for este o caso, a principal relação face ao MCG contínuo residiria em encararmos a expansão (3) como a superposição de uma dada função de base, parametrizada, com

ela mesma (em diferentes valores do parâmetro) ao invés de realizarmos tal superposição com outras (possivelmente ortogonais) funções. Em suma, o MCG discretizado superpõe uma função de uma dada forma analítica com ela mesma; os métodos variacionais usuais da Química Quântica superpõem funções de forma analítica diferente.

Optamos por tratar o MCG discretizado como um problema independente da versão contínua. Dada uma malha $\{\alpha_i\}$ no espaço dos rótulos, os pesos ótimos c_i em (3) são aqueles que satisfazem - de modo padrão - a versão discretizada da eq. (2), i.e.

$$\sum_j (H_{ij} - E_n S_{ij}) c_j^{(n)} = 0 \quad (4)$$

onde $H_{ij} = H(\alpha_i, \alpha_j)$ e uma notação similar é usada para S_{ij} . Deixando de lado qualquer referência ao MCG, a eq. (4) pode ser imediatamente relacionada a uma bem conhecida metodologia da Química Quântica: para uma dada base (esta é uma base não-ortogonal formada pelas funções $\phi(\alpha_i)$, cada uma identificada por um α_i dentro da malha escolhida no espaço dos rótulos) os coeficientes $c_j^{(n)}$ são coeficientes lineares variacionais ótimos. Com eles serão obtidos tantos valores de E quantos forem os pontos da malha (ou, mais geralmente, quantos forem os vetores linearmente independentes na base adotada). Assim, no caso da eq. (4) teremos n valores de E , que serão limites variacionais superiores para os correspondentes n primeiros autovalores exatos de $H^{(45)}$.

A qualidade dos resultados obtidos quando usamos (3) e (4) para aproximar, variacionalmente, os estados estacionários de um dado sistema (molecular) vai depender, claramente: (i) da forma analítica particular escolhida para a função parametrizada $\phi(\alpha)$ e (ii) do conjunto particular dos pontos da malha adotados para estabele

cermos a eq. (3). Impomos, por certo, que o sistema seja caracterizado dinamicamente por seu Hamiltoniano H , expresso em termos de um conjunto completo de variáveis dinâmicas agindo em $\phi(\alpha)$.

Postergando a discussão do ponto (i) para o item 5 adiante, podemos notar, no que se refere ao ponto (ii), que existem pelo menos quatro procedimentos distintos para selecionarmos os pontos da malha, $\{\alpha_i\}$, tais como podem ser encontrados na literatura⁽⁴²⁾:

A - Adotar um grande número de pontos de uma malha, separados por um igual espaçamento $\Delta\alpha$ ou por alguma outra prescrição a priori, em torno do ponto variacional ótimo α_0 que minimiza trivialmente $E(\alpha_i) = H(\alpha_i, \alpha_i) / S(\alpha_i, \alpha_i)$ ⁽⁴³⁾.

B - Selecionar os α_i na base de alguma regra de quadratura⁽³⁹⁾.

C - Selecionar os α_i pelo método iterativo proposto por Caurier⁽³⁹⁾: dada uma seqüência $(\alpha_1, \dots, \alpha_{n-1})$, escolher α_n de modo a minimizar-se o autovalor da energia mais baixa da eq. (4) (veja também ref. 42).

D - Adotar um procedimento de otimização tipo "força bruta", tratando todos os parâmetros não-lineares α_i como parâmetros variacionais⁽⁴⁶⁾.

Em qualquer um de tais procedimentos devemos tomar os devidos cuidados com uma importante dificuldade técnica procedente da não-ortogonalidade da base $\phi(\alpha_i)$: aumentando-se o número de pontos da malha e/ou diminuindo-se a separação entre tais pontos levará, a partir de um certo ponto, a uma dependência linear aproximada (DLA) da base, o que aumentará os chamados "ruídos numéricos". Seguindo-se a ref. 47 podemos caracterizar tal DLA pelo critério se

segundo o qual tal dependência - que nasce simplesmente de um limite do computador - começará a se manifestar quando a razão do maior para o menor autovalor da matriz de recobrimento for maior que 10^N onde N é o número de casas decimais envolvidas nos cálculos. Uma consequência particular, quando ocorre DLA, é que a propriedade de limite superior variacional da energia será progressivamente "corroída" pelas imprecisões numéricas.

A DLA tende a tornar a matriz de recobrimento aproximadamente singular. Assim, a resolução do problema de autovalores (4) não deverá mais ser levada a cabo através dos tradicionais métodos de inversão de matriz. De modo a superar esta dificuldade, um esquema alternativo é frequentemente empregado em conexão com os cálculos CG; tal esquema consiste das seguintes etapas:

- i) Diagonalize a matriz S_{ij} , i.e. obtenha λ_k e $\{b_i^k\}$ tal que

$$\sum_j S_{ij} b_j^k = \lambda_k b_i^k$$

- ii) Forme o conjunto ortonormal de vetores

$$\tilde{\phi}_k = \sum_i \frac{b_i^k}{(\lambda_k)^{1/2}} \phi(\alpha_i) \quad (5)$$

Eles nos fornecem uma base ortonormal alternativa na qual a matriz do operador Hamiltoniano aparecerá, em termos dos elementos H_{ij} da base anterior, como

$$\tilde{H}_{kl} = \sum_{ij} \frac{b_i^{k*}}{(\lambda_k)^{1/2}} H_{ij} \frac{b_j^l}{(\lambda_l)^{1/2}} = \langle \tilde{\phi}_k | [H] | \tilde{\phi}_l \rangle \quad (6)$$

que torna bem transparente a fonte dos problemas relativos a DLA: a presença de termos na soma com denominadores muito pequenos (aqueles autovalores λ_k muito pequenos da matriz de recobrimento). Assim

iii) Trunque a matriz Hamiltoniana (6) eliminando todos os vetores $\tilde{\phi}_k$ associados com autovalores λ_k de S_{ij} menores que um valor limite conveniente ϵ . Este esquema de truncamento equivale a removermos da base $\{\tilde{\phi}_k\}$ os componentes independentes de norma aproximadamente nula. A resolução da eq. (4) é então substituída pela diagonalização da versão truncada da eq. (6). Em casos favoráveis, os vetores eliminados não contribuem apreciavelmente para os autoestados de \tilde{H}_{kl} associados aos seus menores autovalores, embora ainda capazes de provocar ruídos numéricos espúrios se forem permitidos entrar nos cálculos.

4. CÁLCULOS EM H_2^+ : UM APANHADO DA LITERATURA

4.1 Cálculos adiabáticos com MCG discretizado

Mencionaremos aqui três cálculos variacionais CG para a função de onda eletrônica de H_2^+ os quais, contudo, não fazem referência explícita ao MCG^(46, 49, 50). O primeiro deles (ref. 46) faz uso do procedimento D (ver ítem 3) para selecionar nove valores de cada uma das duas coordenadas geradoras empregadas além de, adicionalmente, levar a cabo a usual otimização determinantal de nove coeficientes lineares. Um excelente valor para a energia do estado fundamental eletrônico foi obtido. A função geradora $\phi(\alpha)$ escolhida foi uma simples gaussiana.

4.2 Cálculos não-adiabáticos

4.2.1 Cálculos variacionais

Um cálculo pioneiro de Froman e Kinsey⁽⁵¹⁾ em 1961 não chegou sequer a alcançar a 4a. casa decimal do valor exato da energia do estado fundamental de H_2^+ . Curiosamente, estes autores detetaram problemas com DLA (sua base não era ortogonal).

Uma série de três cálculos variacionais na década de 70 levou aos melhores resultados conhecidos para as primeiras energias "vibracionais" ($J=0$) de H_2^+ ⁽⁵²⁻⁵⁴⁾. O conjunto de funções da base é formado pelas funções

$$\phi_{\mu, \nu, \eta} = e^{\nu} \cdot e^{-\alpha \varepsilon} \cdot \eta^{\mu} \cdot \cosh \beta \eta \cdot R^{-3/2} \cdot \exp(-\gamma^2/2 (R-\delta)^2) \cdot H_{\eta}(R-\delta) \quad (7)$$

onde ε , η são duas coordenadas eletrônicas em coordenadas elípticas concofocais e R é a distância internuclear. Esta base envolve quatro parâmetros não-lineares variacionais, α , β , γ e δ mais $H_{\eta}(R-\delta)$, que são polinômios de Hermite. O valor da energia do estado fundamental obtido pela ref. 52 com uma expressão envolvendo 57 termos foi - 0,5971387 u.a. (o melhor valor adiabático sendo - 0.5971385 u.a.⁽⁵³⁾). Se levarmos até 176 termos, esta energia é - 0.59713905 u.a.⁽⁵³⁾ e com aproximadamente 500 termos é - 0.59713906 u.a.⁽⁵⁴⁾.

4.2.2 Cálculos perturbacionais

Os cálculos variacionais não-adiabáticos descritos acima não procuraram - intencionalmente - aproveitar-se das informações já contidas em funções de onda adiabáticas exatas ou ao menos em

boas aproximações delas. Se, de fato, tomarmos o termo inicial da base (7) (i.e. $\phi_{000}(\epsilon, \eta, R)$) e considerarmos os valores dos quatro coeficientes não-lineares da ref. 53 (otimizados para expansão inteira de 176 termos), a energia resultante é muito pobre. Mesmo uma otimização usual destes coeficientes em ϕ_{000} não muda apreciavelmente este quadro. Em 1967, Hunter e Pritchard^(55, 56) obtiveram o valor - 0.5971387 u.a. para o estado fundamental de H_2^+ adotando um tratamento perturbacional, começando da função adiabática do estado fundamental (função de ordem zero) e superpondo então dois estados adiabáticos excitados. Tudo parece, porém, indicar uma convergência demasiado lenta; como estes estados excitados são difíceis de ser obtidos, não é aconselhável procurar melhorar os resultados ao longo deste caminho. Em 1978, Wolniewicz e Pohl⁽⁵⁷⁾ obtiveram o valor de - 0.59713905 u.a. num cálculo combinado variacional-perturbacional que ainda necessitou de expansões de muitos termos. Energias obtidas neste cálculo para as duas primeiras excitações "vibracionais" foram relativamente menos precisas face àquelas obtidas na ref. 54.

Não detetamos nenhum cálculo não-adiabático do tipo CG para H_2^+ na literatura.

5 CÁLCULOS CG NÃO-ADIABÁTICOS PARA H_2^+

Por que mais um cálculo não-adiabático para H_2^+ ?

Uma resposta para tal questão contem a principal motivação da presente Parte II: um cálculo não-adiabático CG pode abrir possibilidades de tomarmos a máxima vantagem de informações já contidas em boas aproximações analíticas de função de onda adiabática, em termos do mais simples e mais disseminado método da Química Quântica

ca, a saber, o método variacional. Particularmente, em cálculos não adiabáticos que objetivem apenas níveis correspondentes ao "estado eletrônico fundamental", precisamos apenas de uma boa função adiabática variacional para o estado de mais baixa energia ($J=0$, $v=0$), $\phi_0^{AD} = \psi_0^{el} \cdot X^{nuc}$ (na notação da Parte I, menos conveniente aqui, tínhamos $\psi_{OC}^{AD} = \phi_0^{AD} \cdot X_{OO}^{AD}$), para desempenhar o papel da função geradora $\phi(\alpha)$. Em outras palavras, ficamos livres da exigência de incluirmos estados eletrônicos excitados, ψ_n^{el} ($n \neq 0$), para introduzirmos alguma não-adiabaticidade uma vez que os elementos não-diagonais de matriz, $H(\alpha_i, \alpha_j)$, embora envolvendo apenas funções de mesma forma analítica, ϕ_0^{AD} , realmente ensejam a incorporação de acoplamento não-adiabáticos⁽³⁰⁾. Uma vantagem adicional de ordem técnica deve também ser mencionada: já que o conjunto de base CG, $\{\phi_0^{AD}(\alpha_i)\}$, envolve elementos da mesma forma analítica, a matriz de energia $H(\alpha_i, \alpha_j)$ será dada em termos de uma única expressão analítica. Evidentemente o mesmo ocorrerá com a matriz de recobrimento $S(\alpha_i, \alpha_j)$.

5.1 A escolha da função geradora $\phi^{AD}(\underline{\alpha})$

Vamos nos restringir, nos cálculos, a autoestados rotacionalmente invariantes (i.e $J=0$). Esta restrição é implementada, como já inclusive descrito na Parte I, projetando-se o Hamiltoniano completo no subespaço $J=0$. Isto é convenientemente realizado, para H_2^+ , no sistema de coordenadas da ref. 58 que contem três variáveis: duas distâncias eletron-núcleo, r_a e r_b (protons apenas formalmente distinguíveis) e a distância internuclear R . A função geradora também envolverá portanto somente estas três variáveis. Para o presente cálculo - de natureza exploratória - escolhemos como função geradora a função de onda adiabática⁽⁵⁸⁾

$$\begin{aligned} \phi^{AD}(\alpha, \beta, \delta) &= \psi_{GZ}(r_a, r_b; \alpha, \beta) \cdot X(R-\delta) = \\ &= \exp(-\alpha(r_a+r_b)) \cdot (\exp(-\beta r_a) + \exp(-\beta r_b)) \cdot \exp(-\gamma^2 (R-\delta)^2 / 2) \end{aligned} \quad (8)$$

O fator eletrônico ψ_{GZ} é a função de onda eletrônica de Guillemin Zener⁽⁵⁹⁾. Valores variacionais ótimos para α , β , γ e δ , determinados por Diehl e Flugge⁽⁵⁸⁾ são

$$\alpha_0 = 1,346 ; \quad \beta_0 = 0,913 ; \quad \gamma_0 = 3,200 ; \quad \delta_0 = 2,043 \quad (9)$$

levando ao valor - 0.596430 u.a. para o estado fundamental.

Selecionamos α , β e δ como coordenadas geradoras. O parâmetro γ foi mantido fixo no seu valor variacional ótimo γ_0 . Esta fixação é sugerida pelo fato de que pode ser mostrado⁽⁴⁴⁾ que se tratássemos δ como uma coordenada geradora contínua, sem restrições (e não discretamente como no presente trabalho), isto implicaria na total ausência de restrições sobre o grau de liberdade internuclear R , sendo então supérfluo considerar γ também como uma CG. A expansão (3) é agora então re-expressa como:

$$\psi = \sum_{\alpha\beta\delta} C_{\alpha\beta\delta} \phi^{AD}(\alpha, \beta, \delta) \quad (10)$$

onde a soma cobre os pontos da malha adotados. A escolha deles é discutida no próximo sub-ítem.

Um detalhe de natureza conceitual: dando-se flexibilidade - tal como estamos fazendo - para δ variar livremente em $X(R-\delta)$ face aos "focos" da função adiabática eletrônica (veja fig. 1, Parte I)

que dependem de α e β , estaremos permitindo que o "movimento" da "nuvem eletrônica" seja libertado da exigência de seguir "instantaneamente" cada alteração na configuração nuclear, na função de onda resultante (10). Esta flexibilidade é considerada comumente como a própria essência do que se entende por "não-adiabaticidade", ao nível molecular.

5.2 Escolhendo os pontos da malha das CGs

Adotamos procedimento A (ver ítem 3) na sua forma mais simples, para selecionar os pontos da malha das CGs: um número variável de pontos $\underline{\alpha} = \underline{\alpha}(\alpha, \beta, \delta)$ foi utilizado nas vizinhanças dos valores variacionais ótimos dados acima na "equação" (9) e foram escolhidos incrementos fixos $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ e $\Delta\delta$, cujos valores serão fornecidos no ítem 6 e 7. Além disto, consideramos útil realizar dois tipos de testes preliminares antes de um cálculo envolvendo um grande número de pontos:

(i) Cálculos envolvendo todas as três coordenadas geradoras com poucos - escolhemos dois - diferentes valores para cada uma delas, o que vai nos levar a matrizes 8x8 (notemos que a dimensão da base CG - no caso $8 = 2 \times 2 \times 2$ - é dada por todas as combinações possíveis dos valores das coordenadas geradoras envolvidas; vide exemplo abaixo no ítem 6).

(ii) Cálculos envolvendo somente duas coordenadas geradoras, a terceira sendo mantida fixa no seu extremo variacional (e.g. tomando um dado número de valores α_i , β_i com $\delta = \delta_0$ e assim por diante).

Os resultados destes cálculos de teste foram instrutivos pois

que eles grosseiramente indicam os efeitos associados com as diferentes CGs e com seus acoplamentos. Tais resultados são discutidos no item 6 abaixo.

5.3 Construção dos kernels de energia e recobrimento

O procedimento seguido para obtermos os dois kernels analiticamente é direto (ver ref. 58). Como pode ser imediatamente reconhecido por inspeção da eq. 8, as integrações sobre a distância internuclear R levarão a expressões envolvendo a função erro. Estas funções foram programadas usando-se o algoritmo de Hastings⁽⁶⁰⁾ que oferece uma precisão sempre melhor que 7×10^{-7} . Contudo, dado o valor escolhido de γ ($\gamma_0 = 3,2$), a precisão obtida foi em todos os casos examinados consideravelmente melhor que tal limite. A massa reduzida foi tomada como $908,0764$ ⁽⁵⁷⁾.

5.4 Procedimentos numérico

As diagonalizações de matriz foram realizadas pelo método convencional de Jacobi⁽⁶¹⁾. Um teste análogo àquele utilizado na ref. 47 foi usado para podermos julgar a validade numérica dos autovalores obtidos da energia como um "sensor" da presença de problemas de DLA. Todos os cálculos foram levados a cabo com dupla precisão no computador PDP-10 da UNICAMP.

6 TESTES PRELIMINARES

Cálculos envolvendo pequenas dimensões matriciais foram úteis para indicar espaçamentos adequados dos pontos da malha. Como disséramos no subitem 5.2, num dos dois testes preliminares usamos dois valores para cada uma das três coordenadas geradoras o que

nos dá matrizes de recobrimento 8×8 . Os números correspondentes ao melhor cálculo de dimensão 8, numa extensa série de testes, são fornecidos na Tabela 1. Valores escolhidos para cada uma das três CGs são dados na parte de cima desta Tabela; o autovalor do estado fundamental resultante e as dimensões das matrizes de recobrimento (S_{ij}) e energia (\tilde{H}_{kl}) são dados na parte de baixo. Para fins de ilustração os oito pontos ($\alpha_i, \beta_i, \delta_i$) que definem os oito vetores da base CG são: (1,480; 0,800; 2,020), (1,480; 0,800; 2,080) e assim por diante até o oitavo ponto, (1,680; 1,000; 2,080). Notemos que os pontos da malha neste "melhor" caso não incluem, curiosamente, os valores variacionais ótimos das CGs em (9). Nos inúmeros testes 8×8 realizados verificamos que em geral a energia do estado fundamental revelou-se menos sensível a mudanças nos valores de β que aos valores das outras duas CGs; outrossim, os valores de δ tendem sistematicamente a se concentrar bem próximos do valor variacional ótimo $\delta_0 = 2,043$, um resultado esperado em vista da considerável estabilidade da separação internuclear em H_2^+ . Face aos resultados da Tabela 1 e da tendência geral dos resultados de diversos cálculos de pequena dimensionalidade também envolvendo diferentes espaçamentos e posições dos pontos da malha, escolhemos $\Delta\alpha = 0,20$, $\Delta\beta = 0,20$ e $\Delta\delta = 0,04$ como valores típicos adequados para estabelecermos a malha de CGs em cálculos mais extensos.

A partir de uma série de cálculos-teste envolvendo as várias combinações de duas CGs "ativas" pudemos concluir que o acoplamento realmente relevante, no sentido de que apenas ele proporciona uma substancial diminuição da energia do estado fundamental, ocorre entre α e δ . Resultados para um cálculo típico envolvendo α e δ como CGs ativas são mostrados na Tabela 2. Trata-se de um cálculo "5 x 1 x 5", i.e. cinco valores de α , cinco de δ e apenas um de β , o que dá uma dimensão de 25 para a base CG. O arranjo desta Tabela 2 é semelhante ao da Tabela 1. Incluímos agora também os dois primeiros autovalores excitados "vibracionais", E_1 e E_2 .

TABELA 1 - O "melhor" cálculo CG "2x2x2" para a energia do estado fundamental

α	1,480	1,680
β	0,800	1,000
δ	2,020	2,080
E_0	- 0,5970432 u.a.	
S	8 x 8	
\tilde{H}	8 x 8	

TABELA 2 - Cálculos CG "5x1x5" de energias "vibracionais" envolvendo α e δ como coordenadas ativas

α	0,946	1,146	1,346	1,546	1,746
β			0,913		
δ	1,963	2,003	2,043	2,083	2,123
E_0	- 0,5971091 u.a.				
E_1	- 0,5870473 u.a.				
E_2	- 0,5767862 u.a.				
ϵ	10^{-12}				
λ_{\min}	10^{-14}				
S	25 x 25				
\tilde{H}	22 x 22				

Também fornecemos desta vez a constante de truncamento ϵ para au tovalores da matriz S utilizada em todos os nossos cálculos, bem como a ordem de grandeza do menor autovalor, λ_{\min} , desta matriz. Assim sendo enquanto a dimensionalidade da matriz S é (e não pode deixar de ser neste caso) 25, a escolha de autovalores desta ma triz apenas com valor maior ou igual a 10^{-12} eliminou três dos seus autovetores da nova matriz de energia \tilde{H}_{kl} . Outrossim consta tamos que a simples inclusão de mais valores de α e δ num cál culo como o da Tabela 2 foi praticamente ineficaz em reduzir a e nergia do estado fundamental além de rapidamente acelerar efeitos de DLA. Vamos nos voltar portanto para cálculos onde todas as três CGs, a saber, α , β e δ , são admitidas como ativas.

7 RESULTADOS FINAIS E DISCUSSÃO (PARTE II)

7.1 A energia do estado fundamental

De modo a obtermos melhoras substanciais na energia do es tado fundamental sem substancialmente agudizar efeitos de DLA e/ou tempo de computação, simplesmente adicionamos mais dois valores de β à malha dada na Tabela 2, levando então a uma matriz de recobri mento de dimensão $75 = 5 \times 3 \times 5$, na Tabela 3. Note que os pontos estão distribuídos em torno dos valores ótimos α_0 , β_0 , δ_0 dados no ítem 5.1. Esta tabela apresenta essencialmente o mesmo arranjo da Tabela 2. Os valores "exatos" ao lado dos nossos - para efeito de comparação - foram todos extraídos da ref. 57. Mantivemos o mesmo parâmetro de truncamento, o que no caso eliminou 25 do total de 75 vetores da base CG, levando à dimensão 49 para \tilde{H}_{kl} . Este truncamento reduz efetivamente problemas de DLA ao menos para os primeiros estados excitados, ao mesmo tempo em que afeta o menor autovalor, E_0 , apenas na oitava casa decimal.

TABELA 3 - Cálculo CG "5x3x5" de energias "vibracionais" envolvendo α , β e δ como coordenadas ativas.

α	0,946	1,146	1,346	1,546	1,746
β		0,713	0,913	1,113	
δ	1,963	2,003	2,043	2,083	2,123
E_0	-0,5971379 u.a. (presente trabalho)				-0,59713905 u.a. (ref.57)
E_1	-0,587106. u.a. (" ")				-0,58715562 u.a. (" ")
E_2	-0,576861. u.a. (" ")				-0,57775179 u.a. (" ")
E_3	-0,56166.. u.a. (" ")				-0,56890857 u.a. (" ")
ϵ	10^{-12}				
λ_{\min}	10^{-15}				
S	75 x 75				
\tilde{H}	49 x 49				

TABELA 4 - Cálculo CG "5x3x5" adicional envolvendo α , β e δ como coordenadas ativas

α	1,280	1,480	1,680	1,880	2,080
β		0,800	1,000	1,200	
δ	1,980	2.020	2,060	2,100	2,140
E_0	-0,5971379 u.a.				
E_1	-0,5871187 u.a.				
E_2	-0,576922. u.a.				
E_3	-0,56599.. u.a.				
ϵ	10^{-12}				
λ_{\min}	10^{-15}				
S	75 x 75				
\tilde{H}	46 x 46				

O abaixamento da energia do estado fundamental no cálculo "5 x 3 x 5" (Tabela 3) face ao cálculo "5 x 1 x 5" (Tabela 2) é claro. Os pontos nas últimas casas decimais das energias dos estados excitados, na Tabela 3, correspondem às casas afetadas por problemas de DLA, tal como evidenciado pelo teste mencionado no item 5.4. Como fica patente, por inspeção da Tabela 3, a contaminação por ruídos numéricos destes resultados cresce progressivamente a medida que a energia aumenta. O nível de tal contaminação no presente cálculo sugere que sua mera extensão por inclusão de novos valores das três CGs iria rapidamente agudizar problemas de DLA. Logo, melhores valores de E_0 devem antes ser procurados com técnicas mais sofisticadas (ver item 8 abaixo para discussão deste ponto).

Na Tabela 4 também apresentamos novo cálculo "5 x 3 x 5" , mas com novos pontos. Esta Tabela apresenta o mesmo arranjo da Tabela 3. Este novo cálculo, de fato, pode ser encarado - de modo aproximado - como realizado em uma malha que simplesmente incorporou valores adicionais de CGs face àqueles da Tabela 1. É digno de nota que tanto a Tabela 3 como a Tabela 4 fornecem aproximações igualmente boas para o auto valor E_0 . Este resultado pode ser qualitativamente entendido a partir das seguintes constatações: (i) os valores de δ apresentam, em ambos os casos a mesma concentração altamente favorecida em torno do mínimo de "equilíbrio" δ_0 ; (ii) a energia do estado fundamental não parece ser muito sensível aos valores adotados de α e β , desde que eles caiam - como verificamos em vários cálculos "5 x 3 x 5" - aproximadamente dentro das faixas $0,900 < \alpha < 2,000$ e $0,600 < \beta < 1,300$; (iii) a energia do estado fundamental parece ser, antes, mais sensível aos espaçamentos $\Delta\alpha$ e $\Delta\beta$, as escolhas ideais sendo da ordem de $\Delta\alpha = 0,20$ e $\Delta\beta = 0,20$.

7.2 O autovetor do estado fundamental

A característica mais proeminente do autovetor da matriz de

energia \tilde{H}_{kl} (eq. 6) associado com o autovalor mais baixo E_0 é prontamente perceptível quando expandimos tal autovetor em termos dos autovetores $\tilde{\phi}_k$ da matriz de recobrimento (ver eq. 5):

$$\psi_0 = \sum_k a_k^{(0)} \tilde{\phi}_k \quad (11)$$

De fato, para cálculos descritos nas Tabelas 3 e 4 (tanto como em todos os outros casos examinados, desde que os valores de δ estejam concentrados em torno de δ_0 de (9)) verificamos que a expansão (11) é fortemente dominada por um único autovetor, $\tilde{\phi}_0$, de S associado ao maior autovalor, λ_0 , desta matriz (o coeficiente dominante é tipicamente $a_{k=0}^{(0)} > 0,98$). Ao mesmo tempo, certamente, o valor esperado $\langle \tilde{\phi}_0 | H | \tilde{\phi}_0 \rangle = \tilde{H}_{00}$ é bem próximo ao valor de E_0 obtido na diagonalização completa com todos os autovetores em (11), o que significa que \tilde{H}_{kl} já está quase diagonalizada em $\tilde{\phi}_0$, para seu primeiro autovalor. Para o primeiro estado excitado, um resultado semelhante ocorre, sendo porém agora o autovetor $\tilde{\phi}_1$, de S com autovalor imediatamente abaixo de λ_0 , i.e. λ_1 , aquele que domina a expansão do tipo (11) para ψ_1 .

Para estados vibracionais mais altos este perfil é progressivamente perdido a medida que mais e mais vetores $\tilde{\phi}_k$ forneçam contribuições importantes para expansão (11). A crescente importância de estados $\tilde{\phi}_k$ associados a normas pequenas justifica, qualitativamente, o aumento de problemas com DLA a medida que caminhamos em direção a maiores excitações. Por outro lado, a predominância de autovetores de S com grandes autovalores, no caso dos primeiros poucos estados, corrobora a posteriori a adequação do procedimento numérico adotado para tais estados, ao menos.

De modo a avaliarmos mais especificamente o grau de seme

lança dos autovetores do estado fundamental dados pelos cálculos "5 x 3 x 5" das Tabelas 3 e 4 (lembramos que a energia variacional - coincidindo até a 8ª casa decimal nestes dois casos - não é um critério apropriado para comparação de funções de onda⁽⁶²⁾) também computamos dois valores médios mais sensíveis a diferenças naquelas funções de onda do que a energia, a saber, $\langle r_a^{-1} \rangle = \langle \psi_0 | r_a^{-1} | \psi_0 \rangle$ e $\langle r_a \rangle = \langle \psi_0 | r_a | \psi_0 \rangle$, para ambos os casos. Os resultados obtidos estão na Tabela 5. Eles indicam diferenças nestes momentos, quando comparados para os dois diferentes autovetores mencionados acima, da ordem da 5ª (e não 8ª, como na energia) casa decimal. Fornecemos também nesta Tabela 5 os valores desses dois momentos para funções de Born-Oppenheimer (BO), adiabáticas (AD) e não-adiabáticas (NAD) obtidos na ref. 63. Comparação com os nossos valores sugere que qualquer uma das nossas duas funções ψ_0 (Tabelas 3 e 4) já incorporou um razoável caráter não-adiabático.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PROJETOS (PARTE II)

Apresentamos nesta Parte II um cálculo não-adiabático em H_2^+ utilizando-nos do MCG como ferramenta para extrair a máxima vantagem de informações já contidas em boas aproximações analíticas da função de onda adiabática, dentro do método variacional. O cálculo foi realizado em sentido exploratório e julgamos que os resultados obtidos são encorajadores: não somente foi bastante preciso o valor obtido para a energia do estado fundamental, mas tal valor foi associado a um estado que exibiu uma expansão fortemente dominada por um único termo na base mais natural sugerida pelo formalismo. Estes resultados foram alcançados em termos de diagonalização de matrizes de energia de dimensões modestas (tipicamente da ordem de 50x50).

TABELA 5 - $\langle r_a^{-1} \rangle$ e $\langle r_a \rangle$, em u.a., para o estado fundamental dos
dois casos "5x3x5"

	Tabela 3	Tabela 4	BO ⁽⁶³⁾	AD ⁽⁶³⁾	NAD ⁽⁶³⁾
$\langle r_a^{-1} \rangle$	0,84251	0,84250	0,84282	0,84269	0,84249
$\langle r_a \rangle$	1,69289	1,69292	1,6925	1,6928	1,6930

Uma direção que se nos oferece para melhorar os cálculos recém discutidos envolve a introdução de melhores aproximações para funções adiabáticas no lugar da eq. (8), funções estas que, como vimos desempenham o papel de funções geradoras no MCG. O uso de técnicas mais sofisticadas para estabelecer a malha CG (ver item 3) poderia também ser considerado. Um objetivo básico que perseguiremos, em colaboração com o Dr. Toledo Pisa (USP-SP), será alcançar - justamente nos utilizando destas idéias - cada vez mais precisão para a energia do estado fundamental procurando ao mesmo tempo manter-nos dentro dos limites de bases CG de dimensões no máximo da ordem de 75, como no presente trabalho. Mais atenção poderá ser também prestada a energias e funções de onda de estados "vibracionais" excitados.

O Hamiltoniano completo para estados $J=0$ da molécula H_2^+ , no sistema de coordenadas molecular, em u.a., é ⁽⁵⁸⁾.

$$H\psi = (T + V)\psi \quad (A-1)$$

onde

$$\begin{aligned} T = & - (m/2M) \{ 2 (\partial^2 / \partial R^2 + (2/R) \partial / \partial R) + (1+M/m) [(\partial^2 / \partial r_a^2 + (2/r_a) (\partial / \partial r_a)) \\ & + (\partial^2 / \partial r_b^2 + (2/r_b) (\partial / \partial r_b))] + ((R^2 + r_b^2 - r_a^2) / (R \cdot r_b)) \cdot \partial^2 / \partial R \partial r_b + \\ & + ((R^2 + r_a^2 - r_b^2) / (R \cdot r_a)) \cdot \partial^2 / \partial R \partial r_a + (M/m) \cdot ((r_a^2 + r_b^2 - R^2) / (r_a \cdot r_b)) \cdot \partial^2 / \partial r_a \partial r_b \} \end{aligned} \quad (A-2)$$

$$V = 1/R - 1/r_a - 1/r_b \quad (A-3)$$

$$\psi = \psi(r_a, r_b, R) \quad (A-4)$$

onde m é a massa do eletron (considerada com o valor um) e M é a massa do proton. As três coordenadas de (A-4) estão definidas no item 5.1 (Parte II). Sendo ψ exata aproximada por ϕ a qual é considerada, adicionalmente, função de três CGS, α , β e δ , teremos agora que construir os elementos de matriz H_{ij} do MCG. Baseando-nos na ref. 58 (que só trabalha com tais elementos na forma diagonal, i.e. H_{ii}):

$$H_{ij} = H(\alpha_i, \beta_i, \delta_i; \alpha_j, \beta_j, \delta_j) =$$

$$= \int_0^\infty d.R.R \int_0^\infty dr_b \cdot r_b \int_{|R-r_b|}^{R+r_a} dr_a \cdot r_a \phi(\alpha_i, \beta_i, \delta_i) H \phi(\alpha_j, \beta_j, \delta_j) \quad (A-5)$$

Para construir S_{ij} correspondente basta retirar o operador H da expressão (A-5).

A nossa função geradora ϕ é dada na expressão (8 - Parte II). As duas primeiras integrações em (A-5) - em r_a e r_b - são realizadas, liberando-se daí uma função complicada de R que multiplicada pela parte nuclear $|X(R-\delta)|^2$, uma gaussiana, fornece o integrando final; há que se recorrer à função erro⁽⁶⁰⁾ para realizar esta última integração, em R .

Uma vez construídos H_{ij} e S_{ij} , o passo seguinte consiste da diagonalização da matriz S_{ij} e com seus autovetores ortonormalizados $\tilde{\phi}_k$ constroi-se a nova matriz \tilde{H}_{kl} , que por sua vez também é diagonalizada. Todas estas etapas estão descritas no texto da Parte II.

Construímos um programa de computador, em linguagem FORTRAN IV, precisão dupla, com o equivalente a 500 cartões, contendo todas as etapas acima mencionadas. O número de casas significativas com que o PDP-10 da UNICAMP trabalha em precisão dupla é da ordem de 16.

O segmento mais demorado do programa não se localiza nas duas diagonalizações, mas na etapa intermediária de construção da nova matriz de energia \tilde{H}_{kl} . Para entendermos esta afirmação consideremos que seja N a dimensão da base original CG e que não tenha ocorrido truncamento algum posterior. Partindo-se da expressão (6 Parte II) temos que cada elemento \tilde{H}_{kl} é dado por

$$\tilde{H}_{kl} = \langle \tilde{\phi}_k | H | \tilde{\phi}_k \rangle = (1/\sqrt{\lambda_k} \sqrt{\lambda_l}) \cdot \sum_i^N \sum_j^N \cdot b_i^{(k)} \cdot H_{ij} \cdot b_j^{(l)} \quad (A-6)$$

(A-6) exige um "loop" constituído de dois "DO", onde podemos nos aproveitar da simetria das matrizes de energia:

$$\begin{aligned} \text{DO2 I} &= 1, N \\ \text{DO2 J} &= 1, I \end{aligned} \quad (A-7)$$

Este "loop" está imbutido em outro que justamente regula o total de elementos de \tilde{H}_{kl} :

$$\begin{aligned} \text{DO1 K} &= 1, N \\ \text{DO1 L} &= 1, K \end{aligned} \quad (A-8)$$

Considerando por exemplo $N=75$, podemos facilmente avaliar porque a construção da matriz \tilde{H} exige muito tempo, no "loop" completo envolvendo (A-7) e (A-8).

B I B L I O G R A F I A

1. POINCARÉ, H. Cf VENDRYÈS, P., Vers la Théorie de l'Homme (Presses Universitaires de France, Paris, 1973).
2. KONDRATIEV, V., The Structure of Atoms and Molecules (Foreign Languages Publishing House, Moscow).
3. SCHRODINGER, E., Ann. Phys. 79, 361 (1926)
4. KUTZELNIGG, W., Angew. Chem. 12, 546 (1973)
5. BORN, M. e OPPENHEIMER, J.R., Ann.Phys. 84,547 (1927).
6. KOLOS, W., Ad. Quant. Chem. 5,99 (1970).
7. WOOLLEY, R.G., Is. J. Chem. 19,30(1980) e refs. ali citadas.
8. MOORE, W.J., Physical Chemistry (Prentice-Hall, N.J., 1972).
9. L. Lathouwers, P. van Leuven e M.Bouten, Chem.Phys.Lett. 52,439 (1977).
10. CLAVERIE, P. e DINER, S., Is. J. Chem. 19,54 (1980).
11. GARCIA-SUCRE, M. e BUNGE, M., Int.J.Quantum Chem. 19,83(1981).
12. TOSTES, J.G.R., Theor. Chim. Acta (Berl.) 59,229 (1981).
13. BISHOP, D.M. e HUNTER, G., Molec. Phys. 30,1433 (1975).
14. BISHOP, D.M. e CHEUNG, L.M., Int. J. Quantum Chem. 15,517(1979)
15. MEAD, C.A. e TRUHLAR, D.G., J. Chem Phys. 70,2284(1978).
16. COULSON, C.A., The Shape and Structure of Molecules (Claredon, Oxford, 1973).

17. WILSON, E.B., Int.J.Quantum Chem., Symp. 13,5 (1979).
18. DRAKE, A.W., Fundamentals of Applied Probability Theory (McGraw-Hill, N.Y., 1967).
19. ANDERSON, P.W., Science. 177,383(1972).
20. CZUB, J. e WOLNIEWICZ, L. Molec. Phys. 36,1301 (1978).
21. GIRAUD, B.G., Fisika 9,345(1977).
22. PRIMAS, H., Theor.Chim.Acta (Berl.) 39,127(1975)
23. BARANGER, M. e SORENSEN, R.A., Sci.Am. 221,58(1969).
24. BARANGER, M., J. Phys. (Paris) 33,C5-61(1972).
25. BADER, R.F.W. im MTP, International Review of Science, Physical Chemistry Series Two, C.A.D. Buckingham, Ed. (Butterworths, London, 1975), vol. 1.
26. BOHM, D., Quantum Theory (Prentice-Hall, New Jersey, 1951).
27. BAMZAI, A.S. e DEB, B.M., Rev. Mod.Phys. 53,951(1981).
28. KOHL, D.A. e BARTELL, L.S., J.Chem.Phys. 51,2891(1969).
29. BARTELL, L.S., J.Chem.Phys. 70,3952(1979).
30. LATHOUWERS, L. e LEUVEN, P.van, Adv. Chem. Phys. 49,115(1982).
31. MESSIAH, A. Quantum Mechanics (John Wiley, New York, 1961).
32. HUNTER, G., Int. J. Quantum Chem. 19,755(1981).
33. GRIFFIN, J.A. e WHEELER, J.A., Phys. Rev. 108,311(1957).
34. JANCOVICI, B. e SCHIFF, D.H., Nucl. Phys. 58,678(1964).
35. BORN, M. e HUANG, K., Dynamical Theory of Cristal Lattices (Oxford. Londres, 1954).
36. HUTSON, J.M. e HOWARD, B.J., Molec. Phys. 41,1113(1981).
37. LIN, C.D., Phys. Rev. A10,1986(1974).
38. BOUTAN, M. and LEUVEN, P.van Eds., Proceedings of The Second

International Seminar on The Generator Coordinate Method (Mol, Belgique, 1975).

39. THAKKAR, A.J. and SMITH, V., Phys. Rev. A15,1(1977).
40. CHATTOPADHYAY, P.; DREIZLER, R.M.; TRSIC, M. and FINK, M., Z. Phys. A285,7 (1978).
41. LASKOWSKI, B.; DIAMOND, J.; WALEH, A. and HUDSON, B., J.Chem. Phys. 69,5222(1978).
42. ARICKX, F.; BROECKHOVE, J.; DEUMENS, E. and LEUVEN, P.van, J.Comp.Phys. 39,272(1981).
43. RAFFENETI, R.C., Int. J. Quantum Chem., Symp. 9, 289 (1975).
44. TOLEDO, A.F.R. de and PASSOS, E.J.V. de, Nuovo Cim. 458,1 (1978).
45. J.K.L. MacDonald, Phys. Rev. 43,830(1933)
46. HOYLAND, J.R., J.Chem.Phys. 46,4112(1967).
47. NORDLING, J.C. and FAULKNER, J.S., J.Mol.Spectry. 12,171(1964).
48. FLOCARD, H. and VAUTHERIN, D., Nucl. Phys. A264,197(1976).
49. HOYLAND, J.R., J.Chem.Phys. 40,3540(1964).
50. SAMBE, H., J.Chem.Phys. 42,1732(1965).
51. FROMAN, A. and KINSEY, J.L., Phys.Rev. 123,2077(1961)
52. KOLOS, W., Acta Phys. Hung. 27,241(1969).
53. BISHOP,D.M., Mol.Phys. 28,1397(1974).
54. BISHOP, D.M. and CHEUNG, L.M., Phys.Rev. A16,640(1977).
55. HUNTER, G. and PRITCHARD, H.D., J.Chem.Phys. 46,2146(1967).
56. HUNTER, G. and PRITCHARD, H.D. J.Chem.Phys. 46,2153(1967).
57. WOLNIEWICZ, L. and POHL, J.D., J.Mol.Spectry. 72,264(1978).
58. DIEHL, H. and FLUGGE, S., Z.Phys. 162,21(1961)
59. GUILLEMIN, V. and ZENER, G., Proc.Natl.Acad.Sci.U.S. 15,314

(1929).

60. HASTINGS Jr., C. Approximations for Digital Computers (Princeton U.P., N.J., 1955).
61. GREENSTADT, J. in RALSTON H. and WILF, H.S., Eds., Mathematical Methods for Digital Computers (John Wiley, N.Y., 1967), vol II.
63. BISHOP, D.M. and CHEUNG, L.M., Mol.Phys. 36,501(1978).