



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Sobre algumas características da
entropia de Shannon para sistemas
atômicos confinados.**

Wallas Santos Nascimento

Junho de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Sobre algumas características da
entropia de Shannon para sistemas
atômicos confinados.**

Wallas Santos Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

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

Salvador, Junho de 2013

Nascimento, Wallas Santos.

Sobre algumas características da entropia de Shannon para sistemas atômicos confinados /
Wallas Santos Nascimento. - 2013.

115 f.: il.

Inclui apêndices.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcelos Prudente.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, Salvador, 2013.

1. Entropia. 2. Entropia (Teoria da informação). 3. Incerteza (Teoria da informação).
4. Sistemas quânticos confinados. I. Prudente, Frederico Vasconcelos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física. III. Título.

CDD - 530

CDU - 53

Dedico esta dissertação ao povo brasileiro.

Agradecimentos

Muitas pessoas foram importantes para o andamento do presente trabalho. Obviamente, inocentando-as de qualquer imprecisão que possa ter permanecido, gostaria de cumprir o agradável dever de agradecer-lhes.

Inicialmente, gostaria de agradecer as pessoas mais importantes da minha vida: meu pai Pedro Almeida Nascimento, minha mãe Edes Maranduba Santos Nascimento e meu irmão Pedro Almeida Nascimento Júnior, muito obrigado pela presença e apoio incondicional em todos os momentos. Gostaria de agradecer a companhia sempre agradável, dos sorrisos e das brincadeiras de meus afilhados Matheus Vinícius e Antônia Gabrielle (Gabi). Enfim, agradecimentos a toda minha família.

Mais do que agradecimentos, gostaria de expressar a minha profunda admiração aos bons professores que tive, aqueles que tem a missão importantíssima de proliferar a cultura e o conhecimento, e que em nosso país enfrentam dificuldades colossais. Gostaria de agradecer em particular, a orientação do Professor Frederico Vasconcellos Prudente.

Os agradecimentos se estendem a todos os colegas que tive a oportunidade de dividir as salas de aula, aqueles com quem pude travar as velhas discussões, podendo assim aprimorar, refazer e mudar conceitos, bem como opiniões. Lembranças especiais dos colegas do Colégio Cecília Rodrigues da Conceição (C.C.R.C), do Centro de Educação Infante Juvenil (C.E.I), do Colégio Agrotécnico de Ribeira do Pombal e do Colégio KOLPING.

Cordiais agradecimentos aos companheiros do curso de Física, que tem sistematicamente me proporcionado momentos de crescimento intelectual e na maioria do tempo se superam em tornar essa trajetória bem mais divertida: Miralvo Menezes, Eric Pinto, Vinícius Nonato, Lilian Alves, Mabele de Jesus, Humberto Almeida, Rafael Azevedo, Anderson Roque, Marcelo Cunha, Tenilson Souza, Vitor Damião, Alessandro Barros, Antônio Pires, Vinícius Mendonça, Harliton Jonas e tantos outros que agora a frágil memória teima em me trair.

Agradeço aos funcionários do Instituto de Física, que ao longo dos anos tem me ajudado tanto: Valtério, Eraldina, Geraldo e tantos outros que fazem o instituto funcionar.

Agradecimentos aos amigos de desde sempre, que conseguem transformar encontros em acontecimentos históricos: Paulo Leiz, Fabrício Gama, Girlaine Damasceno, Catiane Gama. Gostaria de agradecer também ao amigo Antônio Genival, que desde o primeiro momento acre-

ditou em mim nessa empreitada pela capital baiana, sua ajuda foi inestimável.

Por fim, gostaria de agradecer aqueles, que desde minha chegada à Salvador estão presentes de forma ininterrupta. Que de colegas de faculdade transformaram-se em grandes companheiros, sendo hoje amigos imprescindíveis: Sergio Floquet, Lafayette Lins, Iuri Boaventura e Júnior Pedroza.

(Este trabalho foi financiado pela CAPES.)

Ousar lutar, ousar vencer.
Carlos Lamarca

Resumo

A entropia de Shannon, que no âmbito da Teoria da Informação fornece uma medida de incerteza de uma dada distribuição de probabilidade, tem sido empregada no estudo de sistemas atômicos e moleculares livres para, entre outras, analisar a qualidade da função de onda. Entretanto, poucos estudos têm sido feitos para sistemas quânticos confinados espacialmente. Estes sistemas, em particular, têm suas propriedades físico-químicas alteradas em relação ao sistema livre. O presente trabalho tem como objetivo analisar a entropia de Shannon para sistemas quânticos confinados. Com esse intuito foram estudados o oscilador harmônico unidimensional confinado, bem como alguns sistemas atômicos com um e dois elétrons. Os sistemas de um elétron escolhidos foram: o átomo de hidrogênio confinado e alguns de seus íons isoeletrônicos confinados como o átomo de hélio ionizado (He^+) e o átomo de lítio duplamente ionizado (Li^{2+}). Para o estudo de sistemas com dois elétrons foram escolhidos o átomo de hélio confinado (He) e um de seus íons isoeletrônicos confinados, o átomo de lítio ionizado (Li^+). Para esses sistemas, em seu estado fundamental, foram calculadas as entropias de Shannon no espaço das posições e no espaço dos momentos, bem como a soma entrópica S_t . Com esse procedimento foi possível apontar as tendências do comportamento das entropias de Shannon, testar o cumprimento da relação de incerteza entrópica e, por fim, analisar a conjectura de Gadre. Os cálculos foram implementados no pacote computacional *Maple13*.

Palavras Chaves: Entropia de Shannon, Entropia da Informação, Sistemas Quânticos Confinados.

Abstract

The Shannon entropy, which in the context of Information Theory provides a measure of uncertainty of a given probability distribution have been used in the study of free atomic and molecular systems for, among others, to analyze the quality of the wave function. However, few studies have been done to spatially confined quantum systems. These systems, in particular, have their physical-chemical properties changed compared to free system. This paper aims to analyze the Shannon entropy for quantum confined systems. With this purpose we studied the one-dimensional harmonic oscillator confined as well as some atomic systems with one and two electrons. An electron systems were chosen: the hydrogen atom confined and some of its isoelectronic ions confined as ionized helium atom (He^+) and doubly ionized lithium atom (Li^{2+}). For the study of systems with two electrons were chosen the confined helium atom (He) and their isoelectronic ions confined atom lithium ion (Li^+). For those systems in their ground state were calculas the Shannon entropy of the positions in space of time and space as well as the sum of entropy S_t . With this procedure it was possible to identify trends in the behavior of the Shannon entropy test the performance of entropic uncertainty relation, and finally analyze the conjecture Gadre. The calculations have been implemented in the computational package *Maple13*.

Key Words: Shannon Entropy, Information Entropy, Quantum Confined Systems.

Sumário

Lista de Figuras	p. viii
Lista de Tabelas	p. x
1 Introdução	p. 1
2 Entropia de Shannon - Teoria da Informação	p. 5
2.1 Um pouco de história	p. 5
2.2 Informação, Incerteza e Entropia	p. 6
2.3 Sistemas Compostos	p. 11
3 Teoria Quântica e Teoria da Informação	p. 13
3.1 Interpretação Estatística da Teoria Quântica	p. 13
3.2 Teoria da Informação aplicada a sistemas atômicos	p. 16
3.3 Entropia de Shannon como medidor de qualidade de Funções-base	p. 19
4 Sistemas Quânticos Confinados	p. 21
4.1 Sistemas confinados	p. 21
4.2 Oscilador harmônico confinado	p. 22
4.3 Átomo de hidrogênio confinado	p. 24
4.4 Átomo de hélio confinado	p. 26
5 Resultados e Discussão	p. 30
5.1 Funções de corte $\Omega(r)$	p. 30
5.2 Oscilador harmônico confinado	p. 31

5.3	Átomos com um elétron	p. 36
5.3.1	Átomo de hidrogênio confinado	p. 36
5.3.2	Átomo de hélio ionizado confinado	p. 47
5.3.3	Átomo de lítio duplamente ionizado confinado	p. 55
5.4	Átomos com dois elétrons	p. 63
5.4.1	Átomo de hélio confinado	p. 63
5.4.2	Átomo de lítio ionizado confinado	p. 75
6	Conclusão e Perspectivas	p. 84
	Apêndice A – Interpretações do Conceito de Entropia	p. 87
A.1	A visão da Termodinâmica	p. 87
A.1.1	Alguns conceitos, Equilíbrio Térmico e Lei zero	p. 88
A.1.2	1ª Lei da Termodinâmica	p. 89
A.1.3	2ª Lei da Termodinâmica	p. 90
A.2	A visão da Mecânica Estatística	p. 95
A.2.1	Fase inicial	p. 95
A.2.2	Mecânica Estatística do Equilíbrio	p. 98
	Apêndice B – Método Variacional	p. 103
B.1	Princípio Variacional	p. 103
	Apêndice C – Parâmetros Variacionais	p. 106
	Referências Bibliográficas	p. 112

Lista de Figuras

2.1	Diferentes sistemas com diferentes níveis de entropia.	p. 8
2.2	Função entropia binária.	p. 10
3.1	Gráfico da densidade de probabilidade de posição $ \psi(\vec{r}, t) ^2$, em função da posição \vec{r} . Medidas para um dado estado $\psi(\vec{r}, t)$	p. 14
5.1	Energias do átomo de hidrogênio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 39
5.2	Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de hidrogênio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 40
5.3	Soma entrópica do átomo de hidrogênio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 41
5.4	Energias do átomo de hélio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 47
5.5	Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de hélio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 48
5.6	Soma entrópica do átomo de hélio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 49
5.7	Energias do átomo de lítio duplamente ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento	p. 55
5.8	Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de lítio duplamente ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 56

5.9	Soma entrópica do átomo de lítio duplamente ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 57
5.10	Energias do átomo de hélio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 66
5.11	Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de hélio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 67
5.12	Soma entrópica do átomo de hélio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 68
5.13	Energias do átomo de lítio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento.	p. 76
5.14	Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de lítio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. . . .	p. 77
5.15	Soma entrópica do átomo de lítio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. . . .	p. 78
A.1	Ciclo de Carnot.	p. 92
A.2	Caminho fechado.	p. 93
B.1	Minimizando $E[\psi_{testen}(\alpha)]$ em relação aos parâmetros α encontramos soluções aproximadas para a equação de Schrodinger para o estado fundamental. .	p. 105

Lista de Tabelas

5.1	Energias para o oscilador harmônico unidimensional confiando, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes distâncias de confinamento (x_c).	p. 32
5.2	Entropia de Shannon no espaço das posições (S_x) para o oscilador harmônico unidimensional confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes distâncias de confinamento (x_c)	p. 34
5.3	Entropia de Shannon no espaço dos momentos (S_p) para o oscilador harmônico unidimensional confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes distâncias de confinamento (x_c).	p. 34
5.4	Valor da soma entrópica S_t (relação <i>BBM</i>) para o oscilador harmônico unidimensional confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes distâncias de confinamento (x_c).	p. 35
5.5	Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para oscilador harmônico confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes distâncias de confinamento (x_c).	p. 36
5.6	Energias para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 42
5.7	Entropia de Shannon no espaço das posições (S_r) para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 43
5.8	Entropia de Shannon no espaço dos momentos (S_p) para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 44
5.9	Valor da soma entrópica S_t (relação <i>BBM</i>) para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c)	p. 45

5.10	Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 46
5.11	Energias para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 50
5.12	Entropia de Shannon no espaço das posições (S_r) para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c)	p. 51
5.13	Entropia de Shannon no espaço dos momentos (S_p) para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 52
5.14	Valor da soma entrópica S_t (relação <i>BBM</i>) para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 53
5.15	Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c)	p. 54
5.16	Energias para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 58
5.17	Entropia de Shannon no espaço das posições(S_r) para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c)	p. 59
5.18	Entropia de Shannon no espaço dos momentos(S_p) para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c)	p. 60
5.19	Valor da soma entrópica S_t (relação <i>BBM</i>) para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 61
5.20	Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c)	p. 62

5.21	Energias para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 69
5.22	Entropia de Shannon no espaço das posições (S_r) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c)	p. 70
5.23	Entropia de Shannon no espaço dos momentos (S_p) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 71
5.24	Valor da soma entrópica S_t (relação <i>BBM</i>) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 72
5.25	Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 73
5.26	Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 74
5.28	Energias para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 79
5.29	Entropia de Shannon no espaço das posições(S_r) para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 80
5.30	Entropia de Shannon no espaço dos momentos(S_p) para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c)	p. 81
5.31	Valor da soma entrópica S_t (relação <i>BBM</i>) para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c).	p. 82
5.32	Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda propostas no trabalho, com diferentes raios de confinamento (r_c)	p. 83

- C.1 Parâmetros variacionais para as funções de onda propostas no trabalho para o oscilador harmônico confinado. p. 106
- C.2 Parâmetros variacionais para as funções de onda propostas no trabalho para o átomo de hidrogênio confinado. p. 107
- C.3 Parâmetros variacionais para as funções de onda propostas no trabalho para o átomo de hélio ionizado confinado. p. 108
- C.4 Parâmetros variacionais para as funções de onda propostas no trabalho para o átomo de lítio duplamente ionizado confinado. p. 109
- C.5 Parâmetros variacionais para as funções de onda propostas no trabalho para o átomo de hélio confinado. p. 110
- C.6 Parâmetros variacionais para as funções de onda propostas no trabalho para o átomo de lítio ionizado confinado p. 111

1 Introdução

No prefácio de seu livro *Introduction to Nonextensive Statical Mechanics*, Constantino Tsallis relata um diálogo bem interessante entre Claude Shannon e John Von Neumann. Conta-se que Shannon, indeciso do que chamar a função por ele derivada, pensou inicialmente, em chamá-la de informação, mas o nome já era muito usado. Depois de muito pensar resolveu chamar de função incerteza. Entretanto, nesta conversa foi aconselhado por John Von Neumann: "*Você deve chamá-lo de entropia, por duas razões. Em primeiro lugar, a sua função incerteza tem sido utilizado em mecânica estatística com esse nome, então ele já tem um nome. Em segundo lugar, e mais importante, é que ninguém conhece o que a entropia realmente é, assim, em um debate, você sempre terá a vantagem*"¹ [1]. O presente diálogo ilustra o quanto não é trivial o conceito de entropia.

O conceito de entropia surge inicialmente no âmbito da Termodinâmica, quando Carnot se propôs a resolver o seguinte problema: *dadas uma fonte quente e uma fonte fria, qual é o máximo de rendimento que se pode obter de um motor térmico operando entre essas duas fontes?* Clausius propõem uma formalização teórica e passa então ao estudo de ciclos reversíveis e irreversíveis entre dois reservatórios térmicos, chegando a conclusão que para um ciclo fechado C reversível cumpre-se a relação $\oint \frac{d'Q}{T} = 0$, enquanto que para um ciclo fechado irreversível cumpre-se a relação $\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$. De maneira geral podemos ter a relação $\int_i^f \frac{d'Q}{T} \leq S_f - S_i = \Delta S$, onde $<$ se o ciclo é irreversível e $=$ se o ciclo é reversível. S é a função de estado entropia. Desta última relação podemos obter que para um sistema isolado temos $\Delta S \geq 0$, que expressa o princípio do aumento da entropia. Temos assim que no âmbito da Termodinâmica a função de estado entropia fornece uma medida de irreversibilidade do sistema.

Com o advento da teoria atomista, ou seja, com a matéria sendo constituída por componentes microscópios, empreendeu-se um grande esforço em obter os resultados fornecidos pela Termodinâmica. Fez-se assim necessário o emprego de métodos estatísticos para se estudar o sistema em questão. É nesse contexto que Boltzmann, com o auxílio de seu teorema $H(t)$,

¹Tradução minha.

chega a célebre equação da entropia $S_B = k \ln \omega$, onde ω representa os microestados acessíveis ao sistema, que nessa construção são igualmente prováveis, tendo k como sendo a chamada constante de Boltzmann. Posteriormente, Gibbs apresenta uma formalização da Mecânica Estatística baseado no conceito de *ensembles*². Com esse formalismo pode-se derivar uma equação mais geral para a entropia, que ficou conhecida como entropia de Gibbs-Boltzmann, sendo dada por $S_{GB} = -k\beta \sum_j p_j \ln p_j$. Nesse modelo os microestados não são mais igualmente prováveis, tendo probabilidade de $p_j = \frac{1}{\omega}$ de ocorrer³. Temos, desta forma, que no âmbito da Mecânica Estatística a grandeza macroscópica $S_{B[GB]}$ ligada a uma grandeza microscópica ω , levando assim a entropia estatística a fornecer uma medida de desordem do sistema.

A entropia de Shannon surge inicialmente no âmbito da Teoria Matemática da Comunicação ou Teoria da Informação. Esse é um ramo da teoria da probabilidade e da matemática estatística que lida com sistemas de comunicação, transmissão de dados, criptografia, codificação, teoria do ruído, correção de erros, compressão de dados, etc⁴. No âmbito da Teoria da Informação a entropia de Shannon fornece uma medida de incerteza em uma dada distribuição de probabilidade, recebendo assim a denominação de entropia de Shannon ou entropia da informação.

Entretanto, a entropia de Shannon vem sendo estudada em diversas áreas do conhecimento, principalmente na Física, onde ela tem encontrado uma vasta gama de aplicações para sistemas livres, como por exemplo: o estudo do comportamento local de densidades de elétron, podendo assim servir para o estudo da similaridade molecular [2], o fenômeno de correlação de elétron em sistemas atômicos [3], a conjectura feita por Collins onde inferi que a energia de correlação é proporcional a entropia de Shannon [4]. Estudos também são empreendidos no que tange a entropia de Shannon em estados quânticos ligados [5], entropias de Shannon para estados altamente excitados de sistemas de única-partícula com vários potenciais [6] e etc. Porém, a princípio, estudos para as entropias de Shannon para sistemas confinados espacialmente são escassos na literatura [7].

É sabido que o confinamento espacial de um sistema quântico altera consideravelmente as propriedades físico-químicas do sistema em relação ao sistema livre, caracterizando desta forma sistemas importantes de serem estudados [8]. Tais sistemas são tema de grande interesse devido a uma variedade de aplicações desenvolvidas recentemente em vários ramos da física e da química como, por exemplo, átomos e moléculas submetidos a alta pressão, os pontos quânticos, objetos astrofísicos densos. Todos esses sistemas têm sido tratados, pelo menos

²Conjunto de microestados acessíveis ao sistema.

³Para microestados igualmente prováveis, a entropia de Gibbs-Boltzmann se reduz a entropia de Boltzmann.

⁴Ela não deve ser confundida com tecnologia da informação.

em primeira aproximação, como sistemas confinados em esferas impenetráveis [9–11]. Do ponto de vista histórico, os primeiros modelos de sistemas confinados datam de 1928 e 1931 quando, respectivamente, Fock e Darwin se propuseram a estudar o efeito do confinamento de um elétron em um campo magnético. Para impor o confinamento eles utilizaram um potencial tipo oscilador harmônico. Michels, em 1937, propõe a idéia de simular o efeito da pressão de um átomo fechado em uma barreira esférica impenetrável, trabalho seguido por Sommerfeld e Welker. Em 1940, Schrodinger estuda átomos de hidrogênio confinados utilizando um potencial do tipo cotangente [12, 13].

O presente trabalho propõe fazer um estudo da entropia de Shannon para sistemas atômicos confinados. Para esse empreendimento o trabalho é dividido em seis capítulos e três apêndices.

No capítulo dois é introduzido o conceito de entropia de Shannon no âmbito da Teoria da Informação. Primeiramente é apresentada uma rápida contextualização histórica, indicando algumas informações biográficas de Shannon, considerado o precursor da Teoria da Informação. Em seguida, é derivada a equação que mede a incerteza em uma distribuição de probabilidade, proposta por Shannon e chamada por ele de entropia, e alguns exemplos são discutidos para melhores esclarecimentos. Por fim, algumas propriedades da entropia de Shannon são discutidas.

No capítulo três é apresentado de que forma os conceitos introduzidos pela Teoria da Informação são aplicados na Física, mais precisamente na Teoria Quântica. Para isso é apresentada de forma concisa alguns aspectos do caráter probabilístico da Teoria Quântica. Em seguida, é definida as entropias de Shannon no espaço das posições e no espaço dos momentos para sistemas quânticos, em particular no presente trabalho, para sistemas atômicos. Desdobramentos dessa aplicação são expostos como por exemplo, a relação de incerteza entrópica, chegando na soma entrópica S_t . Para concluir o capítulo é apresentada a conjectura de Gadre, que busca medir a qualidade de função de onda eletrônica através dos valores da soma S_t , conjectura essa que o presente trabalho visa testar para alguns sistemas atômicos confinados.

O capítulo quatro é destinado aos sistemas quânticos confinados de interesse. Primeiramente são discutidos alguns métodos de confinamento e em seguida são definidos os sistemas confinados a serem trabalhados. Em particular, a escolha feita é pelo oscilador harmônico unidimensional confinado e alguns sistemas atômicos como um e dois elétrons. Os sistemas de um elétron escolhidos foram o átomo de hidrogênio confinado e alguns íons confinados que fazem parte de sua série isoeletrônica como o hélio ionizado (He^+) e o lítio duplamente ionizado (Li^{2+}). Os sistemas atômicos contendo dois elétrons tratados foram o átomo de hélio confinado (He) e um íon confinado que faz parte de sua série isoeletrônica, o átomo de lítio ionizado Li^+ .

No capítulo cinco são apresentados os resultados. As energias para os sistemas confinados em questão, calculadas através do Método Variacional, são apresentadas, bem como os valores das entropias de Shannon no espaço das posições e no espaço dos momentos. O cumprimento da relação de incerteza entrópica é testado, bem como a conjectura de Gadre. É feito uma análise e uma discussão sobre tais resultados. Por fim, no capítulo seis são feitas as conclusões e são apresentadas algumas perspectivas do presente trabalho.

Como dito anteriormente, no trabalho ainda constam três apêndices. No apêndice A é apresentado uma revisão sobre os principais conceitos e desenvolvimentos que levam aos conceitos de entropia nos âmbitos da Termodinâmica e Mecânica Estatística. No apêndice B é discutido o método aproximativo utilizado no presente trabalho, o Método Variacional. Concluindo, no apêndice C, os valores dos parâmetros variacionais determinados através do Método Variacional são apresentados.

2 Entropia de Shannon - Teoria da Informação

Temos como objetivo neste capítulo passar em revista a Teoria da Informação, primeiramente localizando o contexto histórico em que Shannon trabalhou e atuou. Em seguida, examinamos a quantidade derivada por ele e que fornece a quantidade de informação ou incerteza de uma distribuição de probabilidade. Apresentamos uma derivação da equação representativa da entropia, mostrando como é razoável adotá-la para fornecer essa certa quantia de incerteza. Esperamos, desta forma, evidenciar a mensuração da incerteza ou quantidade de informação presente em uma distribuição de probabilidade através da chamada entropia de Shannon. Em seu artigo seminal [14], Shannon também adota essa perspectiva quando apresenta a forma matemática da equação da entropia e demonstra que ela tem características razoáveis para uma medida de incerteza; no apêndice de seu trabalho é apresentada uma derivação matemática alternativa mais rigorosa, a qual omitiremos no presente trabalho. Por fim, apresentamos alguns desdobramentos como as entropias de Shannon Relativa, Conjunta e Condicional.

Faremos um tratamento inicial para sistemas discretos, fazendo posteriormente uma extensão para a descrição de sistemas contínuos.

2.1 Um pouco de história

Um dos pilares da Teoria da Informação é a chamada entropia da informação ou entropia de Shannon. Conhecido como pai da Teoria da Informação, Claude Elwood Shannon, nasceu em 30 de abril de 1916 em Petoskey no estado de Michigan, Estados Unidos, e faleceu em 24 de fevereiro de 2001 de causas naturais. Teve dupla graduação em Matemática e Engenharia, tornando-se mais tarde Mestre em Engenharia e Doutor em Matemática. Atuou durante 15 anos nos laboratórios Bell, trabalhando principalmente na chamada "Teoria da Comunicação dos Sistemas de Sigilo", teoria que lidava com criptografia de dados, esse projeto foi finalizado em 1945, porém foi mantido de forma secreta até 1948. Muito do conteúdo da Teoria da Informação

foi herdado desse projeto [15]. Lembrando que a Segunda Guerra Mundial ocorreu entre 1939 e 1945 não é exagerado supor que essa tal "Teoria da Comunicação dos Sistemas de Sigilo" tinha uma forte finalidade militar; mais adiante a história mostrou o quanto foi de fundamental importância as técnicas de criptografia para emitir e interceptar mensagens inimigas.

2.2 Informação, Incerteza e Entropia

Shannon, em 1948, no artigo intitulado: "A Mathematical Theory of Communication" lança as bases para o que seria conhecido como Teoria Matemática da Comunicação ou simplesmente Teoria da Informação. O problema enfatizado era como reproduzir em um ponto a mensagem exata ou a mais aproximadamente possível da mensagem original emitida, em outro ponto. Tratando-se de envio e recebimento de mensagem, tornaram-se irrelevantes os aspectos semânticos da mensagem, relegados a fatores subjetivos, como por exemplo a cultura em que tal mensagem estava submetida. O objetivo era então buscar uma grandeza que quantificasse ou caracterizasse uma mensagem sem ambiguidades. O modelo de comunicação de uma fonte discreta passa a ser estudado, tal fonte emitindo símbolos discretos¹ para a formação de uma mensagem [14].

Para a Teoria da Informação, a chamada "quantidade de informação" atribuída ao sistema (fonte discreta) está ligada necessariamente a variabilidade dos símbolos emitidos para a formação de uma mensagem, ou seja, quanto maior a variabilidade de símbolos maior será a quantidade de informação² ligada a fonte. Por outro lado, quanto maior for a variabilidade de símbolos a incerteza probabilística ligada ao sistema será maior, assim temos tal variabilidade remetendo a duas interpretações complementares: quantidade de informação ou incerteza probabilística [16].

Utilizando a linguagem da Física Estatística, a quantidade de informação está ligada a quantidade de estados microscópicos permitidos ao sistema. Desta maneira quanto mais estados microscópicos o sistema tiver maior será a quantidade de informação contida nele.

Para exemplificar o conceito de quantidade de informação e incerteza na Teoria da Informação tomemos como exemplo um jogo de dados e um jogo de moedas. No jogo de moedas temos duas possibilidades, ou seja, dois microestados acessíveis ao sistema, enquanto que no jogo de dados temos seis possibilidades ou seis microestados acessíveis ao sistema. Consequentemente

¹Podemos tomar como exemplo o conjunto de 27 caracteres do alfabeto da língua portuguesa, que são as 26 letras e o espaço. Cada símbolo está ligado a um evento i .

²Para estabelecermos uma teoria científica da informação teremos que delinear bem o significado do termo informação dentro da Teoria Matemática da Comunicação.

a quantidade de informação que o sistema moeda possui é inferior à quantidade de informação que o sistema dado possui, ou ainda, a incerteza probabilística que o sistema moeda possui é menor que o sistema dado.

A definição de quantidade de informação ou incerteza probabilística, proposta por Shannon, utiliza um tratamento probabilístico e faz uso de uma função logarítmica, tendo sua forma funcional sendo representada por [14]

$$H(p_1, \dots, p_n) = - \sum_{i=1}^n p_i \log(p_i) , \quad (2.1)$$

onde p_i é a probabilidade de ocorrência de cada evento i e $\sum_{i=1}^n p_i = 1$. Nesse tratamento um certo evento i representa um certo símbolo emitido pela fonte.

É proposto que a Eq. (2.1) deva ser entendida com a noção da entropia na mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs, ou seja, iremos tratar estatisticamente uma mensagem levando em consideração os símbolos que a compõe, da mesma forma que a mecânica estatística descreve um sistema macroscópico, levando em consideração os seus constituintes microscópicos.

Assim, o termo entropia ganha um novo significado, o de indicar a medida de incerteza probabilística em uma dada distribuição de probabilidade, passando a ser denominada entropia de Shannon. A noção de entropia na Mecânica Estatística possui características interessantes que também são abarcadas no arcabouço da Teoria da Informação, são elas:

1. A entropia máxima só é atingida quando a ocorrência de todos os símbolos é equiprovável (ou seja, não existe tendência de concentração de probabilidades em algum grupo de símbolos).
2. A medida que a ocorrência de um grupo de símbolos se torna mais provável que a dos outros símbolos do repertório, a entropia decresce.
3. Quando existe certeza sobre qual símbolo vai ser transmitido, a entropia é zero.

A figura 2.1, através da comparação de três diferentes distribuições de probabilidades, ilustra as propriedades citadas acima. O sistema A tem a ocorrência dos símbolos (i) sendo equiprováveis, evidenciando assim uma variabilidade dos símbolos máxima, quando comparadas as distribuições de probabilidades dos sistemas B e C . No sistema C temos a ocorrência mais provável de um grupo de símbolos em relação aos sistemas A , o que faz com que esse sistema tenha uma variabilidade de símbolos menor. O sistema B é um caso intermediário entre os sistemas A e C de ocorrência de símbolos. Concordando com a noção intuitiva que uma larga distribuição

representa mais incerteza probabilística, a entropia de Shannon é máxima para o sistema *A* e menor para o sistema *C*, tendo o sistema *B* tendo uma entropia de Shannon intermediária.

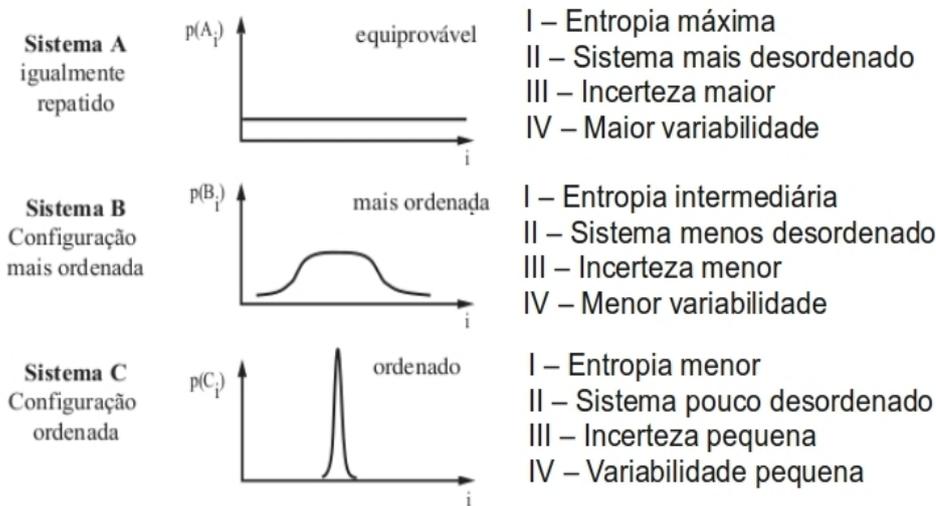


Figura 2.1: Diferentes sistemas com diferentes níveis de entropia. Adaptada da referência [17].

Procuramos, utilizando uma noção intuitiva [18], uma quantidade H que forneça a medida de incerteza, de forma a mostrar que a Eq. (2.1) representa bem essa quantidade. Como vimos no exemplo da moeda e do dado, a incerteza probabilística está ligada a quantidade total n dos possíveis eventos i . Assim temos que H cresce monotonicamente com o aumento do número total n de possibilidades i que o sistema possui. Quando se tem infinitas possibilidades temos uma incerteza probabilística infinita, assim H passa a ser escrita como $H = H(n)$.

Nos casos da moeda ou do dado temos que os eventos são equiprováveis. Entretanto, existem circunstâncias onde os eventos tem probabilidades de ocorrência diferenciadas, como, por exemplo, no envio de uma mensagem: se tomarmos os caracteres do alfabeto (cada letra e o espaço) representada por seus símbolos, como eventos possíveis e equiprováveis, não teremos uma mensagem minimamente inteligível. Assim temos que a medida de incerteza H que procuramos também depende da probabilidade p_i de ocorrência de cada símbolo i . Para cada símbolo i existe uma medida de incerteza I que depende da sua probabilidade de ocorrência p_i . Essa medida $I(p_i)$ é chamada de auto-informação.

A quantidade de informação média ou incerteza probabilística, associada a um conjunto de eventos possíveis, irá ser então média das auto-informações ponderadas pela probabilidade da ocorrência de cada evento i em particular, ou seja,

$$H(p_1, \dots, p_n) = \sum_{i=1}^n p_i I(p_i) . \quad (2.2)$$

Para definir a auto-informação $I(p_i)$ de cada evento i , toma-se uma função logarítmica, observando que tal função tem as seguintes propriedades [16, 19]:

1. É desejável que a quantidade de informação tenha uma propriedade aditiva;
2. A quantidade de informação $I(p_i)$ é máxima, quando os i eventos tem a mesma probabilidade de ocorrência;
3. Quando a escolha é subdividida em duas sucessivas, a informação original do conjunto deve ser a soma ponderada das individuais.

Assim a auto-informação $I(p_i)$ do evento i fica:

$$I(p_i) = -\log(p_i) . \quad (2.3)$$

Interessante observar que p_i é um número menor que 1. Como a expressão é negativa, a auto-informação do evento é tanto maior quanto menor for a probabilidade de sua ocorrência (p_i). Substituindo a Eq. (2.3) na Eq. (2.2) chegamos a

$$H(p_1, \dots, p_n) = -\sum_{i=1}^n p_i \log(p_i) . \quad (2.4)$$

Para a entropia máxima, ou seja, quando as possibilidades são equiprováveis, a Eq. (2.4) toma a seguinte forma:

$$H = \log n . \quad (2.5)$$

Interessante notar que a Eq. (2.5) tem a mesma forma matemática da proposta originalmente feita por Boltzmann para entropia estatística.

A base do logaritmo é arbitrária, Shannon em seu trabalho de comunicação escolheu a base 2, o que define o *bit*, a unidade de medida na Teoria da informação; no nosso trabalho posteriormente adotaremos a base e .

Uma característica a ser ressaltada é que a entropia de Shannon é uma função côncava. Para visualizarmos melhor essa característica vamos tratar de um caso particular, a chamada entropia de Shannon binária, que é definida tendo uma variável aleatória com dois valores possíveis, ou seja,

$$H(p) = -p \log p - (1 - p) \log(1 - p) . \quad (2.6)$$

A entropia de Shannon binária é muito boa como função de testes, sendo geralmente utilizada para compreender certos comportamentos e algumas propriedades, que posteriormente

podem ser generalizadas para um sistema onde a distribuição de probabilidade seja mais complexa (no sentido de possuir mais eventos ou valores possíveis). Na figura 2.2 é apresentado um gráfico da funções entropia de Shannon binária onde explicita o comportamento côncavo da função $H(p)$.

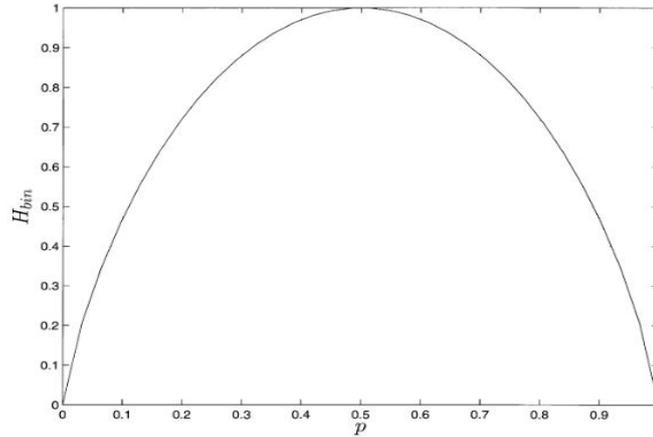


Figura 2.2: Função entropia binária. Retirada da Ref. [20].

De maneira análoga a definição da entropia de Shannon para uma distribuição de probabilidade oriunda de uma fonte que emite símbolos discretos, podemos definir a entropia de Shannon para o caso de uma fonte que emite sinais de forma contínua em uma dimensão como sendo [14]

$$H(p(x)) = - \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \log p(x) dx , \quad (2.7)$$

onde $p(x)$ é uma densidade de probabilidade contínua e $\int_{-\infty}^{\infty} p(x) = 1$. Para o caso de n dimensões, com uma densidade de probabilidade $p(x_1, \dots, x_n)$ temos

$$H(p(x_1, \dots, x_n)) = - \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} p(x_1, \dots, x_n) \log p(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n . \quad (2.8)$$

As propriedades da entropia de Shannon discreta [Eq.(2.1)] e contínua [Eq. (2.7)] são basicamente as mesmas. Porém existe uma diferença importante entre elas. No caso discreto as medidas são absolutas e depende apenas da variabilidade da emissão de símbolos, enquanto que, no caso da medição contínua, existe uma dependência ao sistema de coordenadas. A intermediação de um dado sistema de coordenadas para outro é feito pelo Jacobiano, podendo se chegar a [14]

$$H(p(y)) = H(p(x)) - \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \log J\left(\frac{x}{y}\right) dx , \quad (2.9)$$

onde $J\left(\frac{x}{y}\right)$ é o Jacobiano da transformadas de coordenadas.

A entropia de Shannon de uma distribuição contínua pode ser negativa. A escala de medição define um zero arbitrário que corresponde a uma distribuição uniforme sobre uma unidade de volume. Uma distribuição mais estreita terá um valor menor, podendo assumir um valor negativo. Isto não gera grandes problemas, já que a análise através das entropias de Shannon se faz por meio de valores relativos, ou através da comparação de vários valores medidos no mesmo sistema de coordenadas.

2.3 Sistemas Compostos

Apresentamos agora uma extensão utilizando o conceito de entropia de Shannon para sistemas formados por mais de uma fonte, gerando assim mais de uma distribuição de probabilidade, ou seja, os chamados sistemas compostos. Omitimos as demonstrações matemáticas, para as quais indicamos as Refs. [20, 21] para um maior aprofundamento.

Entropia de Shannon Relativa

Considerando X e Y duas variáveis aleatórias com as respectivas distribuições $p_i = (p_1, \dots, p_n)$ e $q_i = (q_1, \dots, q_n)$, pode-se definir a entropia relativa da variável X em relação a variável Y como sendo

$$H(X||Y) = - \sum_{i=1}^n p_i \log\left(\frac{q_i}{p_i}\right). \quad (2.10)$$

A entropia relativa quantifica uma certa distinção entre duas distribuições de probabilidades p_i e q_i . No arcabouço da entropia relativa podemos enunciar:

Teorema 2.3.1 (Positividade da entropia relativa) *Sejam X e Y duas variáveis aleatórias com distribuições p_i e q_i , respectivamente. Então $H(X||Y) \geq 0$ e a igualdade ocorre se, e somente se, p_i e q_i forem iguais.*

Entropia de Shannon Conjunta

Define-se entropia conjunta do par de variáveis aleatórias X e Y como sendo

$$H(X, Y) = - \sum_{ij} p_{ij} \log p_{ij}, \quad (2.11)$$

onde p_{ij} é a distribuição conjunta de (X, Y) . A entropia conjunta nos fornece uma medida da incerteza do par (X, Y) .

Em geral a entropia é subaditiva, ou seja, a incerteza total do par (X, Y) é menor que a soma dos seus constituintes, que pode ser enunciado como:

Teorema 2.3.1 (Subaditividade da Entropia de Shannon) *Sejam X e Y duas variáveis aleatórias com distribuições p_i e q_i , respectivamente. Então $H(X,Y) \leq H(X) + H(Y)$, com a igualdade sendo válida se, e somente se, X e Y são independentes.*

Entropia de Shannon Condicional.

Suponhamos $H(Y)$ quantifique um valor da incerteza probabilística do par $H(X,Y)$. A entropia condicional é definida como sendo a medida da incerteza probabilística sobre a variável X , tendo a quantidade de informação referente a variável Y .

$$H(X|Y) = H(X,Y) - H(Y) \tag{2.12}$$

3 *Teoria Quântica e Teoria da Informação*

Apresentamos neste capítulo as bases da aplicação da Teoria da Informação a sistemas quânticos. Para isso fazemos uma explanação do carácter estatístico da teoria quântica e suas principais definições. Passamos em revista as relações de incerteza generalizada e a relação de Heisenberg. Posteriormente mostramos como e em que sentido podemos aplicar a Teoria da Informação na Teoria Quântica. A relação de incerteza entrópica derivada por Iwo Bialynicki-Birula e Jerzy Myielski [22] ou a conhecida relação *BBM* é apresentada. Por fim, analisamos como essa relação pode servir como medidor de qualidade da função de base, conjectura feita por Gadre [23] e que o presente trabalho se propõe a estudar para sistemas quânticos confinados.

3.1 *Interpretação Estatística da Teoria Quântica*

O carácter estatístico da Mecânica Quântica é um dos pontos de divergência com a Teoria da Mecânica Clássica. Na Mecânica Clássica, se o estado instantâneo do sistema é conhecido, ou seja, $[x(t), p(t)]$, uma certa medida de um dado observável $A = f(x, p)$ em um instante t nos dá o número $f(x(t), p(t))$. Já na Mecânica Quântica se conhecemos a função de estado instantânea do sistema, representada por $\psi(\vec{r}, t)$, o que se pode constatar é que a medida de um dado observável A , no instante t , tem-se uma probabilidade de se obter um número A_k , que são os autovalores do operador \hat{A} ligado ao tal observável [24].

Nesse contexto probabilístico, Max Born [25] formulou a interpretação de que a quantidade

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} \tag{3.1}$$

é identificada como a probabilidade de que uma medida da posição \vec{r} no estado $\psi(\vec{r}, t)$ dê um valor compreendido entre \vec{r} e $d\vec{r}$. A quantidade $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ é referida como a função densidade de probabilidade de posição. Essa denominação advém do fato de que a quantidade $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ terá obrigatoriamente de ter unidades de probabilidade por unidade de \vec{r} .

Para ilustrar o comportamento da densidade de probabilidade $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ é apresentada a figura 3.1. Nela temos representado pictoricamente uma densidade de probabilidade $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ em função \vec{r}^1 . Temos ainda representado nessa figura, o valor representativo das medidas, ou seja, o valor médio de \vec{r} , dado por

$$\langle \hat{r} \rangle = \int \vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r}. \quad (3.2)$$

Por fim, é representado o chamado desvio padrão, $\langle (\Delta \hat{r}) \rangle$, que discutiremos mais a diante.

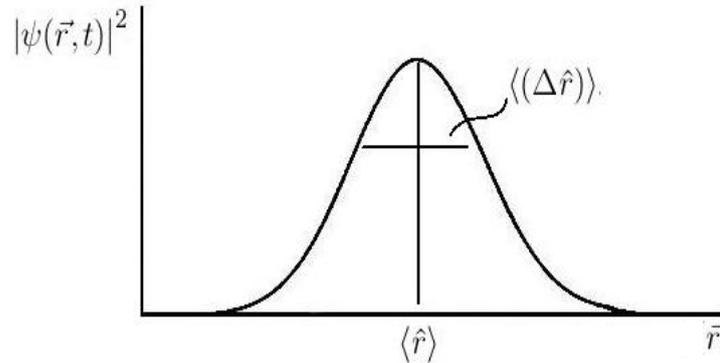


Figura 3.1: Gráfico da densidade de probabilidade de posição $|\psi(\vec{r}, t)|^2$, em função da posição \vec{r} . Medidas para um dado estado $\psi(\vec{r}, t)$.

Apresentamos agora algumas outras definições tratando de observáveis de um modo geral, chegando depois a tratar mais especificamente dos observáveis posição e momento. Seja um dado observável A e seu respectivo operador \hat{A} , definimos o operador

$$\Delta \hat{A} \equiv (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle), \quad (3.3)$$

como sendo o desvio da média. A variância ou dispersão (também chamado de desvio quadrático médio, segundo momento da distribuição ou discrepância) é dado por

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle, \quad (3.4)$$

que pode tomar a forma

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle = \langle (\hat{A})^2 \rangle - (\langle \hat{A} \rangle)^2. \quad (3.5)$$

A raiz quadrada da variância é chamado desvio padrão, que é representado por

$$\langle (\Delta \hat{A}) \rangle = \sqrt{\langle (\hat{A})^2 \rangle - (\langle \hat{A} \rangle)^2}. \quad (3.6)$$

¹Os valores de \vec{r} advém de uma série de medidas repetidas. Uma série de M medidas repetidas sobre o estado $\psi(\vec{r}, t)$ é uma série de medidas que se efetua sempre no estado $\psi(\vec{r}, t)$, imediatamente antes de cada medida, ou seja, antes que aconteça o chamado colapso da função de onda e o estado $\psi(\vec{r}, t)$ passe a ser outro. Por outro lado, uma série de medidas sucessivas é uma série de M medidas efetuadas em uma sucessão, de maneira que o vetor de estado do sistema para a n -ésima medida seja do estado resultante da medidas $(n-1)$ -ésima [24].

O desvio padrão expressará uma medida de incerteza na medição do observável. Indicando, como mostrado na figura 3.1, a noção do grau de espalhamento da distribuição de probabilidade.

Trataremos agora da mensurabilidade ou compatibilidade das observáveis. Especificamente, duas observáveis compatíveis são aquelas que os respectivos operadores comutam. Ou seja, dadas as observáveis A e B compatíveis, então os seus respectivos operadores \hat{A} e \hat{B} cumprem a relação

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0, \quad (3.7)$$

sendo incompatíveis quando

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0. \quad (3.8)$$

Mostra-se que para que se cumpra a relação de compatibilidade [Eq. (3.7)] as observáveis em questão devem possuir uma base em comum [26].

Esses resultados podem ser sumarizados no chamado teorema da compatibilidade, que diz:

- A e B são observáveis compatíveis.
- \hat{A} e \hat{B} comutam.
- \hat{A} e \hat{B} possuem uma base própria comum.

Para quaisquer duas observáveis A e B , para qualquer estado, cumpre-se a seguinte desigualdade ou o chamado princípio de incerteza generalizado, dado por [26]

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq \frac{1}{4} | \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle |^2. \quad (3.9)$$

As relações de comutação² são de extrema importância para a mecânica quântica. Nesse sentido, é importante ressaltar que o princípio da incerteza surge da relação de comutação $[\hat{A}, \hat{B}]$, sendo mensurada como o produto das variâncias.

Tratando de duas observáveis, posição X e momento P , através da relação de comutação da mecânica quântica $[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar$, vemos que ambas são observáveis incompatíveis. Utilizando esta relação de comutação na Eq. (3.9) chegamos ao chamado princípio de incerteza de Heisenberg, dado por [26]

$$\langle (\Delta \hat{X})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{P})^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (3.10)$$

²As relações de comutação são deduzidas pelas propriedades de translação e são dadas por: $[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = 0, [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0$ e $[\hat{X}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}$ [26].

O sentido físico do princípio da incerteza de Heisenberg dado pela relação (3.10) é que não podemos medir simultaneamente com total precisão as observáveis posição e momento na mecânica quântica, pois se medirmos a posição com precisão total, ($\Delta\hat{X} = 0$), o valor de $\Delta\hat{P}$ irá para o infinito, ou vice versa. Em ambos os casos, identificasse uma indefinição, fisicamente sem sentido.

A relação de incerteza de Heisenberg atinge uma incerteza mínima quando a função de onda que representa o sistema é uma gaussiana, ou seja, a igualdade da relação (3.10) é atingida. Temos como exemplo para esse caso, o oscilador harmônico em seu estado fundamental [26].

Como representado na figura (3.1), para uma distribuição gaussiana ou quase gaussiana o desvio padrão e o valor médio são duas quantidades que caracterizam bem uma distribuição de probabilidade. Em particular, o desvio padrão descreve bem a idéia da largura da distribuição de probabilidade. Entretanto, nem sempre tratamos com distribuições gaussianas, nesse sentido a caracterização de uma distribuição não-gaussiana fica comprometida quando caracterizada pelo desvio padrão e pelo valor médio. Desta forma, casos mais gerais, onde as distribuições de probabilidades adquirem formas diversas, o desvio padrão não é um bom indicador da incerteza na medida da observável, sendo assim interessante estudar uma nova grandeza que descreva melhor essa incerteza.

3.2 Teoria da Informação aplicada a sistemas atômicos

Como foi dito o conceito de entropia pode adquirir duas interpretações: como medida de irreversibilidade do sistema, no âmbito da Termodinâmica; e a medida do grau de desordem do sistema, na Mecânica Estatística (ver apêndice A). Nesses dois desenvolvimentos, tanto a entropia termodinâmica, como a entropia estatística surgem não como um conceito inicial de uma teoria, mas sim depois de todo um tratamento e predições físicas. No âmbito da Teoria da Informação a entropia de Shannon, surge como ponto inicial de uma teoria, como uma medida de incerteza de uma distribuição de probabilidade qualquer, sem predições físicas. O desvinculamento *a priori* das idéias físicas para a construção da entropia de Shannon, ao contrário de parecer uma desvantagem na sua aplicação na Física, permite a sua aplicabilidade a situações mais diversas, onde a entropia estatística não pode ser aplicada diretamente, por ter restrições do ponto de vista da Física.

Sendo construída com base em uma distribuição de probabilidade é razoável analisar a densidade de probabilidade $\rho(\vec{r})^3$ fornecida pela Mecânica Quântica do ponto de vista da Teoria da

³Tomamos aqui o sistema em seu estado estacionário.

Informação. É nesse ponto em que a Teoria da Informação entra em contato com a Teoria Quântica. Para uma distribuição contínua da densidade de probabilidade $\rho(\vec{r})$ fornecida pela função de onda do sistema no espaço das posições, ou seja, $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$, a entropia de Shannon para sistemas contínuos, dada pela Eq. (2.7), assume a forma [27]

$$S_r = - \int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d\vec{r} = - \int |\psi(\vec{r})|^2 \ln(|\psi(\vec{r})|^2) d\vec{r}. \quad (3.11)$$

A entropia de Shannon no espaço das posições, S_r , mede a incerteza na localização da partícula no espaço. Para sistemas atômicos, caso tratado no presente trabalho, onde se estuda o movimento dos elétrons sob a ação de um núcleo atômico, a quantidade $|\psi(\vec{r}, t)|^2$, multiplicada pela carga eletrônica do sistema, q , representa a densidade de probabilidade eletrônica do sistema. Desta forma, em particular, S_r é uma medida de incerteza na localização do elétron.

Pela aplicação de uma Transformada de Fourier na função de onda no espaço das posições, $\psi(\vec{r})$, podemos determinar a sua representação no espaço dos momentos, $\psi(\vec{p})$, e sua respectiva distribuição de probabilidades, $\gamma(\vec{p})$. Nesse caso a entropia de Shannon para sistemas contínuos toma a forma [27]

$$S_p = - \int \gamma(\vec{p}) \ln \gamma(\vec{p}) d\vec{p} = - \int |\psi(\vec{p})|^2 \ln(|\psi(\vec{p})|^2) d\vec{p}. \quad (3.12)$$

A entropia de Shannon no espaço dos momentos, S_p , mede a incerteza na predição do momento da partícula, em particular do elétron.

As Eqs. (3.11) e (3.12) fornecem respectivamente as entropias de Shannon do sistema no espaço das posições e no espaço dos momentos. Por tratar bem outros tipos de distribuição, além da gaussiana, a entropia de Shannon é tida como uma medida mais satisfatória de incerteza ou espalhamento de uma distribuição de probabilidade do que a medida fornecida pelo desvio padrão [6, 28].

Iwo Bialynicki-Birula e Jerzy Mycielski fornecem uma prova para uma importante relação de incerteza baseada na Teoria da Informação,

$$S_t = S_r + S_p \geq n(1 + \ln \pi), \quad (3.13)$$

onde n é a dimensão no espaço das posições. A relação entrópica então derivada passou a ser conhecida como relação *BBM* ou soma entrópica S_t . Tal relação de incerteza envolvendo as entropias de Shannon S_r e S_p é mais geral do que a relação de incerteza de Heisenberg, no sentido de que podemos derivar a Eq. (3.10) da Eq. (3.13), porém o contrário não é possível [22].

A relação de incerteza entrópica tem o significado claro de apresentar um valor limite mínimo para a soma S_t , que é atingida por funções de onda gaussianas. O conjugado entropia de Shannon no espaço das posições e a entropia de Shannon no espaço dos momentos tem uma relação inversa. Desta maneira, quanto mais uma distribuição de probabilidade for larga no espaço das posições mais estreita será no espaço dos momentos e vice-versa, obedecendo a Eq. (3.13) [29].

As entropias de Shannon referentes as Eqs. (3.11), (3.12) e (3.13) são para densidades de probabilidade para uma partícula. Uma generalização para um número N de partículas é dada por [27]

$$S_{r(N)} = - \int |\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 \ln(|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N , \quad (3.14)$$

$$S_{p(N)} = - \int |\psi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)|^2 \ln(|\psi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)|^2) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N . \quad (3.15)$$

E

$$S_{t(N)} = S_{r(N)} + S_{p(N)} \geq 3N(1 + \ln \pi) - 2N \ln(N) . \quad (3.16)$$

Avaliando a Eq. (3.16) temos aproximadamente

$$S_{t(N)} = S_{r(N)} + S_{p(N)} \geq N(6,43 - 2 \ln(N)) , \quad (3.17)$$

onde $S_{r(N)}$ e $S_{p(N)}$ são entropias de Shannon onde as densidades de probabilidade $\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ e $\gamma(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ são normalizadas para um número N de partículas. Uma característica interessante da soma $S_{t(N)}$ é o papel fundamental dada as densidades $\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ e $\gamma(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ no formalismo utilizado para a Teoria da Informação.

Utilizando o primeiro modelo de funcional dado pela teoria de Thomas-Fermi para átomos neutros [30, 31]⁴, as Eqs. (3.14) e (3.15), respectivamente, tomam a forma [27]:

$$S_{r(N)} \simeq N(5,59 - 2 \ln(N)) \quad (3.18)$$

e

$$S_{p(N)} \simeq N(1,06 + \ln(N)) \quad (3.19)$$

Combinando as Eqs. (3.18) e (3.19), chegamos a:

$$S_{r(N)} + S_{p(N)} \simeq N(6,65 - \ln(N)) , \quad (3.20)$$

⁴A densidade de probabilidade eletrônica no modelo proposto pela teoria de Thomas-Fermi é dado por $\rho(\vec{r}) = \frac{2^5 N^2}{9\pi^3} \frac{\phi(x)}{x^{\frac{3}{2}}}$, onde $\phi(x)$ é a função universal e N é o número de elétrons.

onde N significa o número de elétrons no átomo. Comparando as relações (3.20) e (3.17) temos uma similaridade muito grande.

Inicialmente, conjectura-se que a soma S_t , envolvendo a distribuição de elétrons em átomos utilizando as quantidades $S_r(N)$ e $S_p(N)$, sendo N o número de elétrons, possa assumir a seguinte forma [27]

$$S_{t(N)} = S_{r(N)} + S_{p(N)} = \alpha N + \beta N \ln(N). \quad (3.21)$$

Trabalhos posteriores mostraram que a propriedade anterior é muito mais geral, é válida independente dos tipos de partículas constituintes do sistema (fermions ou bosons), tendo α e β valores próximos a depender do tipo de partícula em questão. Conjectura-se, assim, a forma dada pela Eq. (3.21) como sendo universal [23, 29, 32, 33].

3.3 Entropia de Shannon como medidor de qualidade de Funções-base

A qualidade de uma função de onda aproximada para um dado sistema físico pode ser julgada pela descrição ao qual ela conduz. De um modo geral não se tem um critério específico para se quantificar ou estimar a qualidade de uma função de onda. Tal escolha é frequentemente baseada na intuição e usando o critério da energia, oriundo do Método Variacional, (ver apêndice B). Na prática escolhe-se um conjunto de funções base e resolve-se a equação de Schrödinger. Desta forma, a melhor função de onda será aquela que conduzir a um menor valor de energia. Alguns problemas podem surgir no uso do chamado critério da energia, por exemplo: funções de onda obtidas através desse método não necessariamente produzem bons resultados para outras propriedades do sistema, ou seja, o critério da energia sozinho não mede necessariamente a capacidade da função de onda predizer propriedades no espaço das posições e dos momentos [34, 35].

Gadre, Sears e Chakravorty desenvolvem um trabalho que visa o estudo das entropias de Shannon para diversos sistemas atômicos livres [23]. Em particular, eles estudam como as quantidades $S_r(N)$, $S_p(N)$ e $S_t(N)$ se comportam em átomos neutros. Para os cálculos eles utilizam diferentes conjuntos de funções base para cada átomo. O conjunto de funções de base utilizadas, a nível Hartree-Fock são: *single-zeta* (SZ), *double-zeta* (DZ) e *near-Hartree-Fock* (NHF), fornecidos por Clementi e Rotti [36]. Por utilizarem diferentes números de funções para descrever os orbitais atômicos ocupados, a qualidade da descrição que esses conjuntos fornecem a certas propriedades do sistema atômico são diferenciados. O conjunto de funções *single-zeta* ou base mínima utiliza um número pequeno de funções, enquanto que o conjunto

double-zeta, duplica o número de funções da base mínima melhorando assim a descrição [37–39]. Com isso as seguintes tendências são encontradas:

- O valor $S_{r(N)}$ cresce para cada átomo, quando se utiliza os conjuntos de função base na ordem: primeiro o *single-zeta* (*SZ*), passando pelo *double-zeta* (*DZ*) até chegar no *near-Hartree-Fock* (*NHF*).
- Para o mesmo átomo, na ordem anterior do uso dos conjuntos de funções, o correspondente $S_{p(N)}$ decresce.
- Tendo a soma $S_{r(N)} + S_{p(N)}$ um valor máximo para função de onda *NHF* e mínima para *SZ*, não existindo uma simples exceção para essas tendências no tratamento dos sistemas estudados.

Sumarizando, temos que o melhoramento da função de base, que descreve o átomo, leva ao aumento do valor de $S_{t(N)}$.

Outra conclusão importante é que a soma $S_{t(N)}$, envolvendo as entropia de Shannon no espaço das posições $S_{r(N)}$ e no espaço dos momentos $S_{p(N)}$, é invariante por uma transformação de escala, não depende da unidade de comprimento de $S_{r(N)}$ e $S_{p(N)}$. Temos, desta forma, que a quantidade de informação líquida que contém a soma $S_{r(N)} + S_{p(N)}$ é inalterada por um alongamento uniforme ou uma compressão do átomo.

Com base nessas características, foi conjecturado então que a soma entrópica $S_{t(N)}$, pode servir como medida para se avaliar qualidade de função de onda que descreve uma dado sistema livre, o que passou a ser conhecida como conjectura de Gadre.

4 *Sistemas Quânticos Confinados*

É apresentado no presente capítulo uma breve descrição de sistemas quânticos confinados, bem como algumas metodologias para confinar o sistema. Em seguida, discorre-se sobre os sistemas estudados no trabalho, bem como a metodologia usada para o confinamento.

4.1 Sistemas confinados

Sistemas quânticos confinados vêm sendo estudados de maneira sistemática a um bom tempo. Os modelos para descrever sistemas confinados são diversos. Um deles é a substituição do potencial físico do sistema $V(|\vec{r}|)$, por um potencial modelo $V_{mod}(|\vec{r}|)$ no Hamiltoniano do sistema, que além de conter as propriedades do sistema simule as condições de confinamento [12]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{mod}(|\vec{r}|) \quad (4.1)$$

O confinamento do sistema também pode ser descrito introduzindo no Hamiltoniano um potencial confinante $V_{conf}(|\vec{r}|)$ que impõe as condições de confinamento [40]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_{conf}(|\vec{r}|). \quad (4.2)$$

O modelo de confinamento utilizado no presente trabalho introduz as condições de confinamento diretamente nas soluções $\psi(\vec{r})$ da equações de Schrödinger. Em particular, quando assume que o sistema físico está limitado em uma região finita do espaço (restrito por um potencial infinito na borda do confinamento), esse procedimento introduz a restrição de $\psi(\vec{r})$ ser nula [41].

Na presente dissertação analisamos três conjuntos de sistemas quânticos confinados: o oscilador harmônico, o átomo de hidrogênio e o átomo de hélio, bem como suas séries isoeletrônicas. O fato do oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio permitirem soluções analíticas tanto para sistemas livres como para sistemas confinados [11, 42] faz com que esses sistemas

sejam úteis para testar novas metodologias de estudo, caso específico do presente trabalho.

4.2 Oscilador harmônico confinado

O sistema do oscilador harmônico é interessante e importante no campo da Física Atômica e Molecular. Um exemplo desse fato é que em uma primeira aproximação o movimento relativo dos átomos nas moléculas e nos sólidos se comporta de acordo com o modelo do oscilador harmônico, tendo assim, um modelo simples, porém poderoso, para o estudo de vibrações moleculares [43].

Por questão de simplicidade trataremos aqui de um oscilador harmônico em uma dimensão. Porém sem perda de generalidade, já que os resultados aqui podem ser estendidos para o oscilador em um espaço tridimensional.

No modelo do oscilador harmônico livre o potencial físico do sistema pode ser descrito por

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (4.3)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo fica sendo dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + V(x)\phi(x) = E\phi(x). \quad (4.4)$$

A solução para a Eq. (4.4) é conhecida e dada por [42]

$$\phi(x) = e^{(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2)} [AF_{par}(\alpha_{par}, \beta_{par}; x) + BF_{impar}(\alpha_{impar}, \beta_{impar}; x)], \quad (4.5)$$

onde definimos a partir de funções hipergeométricas, uma função par

$$F_{par}(\alpha, \beta, x) = M(\alpha_{par}, \beta_{par}; \frac{m\omega}{\hbar}x^2) \quad (4.6)$$

e outra função ímpar

$$F_{impar}(\alpha, \beta, x) = (\frac{m\omega}{\hbar})xM(\alpha_{impar}, \beta_{impar}; \frac{m\omega}{\hbar}x^2), \quad (4.7)$$

onde $M(\alpha_{par}, \beta_{par}; \frac{m\omega}{\hbar}x^2)$ e $M(\alpha_{impar}, \beta_{impar}; \frac{m\omega}{\hbar}x^2)$ são as funções hipergeométricas confluentes e ambas estão relacionadas com os polinômios de Hermite [44]. Os parâmetros α_{par} e α_{impar} , bem como, β_{par} e β_{impar} estão relacionados ao parâmetro λ , respectivamente por

$$\alpha_{par} = \frac{1}{4} - \frac{\lambda}{2} \text{ e } \alpha_{impar} = \frac{3}{4} - \frac{\lambda}{2}, \quad (4.8)$$

$$\beta_{par} = \frac{1}{2} \text{ e } \beta_{impar} = \frac{3}{2}. \quad (4.9)$$

Por sua vez, esse parâmetro λ está relacionada a energia do sistema por meio de

$$\lambda = \frac{E}{\hbar\omega}. \quad (4.10)$$

Utilizando o requisito que uma função de onda que descreva bem o sistema seja finita e tomando o sistema em seu estado fundamental a Eq.(4.5) toma a forma [42]

$$\phi(x) = Ae^{(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2)}. \quad (4.11)$$

Para simularmos a situação de confinamento, iremos impor uma condição de contorno na solução da equação de Schrödinger do sistema, de tal modo que na fronteira do confinamento a função de onda solução para o sistema confinado seja nula. Para isso, primeiramente, iremos multiplicar a solução do sistema livre $\phi(x)$ por uma função de corte $\Omega(x)$. A função de corte tem como característica ser nula quando x for igual a x_c (distância de confinamento). Com isso temos que a função de onda solução para o sistema confinado em questão terá a forma

$$\psi(x)_{confinado} = \phi(x)_{livre}\Omega(x). \quad (4.12)$$

Para completarmos a descrição da função de onda para descrever o sistema confinado, faremos uso do Método Variacional (ver apêndice B). Para isso trabalharemos com o sistema em seu estado fundamental, onde sua função de onda é dada pela Eq. 4.11. Com o auxílio do Método Variacional o parâmetro variacional α será ajustado para fornecer a melhor função de onda aproximada que descreva o sistema. Desta forma a função de onda do oscilador harmônico confinado será dada por

$$\psi(x) = Ae^{(-\alpha)(\frac{m\omega}{2\hbar}x^2)}\Omega(x), \quad (4.13)$$

onde ω é a frequência angular, A uma constante de normalização e α o parâmetro variacional a ser ajustado.

Com essa formatação, temos o modelo do oscilador harmônico confinado espacialmente por barreiras de potencial infinitas do tipo

$$V(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{2}m\omega^2x^2 & \text{para } |x| \leq x_c \\ \infty & \text{para } |x| \geq x_c \end{array} \right\}. \quad (4.14)$$

4.3 Átomo de hidrogênio confinado

O átomo de hidrogênio é o átomo mais simples encontrado na natureza. O modelo que utilizamos para tratá-lo é de um sistema de duas partículas interagentes. Esse modelo é constituído por um núcleo carregado positivamente, composto de uma só partícula com carga $q = (Ze)$, o próton ($Z = 1$). Ao seu redor temos o movimento de uma partícula carregada negativamente, com carga $q = -e$, o elétron. O movimento do elétron ao redor do próton está determinado por uma força central de natureza eletromagnética. Essa força atua sobre o elétron e depende do inverso do quadrado da distância, ou seja, trata-se de uma interação coulombiana [43, 45].

Assumindo que no átomo de hidrogênio o núcleo (que no modelo adotado no trabalho é constituído por um próton) tem uma massa muito maior do que a do elétron, adotaremos o chamado modelo de massa infinita do núcleo¹. Isso faz com que a equação de Schrödinger do sistema assuma a forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\phi(\vec{r}) + V(|\vec{r}|)\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}), \quad (4.15)$$

onde μ é a massa reduzida do sistema, que nesse modelo em particular assume o valor da massa do elétron m_e . O potencial que consta na equação de Schrödinger é dado por

$$V(|\vec{r}|) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q^2}{|\vec{r}|}, \quad q^2 = Ze^2 \quad (Z = 1) \quad (4.16)$$

Para resolver a Eq. (4.15) é utilizado o sistema de coordenadas esféricas, onde o Laplaciano do sistema é dado por

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\text{sen}\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right], \quad (4.17)$$

onde identificamos o operador momento angular sob a forma

$$L^2 = \frac{1}{\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\theta\right)\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2}. \quad (4.18)$$

Assim a forma da equação de Schrödinger para o sistema fica

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar^2 L^2}{2\mu r^2} + V(r)\right]\phi(r, \theta, \vartheta) = E\phi(r, \theta, \vartheta). \quad (4.19)$$

¹Para o tratamento do caso de duas partículas é definida duas coordenadas, uma referente ao centro de massa do sistema $\vec{\xi} = \frac{m_e\vec{r}_e + m_p\vec{r}_p}{m_e + m_p}$ e outra relativa às duas partículas $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p$. Desta forma podemos chegar a definição de massa reduzida $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ e massa total $M = m_e + m_p$. Assim é possível obter duas equações desacopladas, uma representando o movimento translacional do centro de massa do átomo e a outra o movimento relativo das duas partículas (núcleo e o elétron). No modelo de massa infinita a primeira equação se anula ($M \rightarrow \infty$), restando a do movimento relativo [45].

Como já é conhecido, os harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \vartheta)$ são autofunções do operador L^2 com autovalores $[-l(l+1)]$ [26], ou seja,

$$L^2 Y_l^m(\theta, \vartheta) = -l(l+1) Y_l^m(\theta, \vartheta) \quad (4.20)$$

Os operadores L^2 e o H comutam, portanto tem uma base comum. Podemos assim considerar a função de onda do sistema em termos dos harmônicos esféricos como sendo

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \vartheta) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \vartheta) \quad (4.21)$$

A Eq. (4.21) é a forma da função de onda solução da equação de Schrödinger para o sistema livre. Ela é composta por uma parte radial [42]

$$R_{nl}(r) = A e^{(-\frac{r}{n})(\frac{2}{n})^l} M(l+1-n, 2l+2; \frac{2r}{n}) \quad (4.22)$$

e os chamados harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \vartheta)$. Os números inteiros n e l são conhecidos respectivamente como número quântico principal e número quântico azimutal, este último está relacionado com a componente do momento angular. E as funções $M(l+1-n, 2l+2; \frac{2r}{n})$ são as funções hipergeométricas [44].

Para descrever o átomo de hidrogênio confinado espacialmente utilizamos o mesmo método usado no caso do oscilador harmônico, ou seja, impomos uma condição de contorno, tal que na fronteira do confinamento espacial a função de onda do sistema confinado seja nula. Para simular essa situação iremos multiplicar a função de onda do sistema livre por uma função de corte, $\Omega(r)$, com dependência radial. Assim a função para o sistema confinado terá a forma

$$\psi(r, \theta, \vartheta) = R_{nl}(r) \Omega(r) Y_l^m(\theta, \vartheta) \quad (4.23)$$

Para caracterizar completamente a função de onda do sistema confinado é utilizado o Método Variacional. Para isso iremos tratar o sistema em seu estado fundamental. Adotando os valores $n = 1$, $l = 0$ e $m = 0$ na Eq. (4.22), temos que a função radial é dada por

$$R_1(r) = A e^{-r}, \quad (4.24)$$

enquanto que o harmônico esférico fica sendo dado por

$$\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right). \quad (4.25)$$

Substituindo as Eqs. (4.24) e (4.25) na Eq. (4.21), temos a solução do sistema livre no estado

fundamental dada por

$$\phi(r) = Ae^{-r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right). \quad (4.26)$$

Multiplicando $\phi(r)$ pela função de corte $\Omega(r)$ e inserindo o parâmetro α , para que seja ajustado através do Método Variacional, fornecendo assim a melhor função de onda aproximada. Desta forma temos que a função de onda para o átomo de hidrogênio confinado fica sendo

$$\psi(r) = Ae^{-\alpha r} \Omega(r) \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right), \quad (4.27)$$

onde A é uma constante de normalização. A Eq. (4.27) tem a forma indicada pela Eq. (4.23).

Com esse tratamento estamos caracterizando o átomo de hidrogênio confinado em uma esfera de raio r_c , submetida a uma barreira de potencial infinita, da seguinte forma

$$V(r) = \left\{ \begin{array}{ll} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} & \text{para } r \leq r_c \\ \infty & \text{para } r \geq r_c \end{array} \right\}. \quad (4.28)$$

Um conjunto de átomos (ou moléculas) que possui o mesmo número de elétrons é conhecido como isoeletrônicos. O tratamento empreendido anteriormente para o átomo de hidrogênio ($Z = 1$) é válido em geral para átomos que possui um elétron, com o parâmetro variacional α determinado para cada sistema. Podemos fazer uma extensão desse tratamento e estudar alguns componentes da chamada série isoeletrônica do hidrogênio. Em particular é tratado no presente trabalho o átomos de hélio ionizado He^+ , átomo de hélio que perdeu um dos seus dois elétrons ($Z = 2$), bem como o átomo de lítio duplamente ionizado Li^{2+} , átomo de lítio que perdeu dois dos seus três elétrons ($Z = 3$).

4.4 Átomo de hélio confinado

O estudo do átomo de hélio é instrutivo por entre outras razões, explicitar questões como, a identidade das partículas (tratamento das partículas como indistinguíveis ou não) e também por se tratar de um sistema relativamente simples, mas que não é possível obter a resolução da equação de Schrödinger de forma analítica, de forma que devemos utilizar algum método aproximativo como o Método Perturbativo ou Método Variacional, este último sendo adotado no presente trabalho.

O átomo de hélio consiste em um sistema onde dois elétrons, ambos de carga $q = -e$, estão em movimento ao redor de um núcleo, com carga $q = Ze$, formado por dois prótons ($Z = 2$), também nêutrons, porém não os levaremos em consideração no modelo adotado. A dificuldade

imediate que surge no tratamento desse tipo de sistema em relação aos sistemas contendo apenas um elétron é que agora temos mais um termo no hamiltoniano do sistema, justamente o termo de interação entre os dois elétrons. Nesse modelo, qualquer mudança que possa atuar em um dos elétrons afeta o movimento do outro. Dessa maneira, devemos nos referir a energia do átomo e não apenas a energia do elétron, além de procuramos uma função de onda que descreva o átomo por completo e não apenas que descreva um elétron [43].

Utilizando a aproximação de núcleo fixo com massa infinita, a equação de Schrödinger do sistema independente do tempo, fica

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2_1 + \nabla^2_2) + V(|\vec{r}_1|) + V(|\vec{r}_2|) + V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\right)\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (4.29)$$

onde:

$$V(|\vec{r}_1|) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{|\vec{r}_1|} \quad e \quad V(|\vec{r}_2|) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{|\vec{r}_2|}, \quad q^2 = Ze^2 \quad (Z = 2) \quad (4.30)$$

são os potenciais de Coulomb da interação elétron-núcleo. E

$$V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (4.31)$$

representa a interação elétron-elétron. Apesar de que para descrever corretamente esse sistema a função de onda deva conter termos envolvendo os dois elétrons, no presente trabalho utilizamos o modelo de partículas independentes, onde a função de onda do átomo deverá ser o produto das funções de onda para cada elétron. Os elétrons são tratados como idênticos e indistinguíveis, ou seja, o que podemos dizer é que no átomo um elétron está em um determinado estado, enquanto o outro elétron está em outro estado diferente. Pelo princípio de exclusão de Pauli temos que a função de estado total do átomo deve ser antissimétrica ante uma troca de coordenadas. Esses resultados são sintetizados na representação da função de onda total do átomo de hélio pelo determinante

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(\vec{r}_1).\alpha(w_1) & \phi(\vec{r}_1).\beta(w_1) \\ \phi(\vec{r}_2).\alpha(w_2) & \phi(\vec{r}_2).\beta(w_2) \end{vmatrix}, \quad (4.32)$$

que é o chamado determinante de Slater. As funções do tipo $\phi(\vec{r}).\alpha(w)$ e $\phi(\vec{r}).\beta(w)$ são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron chamadas spin-orbitais atômicos, onde, $\alpha(w)$ e $\beta(w)$ representam, respectivamente, elétrons com spin "para cima" e spin "para baixo" e w é uma "variável" de spin. As funções que representam somente as coordenadas espaciais são

²O valor do spin S do elétron é $s = \frac{1}{2}$. Em relação ao eixo Z , o valor da componente S_z do spin pode ser $m_s = \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, que correspondem as orientações possíveis de S . Convencionou-se tratar spin para cima $m_s = \frac{1}{2}$ e spin para baixo $m_s = -\frac{1}{2}$, em relação ao eixo Z .

chamadas orbitais atômicos. Assumindo que os orbitais atômicos são idênticos para o estado fundamental do átomo de hélio, a função que representa o átomo de hélio fica sendo dada por

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(w_1)\beta(w_2) - \beta(w_1)\alpha(w_2)]\right). \quad (4.33)$$

A função de onda do átomo de hélio dada pela Eq. (4.33) é formada, como é de se esperar, por uma parte espacial $\phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)$ e por uma parte de spin $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(w_1)\beta(w_2) - \beta(w_1)\alpha(w_2)]$. Importante observar que a parte de spin é antissimétrica, enquanto que a parte espacial é simétrica, ante uma troca de coordenadas, representando um estado singleto³.

Sendo as funções de spin ortonormalizáveis entre si, e também levando em consideração que o hamiltoniano H não atua na função de spin, temos que a função de spin não terá contribuição na integral variacional⁴ [46], o que nos permite escrever a Eq. (4.33) sob a forma

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2). \quad (4.34)$$

Vamos propor que a função de onda $\varphi(r_1, r_2) = \phi(r_1)\phi(r_2)$, que descreve o átomo de hélio em seu estado fundamental, seja composta como um produto de funções hidrogenoides [Eq. (4.26)], ajustadas através de um parâmetro variacional, ou seja,

$$\varphi(r_1, r_2) = \phi(r_1)\phi(r_2) = Ae^{-r_1\alpha}\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right)e^{-r_2\alpha}\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right), \quad (4.35)$$

onde A é a constante de normalização.

O método para o confinamento do átomo de hélio, será o mesmo adotado para os sistemas anteriores, ou seja, multiplicamos a função de onda do sistema livre [Eq. (4.35)] por uma função de corte $\sigma(r_1, r_2) = \Omega(r_1)\Omega(r_2)$.

Assim, a função de onda que representará o átomo de hélio confinado resultará em

$$\psi(r_1, r_2) = \phi(r_1)\phi(r_2)\Omega(r_1)\Omega(r_2) = Ae^{-r_1\alpha}\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right)\Omega(r_1)e^{-r_2\alpha}\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right)\Omega(r_2), \quad (4.36)$$

onde A é a constante de normalização e α é o parâmetro ajustável pelo Método Variacional.

Com esse tratamento temos aí caracterizado o átomo de hélio confinado em uma esfera de raio r_c , submetida a uma barreira de potencial infinita, onde cada elétron tem como potencial

³O estado singleto possui spin total $S = 0$, a função de spin nesse estado é antissimétrica em relação aos elétrons. O estado tripleto caracteriza-se por ter um spin total $S = 1$, a função de spin nesse estado é simétrica em relação aos elétrons.

⁴Integral utilizada para ajuste do parâmetro variacional α .

de interação com o núcleo, dada por

$$V(r_i) = \left\{ \begin{array}{ll} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_i} & \text{para } r_i \leq r_c \\ \infty & \text{para } r_i \geq r_c \end{array} \right\} \quad (4.37)$$

O átomo de hélio também possui a sua série isoeletrica, ou seja, existe um conjunto de átomos que possuem o mesmo número de elétrons que ele. O átomo de lítio ionizando Li^+ ($Z = 3$), átomo que perdeu um de seus três elétrons foi destacado para o nosso estudo.

5 *Resultados e Discussão*

No presente capítulo apresentamos os resultados obtidos no presente trabalho, bem como a sua análise. Foram calculados os valores esperados das energias, entropias de Shannon no espaço das posições [Eq.(3.14)] e no espaço dos momentos [Eq.(3.15)], bem como o valor da relação de incerteza entrópica (relação *BBM*) [Eq.(3.16)] para os sistemas: oscilador harmônico confinado, átomo de hidrogênio confinado e alguns de seus íons isoeletrônicos confinados (átomo de hélio ionizado He^+ e átomo de lítio duplamente ionizado Li^{2+}). Foram estudados também o átomo de hélio confinado e um íon isoeletrônico confinado (átomo de lítio ionizado Li^+). Com isso foi permitido estudar o comportamento das entropias de Shannon, o valor da soma entrópica S_t , verificar a validade da relação de incerteza entrópica e em seguida testar a conjectura de Gadre [Seção 3.3].

Para tal, é apresentado primeiramente as funções de corte $\Omega(r)$, responsáveis por impor o confinamento na função de onda do sistema. Em seguida foram determinadas as funções de onda usadas para os sistemas confinados em questão, sendo desta forma, possíveis os cálculos das grandezas de interesse.

A implementação computacional foi feita utilizando o *software Maple13*. Através dele foi possível a determinação do parâmetro variacional, permitindo a obtenção da melhor função de onda aproximada que descreve o sistema, seguido do cálculo dos valores das entropias de Shannon no espaço das posições e no espaço dos momentos.

5.1 Funções de corte $\Omega(r)$

Como discutido anteriormente, o confinamento espacial nos sistemas estudados que adotamos foi imposto por meio de uma função de corte. Assim, a função de onda do sistema confinado é o produto da função de onda do sistema livre e de uma função que se anula na fronteira de confinamento do sistema. Existem várias propostas para a função de corte [10,40,41,47,48],

no nosso estudo escolhemos empregar quatro tipo de funções:

$$\Omega(r) = [1 - (\frac{r}{r_c})]^n \Rightarrow \text{Função de corte tipo 1 ,} \quad (5.1)$$

$$\Omega(r) = [1 - (\frac{r}{r_c})^n] \Rightarrow \text{Função de corte tipo 2 ,} \quad (5.2)$$

$$\Omega(r) = [\text{sen}(1 - \frac{r}{r_c})] \Rightarrow \text{Função de corte tipo 3 ,} \quad (5.3)$$

e

$$\Omega(r) = [\text{cos}(\frac{\pi r}{2 r_c})] \Rightarrow \text{Função de corte tipo 4 .} \quad (5.4)$$

Nas funções de corte (5.1) e (5.2), sendo n o expoente que define o grau do polinômio. Para $n = 1$ as funções de corte do tipo 1 e do tipo 2 são idênticas.

5.2 Oscilador harmônico confinado

Como foi apresentado no capítulo 4, a função de onda que representará o oscilador harmônico confinado no seu estado fundamental terá a forma

$$\psi(x) = N e^{(-\omega \alpha x^2)} \Omega(x) , \quad (5.5)$$

onde α é o parâmetro variacional e $\Omega(x)$ a função de corte.

Para o estudo do sistema oscilador harmônico confinado utilizamos as funções de corte do tipo 2, 3 e 4. Substituindo a função de corte do tipo 2 na Eq. (5.5), temos a classe de função do tipo 2:

$$\psi_{\text{tipo}2n}(x) = N_{2n} e^{(-\omega \alpha_{2n} x^2)} [1 - (\frac{x}{r_c})^n] , \quad (5.6)$$

Adotando os valores dos expoentes $n = 2$ e $n = 4$, temos as funções de onda, que formam a classe de função de onda do tipo 2¹:

$$\psi_{\text{tipo}22}(x) = N_{22} e^{(-\omega \alpha_{22} x^2)} [1 - (\frac{x}{x_c})^2] \quad (5.7)$$

e

$$\psi_{\text{tipo}24}(x) = N_{24} e^{-\omega \alpha_{24} x^2} [1 - (\frac{x}{x_c})^4] . \quad (5.8)$$

Para o uso da função de corte 3, para impor a situação de confinamento espacial no oscilador

¹O subíndice α_{22} indica se referir ao parâmetro variacional da função do *tipo2* com $n = 2$, já o subíndice α_{24} indica se referir ao parâmetro variacional da função do *tipo2* com $n = 4$ e assim sucessivamente. Adotamos tal notação também para as constantes de normalização N .

harmônico, é feita uma alteração em sua forma, é inserido o expoente dois em um dos termos do argumento da função seno. E utilizando a função do tipo 4 temos as respectivas classes de funções²:

$$\psi_{tipo3}(x) = N_3 e^{(-\omega\alpha_3 x^2)} [\text{sen}(1 - (\frac{x}{x_c})^2)] \quad (5.9)$$

e

$$\psi_{tipo4}(x) = N_4 e^{(-\omega\alpha_4 x^2)} [\cos(\frac{\pi}{2} \frac{x}{x_c})] \quad (5.10)$$

Inicialmente, variando as distâncias de confinamento, foram determinados os parâmetros variacionais: α_{22} , α_{24} , α_3 e α_4 (tabela C.1). Desta maneira, temos assegurado pelo método variacional, que cada uma das funções de onda $\psi_{tipo22}(x)$, $\psi_{tipo24}(x)$, $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ tem a melhor forma de sua classe para descrever o sistema em questão.

Com os parâmetros variacionais ajustados, podemos calcular o valor esperado da energia que as funções de onda $\psi_{tipo22}(x)$, $\psi_{tipo24}(x)$, $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ fornecem, para diversas distâncias de confinamento. Para comparação utilizamos a Ref. [42], onde o confinamento do sistema é imposta diretamente na função de onda do sistema, porém é adotado uma metodologia de cálculo diferente do presente trabalho, fornecendo o que podemos chamar de energia exata. Apresentamos os diversos valores das energias, para diversas distâncias de confinamento, na tabela 5.1. No caso do oscilador harmônico confinados as energias são dadas em unidades de $\hbar\omega$ e as distâncias de confinamento x_c em unidades de $(\frac{\hbar}{m\omega})^{\frac{1}{2}}$.

Tabela 5.1: Energias para o oscilador harmônico unidimensional confiando, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo22}(x)$, $\psi_{tipo24}(x)$, $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ com diferentes distâncias de confinamento (x_c). Energias em unidades de $\hbar\omega$ e distâncias de confinamento (x_c) em unidades de $(\frac{\hbar}{m\omega})^{\frac{1}{2}}$.

x_c	Ref. [42]	$\psi_{tipo22}(x)$	$\psi_{tipo24}(x)$	$\psi_{tipo3}(x)$	$\psi_{tipo4}(x)$
0,5	4,9511	4,951135	4,963150	4,956027	4,951126
1,0	1,2985	1,298481	1,302048	1,300084	1,298496
1,5	0,6889	0,689247	0,691692	—	—
2,0	0,5375	0,538498	0,540433	0,540955	0,554114
2,5	0,5050	0,506129	0,507220	0,506743	0,505923
3,0	0,5004	0,500945	0,501377	0,501178	0,500954
3,5	0,5000	0,500184	0,500338	0,500259	0,500187
4,0	0,5000	0,500048	0,500105	0,500074	0,500049
4,5	0,5000	0,500016	0,500039	0,500026	0,500016
5,0	0,5000	0,500006	0,500016	0,500010	0,500006

²As classes de função de onda tipo 3 e tipo 4 não se subdividem como as classes de funções de onda 1 e 2, adotamos o nome classe de função de onda tipo 3 e tipo 4 apenas para seguir um padrão adotado no trabalho, podemos denominar apenas de função de onda tipo 3 e função de onda tipo 4.

A análise da tabela 5.1, permite concluir que as funções de onda adotadas, $\psi_{tipo22}(x)$, $\psi_{tipo24}(x)$, $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$, para descrição do oscilador harmônico confinado são bem razoáveis, segundo o critério da energia. Tendo em vista que os valores das energias obtidas pelos nossos cálculos aproximados são bem próximos dos valores exatos fornecidos pela Ref. [42]. Interessante observar que uma determinada função de onda não necessariamente descreve bem os valores das energias para todas as distâncias de confinamento. Para as distâncias de confinamentos compreendidos entre $4,0 \geq x_c \geq 3,0$ e $2,0 \geq x_c \geq 1,0$ a melhor função de onda que fornece o melhor valor da energia para cada raio é a $\psi_{tipo22}(x)$. Para $x_c = 0,5$ e $2,5$, temos a função de onda $\psi_{tipo4}(x)$ fornecendo o melhor valor da energia. Para as distâncias de confinamento $x_c = 4,5$ e $5,0$ temos as funções de onda $\psi_{tipo22}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ fornecendo o melhor valor da energia. Especificamente, para o raio de confinamento $x_c = 1,5$ utilizando as função de onda $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ apresentou problemas de convergência numérica, não fornecendo valores aceitáveis. O problema com o raio de confinamento para a função de onda $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ aparecerá também nas outras grandezas calculadas no sistema oscilador harmônico.

As entropias de Shannon para o oscilador harmônico unidimensional confinado foram determinadas, a princípio, pela primeira vez, não sendo encontrados valores na literatura para a comparação. A Ref. [23] apresenta os valores das entropias de Shannon no espaço das posições e dos momentos, bem como o valor da soma entrópica para o oscilador harmônico livre, para o sistema em diversos estados. Em particular, para o estado fundamental temos os valores das entropias de Shannon no espaço das posições e nos espaços dos momentos dados, respectivamente, por $S_x = 1,418$ e $S_p = 0,726$, o valor de $S_t = 2,145$; esses valores foram calculados para $\omega = 0,5$ ($\hbar = 1$, $m = 1$). Como o sistema livre pode ser tratado como um caso limite do sistema confinado, nos baseamos nesses valores para o testar o algoritmo empregado para os nossos cálculos.

Com os parâmetros variacionais obtidos anteriormente, substituindo as Eqs. (5.7), (5.8), (5.9) e (5.10) nas Eqs. (3.11) e (3.12), podemos determinar respectivamente as entropias de Shannon no espaço das posições (tabela 5.2) e espaço dos momentos (tabela 5.3).

Os valores obtidos para as entropias de Shannon no espaço das posições (tabela 5.2) decresce com a diminuição da distância de confinamento (ou aumento do confinamento). Tendo em vista que a entropia de Shannon no espaço das posições mede a incerteza na localização de uma dada partícula, vemos que esse é um resultado aceito, já que a diminuição da distância de confinamento implica que o espaço em que a partícula possa ser localizada diminui. Como já foi ressaltado não existe problema em uma entropia de Shannon negativa, o valor negativo

Tabela 5.2: Entropia de Shannon no espaço das posições (S_x) para o oscilador harmônico unidimensional confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo22}(x)$, $\psi_{tipo24}(x)$, $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ com diferentes distâncias de confinamento (x_c). Distâncias de confinamento (x_c) em unidades de $(\frac{\hbar}{m\omega})^{\frac{1}{2}}$.

x_c	$\psi_{tipo22}(x)$	$\psi_{tipo24}(x)$	$\psi_{tipo3}(x)$	$\psi_{tipo4}(x)$
0,5	-0,307411	-0,305153	-0,305764	-0,307483
1,0	0,378682	0,380751	0,380195	0,378764
1,5	0,753590	0,754848	—	—
2,0	0,961912	0,961420	0,958884	0,931494
2,5	1,047006	1,045373	1,046021	1,047795
3,0	1,067869	1,066771	1,067221	1,067844
3,5	1,071510	1,071038	1,071258	1,071500
4,0	1,072156	1,071969	1,072064	1,072153
4,5	1,072300	1,072222	1,072264	1,072299
5,0	1,072341	1,072306	1,072326	1,072341

apenas sugere que a incerteza na localização da partícula em relação as outras distâncias de confinamento é menor.

Tabela 5.3: Entropia de Shannon no espaço dos momentos (S_p) para o oscilador harmônico unidimensional confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo22}(x)$, $\psi_{tipo24}(x)$, $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ com diferentes distâncias de confinamento (x_c). Distâncias de confinamento (x_c) em unidades de $(\frac{\hbar}{m\omega})^{\frac{1}{2}}$.

x_c	$\psi_{tipo22}(x)$	$\psi_{tipo24}(x)$	$\psi_{tipo3}(x)$	$\psi_{tipo4}(x)$
0,5	2,518547	2,522004	2,521112	2,513849
1,0	1,829328	1,832307	1,831539	1,827237
1,5	1,416007	1,444777	—	—
2,0	1,208813	1,212187	1,214224	1,244383
2,5	1,104040	1,107168	1,105893	1,103085
3,0	1,077886	1,079440	1,078778	1,077920
3,5	1,073414	1,074045	1,073744	1,073426
4,0	1,072623	1,072869	1,072742	1,072627
4,5	1,072445	1,072547	1,072492	1,072447
5,0	1,072395	1,072440	1,072414	1,072395

Por outro lado, podemos observar na tabela 5.3 que os valores das entropias de Shannon no espaço dos momentos aumentam com a diminuição da distância de confinamento x_c . Tais resultados possuem um comportamento razoável, já que pela relação de incerteza entrópica os valores das entropias de Shannon no espaço dos momentos devem ter um comportamento inverso dos valores das entropias de Shannon no espaço das posições quando se alteram as

distâncias de confinamento.

Os valores da soma entrópica S_t são apresentados na tabela 5.4. Os valores de S_t tem seu valor mais alto para a situação de confinamento mais elevado, $x_c = 0,5$, decrescendo com o aumento da distância de confinamento, apresentando um valor mínimo de $S_t = 2,1447$ para $x_c = 5,0$. A relação de incerteza entrópica assume a igualdade para funções de onda gaussianas [$(S_t = (1 + \ln \pi) = 2,1447)$]. Concluimos desta forma que a relação de incerteza é respeitada para o oscilador harmônico confinado.

Tabela 5.4: Valor da soma entrópica S_t (relação *BBM*) para o oscilador harmônico unidimensional confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo22}(x)$, $\psi_{tipo24}(x)$, $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ com diferentes distâncias de confinamento (x_c). Distâncias de confinamento (x_c) em unidades de $(\frac{\hbar}{m\omega})^{\frac{1}{2}}$.

x_c	$\psi_{tipo22}(x)$	$\psi_{tipo24}(x)$	$\psi_{tipo3}(x)$	$\psi_{tipo4}(x)$
0,5	2,211136	2,216851	2,215348	2,206366
1,0	2,208010	2,213058	2,211734	2,206001
1,5	2,169597	2,199625	—	—
2,0	2,170725	2,173607	2,173108	2,175878
2,5	2,151046	2,152541	2,151914	2,150880
3,0	2,145755	2,146211	2,145999	2,145764
3,5	2,144924	2,145083	2,145001	2,144926
4,0	2,144779	2,144838	2,144806	2,145764
4,5	2,144746	2,144769	2,144756	2,144746
5,0	2,144736	2,144746	2,144740	2,144736

Na tabela 5.5 são dispostas as energias e os valores da soma entrópica S_t , para que possamos analisar a conjectura de Gadre³. Entre as distâncias de confinamento $5,0 \geq x_c \geq 0,5$ existe a tendência de que a função de onda que fornece o melhor valor da energia necessariamente tem o menor valor da soma entrópica S_t . Uma singular exceção acontece quando comparado os valores das funções $\psi_{tipo22}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ para a distância de confinamento $x_c = 1,0$. No caso de $x_c = 2,0$, essa tendência se mantém quando é analisado separadamente as funções de onda $\psi_{tipo22}(x)$ e $\psi_{tipo24}(x)$, e por outro lado, as funções $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$. Esta separação deve-se ao fato de que por problemas de convergência numérica para as funções $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ foram utilizados distâncias de confinamento $x_c = 1,999$, tornando-se importante analisar essas duas funções separadamente das funções $\psi_{tipo22}(x)$ e $\psi_{tipo24}(x)$

³Em todas as tabelas de comparação da energia e da soma entrópica os valores em itálico indicam o melhor valor da energia e o seu valor S_t correspondente.

Tabela 5.5: Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para oscilador harmônico confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo22}(x)$, $\psi_{tipo24}(x)$, $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ com diferentes distâncias de confinamento (x_c). Energias em unidades de $\hbar\omega$ e distâncias de confinamento (x_c) em unidades de $(\frac{\hbar}{m\omega})^{\frac{1}{2}}$.

x_c		Ref. [42]	$\psi_{tipo22}(x)$	$\psi_{tipo24}(x)$	$\psi_{tipo3}(x)$	$\psi_{tipo4}(x)$
0,5	Energia	4,9511	4,951135	4,963150	4,956027	4,951126
	S_t	—	2,211136	2,216851	2,215348	2,206366
1,0	Energia	1,2985	1,298481	1,302048	1,300084	1,298496
	S_t	—	2,208010	2,213058	2,211734	2,206001
1,5	Energia	0,6889	0,689247	0,691692	—	—
	S_t	—	2,169597	2,199625	—	—
2,0	Energia	0,5375	0,538498	0,540433	0,540955	0,554114
	S_t	—	2,170725	2,173607	2,173108	2,175878
2,5	Energia	0,5050	0,506129	0,507220	0,506743	0,505923
	S_t	—	2,151046	2,152541	2,151914	2,150880
3,0	Energia	0,5004	0,500945	0,501377	0,501178	0,500954
	S_t	—	2,145755	2,146211	2,145999	2,145764
3,5	Energia	0,5000	0,500184	0,500338	0,500259	0,500187
	S_t	—	2,144924	2,145083	2,145001	2,144926
4,0	Energia	0,5000	0,500048	0,500105	0,500074	0,500049
	S_t	—	2,144779	2,144838	2,144806	2,145764
4,5	Energia	0,5000	0,500016	0,500039	0,500026	0,500016
	S_t	—	2,144746	2,144769	2,144756	2,144746
5,0	Energia	0,5000	0,500006	0,500016	0,500010	0,500006
	S_t	—	2,144736	2,144746	2,144740	2,144736

5.3 Átomos com um elétron

5.3.1 Átomo de hidrogênio confinado

Como foi apresentado no capítulo 4, a função de onda que representará o átomo de hidrogênio confinado no estado fundamental terá a forma

$$\psi(r) = Ne^{-\alpha r} \Omega(r) \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right), \quad (5.11)$$

onde N é uma constante de normalização, α é o parâmetro variacional e $\Omega(r)$ a função de corte. No presente estudo, utilizamos as funções de corte do tipo 1, 2, 3 e 4.

Substituindo a função de corte do tipo 1 na Eq. (5.11), temos a chamada classe de função do tipo 1:

$$\psi_{tipo1n}(r) = Ne^{-\alpha_1 n r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right) \right]^n. \quad (5.12)$$

Adotando os valores dos expoentes $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$, temos as seguintes funções de onda que formam a classe de função de onda do tipo 1:

$$\psi_{tipo11}(r) = N_{11}e^{-\alpha_{11}r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right) \right]^1, \quad (5.13)$$

$$\psi_{tipo12}(r) = N_{12}e^{-\alpha_{12}r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right) \right]^2 \quad (5.14)$$

e

$$\psi_{tipo13}(r) = N_{13}e^{-\alpha_{13}r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right) \right]^3. \quad (5.15)$$

Analogamente, substituindo a função de corte do tipo 2 na Eq. (5.11) temos a classe de função do tipo 2:

$$\psi_{tipo2n}(r) = Ne^{-\alpha_{2n}r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^n \right]. \quad (5.16)$$

Usando $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$ temos as funções de onda que constituem a classe de função de onda do tipo 2, que são dadas por:

$$\psi_{tipo21}(r) = N_{21}e^{-\alpha_{21}r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^1 \right], \quad (5.17)$$

$$\psi_{tipo22}(r) = N_{22}e^{-\alpha_{22}r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 \right] \quad (5.18)$$

e

$$\psi_{tipo23}(r) = N_{23}e^{-\alpha_{23}r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^3 \right]. \quad (5.19)$$

Por fim, substituindo as funções de corte do tipo 3 do tipo 4 na Eq. (5.11), temos respectivamente as classes de funções de onda 3 e 4.

$$\psi_{tipo3}(r) = N_3e^{-\alpha_3r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[\text{sen} \left(1 - \frac{r}{r_c} \right) \right] \quad (5.20)$$

e

$$\psi_{tipo4}(r) = N_4e^{-\alpha_4r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[\cos \left(\frac{\pi}{2} \frac{r}{r_c} \right) \right]. \quad (5.21)$$

Nas funções de onda mencionadas anteriormente N_{11} , N_{12} , N_{13} , N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_3 e N_4 são constantes de normalização. Enquanto que α_{11} , α_{12} , α_{13} , α_{21} , α_{22} , α_{23} , α_3 e α_4 são os parâmetros variacionais a serem ajustados.

Utilizando o Método Variacional, ajustamos os melhores parâmetros variacionais (α_{11} , α_{12} , α_{13} , α_{21} , α_{22} , α_{23} , α_3 e α_4), para as respectivas funções de onda ($\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$) que apresentamos na tabela

C.2 do apêndice. Com esses parâmetros ajustados, podemos determinar o valor esperado da energia do átomo de hidrogênio confinado, para diversos raios de confinamento, utilizando as funções de onda propostas no trabalho.

Na tabela 5.6 estão dispostos os valores das energias para as funções de onda descritas anteriormente, juntamente com os valores fornecidos pelas Refs. [7] e [42]. Ambas referências introduz a condição de confinamento nas funções de onda, entretanto a Ref. [7] (que também será utilizada como referência nos outros sistemas estudados) usa o método das diferenças finitas para a resolução, enquanto que a Ref. [42] através da implementação no pacote computacional *Maple13* se utiliza de certos parâmetros livres para satisfazer a condição de confinamento. Assim, podemos determinar, segundo o critério da energia, qual das funções de onda propostas descreve melhor o sistema para cada raio de confinamento. As funções de onda $\psi_{tipo12}(r)$ e $\psi_{tipo13}(r)$ geralmente não fornecem bons resultados, as energias fornecidas ficam bastante distantes das energias usadas como referência. Para os raios de confinamento $15,0 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 4,0 \text{ u.a.}$ a função $\psi_{tipo23}(r)$ fornece os melhores valores das energias. Para os raios de confinamento $3,5 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 2,0 \text{ u.a.}$ a função de onda que melhor fornece os resultados das energias é $\psi_{tipo21}(r)$ (que como já ressaltamos é igual a função de onda $\psi_{tipo11}(r)$). Para o raio de confinamento $r_c = 1,5 \text{ u.a.}$, temos a melhor função sendo a $\psi_{tipo22}(r)$. Finalmente, para os raios de confinamento $r_c = 1,0 \text{ u.a.}$ e $0,5 \text{ u.a.}$, temos a função de onda $\psi_{tipo4}(r)$ fornecendo o melhor resultado da energia. As outras funções de onda utilizadas também fornecem resultados bem razoáveis para o estado fundamental do átomo de hidrogênio confinado. Os valores das energias aumentam com o decréscimo do raio de confinamento. Percebemos que a partir de um determinado raio existe uma inversão no sinal da energia, ou seja, a energia muda de um sinal negativo, passando pelo zero e, logo em seguida, assumindo valores positivos. O raio no qual a energia torna-se zero é chamado raio crítico, abaixo desse raio o elétron começa a exercer considerável pressão sobre a barreira de confinamento, recebendo um impulso que o leva a superar o efeito do potencial coulombiano de ligação, mas continua interagindo com o núcleo. Devido a esse fenômeno, temos que as energias passam a tomarem valores positivos [48]. No caso do oscilador isso também acontece, mas o seu efeito é menos perceptível, já que não existe uma inversão de sinal, mas em um determinado raio a energia aumenta abruptamente. Para uma melhor visualização é apresentado na figura 5.1 um gráfico dos valores das energias fornecidas por todas as funções de onda propostas, em função do raio de confinamento r_c . Assim podemos melhor perceber o comportamento dos valores das energias fornecidas, bem como suas tendências.

Substituindo as funções de onda (com os parâmetros variacionais determinados previamente), dadas pelas Eqs. (5.13) a (5.21) nas Eqs. (3.11) e (3.12), podemos obter as entropias

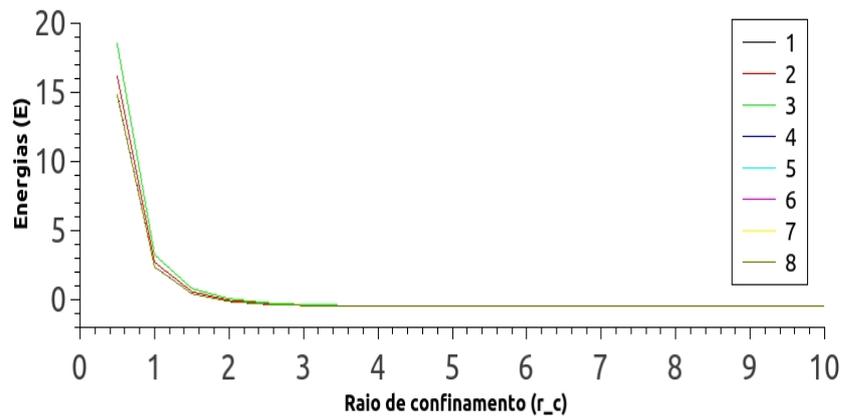


Figura 5.1: Energias do átomo de hidrogênio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$ e $8=\psi_{tipo4}(r)$

de Shannon no espaço das posições e no espaço dos momentos, para diversos raios de confinamento. Os valores dessas entropias são apresentados respectivamente nas tabelas 5.7 e 5.8.

Novamente, como no caso do oscilador harmônico confinado, temos como tendência a diminuição dos valores da entropia de Shannon no espaço das posições com o decréscimo do raio de confinamento, indicando uma diminuição da incerteza na localização do elétron com o estreitamento do espaço (tabela 5.7). Por outro lado, com a diminuição do raio de confinamento existe a tendência para o aumento do valor da entropia de Shannon no espaço dos momentos (tabela 5.8), resultado esperado, já que esses dois valores formam um par conjugado, que tem um valor mínimo (relação de incerteza entrópica). Outro ponto a ser ressaltado são os valores diferentes da entropia de Shannon no espaço dos momentos fornecidos pelas funções $\psi_{tipo11}(r)$ e $\psi_{tipo21}(r)$, levando também a uma certa diferença nos valores da soma entrópica. Esse fato deve-se a implementação do algoritmo, onde a integral da entropia de Shannon no espaço dos momentos foi truncada para resolver problemas de convergência, nos outros sistemas estudados acontece o mesmo. Na figura 5.2, são apresentados dois gráficos simultaneamente. O primeiro gráfico, é traçado usando os valores das entropias de Shannon no espaço das posições, fornecidos pelas funções propostas, em função do raio de confinamento; o segundo gráfico é traçado usando os valores das entropias de Shannon no espaço dos momentos, utilizando as mesmas funções. A análise desses gráficos explicita bem a relação de crescimento e decréscimo dos valores das entropias de Shannon com a variação dos raios de confinamento.

Na tabela 5.9 são apresentados os valores da soma entropica (S_t) para as funções de onda propostas no trabalho, $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$

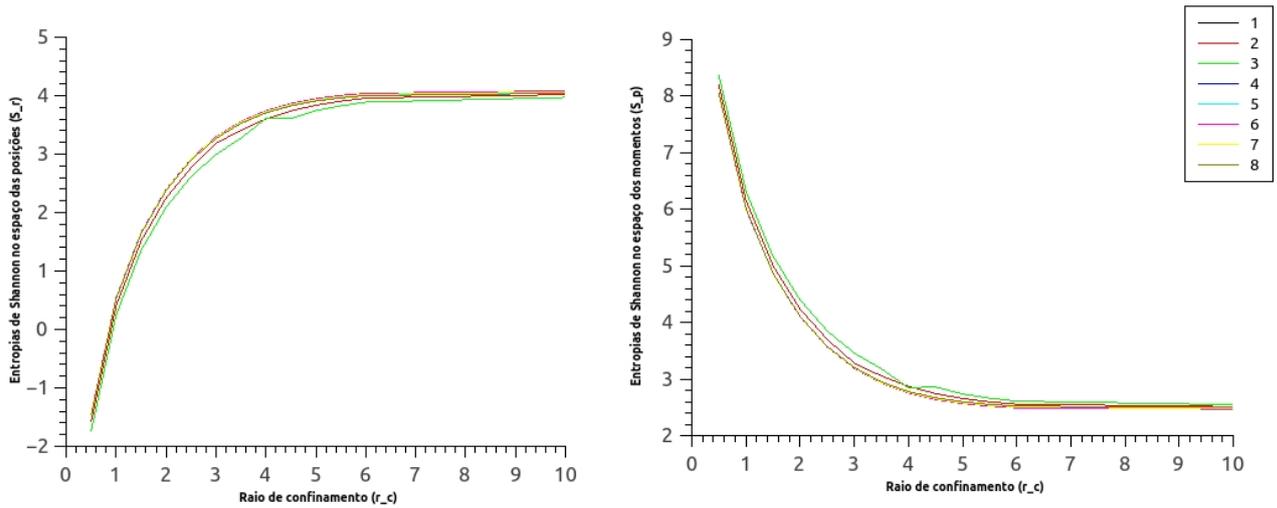


Figura 5.2: Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de hidrogênio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$ e $8=\psi_{tipo4}(r)$

e $\psi_{tipo4}(r)$, para diferentes raios de confinamento. O primeiro fato a se considerar é que a relação de incerteza entrópica é cumprida, ou seja, S_t é sempre maior (*a priori*, também poderia ser igual) do que $S_t = 3(1 + \ln \pi) = 6,4341897$. O valor da soma entrópica S_t diminui com o decréscimo do raio, chegando a um valor mais baixo, geralmente no raio de confinamento $3,0 u.a.$ ou $3,5 u.a.$, dependendo da função de onda em questão, a partir desse raio de confinamento o valor da soma entrópica volta a aumentar. Na figura 5.3, onde é apresentado o valor da soma entrópica em função do raio de confinamento, fica claro como se dá essa variação.

Na tabela 5.10 são apresentados para comparação, a energia e o valor da soma entrópica S_t para cada função de onda trabalhada, para raios de confinamento diversos. O objetivo desta análise é validar (ou não) a conjectura de Gadre, ou seja, utilizar a soma entrópica para mensurar a qualidade de função de onda eletrônica. Entre os raios de confinamentos $15,0 u.a. \geq r_c \geq 4,0 u.a.$ e $3,0 u.a. \geq r_c \geq 2,0 u.a.$, onde as energias são negativas, a função de onda que fornece a melhor energia para o sistema, necessariamente possui o maior valor da soma entrópica S_t . Como exceção do raio $r_c = 3,5 u.a.$ onde essa tendência falha para as funções $\psi_{tipo21}(r)$ e $\psi_{tipo23}(r)$, como os valores tanto das energias, quanto das soma entrópica de ambas, são muito próximas, debitamos esse efeito a um possível problema de convergência numérica. Abaixo do valor do raio de confinamento $r_c = 1,5 u.a.$ temos uma inversão do sinal do valor da energia, como explicado anteriormente, a energia passa a possuir valores positivos. A partir desse ponto, não identificamos a tendência apresentada nos cálculos do oscilador harmônico, onde a melhor função de onda (segundo o critério da energia) apresenta o menor

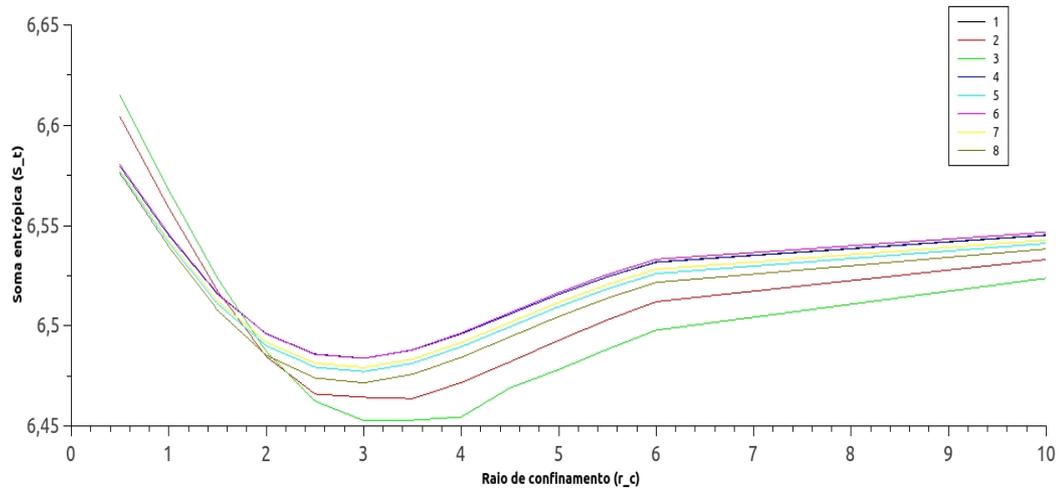


Figura 5.3: Soma entrópica do átomo de hidrogênio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: 1= $\psi_{tipo11}(r)$, 2= $\psi_{tipo12}(r)$, 3= $\psi_{tipo13}(r)$, 4= $\psi_{tipo21}(r)$, 5= $\psi_{tipo22}(r)$, 6= $\psi_{tipo23}(r)$, 7= $\psi_{tipo3}(r)$ e 8= $\psi_{tipo4}(r)$

valor da soma entrópica, quando comparado com as outras.

Tabela 5.6: Energias para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	Ref. [42]	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	14,748	14,7500	14,897047	16,151223	18,479223	14,897047	14,815203	14,877366	14,831606	14,764430
1,0	2,374	2,3740	2,390584	2,716790	3,259718	2,390584	2,378364	2,387824	2,380555	2,374129
1,5	0,437	0,4370	0,438829	0,586109	0,808610	0,438829	0,437089	0,438403	0,437149	0,438864
2,0	-0,125	-0,1250	-0,125000	-0,043098	0,070731	-0,125000	-0,123965	-0,124910	-0,124467	-0,121060
2,5	-0,335		-0,334333	-0,284090	-0,218851	-0,334333	-0,332493	-0,334160	-0,333153	-0,329588
3,0	-0,424	-0,4240	-0,422545	-0,371564	-0,350299	-0,422545	-0,420586	-0,422418	-0,421261	-0,418021
3,5	-0,464		-0,462371	-0,441114	-0,415672	-0,462371	-0,460570	-0,462319	-0,461195	-0,458444
4,0	-0,483	-0,4833	-0,481094	-0,466989	-0,447873	-0,481094	-0,479561	-0,481113	-0,480108	-0,477872
4,5	-0,492		-0,490157	-0,480747	-0,469489	-0,490157	-0,488912	-0,490225	-0,489371	-0,487609
5,0	-0,496		-0,494667	-0,488348	-0,480733	-0,494667	-0,493685	-0,494762	-0,494061	-0,492698
5,5	0,498		-0,496983	-0,492691	-0,487402	-0,496983	-0,496220	-0,497087	-0,496523	-0,495478
6,0	-0,499	-0,4993	-0,498215	-0,495271	-0,491540	-0,498197	-0,497626	-0,498317	-0,497868	-0,497068
15,0	-0,500	-,5000	-0,499986	-0,499947	-0,499884	-0,499986	-0,499967	-0,499995	-0,499978	-0,499951

Tabela 5.7: Entropia de Shannon no espaço das posições (S_r) para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	-1,470	-1,453718	-1,585012	-1,743392	-1,453718	-1,459809	-1,453111	-1,457750	-1,465240
1,0	0,529	0,541147	0,404547	0,245028	0,541147	0,534400	0,541721	0,536638	0,528265
1,5	1,649	1,655913	1,513027	1,353439	1,655913	1,648098	1,656389	1,650623	1,640819
2,0	2,397	2,396669	2,247378	2,089565	2,396669	2,387238	2,397004	2,390210	2,378263
2,5	2,929	2,919774	2,765591	2,612235	2,919774	2,908101	2,919999	2,911731	2,896875
3,0	3,316	3,294393	3,182909	2,993415	3,294393	3,279966	3,294667	3,284471	3,266160
3,5	3,595	3,559396	3,408366	3,271659	3,559396	3,542111	3,560022	3,547624	3,525901
4,0	3,791	3,742162	3,601458	3,607684	3,742162	3,722515	3,743499	3,728990	3,704660
4,5	3,925	3,865011	3,738964	3,608312	3,865011	3,843969	3,867320	3,851176	3,825546
5,0	4,011	3,946300	3,836800	3,743617	3,946300	3,924937	3,949649	3,932552	3,906933
5,5	4,064	4,000038	3,906655	3,826487	4,000038	3,979213	4,004318	3,986930	3,962292
6,0	4,095	4,036015	3,957352	3,888727	4,035423	4,016269	4,041020	4,023854	4,000754
15,0	4,142	4,135722	4,126818	4,118018	4,135722	4,130545	4,139313	4,133147	4,127469

Tabela 5.8: Entropia de Shannon no espaço dos momentos (S_p) para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	7,967	8,033062	8,189144	8,358192	8,033061	8,036415	8,033370	8,035600	8,041150
1,0	5,991	6,003805	6,154175	6,322522	6,003803	6,006918	6,004035	6,006038	6,011189
1,5	4,857	4,859842	5,004385	5,170324	4,859842	4,862873	4,859684	4,861898	4,866875
2,0	4,099	4,099306	4,237190	4,397536	4,099306	4,102785	4,098841	4,101589	4,106984
2,5	3,565	3,566122	3,700367	3,850128	3,566122	3,571290	3,565713	3,569598	3,577084
3,0	3,183	3,189389	3,281407	3,459304	3,189389	3,197147	3,189053	3,194673	3,205361
3,5	2,914	2,928478	3,055281	3,181270	2,928478	2,939155	2,928002	2,935723	2,949878
4,0	2,730	2,753811	2,870165	2,846783	2,753811	2,766994	2,752875	2,762632	2,779560
4,5	2,609	2,640802	2,742979	2,860689	2,640802	2,655527	2,639153	2,650465	2,668868
5,0	2,533	2,569326	2,655946	2,734496	2,569326	2,584517	2,566889	2,579076	2,597646
5,5	2,487	2,524365	2,596258	2,661798	2,524365	2,539185	2,521233	2,533658	2,551457
6,0	2,462	2,495765	2,554638	2,609079	2,496223	2,509714	2,492113	2,504311	2,520832
15,0	2,426	2,427207	2,432626	2,438099	2,427207	2,430441	2,424908	2,428796	2,432352

Tabela 5.9: Valor da soma entrópica S_t (relação BBM) para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	6,497	6,579343	6,604132	6,614800	6,579343	6,576606	6,580259	6,577849	6,575911
1,0	6,520	6,544951	6,558722	6,567550	6,544950	6,541317	6,545756	6,542676	6,539454
1,5	6,506	6,515754	6,517412	6,523764	6,515754	6,510971	6,516072	6,512521	6,507693
2,0	6,495	6,495976	6,484569	6,487101	6,495976	6,490023	6,495846	6,491799	6,485248
2,5	6,494	6,485896	6,465958	6,462363	6,485896	6,479391	6,485712	6,481328	6,473959
3,0	6,499	6,483782	6,464316	6,452718	6,483782	6,477113	6,483720	6,479144	6,471522
3,5	6,509	6,487874	6,463647	6,452929	6,487874	6,481266	6,488024	6,483347	6,475779
4,0	6,521	6,495973	6,471622	6,454467	6,495973	6,489509	6,496374	6,491622	6,484220
4,5	6,533	6,505813	6,481943	6,469001	6,505813	6,499496	6,506473	6,501642	6,494414
5,0	6,544	6,515626	6,492746	6,478113	6,515626	6,509454	6,516539	6,511628	6,504579
5,5	6,552	6,524403	6,502912	6,488284	6,524403	6,518398	6,525551	6,520587	6,513749
6,0	6,557	6,531780	6,511989	6,497807	6,531646	6,525983	6,533133	6,528165	6,521586
15,0	6,568	6,562929	6,559443	6,556117	6,562929	6,560987	6,564220	6,561943	6,559821

Tabela 5.10: Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o átomo de hidrogênio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.(a)=Ref [7], (b)=Ref [42]

r_c		Ref	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	Energia	14,7500 (b)	14,897047	16,151223	18,479223	14,897047	14,815203	14,877366	14,831606	14,764430
	S_t	6,497 (a)	6,579343	6,604132	6,614800	6,579343	6,576606	6,580259	6,577849	6,575911
1,0	Energia	2,3740 (b)	2,390584	2,716790	3,259718	2,390584	2,378364	2,387824	2,380555	2,374129
	S_t	6,520 (a)	6,544951	6,558722	6,567550	6,544950	6,541317	6,545756	6,542676	6,539454
1,5	Energia	0,4370 (b)	0,438829	0,586109	0,808610	0,438829	0,437089	0,438403	0,437149	0,438864
	S_t	6,506 (a)	6,515754	6,517412	6,523764	6,515754	6,510971	6,516072	6,512521	6,507693
2,0	Energia	-0,1250 (b)	-0,125000	-0,043098	0,070731	-0,125000	-0,123965	-0,124910	-0,124467	-0,121060
	S_t	6,495 (a)	6,495976	6,484569	6,487101	6,495976	6,490023	6,495846	6,491799	6,485248
2,5	Energia	-0,335 (a)	-0,334333	-0,284090	-0,218851	-0,334333	-0,332493	-0,334160	-0,333153	-0,329588
	S_t	6,494 (a)	6,485896	6,465958	6,462363	6,485896	6,479391	6,485712	6,481328	6,473959
3,0	Energia	-0,4240 (b)	-0,422545	-0,371564	-0,350299	-0,422545	-0,420586	-0,422418	-0,421261	-0,418021
	S_t	6,499 (a)	6,483782	6,464316	6,452718	6,483782	6,477113	6,483720	6,479144	6,471522
3,5	Energia	-0,464 (a)	-0,462371	-0,441114	-0,415672	-0,462371	-0,460570	-0,462319	-0,461195	-0,458444
	S_t	6,509 (a)	6,487874	6,463647	6,452929	6,487874	6,481266	6,488024	6,483347	6,475779
4,0	Energia	-0,4833 (b)	-0,481094	-0,466989	-0,447873	-0,481094	-0,479561	-0,481113	-0,480108	-0,477872
	S_t	6,521 (a)	6,495973	6,471622	6,454467	6,495973	6,489509	6,496374	6,491622	6,484220
4,5	Energia	-0,492 (a)	-0,490157	-0,480747	-0,469489	-0,490157	-0,488912	-0,490225	-0,489371	-0,487609
	S_t	6,533 (a)	6,505813	6,481943	6,469001	6,505813	6,499496	6,506473	6,501642	6,494414
5,0	Energia	-0,496 (a)	-0,494667	-0,488348	-0,480733	-0,494667	-0,493685	-0,494762	-0,494061	-0,492698
	S_t	6,544 (a)	6,515626	6,492746	6,478113	6,515626	6,509454	6,516539	6,511628	6,504579
5,5	Energia	-0,498 (a)	-0,496983	-0,492691	-0,487402	-0,496983	-0,496220	-0,497087	-0,496523	-0,495478
	S_t	6,552 (a)	6,524403	6,502912	6,488284	6,524403	6,518398	6,525551	6,520587	6,513749
6,0	Energia	-0,4993 (b)	-0,498215	-0,495271	-0,491540	-0,498197	-0,497626	-0,498317	-0,497868	-0,497068
	S_t	6,557 (a)	6,531780	6,511989	6,497807	6,531646	6,525983	6,533133	6,528165	6,521586
15,0	Energia	-0,5000 (b)	-0,499986	-0,499947	-0,499884	-0,499986	-0,499967	-0,499995	-0,499978	-0,499955
	S_t	6,568 (a)	6,562929	6,559443	6,556117	6,562929	6,560987	6,564220	6,561943	6,559821

5.3.2 Átomo de hélio ionizado confinado

O átomo de hélio ionizado é um sistema de um elétron, similar ao átomo de hidrogênio. As funções de onda do sistema livre são as funções hidrogenoides, a menos dos valores dos parâmetros variacionais. Desta forma as funções de onda utilizadas para o tratamento do He^+ são dadas pelas Eqs. (5.13) a (5.21).

O primeiro passo é obter os parâmetros variacionais, conforme descrito anteriormente, que são apresentados na tabela C.3. Uma vez determinados os parâmetros variacionais, podemos determinar o valor esperado da energia para as funções de onda adotadas no trabalho, para diversos raios de confinamento, resultados apresentados na tabela 5.11, juntamente com os valores da Ref. [7]. Os valores obtidos mostram, assim como no átomo de hidrogênio confinado, que as funções de onda $\psi_{\text{tipo12}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, geralmente não fornecem bons resultados para as energias. Para os raios de confinamento compreendidos entre $5,0 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 2,0 \text{ u.a.}$ a função de onda que fornece o melhor resultado da energia é a $\psi_{\text{tipo23}}(r)$. Para os raios de confinamento $r_c = 1,5 \text{ u.a.}$ e $1,0 \text{ u.a.}$ temos a função $\psi_{\text{tipo21}}(r)$ ($\psi_{\text{tipo11}}(r)$). Por fim, para $r_c = 0,5 \text{ u.a.}$ a função de onda $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ é a que fornece o melhor resultado para a energia. Para uma melhor visualização do comportamento dos valores das energias ver figura 5.4, onde é apresentado um gráfico onde consta as energias fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. As curvas das funções corroboram com a conclusão de que em geral as funções de onda usadas no trabalho fornecem bons valores na determinação das energias do sistema.

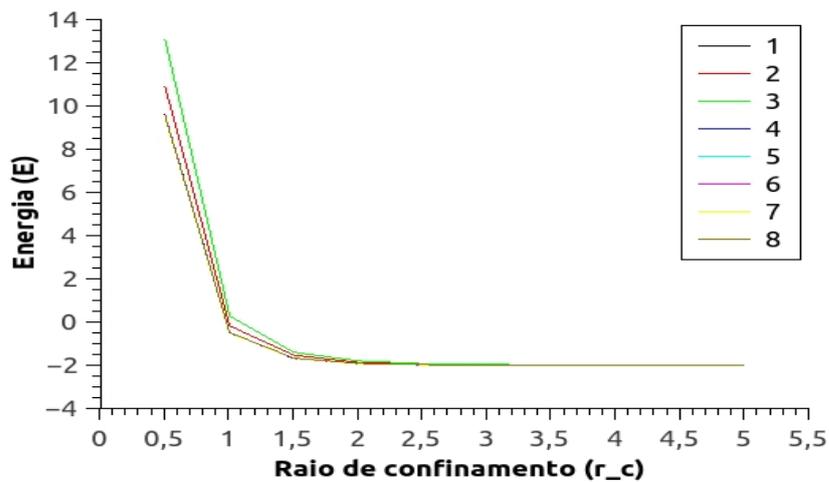


Figura 5.4: Energias do átomo de hélio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: 1= $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, 2= $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, 3= $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, 4= $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, 5= $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, 6= $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, 7= $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e 8= $\psi_{\text{tipo4}}(r)$

Com essas funções de onda e os seus respectivos parâmetros variacionais determinados para o He^+ confinado, podemos determinar através das Eqs. (3.11) e (3.12) respectivamente as entropias de Shannon no espaço das posições e no espaço dos momentos.

Os resultados da entropia de Shannon no espaço das posições (tabela 5.12) apresentam comportamento esperado, decresce com a diminuição do raio de confinamento, ou seja, a incerteza na localização do elétron diminui com o decréscimo do raio de confinamento. Em contrapartida, a entropia de Shannon no espaço dos momentos (tabela 5.13) aumenta com a diminuição do raio de confinamento, tendências essas explicitadas na figura 5.5, onde temos os gráficos das entropias de Shannon no espaço das posições e no espaço dos momentos, ambos em função do raio de confinamento, dispostos lado a lado.

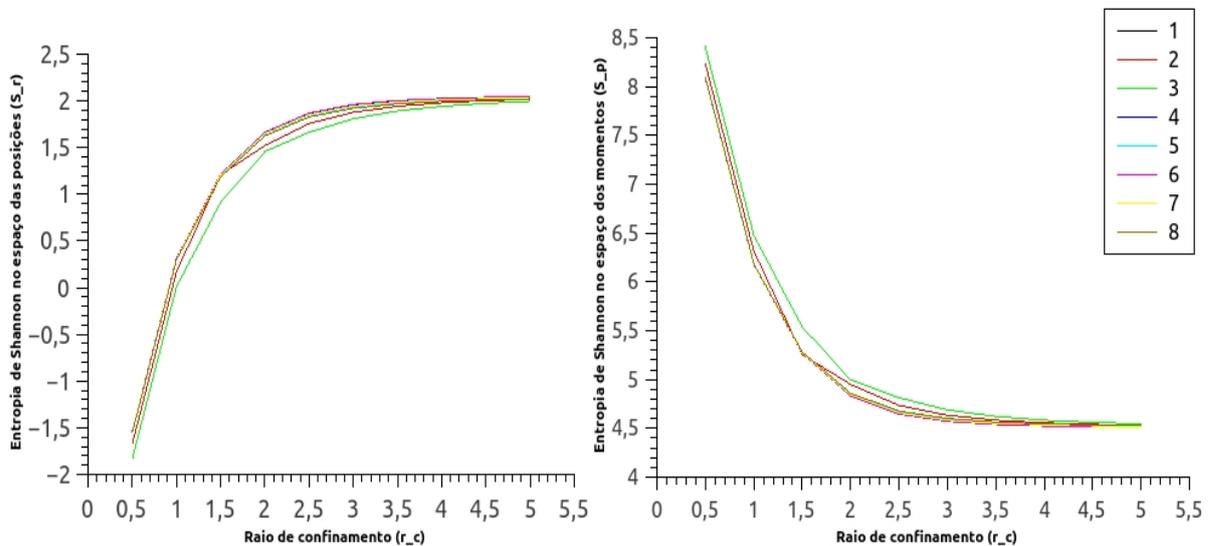


Figura 5.5: Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de hélio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$ e $8=\psi_{tipo4}(r)$

A diminuição da entropia de Shannon no espaço das posições e seu respectivo aumento no espaço dos momentos estão relacionados através da relação de incerteza entrópica ($S_t \geq S_r + S_p$), cujos resultados dessa soma estão dispostos na tabela 5.14. A relação de incerteza entrópica é novamente satisfeita. Variando o raio de confinamento temos que seu valor decresce com a diminuição do raio de confinamento, atingindo um valor mínimo no raio de confinamento $r_c = 1,5 \text{ u.a.}$, voltando a aumentar para raios menores. O gráfico dos valores da soma entrópica em função do raio de confinamento, apresentado na figura 5.6, explicita como essa variação ocorre.

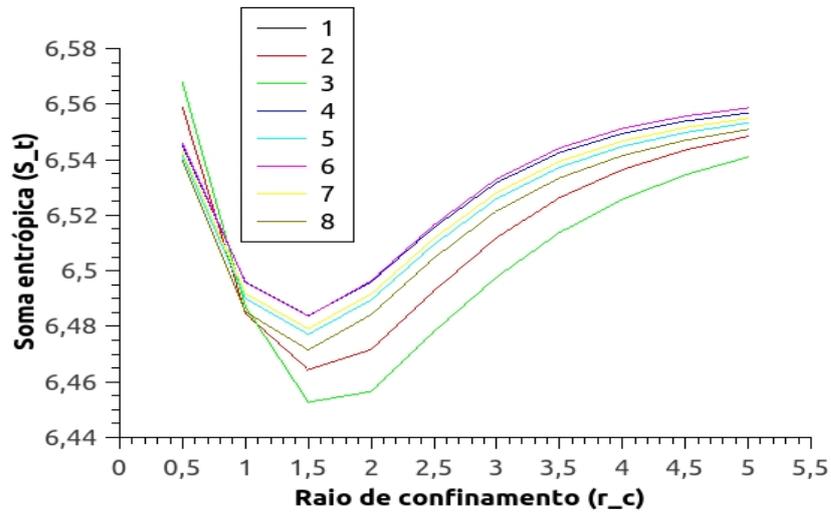


Figura 5.6: Soma entrópica do átomo de hélio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$ e $8=\psi_{tipo4}(r)$

Apresentamos na tabela 5.15 uma comparação entre os valores das energias e da soma entrópica (S_t), com o objetivo de testar a conjectura de Gadre. Entre os raios de confinamento $5,0 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,0 \text{ u.a.}$, onde a energia do sistema é negativa, a tendência é que a função de onda que forneça o melhor valor da energia tenha o maior valor da soma entrópica S_t . Já para o raio de confinamento $r_c = 0,5 \text{ u.a.}$ onde a energia é positiva, a tendência seria que a função de onda que fornece o melhor valor da energia tenha um valor da soma entrópica S_t menor, quando comparadas a outras funções. Novamente não encontramos a tendência de, para energias positivas, a melhor função apresente o menor valor da soma entrópica S_t , as exceções são as funções de onda $\psi_{tipo21}(r)$ e $\psi_{tipo23}(r)$.

Tabela 5.11: Energias para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,5	9,496	9,562334	10,867160	13,038873	9,562334	9,513454	9,551298	9,522220	9,496516
1,0	-0,500	-0,500000	-0,172392	0,282925	-0,500000	-0,495860	-0,499641	-0,497867	-0,484241
1,5	-1,696	-1,690182	-1,538081	-1,401196	-1,690182	-1,682343	-1,689670	-1,685043	-1,672084
2,0	-1,933	-1,924378	-1,867957	-1,799679	-1,924378	-1,918244	-1,924451	-1,920431	-1,911487
2,5	-1,985	-1,978670	-1,953392	-1,922932	-1,978670	-1,974739	-1,979047	-1,976244	-1,970791
3,0	-1,997	-1,992859	-1,981084	-1,966162	-1,992859	-1,990504	-1,993268	-1,991474	-1,988273
3,5	-1,999	-1,997153	-1,991313	-1,983516	-1,997153	-1,995740	-1,997490	-1,996361	-1,994452
4,0	-1,999	-1,998679	-1,995589	-1,991239	-1,998679	-1,997804	-1,998932	-1,998210	-1,997030
4,5	-2,000	-1,999309	-1,997557	-1,994993	-1,999309	-1,998746	-1,999493	-1,999019	-1,998258
5,0	-2,000	-1,999604	-1,998549	-1,996960	-1,999604	-1,999227	-1,999738	-1,999416	-1,998906

Tabela 5.12: Entropia de Shannon no espaço das posições (S_r) para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,5	-1,550	-1,538295	-1,674894	-1,834414	-1,538295	-1,545042	-1,537720	-1,542803	-1,551177
1,0	0,317	0,317228	0,167937	0,010124	0,317228	0,307797	0,317563	0,310769	0,298822
1,5	1,237	1,214951	1,207570	0,913913	1,214951	1,200524	1,215225	1,205030	1,186719
2,0	1,714	1,662721	1,522016	1,458064	1,662721	1,643073	1,664057	1,649548	1,625218
2,5	1,937	1,866858	1,757359	1,664176	1,866858	1,845495	1,870208	1,853111	1,827492
3,0	2,023	1,956573	1,877910	1,809285	1,956573	1,936827	1,961578	1,944413	1,921313
3,5	2,055	1,998510	1,942557	1,892262	1,998510	1,981521	2,004318	1,988465	1,968922
4,0	2,063	2,020333	1,979810	1,942197	2,020333	2,006018	2,026305	2,012163	1,995890
4,5	2,065	2,032936	2,002610	1,973869	2,032936	2,020873	2,038727	2,026256	2,012663
5,0	2,065	2,040855	2,017455	1,994956	2,040855	2,030613	2,046305	2,035326	2,023864

Tabela 5.13: Entropia de Shannon no espaço dos momentos (S_p) para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,5	8,075	8,083246	8,233616	8,401964	8,083246	8,086361	8,083517	8,085479	8,090631
1,0	6,180	6,178748	6,316632	6,476977	6,178748	6,182226	6,178283	6,181031	6,186426
1,5	5,259	5,268831	5,256879	5,538805	5,268831	5,276588	5,268495	5,274115	5,284803
2,0	4,804	4,833253	4,949606	4,998477	4,833253	4,846436	4,832316	4,842074	4,859001
2,5	4,604	4,648767	4,735387	4,813937	4,648767	4,663959	4,646331	4,658517	4,677087
3,0	4,532	4,575207	4,634079	4,688522	4,575207	4,589156	4,571555	4,583752	4,600273
3,5	4,508	4,544060	4,583771	4,621521	4,544060	4,555780	4,539900	4,550934	4,564541
4,0	4,502	4,529106	4,556625	4,583563	4,529106	4,538747	4,524923	4,534550	4,545592
4,5	4,501	4,520937	4,540851	4,560671	4,520937	4,528900	4,516965	4,525293	4,534323
5,0	4,501	4,515979	4,530974	4,546035	4,515979	4,522636	4,512307	4,519526	4,527015

Tabela 5.14: Valor da soma entrópica S_t (relação BBM) para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$, $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	6,525	6,544952	6,558722	6,567550	6,544952	6,541319	6,545797	6,542676	6,539454
1,0	6,498	6,495975	6,484568	6,487101	6,495975	6,490023	6,495846	6,491799	6,485247
1,5	6,496	6,483782	6,464449	6,452717	6,483782	6,477113	6,483720	6,479144	6,471522
2,0	6,517	6,495973	6,471622	6,456542	6,495973	6,489509	6,496374	6,491622	6,484220
2,5	6,541	6,515626	6,492746	6,478113	6,515626	6,509454	6,516539	6,511628	6,504579
3,0	6,555	6,531780	6,511989	6,497807	6,531780	6,525983	6,533133	6,528165	6,521586
3,5	6,563	6,542570	6,526328	6,513784	6,542570	6,537301	6,544217	6,539398	6,533463
4,0	6,565	6,549439	6,536435	6,525760	6,549439	6,544765	6,551228	6,546714	6,541482
4,5	6,566	6,553873	6,543462	6,534540	6,553873	6,549773	6,555691	6,551549	6,546986
5,0	6,566	6,556834	6,548429	6,540990	6,556834	6,553249	6,558612	6,554852	6,550879

Tabela 5.15: Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o He^+ confinado, utilizando as funções de onda: $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c		Ref. [7]	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,5	Energia	9,496	9,562334	10,867160	13,038873	9,562334	9,513454	9,551298	9,522220	9,496516
	S_t	6,525	6,544952	6,558722	6,567550	6,544952	6,541319	6,545797	6,542676	6,539454
1,0	Energia	-0,500	-0,500000	-0,172392	0,282925	-0,500000	-0,495860	-0,499641	-0,497867	-0,484241
	S_t	6,498	6,495975	6,484568	6,487101	6,495975	6,490023	6,495846	6,491799	6,485247
1,5	Energia	-1,696	-1,690182	-1,538081	-1,401196	-1,690182	-1,682343	-1,689670	-1,685043	-1,672084
	S_t	6,496	6,483782	6,464449	6,452717	6,483782	6,477113	6,483720	6,479144	6,471522
2,0	Energia	-1,933	-1,924378	-1,867957	-1,799679	-1,924378	-1,918244	-1,924451	-1,920431	-1,911487
	S_t	6,517	6,495973	6,471622	6,456542	6,495973	6,489509	6,496374	6,491622	6,484220
2,5	Energia	-1,985	-1,978670	-1,953392	-1,922932	-1,978670	-1,974739	-1,979047	-1,976244	-1,970791
	S_t	6,541	6,515626	6,492746	6,478113	6,515626	6,509454	6,516539	6,511628	6,504579
3,0	Energia	-1,997	-1,992859	-1,981084	-1,966162	-1,992859	-1,990504	-1,993268	-1,991474	-1,988273
	S_t	6,555	6,531780	6,511989	6,497807	6,531780	6,525983	6,533133	6,528165	6,521586
3,5	Energia	-1,999	-1,997153	-1,991313	-1,983516	-1,997153	-1,995740	-1,997490	-1,996361	-1,994452
	S_t	6,563	6,542570	6,526328	6,513784	6,542570	6,537301	6,544217	6,539398	6,533463
4,0	Energia	-1,999	-1,998679	-1,995589	-1,991239	-1,998679	-1,997804	-1,998932	-1,998210	-1,997030
	S_t	6,565	6,549439	6,536435	6,525760	6,549439	6,544765	6,551228	6,546714	6,541482
4,5	Energia	-2,000	-1,999309	-1,997557	-1,994993	-1,999309	-1,998746	-1,999493	-1,999019	-1,998258
	S_t	6,566	6,553873	6,543462	6,534540	6,553873	6,549773	6,555691	6,551549	6,546986
5,0	Energia	-2,000	-1,999604	-1,998549	-1,996960	-1,999604	-1,999227	-1,999738	-1,999416	-1,998906
	S_t	6,566	6,556834	6,548429	6,540990	6,556834	6,553249	6,558612	6,554852	6,550879

5.3.3 Átomo de lítio duplamente ionizado confinado

Tratando-se ainda, de um sistema de um elétron, para o tratamento do Li^{2+} confinado, utilizaremos as funções de onda hidrogenoides dadas pelas Eqs. (5.13) a (5.21). Os parâmetros variacionais foram ajustados pelo método variacional e seus valores são apresentados na tabela C.4.

Com os devidos valores dos parâmetros variacionais definidos para cada raio de confinamento e para cada função de onda proposta no trabalho, podemos calcular as energias para o sistema. Os valores são apresentados na tabela 5.16. Como nos outros casos dos sistemas anteriores as funções de onda $\psi_{\text{tipo12}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo13}}(r)$ são as piores para calcular a energias desses sistemas, mas nesse caso específico, a discrepância dos valores que ela fornece em relação ao da literatura é um pouco menor, enquanto as outras funções são bem razoáveis. Para os raios de confinamento compreendidos entre $3,5 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,5 \text{ u.a.}$, a função de onda $\psi_{\text{tipo23}}(r)$ fornece o melhor resultado da energia. Para o raio de confinamento $r_c = 1,0 \text{ u.a.}$, temos que a função de onda $\psi_{\text{tipo21}}(r)$ ($\psi_{\text{tipo11}}(r)$), é a que fornece o melhor resultado da energia. Por fim, para $r_c = 0,5 \text{ u.a.}$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$ é a fornece um melhor valor. É apresentado na figura 5.7 o gráfico das energias para as diversas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. A análise corrobora com as nossas conclusões acerca das energias obtidas.

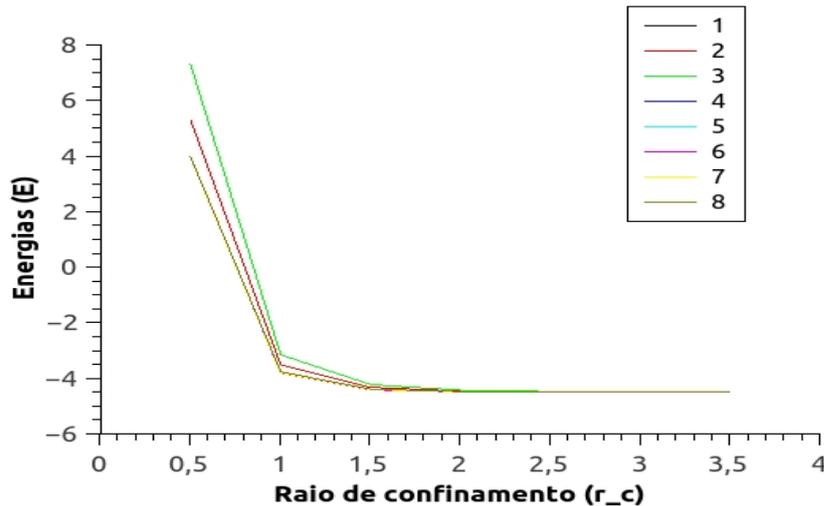


Figura 5.7: Energias do átomo de lítio duplamente ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: 1= $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, 2= $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, 3= $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, 4= $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, 5= $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, 6= $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, 7= $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e 8= $\psi_{\text{tipo4}}(r)$

Substituindo as Eqs. (5.13) a (5.21), com seus parâmetros devidamente ajustados, nas Eqs. (3.11) e (3.12), que fornecem as entropias de Shannon no espaço das posições e no espaço dos

momentos, podemos determinar os seus valores para o sistema em questão, para diversos raios de confinamento. As entropias de Shannon no espaço das posições (tabela 5.17) e no espaço dos momentos (tabela 5.18) continuam com comportamentos bem razoáveis: no espaço das posições a entropia de Shannon diminui com o decréscimo do raio, enquanto que no espaço dos momentos a entropia de Shannon aumenta com o decréscimo do raio (ver figura 5.8). Tais tendências de diminuição e aumento das respectivas entropias de Shannon são vinculadas com a relação de incerteza entrópica, cujos valores são apresentados na tabela 5.19. A relação da incerteza entrópica é novamente cumprida, ou seja, o seu menor valor não está abaixo do que o apontado para S_t , diminuindo entre os raios de confinamento $3,5 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,5 \text{ u.a.}$, atingindo o valor mínimo em $r_c = 1,0 \text{ u.a.}$ e voltando a aumentar a partir desse valor (ver figura 5.9).

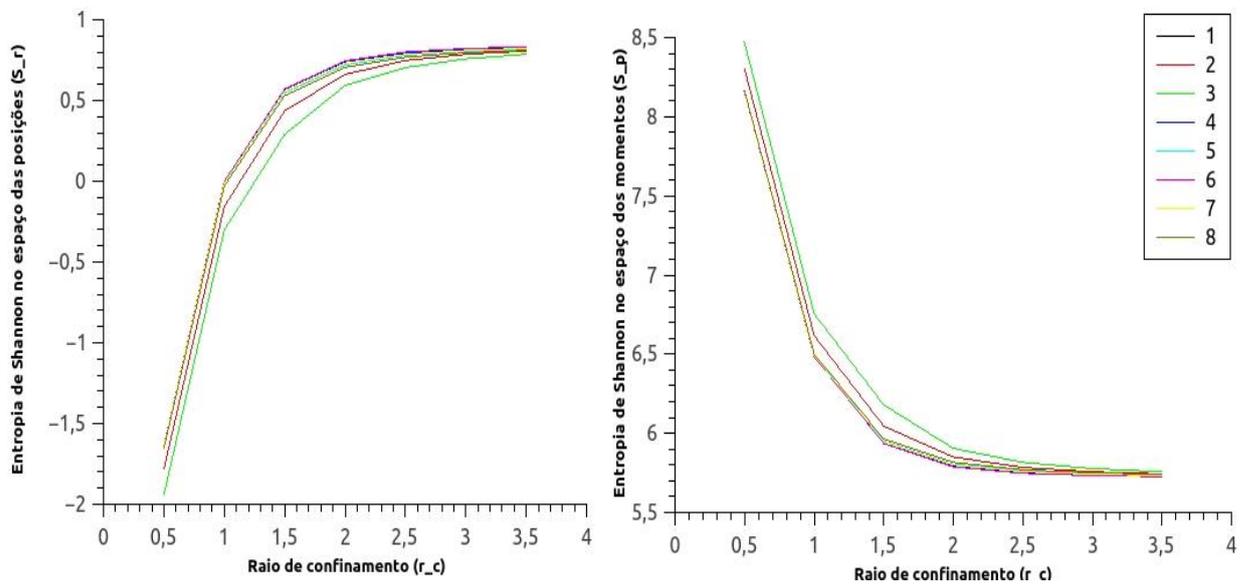


Figura 5.8: Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de lítio duplamente ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$ e $8=\psi_{tipo4}(r)$

Na tabela 5.20 estão dispostos os valores das energias e da soma entrópica para comparação, com isso testar a conjectura de Gadre. Entre os raios de confinamento $3,5 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,0 \text{ u.a.}$ as funções de onda que fornecem os melhores valores das energias, são necessariamente as que fornecem os valores mais altos para soma entrópica S_t . Para o raio de confinamento $r_c = 0,5 \text{ u.a.}$, não identificamos a tendência da função que fornece o melhor valor da energia possuir menor soma entrópica.

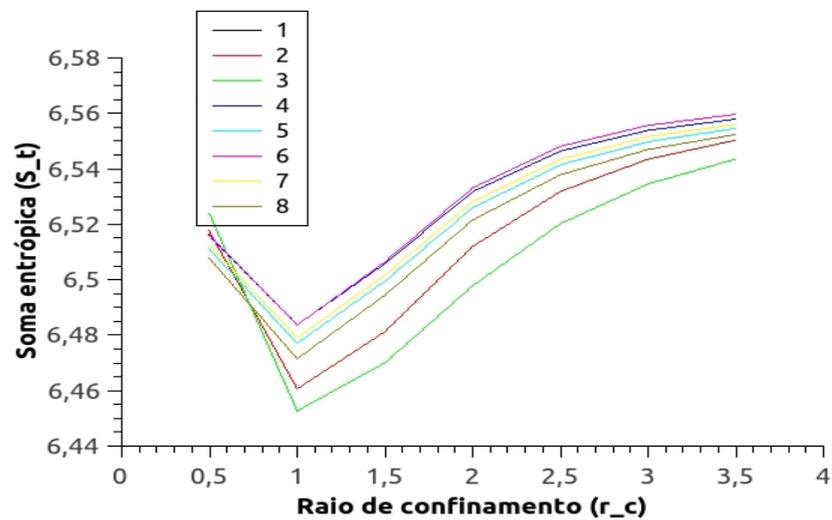


Figura 5.9: Soma entrópica do átomo de lítio duplamente ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$ e $8=\psi_{tipo4}(r)$

Tabela 5.16: Energias para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,5	3,933	3,949461	5,274985	7,277488	3,949461	3,933797	3,945630	3,934340	3,949773
1,0	-3,816	-3,802908	-3,511956	-3,152692	-3,802908	-3,785273	-3,801758	-3,791346	-3,762190
1,5	-4,430	-4,411416	-4,321215	-4,223222	-4,411416	-4,400204	-4,412023	-4,404341	-4,388479
2,0	-4,493	-4,483932	-4,457440	-4,423864	-4,483932	-4,478633	-4,484853	-4,480816	-4,473613
2,5	-4,500	-4,495709	-4,486244	-4,473228	-4,495709	-4,493220	-4,496370	-4,494345	-4,490986
3,0	-4,500	-4,498445	-4,494502	-4,488734	-4,498445	-4,497178	-4,498859	-4,497792	-4,496080
3,5	-4,500	-4,499307	-4,497425	-4,494559	-4,499307	-4,498604	-4,499564	-4,498963	-4,498011

Tabela 5.17: Entropia de Shannon no espaço das posições(S_r) para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,5	-1,6500	-1,639924	-1,782809	-1,942398	-1,639924	-1,647739	-1,639448	-1,645214	-1,655018
1,0	0,0210	-0,001444	-0,156798	-0,302462	-0,001444	-0,015871	-0,001170	-0,011366	-0,029677
1,5	0,6330	0,569174	0,436132	0,290089	0,569174	0,548133	0,571483	0,555340	0,529709
2,0	0,8080	0,740178	0,661515	0,592890	0,740178	0,720432	0,745183	0,728017	0,704917
2,5	0,8430	0,794635	0,747231	0,703813	0,794635	0,779027	0,800584	0,785575	0,767735
3,0	0,8480	0,816541	0,786215	0,757474	0,816541	0,804478	0,822331	0,809861	0,796268
3,5	0,8490	0,827359	0,806559	0,786468	0,827359	0,817889	0,832614	0,822303	0,811736

Tabela 5.18: Entropia de Shannon no espaço dos momentos(S_p) para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,5	8,152	8,155678	8,300222	8,466161	8,155678	8,158709	8,155530	8,157734	8,162711
1,0	6,472	6,485226	6,617455	6,755180	6,485226	6,492984	6,484890	6,490510	6,501198
1,5	5,894	5,936639	6,045164	6,179951	5,936639	5,951364	5,934989	5,946302	5,964705
2,0	5,745	5,791602	5,850475	5,904916	5,791602	5,805551	5,787950	5,800147	5,816669
2,5	5,719	5,751755	5,784619	5,816416	5,751755	5,762389	5,747541	5,757870	5,770126
3,0	5,716	5,737332	5,757247	5,777066	5,737332	5,745295	5,733360	5,741689	5,750718
3,5	5,717	5,730591	5,743793	5,757079	5,730591	5,736707	5,727077	5,733813	5,740671

Tabela 5.19: Valor da soma entrópica S_t (relação BBM) para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	6,505	6,515754	6,517412	6,523764	6,515754	6,510971	6,516081	6,512521	6,507693
1,0	6,493	6,483782	6,460656	6,452718	6,483782	6,477113	6,483720	6,479144	6,471522
1,5	6,527	6,505813	6,481296	6,470040	6,505813	6,499496	6,506473	6,501642	6,494414
2,0	6,554	6,531780	6,511989	6,497807	6,531780	6,525983	6,533133	6,528165	6,521586
2,5	6,563	6,546390	6,531850	6,520229	6,546390	6,541416	6,548125	6,543445	6,537861
3,0	6,564	6,553873	6,543462	6,534540	6,553873	6,549773	6,555691	6,551549	6,546986
3,5	6,566	6,557950	6,550352	6,543547	6,557950	6,554596	6,559691	6,556116	6,552406

Tabela 5.20: Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o Li^{2+} confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c		Ref. [7]	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,5	Energia	3,933	3,949461	5,274985	7,277488	3,949461	3,933797	3,945630	3,934340	3,949773
	S_t	6,505	6,515754	6,517412	6,523764	6,515754	6,510971	6,516081	6,512521	6,507693
1,0	Energia	-3,816	-3,802908	-3,511956	-3,152692	-3,802908	-3,785273	-3,801758	-3,791346	-3,762190
	S_t	6,493	6,483782	6,460656	6,452718	6,483782	6,477113	6,483720	6,479144	6,471522
1.5	Energia	-4,430	-4,411416	-4,321215	-4,223222	-4,411416	-4,400204	-4,412023	-4,404341	-4,388479
	S_t	6,527	6,505813	6,481296	6,470040	6,505813	6,499496	6,506473	6,501642	6,494414
2,0	Energia	-4,493	-4,483932	-4,457440	-4,423864	-4,483932	-4,478633	-4,484853	-4,480816	-4,473613
	S_t	6,554	6,531780	6,511989	6,497807	6,531780	6,525983	6,533133	6,528165	6,521586
2,5	Energia	-4,500	-4,495709	-4,486244	-4,473228	-4,495709	-4,493220	-4,496370	-4,494345	-4,490986
	S_t	6,563	6,546390	6,531850	6,520229	6,546390	6,541416	6,548125	6,543445	6,537861
3,0	Energia	-4,500	-4,498445	-4,494502	-4,488734	-4,498445	-4,497178	-4,498859	-4,497792	-4,496080
	S_t	6,564	6,553873	6,543462	6,534540	6,553873	6,549773	6,555691	6,551549	6,546986
3,5	Energia	-4,500	-4,499307	-4,497425	-4,494559	-4,499307	-4,498604	-4,499564	-4,498963	-4,498011
	S_t	6,566	6,557950	6,550352	6,543547	6,557950	6,554596	6,559691	6,556116	6,552406

5.4 Átomos com dois elétrons

5.4.1 Átomo de hélio confinado

Como apresentado no capítulo 4, a função de onda que representará o átomo de hélio confinado no estado fundamental terá a forma

$$\psi(r_1, r_2) = N e^{-r_1 \alpha} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \Omega_1(r_1) e^{-r_2 \alpha} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \Omega_2(r_2), \quad (5.22)$$

onde N é a constante de normalização, α é o parâmetro variacional e as funções de corte responsáveis pelo confinamento espacial, nas coordenadas r_1 e r_2 dos dois elétrons, são representadas por $\Omega_1(r_1)$ e $\Omega_2(r_2)$.

Para o estudo do átomo de hélio confinado, serão utilizadas as funções de corte do tipo 1, 2, 3 e 4. Será utilizada a mesma função de corte para os dois elétrons, ou seja,

$$\Omega_1(r) = \Omega_2(r) = \Omega(r). \quad (5.23)$$

Substituindo a função de corte do tipo 1, na Eq. (5.22), temos a classe de função do tipo 1:

$$\psi_{tipo1n}(r_1, r_2) = N_{1n} \left(e^{-r_1 \alpha_{1n}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_c} \right)^n \right] \right) \left(e^{-r_2 \alpha_{1n}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_2}{r_c} \right)^n \right] \right). \quad (5.24)$$

Adotando os valores dos expoentes $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$, temos as seguintes funções de onda que compõem a classe de função de onda do tipo 1:

$$\psi_{tipo11}(r_1, r_2) = N_{11} \left(e^{-r_1 \alpha_{11}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_c} \right)^1 \right] \right) \left(e^{-r_2 \alpha_{11}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_2}{r_c} \right)^1 \right] \right), \quad (5.25)$$

$$\psi_{tipo12}(r_1, r_2) = N_{12} \left(e^{-r_1 \alpha_{12}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_c} \right)^2 \right] \right) \left(e^{-r_2 \alpha_{12}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_2}{r_c} \right)^2 \right] \right), \quad (5.26)$$

e

$$\psi_{tipo13}(r_1, r_2) = N_{13} \left(e^{-r_1 \alpha_{13}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_c} \right)^3 \right] \right) \left(e^{-r_2 \alpha_{13}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_2}{r_c} \right)^3 \right] \right). \quad (5.27)$$

Analogamente, substituindo a função de corte do tipo 2, na Eq. (5.22), temos a classe de função do tipo 2:

$$\psi_{tipo2n}(r_1, r_2) = N_{2n} \left(e^{-r_1 \alpha_{2n}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_c} \right)^n \right] \right) \left(e^{-r_2 \alpha_{2n}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_2}{r_c} \right)^n \right] \right). \quad (5.28)$$

Usando $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$ temos as funções de onda que constituem a classe de função de

onda do tipo 2, dadas por:

$$\psi_{tipo21}(r_1, r_2) = N_{21}(e^{-r_1\alpha_{21}}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[1 - (\frac{r_1}{r_c})^1])(e^{-r_2\alpha_{21}}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[1 - (\frac{r_2}{r_c})^1]), \quad (5.29)$$

$$\psi_{tipo22}(r_1, r_2) = N_{22}(e^{-r_1\alpha_{22}}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[1 - (\frac{r_1}{r_c})^2])(e^{-r_2\alpha_{22}}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[1 - (\frac{r_2}{r_c})^2]), \quad (5.30)$$

e

$$\psi_{tipo23}(r_1, r_2) = N_{23}(e^{-r_1\alpha_{23}}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[1 - (\frac{r_1}{r_c})^3])(e^{-r_2\alpha_{23}}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[1 - (\frac{r_2}{r_c})^3]). \quad (5.31)$$

Por fim, substituindo as funções de corte do tipo 3 e do tipo 4, na Eq. (5.22), temos respectivamente as classes de funções de onda tipo 3 e tipo 4:

$$\psi_{tipo3}(r_1, r_2) = N_3(e^{-r_1\alpha_3}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[sen(1 - \frac{r_1}{r_c})])(e^{-r_2\alpha_3}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[sen(1 - \frac{r_2}{r_c})]). \quad (5.32)$$

e

$$\psi_{tipo4}(r_1, r_2) = N_3(e^{-r_1\alpha_4}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[cos(\frac{\pi}{2} \frac{r_1}{r_c})])(e^{-r_2\alpha_4}(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}).[cos(\frac{\pi}{2} \frac{r_2}{r_c})]). \quad (5.33)$$

Nas funções de onda mencionadas, N_{11} , N_{12} , N_{13} , N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_3 e N_4 são constantes de normalização. Enquanto que α_{11} , α_{12} , α_{13} , α_{21} , α_{22} , α_{23} , α_3 e α_4 são os parâmetros variacionais a serem ajustados.

A metodologia utilizada para o cálculo das grandezas referentes ao sistema atômico com dois elétrons confinados será a mesma utilizada no tratamento dos sistemas atômicos com um elétron confinado (H, He⁺ e Li²⁺). Primeiramente, fazendo uso do Método Variacional, iremos determinar o parâmetro α , para que desta forma tenhamos as melhores funções de onda aproximadas: $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ (tabela C.5). Uma vez determinados os parâmetros variacionais das funções de onda para o átomo de hélio confinado propostas no trabalho, podemos obter o valor esperado da energia do estado fundamental do sistema em questão.

O valor da energia do estado fundamental para o átomo de hélio livre, obtido no laboratório, é $E_{exp} = -2,902 \text{ hartree}$ [49], o valor fornecido pela Ref. [7], que utiliza o método da Teoria do Funcional da Densidade para calcular os valores das energias, para o raio de confinamento $r_c = 7,0 \text{ u.a}$ é de $E = -2,906 \text{ hartree}$. O que nos permite concluir que o método usado pela Ref. [7] para o cálculos das energias é acurado.

Usando o Método Variacional, com apenas um parâmetro ajustável, para o sistema livre,

obtêm-se o valor da energia $E = -2,8477 \text{ hartree}$ [46, 49, 50]. O valor da energia do estado fundamental pode ser sensivelmente melhorado quando mais parâmetros variacionais são utilizados [12, 51]. Como estamos primordialmente interessados em uma análise das entropias de Shannon e a comparação das entropias entre as funções de onda propostas, utilizaremos o método variacional com apenas um parâmetro ajustável e o valor de $E = -2,8477 \text{ hartree}$ como referência.

Os valores das energias obtidas das funções de onda propostas no presente trabalho estão dispostas na tabela 5.21. Para os raios de confinamento compreendidos entre $7,0 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,8 \text{ u.a.}$ e para $r_c = 1,0 \text{ u.a.}$ e $r_c = 0,9 \text{ u.a.}$ a função de onda $\psi_{\text{tipo23}}(r)$ é a que fornece os melhores valores das energias. Em particular, para o raio de confinamento $r_c = 7,0 \text{ u.a.}$, temos o valor da energia de $E = -2,8455 \text{ hartree}$, valor bem próximo da energia do estado fundamental do sistema livre ($E = -2,8477 \text{ hartree}$), o que nos permite concluir a acurácia dos nossos cálculos. Para os raios de confinamento compreendidos entre $1,6 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,2 \text{ u.a.}$ temos que a função de onda que melhor fornece o valor da energia é a $\psi_{\text{tipo21}}(r)$ ($\psi_{\text{tipo11}}(r)$). Para os raios de confinamento $0,8 \text{ u.a.}$ e $0,7 \text{ u.a.}$ a melhor função é a $\psi_{\text{tipo22}}(r)$. Por fim, para os raios de confinamento compreendidos entre $0,6 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 0,3 \text{ u.a.}$ a função que melhor fornece o valor da energia é a $\psi_{\text{tipo4}}(r)$. A Ref. [7] para calcular os valores das energias se utiliza da Teoria do Funcional da Densidade. Para certos raios de confinamento os valores das energias fornecidos pelo presente trabalho são menores do que os apontados pelos da Ref. [7], por ser baseado no Método Variacional, temos a indicação que o presente trabalho fornece melhores valores das energias quando comparadas a das Ref. [7]. Para uma melhor visualização é apresentado na figura 5.10 um gráfico dos valores das energias fornecidas por todas as funções de onda propostas, em função do raio de confinamento r_c .

Ainda através do uso do Método da Teoria do Funcional da Densidade a Ref. [7], com um hamiltoniano monoelétrônico, introduz as condições de confinamento diretamente nas funções de onda e apresenta os valores das entropias de Shannon tanto no espaço das posições quanto no espaço dos momentos apenas para a densidade eletrônica de um elétron. Apresentamos os nossos resultados com as entropias de Shannon calculadas para a densidade eletrônica de dois elétrons. Para melhor comparar os resultados, é utilizado a propriedade de aditividade da entropia de Shannon, assim multiplicamos os valores da Ref. [7] por dois nas tabelas onde estão dispostos os resultados.

Com os respectivos parâmetros variacionais ajustados, substituindo as Eqs. (5.25) a (5.33) nas Eqs. (3.14) e ((3.15)) e calculamos os valores das entropias de Shannon no espaço das posições [tabela 5.22] e no espaço dos momentos [tabela 5.23]. A entropia de Shannon no espaço

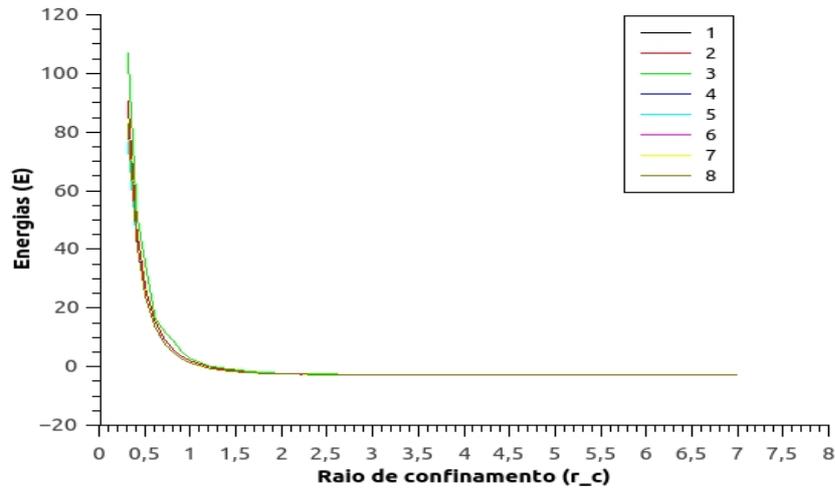


Figura 5.10: Energias do átomo de hélio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: 1= $\psi_{tipo11}(r)$, 2= $\psi_{tipo12}(r)$, 3= $\psi_{tipo13}(r)$, 4= $\psi_{tipo21}(r)$, 5= $\psi_{tipo22}(r)$, 6= $\psi_{tipo23}(r)$, 7= $\psi_{tipo3}(r)$ e 8= $\psi_{tipo4}(r)$

das posições tem seu valor máximo para o raio de confinamento $r_c = 7,0 u.a.$, decrescendo o seu valor, de acordo com o decréscimo do raio. No raio de confinamento $r_c = 0,8 u.a.$ os seus valores passam a assumir valores negativos (especificamente, para as funções de onda $\psi_{tipo12}(r)$ e $\psi_{tipo13}(r)$ a partir de $r_c = 0,9 u.a.$) atingindo um valor mínimo no raio de confinamento $r_c = 0,3 u.a.$. Em outras palavras, a incerteza na posição dos elétrons é mínima para o menor raio de confinamento estudado. Por outro lado, as entropias de Shannon no espaço dos momentos aumentam com o decréscimo do raio de confinamento. As tendências de decréscimo e aumento das entropias de Shannon nos espaços das posições e dos momentos, com o decréscimo do raio de confinamento, são bem explicitadas na figura 5.11, onde é apresentado simultaneamente o comportamento dos valores das entropias de Shannon, com a variação do raio de confinamento. Nesses gráficos identificamos dois pontos que destoam da curva, os raios de confinamento $r_c = 2,5 u.a.$ e $1,6 u.a.$ para as respectivas funções de onda $\psi_{tipo13}(r)$ e $\psi_{tipo12}(r)$, onde devemos ter um problemas de convergência numérica que atua nesses pontos.

Na tabela 5.24, são apresentados os valores da soma entrópica, para as diversas funções de onda propostas, utilizando diversos raios de confinamento. O primeiro resultado a se destacar é que a relação de incerteza entrópica, para $N=2$ partículas, dada pela Eq. (3.16) que tem o valor mínimo de $S_t = 10,095791$, é cumprida, já que nenhum resultado obtido no presente trabalho está abaixo desse valor. O valor de S_t decresce entre os raios $7,0 u.a. \geq r_c \geq 1,8 u.a.$, atingindo o seu valor mínimo em $r_c = 1,6 u.a.$ e volta a aumentar o seu valor entre os raios de confinamento $1,4 u.a. \geq r_c \geq 0,3 u.a.$. Para as funções de onda $\psi_{tipo12}(r)$ e $\psi_{tipo13}(r)$, S_t

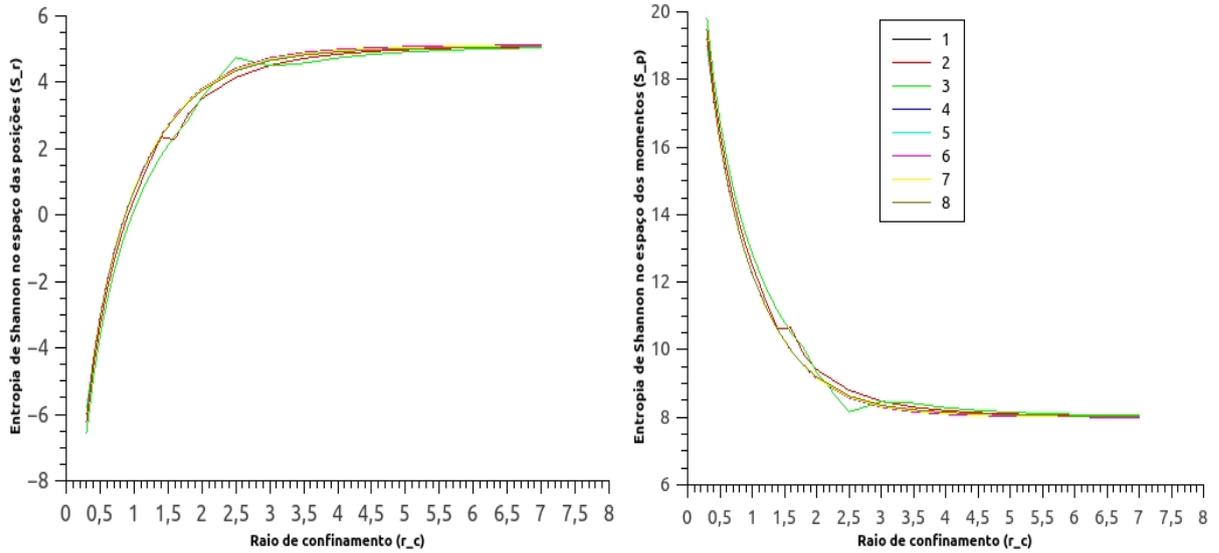


Figura 5.11: Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de hélio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$, $8=\psi_{tipo4}(r)$

atinge o seu valor mínimo em $r_c = 1,8 u.a.$. Essas tendências são retratadas na figura 5.12, onde é apresentado o gráfico dos valores da soma entrópica, para as funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Vemos ainda, como as curvas das funções $\psi_{tipo12}(r)$ e $\psi_{tipo13}(r)$ são distorcidas em função dos pontos $r_c = 1,6 u.a.$ e $2,5 u.a.$.

Para a análise da conjectura de Gadre são apresentados na tabela 5.25 os valores das energias e da soma entrópica para as diversas funções de onda. Para os raios de confinamento compreendidos entre $7,0 u.a. \geq r_c \geq 2,0 u.a.$ e para os raios de confinamento $r_c = 1,6 u.a.$ e $1,2 u.a.$ as funções que fornecem o melhor valor da energia também são aquelas que fornecem o maior valor da soma entrópica. Para os raios de confinamento $r_c = 1,8 u.a.$, essa tendência falha quando comparados os valores para as funções de onda $\psi_{tipo21}(r)$ e $\psi_{tipo23}(r)$. Ressaltamos que os valores da energia e soma entrópica fornecidos para essas funções são bem próximos, algum problema de convergência numérica pode ter ocorrido. Outra exceção aconteceu para o raio de confinamento $r_c = 1,4 u.a.$ para a função de onda $\psi_{tipo12}(r)$, o que provoca uma falha na tendência apresentada, ou seja, a função de onda que fornece o melhor valor da energia possui a menor soma entrópica quando comparada com as outras funções de onda, nesse caso também um claro problema de convergência numérica. Nesses casos analisados a energia do sistema é negativa. Quando as energias do sistema são positivas, com exceção do raio de confinamento $r_c = 0,4 u.a.$ não detectamos que a tendência fornecida no caso do oscilador

harmônico é obedecida, onde indicou que para energias positivas as melhores funções de onda deveriam ter o menor valor da soma entrópica.

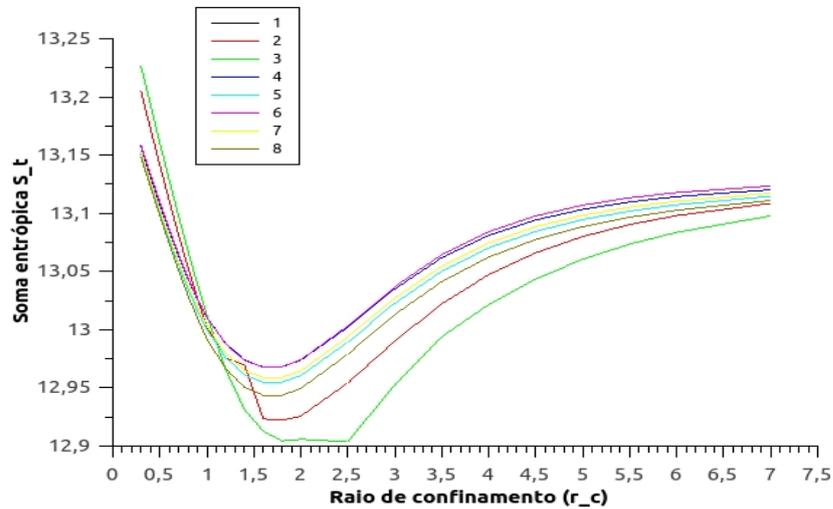


Figura 5.12: Soma entrópica do átomo de hélio confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$ e $8=\psi_{tipo4}(r)$

Tabela 5.21: Energias para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,3	82,801	83,108100	90,309251	106,723032	83,108100	82,692835	83,002401	82,772849	82,448591
0,4	41,366	41,329011	45,489605	51,331920	41,329011	41,137820	41,279761	41,172759	41,043192
0,5	23,039	22,922925	25,647602	33,567351	22,922925	22,827885	22,897409	22,843566	22,794751
0,6	13,546	13,424946	15,35485295	16,577635	13,425046	13,378226	13,411206	13,384312	13,374248
0,7	8,1066	7,996896	9,442649	12,017359	7,996896	7,976711	7,989348	7,977537	7,987711
0,8	4,7606	4,665666	5,785582	8,877230	4,665666	4,661152	4,661692	4,658909	4,680145
0,9	2,5902	2,511704	3,408827	4,798004	2,511704	2,516799	2,509816	2,512690	2,540048
1,0	1,1241	1,062576	1,793813	2,579645	1,062576	1,073704	1,061907	1,068437	1,099091
1,2	-0,629	-0,658198	-0,140702	0,135245	-0,658198	-0,640868	-0,657825	-0,647297	-0,614499
1,4	-1,558	-1,559690	-1,151847	-0,701345	-1,559690	-1,540155	-1,559191	-1,546960	-1,514863
1,6	-2,083	-2,061785	-1,703965	-1,480056	-2,061785	-2,041950	-2,061556	-2,048752	-2,018575
1,8	-2,392	-2,353567	-2,133055	-2,064881	-2,353567	-2,334409	-2,353766	-2,341005	-2,313277
2,0	-2,580	-2,528475	-2,363473	-2,302444	-2,528475	-2,510509	-2,529143	-2,516782	-2,491699
2,5	-2,797	-2,727246	-2,637370	-2,587764	-2,727246	-2,713026	-2,728895	-2,718266	-2,699568
3,0	-2,868	-2,793536	-2,742170	-2,682918	-2,793536	-2,782817	-2,795692	-2,787013	-2,773445
3,5	-2,893	-2,818907	-2,787880	-2,754205	-2,818907	-2,810866	-2,821182	-2,814192	-2,804282
4,0	-2,901	-2,830159	-2,810243	-2,788447	-2,830159	-2,824019	-2,832350	-2,826679	-2,819262
4,5	-2,905	-2,835893	-2,822318	-2,807449	-2,835893	-2,831084	-2,837917	-2,833247	-2,827528
5,0	-2,906	-2,839174	-2,829455	-2,818794	-2,839174	-2,835309	-2,841011	-2,837100	-2,832565
5,5	-3,000	-2,841226	-2,833952	-2,826008	-2,841226	-2,838046	-2,842884	-2,839558	-2,835872
6,0	-2,906	-2,842600	-2,836960	-2,830838	-2,842600	-2,839940	-2,844095	-2,841228	-2,838169
7,0	-2,906	-2,844277	-2,840601	-2,836665	-2,844277	-2,842325	-2,845500	-2,843299	-2,841086

Tabela 5.22: Entropia de Shannon no espaço das posições (S_r) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7] x 2	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,3	-5,9760	-5,975904	-6,241360	-6,558006	-5,975904	-5,990766	-5,977661	-5,986749	-6,001528
0,4	-4,2900	-4,308238	-4,574416	-4,891669	-4,308238	-4,320542	-4,307168	-4,316442	-4,331646
0,5	-2,9960	-3,028438	-3,298331	-3,616228	-1,514219	-3,041114	-3,027443	-3,036933	-3,052662
0,6	-1,9520	-1,997026	-2,271127	-2,589575	-1,997026	-2,010468	-1,996435	-2,006184	-2,022550
0,7	-1,0820	-1,139264	-1,417488	-1,735982	-1,139264	-1,152964	-1,138501	-1,148558	-1,165689
0,8	-0,3400	-0,409235	-0,691761	-1,010306	-0,409235	-0,423579	-0,408602	-0,419023	-0,437062
0,9	0,3030	0,221749	-0,064668	-0,383456	0,221749	0,206630	0,222218	0,211367	0,192264
1,0	0,8652	0,773364	0,481491	0,164413	0,773364	0,757337	0,773648	0,762291	0,741954
1,2	1,8024	1,690669	1,463504	1,076412	1,690669	1,672405	1,690549	1,677916	1,654571
1,4	2,5478	2,416825	2,356766	1,801289	2,416825	2,395733	2,416309	2,401997	2,374916
1,6	3,1470	2,996088	2,272957	2,401143	2,996088	2,971622	2,995271	2,978848	2,947412
1,8	3,6302	3,457741	3,054615	2,864994	3,457741	3,429521	3,456829	3,437902	3,401758
2,0	4,0194	3,823236	3,514630	3,571180	3,823236	3,791170	3,822539	3,800839	3,760043
2,5	4,6828	4,423501	4,148892	4,745174	4,423501	4,383714	4,424916	4,396488	4,347179
3,0	5,0482	4,734597	4,512137	4,493632	4,734597	4,692339	4,739475	4,706937	4,656010
3,5	5,2394	4,894929	4,723494	4,577694	4,894929	4,854668	4,902940	4,869547	4,822095
4,0	5,3302	4,981297	4,850831	4,736686	4,981297	4,945047	4,991339	4,959236	4,917197
4,5	5,3874	5,031094	4,930837	4,841027	5,031094	4,999219	5,042133	5,012301	4,975773
5,0	5,4084	5,061870	4,983686	4,911869	5,061870	5,034036	5,073186	5,045912	5,014301
5,5	5,4174	5,082086	5,019829	4,961635	5,082086	5,057718	5,093239	5,068476	5,041042
6,0	5,4212	5,096049	5,045525	4,997663	5,096049	5,074695	5,106793	5,084355	5,060413
7,0	5,4234	5,113562	5,078590	5,044862	5,113562	5,096827	5,123189	5,104715	5,086119

Tabela 5.23: Entropia de Shannon no espaço dos momentos (S_p) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7] x 2	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,3	18,9760	19,132912	19,445907	19,784004	19,132955	19,140915	19,135865	19,139288	19,149355
0,4	17,3280	17,439448	17,747056	18,084618	17,439466	17,445344	17,440586	17,444114	17,454335
0,5	16,0460	16,135947	16,439591	16,776557	16,135955	16,142041	16,136832	16,140397	16,150598
0,6	15,0000	15,081896	15,381781	15,717922	15,081896	15,088037	15,082798	15,086400	15,096290
0,7	14,1240	14,202725	14,498563	14,833227	14,202687	14,208419	14,203134	14,206751	14,216397
0,8	13,3740	13,452952	13,744705	14,077606	13,452929	13,458469	13,453128	13,456837	13,466249
0,9	12,7240	12,804248	13,091377	13,422277	12,804243	12,809694	12,804212	12,808018	12,817285
1,0	12,1560	12,237374	12,520669	12,847737	12,237370	12,242805	12,237142	12,241084	12,250301
1,2	11,2120	11,297380	11,512338	11,889278	11,297415	11,303680	11,297152	11,301711	11,311775
1,4	10,4680	10,557317	10,612758	11,130104	10,557317	10,565597	10,557406	10,563124	10,575739
1,6	9,8760	9,971798	10,650445	10,511636	9,971798	9,983032	9,972324	9,979778	9,996138
1,8	9,4080	9,510480	9,867605	10,039433	9,510480	9,525338	9,511353	9,521054	9,541919
2,0	9,0380	9,150660	9,411101	9,334660	9,150660	9,169426	9,151639	9,163938	9,189511
2,5	8,4280	8,578637	8,805296	8,158572	8,578637	8,605600	8,578396	8,597130	8,631772
3,0	8,1140	8,300346	8,478033	8,458974	8,300346	8,330307	8,297480	8,320095	8,356998
3,5	7,9600	8,166894	8,298733	8,416338	8,166894	8,195517	8,161599	8,185017	8,219268
4,0	7,8900	8,099768	8,196533	8,285022	8,099768	8,125245	8,092947	8,115304	8,145197
4,5	7,8500	8,063183	8,135279	8,202567	8,063183	8,085269	8,055660	8,076206	8,101761
5,0	7,8360	8,041492	8,096333	8,148642	8,041492	8,060530	8,033811	8,052393	4,037096
5,5	7,8300	8,027647	8,070484	8,111911	8,027647	8,044137	8,020121	8,036836	8,055532
6,0	7,8280	8,018268	8,052524	8,085976	8,018268	8,032595	8,011061	8,026090	8,042252
7,0	7,8260	8,006703	8,029948	8,052907	8,006703	8,017793	8,000308	8,012544	8,024927

Tabela 5.24: Valor da soma entrópica S_t (relação BBM) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7] x 2	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,3	13,000	13,157008	13,204546	13,225998	13,157051	13,150148	13,158205	13,152539	13,147827
0,4	13,038	13,131210	13,172640	13,192949	13,131228	13,124802	13,133418	13,127672	13,122689
0,5	13,050	13,107510	13,141260	13,160329	13,107518	13,100926	13,109389	13,103464	13,097936
0,6	13,050	13,084870	13,110654	13,128346	13,084870	13,077569	13,086363	13,080216	13,073739
0,7	13,044	13,063461	13,081075	13,097246	13,063423	13,055455	13,064632	13,058193	13,050708
0,8	13,036	13,043717	13,052944	13,067300	13,043694	13,034890	13,044502	13,037815	13,029188
0,9	13,028	13,025997	13,026709	13,038821	13,025992	13,016324	13,026431	13,019385	13,009549
1,0	13,020	13,010738	13,002160	13,012150	13,010734	13,000142	13,010790	13,003374	12,992256
1,2	13,014	12,988050	12,975842	12,965691	12,988084	12,976085	12,987702	12,979628	12,966346
1,4	13,016	12,974143	12,969523	12,931393	12,974142	12,961330	12,973715	12,965121	12,950656
1,6	13,024	12,967886	12,923402	12,912779	12,967886	12,954653	12,967595	12,958627	12,943550
1,8	13,038	12,968221	12,922220	12,904427	12,968221	12,954859	12,968182	12,958956	12,943677
2,0	13,056	12,973896	12,925731	12,905840	12,973896	12,960596	12,974178	12,964776	12,949553
2,5	13,110	13,002138	12,954189	12,903746	13,002138	12,989314	13,003312	12,993618	12,978951
3,0	13,162	13,034943	12,990170	12,952606	13,034942	13,022646	13,036956	13,027032	13,013008
3,5	13,198	13,061823	13,022227	12,994032	13,061823	13,050185	13,064539	13,054564	13,041363
4,0	13,220	13,081065	13,047364	13,021708	13,081065	13,070293	13,084286	13,074540	13,062395
4,5	13,238	13,094277	13,066117	13,043593	13,094277	13,084489	13,097793	13,088507	13,077535
5,0	13,244	13,103362	13,080019	13,060511	13,103362	13,094566	13,106997	13,098305	13,088493
5,5	13,248	13,109734	13,090313	13,073546	13,109734	13,101855	13,113360	13,105311	13,096573
6,0	13,250	13,114317	13,098049	13,083639	13,114318	13,107290	13,117854	13,110445	13,102666
7,0	13,250	13,120264	13,108538	13,097768	13,120264	13,114620	13,123497	13,117259	13,111046

Tabela 5.25: Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c		Ref. [7] x 2	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,3	Energia	82,801	83,108100	90,309251	106,723032	83,108100	82,692835	83,002401	82,772849	82,448591
	S_t	13,000	13,157008	13,204546	13,225998	13,157051	13,150148	13,158205	13,152539	13,147827
0,4	Energia	41,366	41,329011	45,489605	51,331920	41,329011	41,137820	41,279761	41,172759	41,043192
	S_t	13,038	13,131210	13,172640	13,192949	13,131228	13,124802	13,133418	13,127672	13,122689
0,5	Energia	23,039	22,922925	25,647602	33,567351	22,922925	22,827885	22,897409	22,843566	22,794751
	S_t	13,050	13,107510	13,141260	13,160329	13,107518	13,100926	13,109389	13,103464	13,097936
0,6	Energia	13,546	13,424946	15,354852	16,577635	13,425046	13,378226	13,411206	13,384312	13,374248
	S_t	13,050	13,084870	13,110654	13,128346	13,084870	13,077569	13,086363	13,080216	13,073739
0,7	Energia	8,1066	7,996896	9,442649	12,017359	7,996896	7,976711	7,989348	7,977537	7,987711
	S_t	13,044	13,063461	13,081075	13,097246	13,063423	13,055455	13,064632	13,058193	13,050708
0,8	Energia	4,7606	4,665666	5,785582	8,877230	4,665666	4,661152	4,661692	4,658909	4,680145
	S_t	13,036	13,043717	13,052944	13,067300	13,043694	13,034890	13,044502	13,037815	13,029188
0,9	Energia	2,5902	2,511704	3,408827	4,798004	2,511704	2,516799	2,509816	2,512690	2,540048
	S_t	13,028	13,025997	13,026709	13,038821	13,025992	13,016324	13,026431	13,019385	13,009549
1,0	Energia	1,1241	1,062576	1,793813	2,579645	1,062576	1,073704	1,061907	1,068437	1,099091
	S_t	13,020	13,010738	13,002160	13,012150	13,010734	13,000142	13,010790	13,003374	12,992256
1,2	Energia	-0,629	-0,658198	-0,140702	0,135245	-0,658198	-0,640868	-0,657825	-0,647297	-0,614499
	S_t	13,014	12,988050	12,97584	12,96569	12,988084	12,976085	12,987702	12,979628	12,966346
1,4	Energia	-1,558	-1,559690	-1,151847	-0,542132	-1,559690	-1,540155	-1,559191	-1,546960	-1,514863
	S_t	13,016	12,974143	12,96952	12,931393	12,974142	12,961330	12,973715	12,965121	12,950656
1,6	Energia	-2,083	-2,061785	-1,703965	-1,480056	-2,061785	-2,041950	-2,061556	-2,048752	-2,018575
	S_t	13,024	12,967886	12,923402	12,912779	12,967886	12,954653	12,967595	12,958627	12,943550
1,8	Energia	-2,392	-2,353567	-2,133055	-2,064881	-2,353567	-2,334409	-2,353766	-2,341005	-2,313277
	S_t	13,038	12,968221	12,922220	12,904427	12,968221	12,954859	12,968182	12,958956	12,943677
2,0	Energia	-2,580	-2,528475	-2,363473	-2,302444	-2,528475	-2,510509	-2,529143	-2,516782	-2,491699
	S_t	13,056	12,973896	12,925731	12,905840	12,973896	12,960596	12,974178	12,964776	12,949553

Tabela 5.26: Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o átomo de hélio confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c		Ref. [7] x 2	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
2,5	Energia	-2,797	-2,727246	-2,637370	-2,587764	-2,727246	-2,713026	-2,728895	-2,718266	-2,699568
	S_t	13,110	13,002138	12,954189	12,903746	13,002138	12,989314	13,003312	12,993618	12,978951
3,0	Energia	-2,868	-2,793536	-2,742170	-2,682918	-2,793536	-2,782817	-2,795692	-2,787013	-2,773445
	S_t	13,162	13,034943	12,990170	12,952606	13,034942	13,022646	13,036956	13,027032	13,013008
3,5	Energia	-2,893	-2,818907	-2,787880	-2,754205	-2,818907	-2,810866	-2,821182	-2,814192	-2,804282
	S_t	13,198	13,061823	13,022227	12,994032	13,061823	13,050185	13,064539	13,054564	13,041363
4,0	Energia	-2,901	-2,830159	-2,810243	-2,78845	-2,830159	-2,824019	-2,832350	-2,826679	-2,819262
	S_t	13,220	13,081065	13,047364	13,02171	13,081065	13,070293	13,084286	13,074540	13,062395
4,5	Energia	-2,905	-2,835893	-2,822318	-2,807449	-2,835893	-2,831084	-2,837917	-2,833247	-2,827528
	S_t	13,238	13,094277	13,066117	13,043593	13,094277	13,084489	13,097793	13,088507	13,077535
5,0	Energia	-2,906	-2,839174	-2,829455	-2,81879	-2,839174	-2,835309	-2,841011	-2,837100	-2,832565
	S_t	13,244	13,103362	13,080019	13,060511	13,103362	13,094566	13,106997	13,098305	13,088493
5,5	Energia	-3,000	-2,841226	-2,833952	-2,826008	-2,841226	-2,838046	-2,842884	-2,839558	-2,835872
	S_t	13,248	13,109734	13,090313	13,073546	13,109734	13,101855	13,113360	13,105311	13,096573
6,0	Energia	-2,906	-2,842600	-2,836960	-2,830838	-2,842600	-2,839940	-2,844095	-2,841228	-2,838169
	S_t	13,250	13,114317	13,098049	13,083639	13,114318	13,107290	13,117854	13,110445	13,102666
7,0	Energia	-2,906	-2,844277	-2,840601	-2,836665	-2,844277	-2,842325	-2,845500	-2,843299	-2,841086
	S_t	13,250	13,120264	13,108538	13,09776818	13,120264	13,114620	13,123497	13,117259	13,111046

5.4.2 Átomo de lítio ionizado confinado

O átomo de lítio ionizado é um sistema de dois elétrons, similar ao átomo de hélio. Para o tratamento desse sistema iremos utilizar as funções de onda utilizadas para o átomo de hélio confinado [(5.25) a (5.33)], a menos do valor dos parâmetros variacionais, que determinados para esse sistema são apresentados na tabela C.6.

Com os respectivos parâmetros determinados foram calculadas os valores esperados para as energias das funções de onda $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$, para diversos raios de confinamento. Os resultados são apresentados na tabela 5.28. A comparação dos valores obtidos no trabalho com os da Ref. [7] nos permite concluir que mesmo utilizando apenas um parâmetro variacional, as funções de onda propostas no trabalho são boas para fornecer a energia do estado fundamental do sistema em questão. Como no caso do He confinado, para certos raios de confinamento temos que os valores fornecidos pelo presente trabalho são menores dos que os fornecidos pela Ref. [7], novamente, acreditamos que o presente trabalho forneça melhores resultados para a energia nesses raios de confinamento. Para os raios de confinamento compreendidos entre $3,5 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,2 \text{ u.a.}$ e $r_c = 0,6 \text{ u.a.}$ a função de onda que fornece o melhor resultado da energia é a função $\psi_{tipo23}(r)$ e para os raios de confinamento compreendidos entre $1,0 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 0,7 \text{ u.a.}$ temos que a melhor função de onda, segundo o critério da energia é a $\psi_{tipo21}(r)$. Para $r_c = 0,4 \text{ u.a.}$ e $0,3 \text{ u.a.}$ temos a melhor função de onda sendo a $\psi_{tipo4}(r)$ e para o $r_c = 0,5 \text{ u.a.}$ temos a função $\psi_{tipo3}(r)$. Novamente as funções de onda $\psi_{tipo12}(r)$ e $\psi_{tipo13}(r)$ não fornecem uma energia razoável. Para os raios de confinamento $r_c = 1,6 \text{ u.a.}$ e $r_c = 1,8 \text{ u.a.}$ para a função de onda $\psi_{tipo13}(r)$ temos valores de energias que oscilam para valores não aceitáveis, já que não segue a tendência de crescimento da energia com a diminuição do raio, possivelmente ocorre nesses dois casos problemas de convergência numérica. Na figura 5.13, é apresentado o gráfico das energias obtidas em função do raio de confinamento, para as diversas funções de onda usadas no trabalho. Em geral, as curvas apresentam comportamentos adequados, ou seja, o valor das energias aumentam com a diminuição do raio de confinamento,

As entropias de Shannon no espaço das posições e no espaço dos momentos das funções de onda propostas, são calculadas através do uso das Eqs. (3.14) e (3.15). Os resultados são apresentados, respectivamente, nas tabelas 5.29 e 5.30. As tendências para o comportamento das entropias de Shannon em ambos os espaço são análogos ao caso do átomo de hélio confinado. No espaço das posições os valores das entropia de Shannon diminuem com o a diminuição dos raios de confinamento, tendo valores positivos para os raios de confinamento compreendidos entre $3,5 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,0 \text{ u.a.}$ (para a função $\psi_{tipo13}(r)$ os valores positivos vão até $r_c = 1,2 \text{ u.a.}$) e

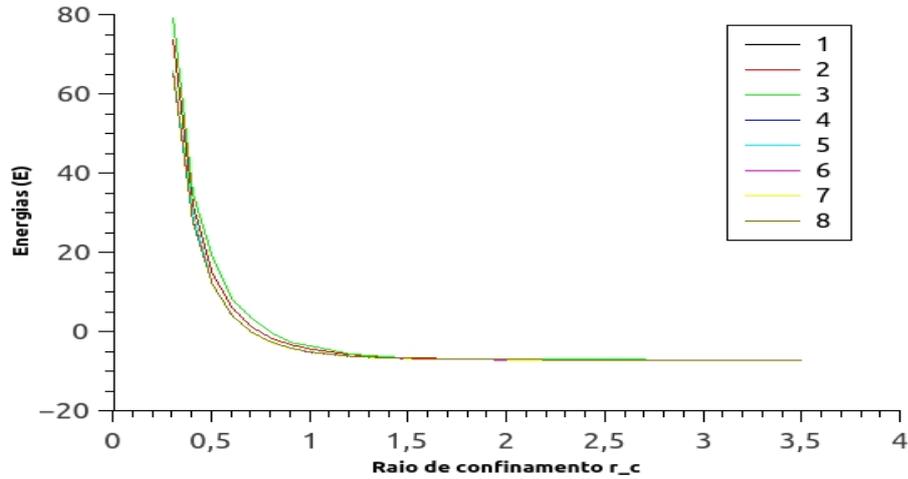


Figura 5.13: Energias do átomo de lítio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: 1= $\psi_{tipo11}(r)$, 2= $\psi_{tipo12}(r)$, 3= $\psi_{tipo13}(r)$, 4= $\psi_{tipo21}(r)$, 5= $\psi_{tipo22}(r)$, 6= $\psi_{tipo23}(r)$, 7= $\psi_{tipo3}(r)$ e 8= $\psi_{tipo4}(r)$

valores negativos para os raios de confinamento compreendidos entre $0,9 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 0,3 \text{ u.a.}$. A figura 5.14 apresenta, simultaneamente, os gráficos das entropias de Shannon no espaço das posições e no espaço dos momentos, ambos em função do raio de confinamento. Nesses gráficos fica claro o problema de convergência dos raios de confinamento $r_c = 1,6 \text{ u.a.}$ e $r_c = 1,8 \text{ u.a.}$ para a função de onda $\psi_{tipo13}(r)$ e nota-se que o ponto $r_c = 1,2 \text{ u.a.}$ da função de onda $\psi_{tipo12}(r)$ destoa um pouco do comportamento geral do gráfico.

Com os valores de $S_{r(N)}$ e $S_{p(N)}$ determinados, podemos encontrar os valores da soma entropica S_t , para diversos raios de confinamento. Os valores são dispostos na tabela 5.31. Os valores diminuem entre os raios de confinamento $3,5 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,2 \text{ u.a.}$, tendo o seu valor mais baixo no raio de confinamento $r_c = 1,0 \text{ u.a.}$ e voltando a aumentar entre os raios de confinamento $0,9 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 0,3 \text{ u.a.}$. Para as funções de onda $\psi_{tipo12}(r)$ e $\psi_{tipo13}(r)$ o valor mínimo se dá respectivamente em $r_c = 1,2$ e $r_c = 1,8$.

A relação de incerteza, para para $N = 2$ partículas, dada pela Eq. (3.16) também é obedecida nesse caso, já que o menor valor fica acima do menor valor requerido pela relação (10,095791). Vemos essas tendências no gráfico da figura 5.15, bem como a deformação das curvas fornecidas pelas funções $\psi_{tipo12}(r)$ e $\psi_{tipo13}(r)$, devido aos pontos destoantes já destacados. Ainda para a curva $\psi_{tipo13}(r)$, entre os raios de confinamento $1,8 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 1,2 \text{ u.a.}$ temos valores da soma entrópica muito próximos o que explica a aparente diferenciação de comportamento da curva, em relação as outras.

Na tabela 5.32 são dispostos os valores das energias e das somas entrópicas para as diversas

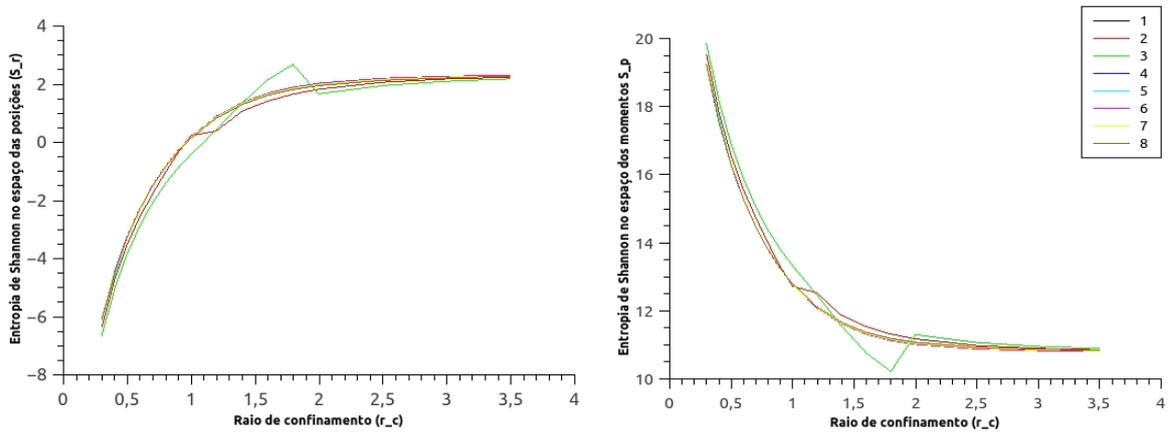


Figura 5.14: Entropias de Shannon, respectivamente, no espaço das posições e no espaço dos momentos, do átomo de lítio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$ e $8=\psi_{tipo4}(r)$

funções de onda usadas no presente trabalho. Para os raios de confinamento $3,5 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 2,0 \text{ u.a.}$ e $1,6 \text{ u.a.} \geq r_c \geq 0,8 \text{ u.a.}$ a tendência já apresentada de forma sistemática para os outros sistemas se cumpre, ou seja, a função de onda que fornece o melhor valor da energia possui o valor da soma entrópica maior, quando comparadas as outras funções. Para o raio de confinamento $r_c = 1,8 \text{ u.a.}$, existe uma exceção quando se compara as funções de onda $\psi_{tipo12}(r)$ e $\psi_{tipo13}(r)$, porém como já foi ressaltado temos problemas no cálculo para $r_c = 1,8 \text{ u.a.}$ da função $\psi_{tipo13}(r)$. Para as energias positivas, não se identifica a tendência que a melhor função de onda, segundo o critério da energia, fornece a soma entrópica S_t menor, como foi apontado no caso do oscilador harmônico confinado.

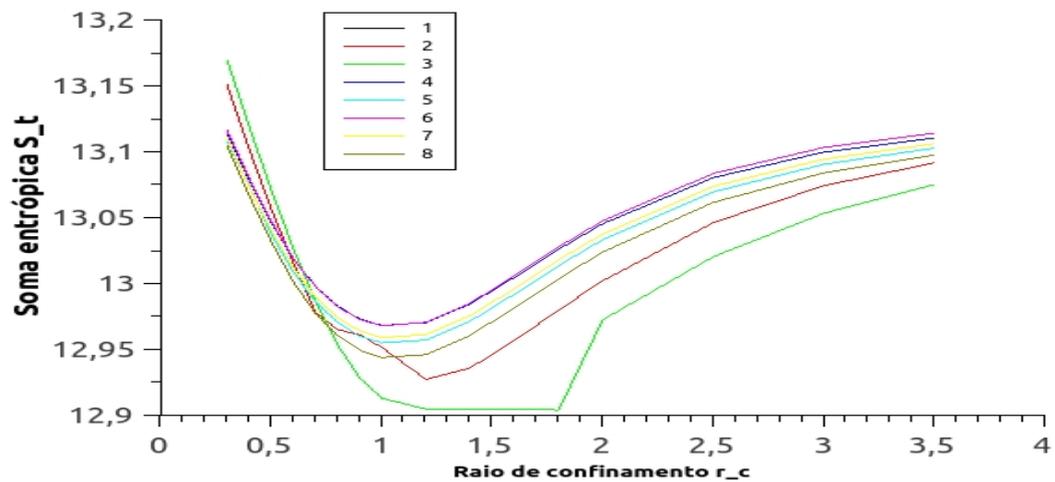


Figura 5.15: Soma entrópica do átomo de lítio ionizado confinado, fornecidas pelas funções de onda propostas no trabalho, em função do raio de confinamento. Todos os valores em unidades atômicas. Legenda: $1=\psi_{tipo11}(r)$, $2=\psi_{tipo12}(r)$, $3=\psi_{tipo13}(r)$, $4=\psi_{tipo21}(r)$, $5=\psi_{tipo22}(r)$, $6=\psi_{tipo23}(r)$, $7=\psi_{tipo3}(r)$ e $8=\psi_{tipo4}(r)$

Tabela 5.28: Energias para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7]	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,3	65,452	65,461588	73,498341	79,071889	65,461588	65,692326	65,385426	65,211955	65,027095
0,4	27,991	27,807873	32,075745	34,998645	27,807873	30,093205	27,778807	27,715605	27,691208
0,5	12,042	11,856826	14,641551	18,691881	11,856826	11,829533	11,845968	11,828470	11,863786
0,6	4,1289	3,977264	5,998372	8,114627	3,977264	3,986948	3,974218	3,978583	4,038104
0,7	-0,199	-0,312331	1,124781	3,374751	-0,312331	-0,284426	-0,312017	-0,296347	-0,224320
0,8	-2,731	-2,806367	-1,692882	-0,333162	-2,806367	-2,769497	-2,804817	-2,783126	-2,711960
0,9	-4,286	-4,325390	-3,380989	-2,768415	-4,325390	-4,284536	-4,323687	-4,298874	-4,228923
1,0	-5,275	-5,282327	-4,430352	-3,674264	-5,282327	-5,240344	-5,281034	-5,254809	-5,187958
1,2	-6,349	-6,307554	-5,842673	-5,686769	-6,307554	-6,267785	-6,307755	-6,281544	-6,223442
1,4	-6,836	-6,764077	-6,474404	-6,413246	-6,764077	-6,729176	-6,765852	-6,741587	-6,693161
1,6	-7,066	-6,977943	-6,782993	-7,112202	-6,977943	-6,948576	-6,980937	-6,959406	-6,920075
1,8	-7,176	-7,082878	-6,949698	-6,968123	-7,082878	-7,058719	-7,086628	-7,067984	-7,036460
2,0	-7,229	-7,137012	-7,044202	-6,940315	-7,137012	-7,117308	-7,141115	-7,125158	-7,099957
2,5	-7,270	-7,189435	-7,147721	-7,099947	-7,189435	-7,177374	-7,193414	-7,182589	-7,167696
3,0	-7,278	-7,205439	-7,183584	-7,158332	-7,205439	-7,197532	-7,208830	-7,201159	-7,191635
3,5	-7,279	-7,212057	-7,199014	-7,184037	-7,212057	-7,206495	-7,214875	-7,209154	-7,202583

Tabela 5.29: Entropia de Shannon no espaço das posições(S_r) para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7] x 2	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,3	-6,068	-6,076868	-6,365092	-6,664044	-6,076868	-6,106986	-6,076033	-6,085598	-6,101330
0,4	-4,424	-4,450376	-4,725641	-5,044389	-4,450376	-4,605297	-4,449418	-4,459454	-4,476260
0,5	-3,178	-3,221217	-3,503390	-3,822211	-3,221217	-3,235734	-3,220433	-3,231075	-3,249291
0,6	-2,188	-2,248444	-2,546803	-2,855830	-2,248444	-2,264292	-2,247881	-2,259303	-2,279318
0,7	-1,378	-1,457256	-1,760861	-2,069806	-1,457256	-1,474770	-1,456944	-1,469353	-1,492320
0,8	-0,706	-0,803350	-1,025039	-1,419256	-0,803350	-0,822901	-0,803300	-0,816940	-0,841895
0,9	-0,144	-0,258321	-0,341174	-0,874706	-0,258321	-0,280278	-0,258506	-0,273644	-0,301744
1,0	0,3318	0,197300	0,228249	-0,415114	0,197300	0,172604	0,196953	0,180044	0,148427
1,2	1,0712	0,894034	0,397076	0,443936	0,894034	0,863265	0,893793	0,872651	0,833512
1,4	1,5928	1,369865	1,072810	1,356749	1,369865	1,333332	1,370570	1,344837	1,299012
1,6	1,9524	1,686139	1,417990	2,140277	1,686139	1,645523	1,688618	1,658864	1,608815
1,8	2,1922	1,892154	1,657835	2,681413	1,892154	1,849809	1,896850	1,864361	1,813104
2,0	2,348	2,025697	1,826042	1,667575	2,025697	1,983748	2,032566	1,998814	1,948828
2,5	2,5236	2,193923	2,065424	1,952224	2,193923	2,157823	2,204398	2,172076	2,130259
3,0	2,5756	2,262197	2,177916	2,100636	2,262197	2,233090	2,273707	2,245420	2,212280
3,5	2,5864	2,295285	2,237173	2,182385	2,295285	2,271914	2,306467	2,282336	2,256031

Tabela 5.30: Entropia de Shannon no espaço dos momentos(S_p) para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7] x 2	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,3	19,076	19,190701	19,515194	19,832946	19,190778	19,214651	19,191757	19,195349	19,205370
0,4	17,438	17,528405	17,826985	18,162829	17,528437	17,679353	17,528901	17,532655	17,542436
0,5	16,184	16,266999	16,559303	16,892586	16,267013	16,272735	16,267100	16,270999	16,280554
0,6	15,186	15,266895	15,561783	15,881702	15,266902	15,272579	15,266620	15,270761	15,280272
0,7	14,370	14,454864	14,738730	15,056102	14,454864	14,460869	14,454328	14,458889	14,469361
0,8	13,698	13,786067	13,990078	14,372429	13,786067	13,793277	13,785613	13,790961	13,802145
0,9	13,138	13,231380	13,302212	13,802956	13,231381	13,240436	13,231161	13,237629	13,251142
1,0	12,670	12,770866	12,723146	13,328120	12,770866	12,782345	12,770910	12,778870	12,795436
1,2	11,956	12,076445	12,530129	12,460668	12,076445	12,093878	12,076787	12,088627	12,112505
1,4	11,466	11,614703	11,863224	11,547674	11,614703	11,638143	11,614637	11,630866	11,661702
1,6	11,140	11,318568	11,538763	10,763929	11,318568	11,346418	11,317292	11,337373	11,372818
1,8	10,930	11,133835	11,322055	10,222652	11,133835	11,163737	11,130889	11,153541	11,190588
2,0	10,800	11,019694	11,176073	11,304875	11,019694	11,049557	11,015078	11,038880	11,075101
2,5	10,662	10,886381	10,980777	11,068067	10,886381	10,911655	10,879095	10,901657	10,931262
3,0	10,626	10,837467	10,896281	10,952621	10,837467	10,857326	10,829552	10,848866	10,871665
3,5	10,620	10,815194	10,854340	10,892670	10,815194	10,830818	10,807627	10,823801	10,841503

Tabela 5.31: Valor da soma entrópica S_t (relação *BBM*) para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	Ref. [7] x 2	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,3	13,008	13,113832	13,150102	13,168902	13,113909	13,107665	13,115724	13,109752	13,104040
0,4	13,014	13,078030	13,101344	13,118441	13,078061	13,074056	13,079483	13,073201	13,066176
0,5	13,008	13,045782	13,055913	13,070376	13,045796	13,037001	13,046667	13,039924	13,031264
0,6	12,998	13,018451	13,014980	13,025872	13,018458	13,008287	13,018739	13,011458	13,000954
0,7	12,992	12,997607	12,977869	12,986297	12,997608	12,986100	12,997384	12,989536	12,977041
0,8	12,992	12,982717	12,965038	12,953172	12,982717	12,970376	12,982313	12,974021	12,960250
0,9	12,996	12,973060	12,961039	12,928250	12,973060	12,960159	12,972654	12,963986	12,949398
1,0	13,002	12,968166	12,951394	12,913006	12,968166	12,954949	12,967863	12,958913	12,943864
1,2	13,026	12,970479	12,927206	12,904604	12,970479	12,957143	12,970581	12,961278	12,946017
1,4	13,058	12,984568	12,936034	12,904423	12,984568	12,971475	12,985208	12,975703	12,960714
1,6	13,092	13,004706	12,956753	12,904206	13,004706	12,991941	13,005911	12,996237	12,981634
1,8	13,122	13,025989	12,979890	12,904066	13,025989	13,013547	13,027739	13,017903	13,003692
2,0	13,148	13,045391	13,002114	12,972451	13,045391	13,033306	13,047644	13,037695	13,023930
2,5	13,186	13,080304	13,046201	13,020291	13,080304	13,069478	13,083493	13,073733	13,061521
3,0	13,202	13,099664	13,074197	13,053258	13,099664	13,090416	13,103260	13,094286	13,083945
3,5	13,206	13,110479	13,091513	13,075055	13,110479	13,102733	13,114094	13,106136	13,097534

Tabela 5.32: Valores das Energias e da soma entrópica (S_t) para o Li^+ confinado, utilizando as funções de onda $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c). Todos os valores em unidades atômicas.

r_c		Ref. [7] x 2	$\psi_{\text{tipo11}}(r)$	$\psi_{\text{tipo12}}(r)$	$\psi_{\text{tipo13}}(r)$	$\psi_{\text{tipo21}}(r)$	$\psi_{\text{tipo22}}(r)$	$\psi_{\text{tipo23}}(r)$	$\psi_{\text{tipo3}}(r)$	$\psi_{\text{tipo4}}(r)$
0,3	Energia	65,452	65,461588	73,498341	79,071889	65,461588	65,692326	65,385426	65,211955	65,027095
	S_t	13,008	13,113832	13,150102	13,168902	13,113909	13,107665	13,115724	13,109752	13,104040
0,4	Energia	27,991	27,807873	32,075745	34,998645	27,807873	30,093205	27,778807	27,715605	27,691208
	S_t	13,014	13,078030	13,101344	13,118441	13,078061	13,074056	13,079483	13,073201	13,066176
0,5	Energia	12,042	11,856826	14,641551	18,691881	11,856826	11,829533	11,845968	11,828470	11,863786
	S_t	13,008	13,045782	13,055913	13,070376	13,045796	13,037001	13,046667	13,039924	13,031264
0,6	Energia	4,1289	3,977264	5,998372	8,114627	3,977264	3,986948	3,974218	3,978583	4,038104
	S_t	12,998	13,018451	13,014980	13,025872	13,018458	13,008287	13,018739	13,011458	13,000954
0,7	Energia	-0,199	-0,312331	1,124781	3,374751	-0,312331	-0,284426	-0,312017	-0,296347	-0,224320
	S_t	12,992	12,997608	12,977869	12,986297	12,997608	12,986100	12,997384	12,989536	12,977041
0,8	Energia	-2,731	-2,806367	-1,692882	-0,333162	-2,806367	-2,769497	-2,804817	-2,783126	-2,711960
	S_t	12,992	12,982717	12,965038	12,953172	2,982717	12,970376	12,982313	12,974021	12,960250
0,9	Energia	-4,286	-4,325390	-3,380989	-2,768415	-4,325390	-4,284536	-4,323687	-4,298874	4,228923
	S_t	12,996	12,973060	12,961039	12,928250	12,973060	12,960159	12,972654	12,963986	12,949398
1,0	Energia	-5,275	-5,282327	-4,430352	-3,674264	-5,282327	-5,240344	-5,281034	-5,254809	-5,187958
	S_t	13,002	12,968166	12,951394	12,913006	12,968166	12,954949	12,967863	12,958913	12,943864
1,2	Energia	-6,349	-6,307554	-5,842673	-5,686769	-6,307554	-6,267785	-6,307755	-6,281544	-6,223442
	S_t	13,026	12,970479	12,927206	12,904604	12,970479	12,957143	12,970581	12,961278	12,946017
1,4	Energia	-6,836	-6,764077	-6,474404	-6,413246	-6,764077	-6,729176	-6,765852	-6,741587	-6,693161
	S_t	13,058	12,984568	12,936034	12,904423	12,984568	12,971475	12,985208	12,975703	12,960714
1,6	Energia	-7,066	-6,977943	-6,782993	-7,112202	-6,977943	-6,948576	-6,980937	-6,959406	-6,920075
	S_t	13,092	13,004706	12,956753	12,904206	13,004706	12,991941	13,005911	12,996237	12,981634
1,8	Energia	-7,176	-7,082878	-6,949698	-6,968123	-7,082878	-7,058719	-7,086628	-7,067984	-7,036460
	S_t	13,122	13,025989	12,979890	12,904066	13,025989	13,013547	13,027739	13,017903	13,003692
2,0	Energia	-7,229	-7,137012	-7,044202	-6,940315	-7,137012	-7,117308	-7,141115	-7,125158	-7,099957
	S_t	13,148	13,045391	13,002114	12,972451	13,045391	13,033306	13,047644	13,037695	13,023930
2,5	Energia	-7,270	-7,189435	-7,147721	-7,099947	-7,189435	-7,177374	-7,193414	-7,182589	-7,167696
	S_t	13,186	13,080304	13,046201	13,020291	13,080304	13,069478	13,083493	13,073733	13,061521
3,0	Energia	-7,278	-7,205439	-7,183584	-7,158332	-7,205439	-7,197532	-7,208830	-7,201159	-7,191635
	S_t	13,202	13,099664	13,074197	13,053258	13,099664	13,090416	13,103260	13,094286	13,083945
3,5	Energia	-7,279	-7,212057	-7,199014	-7,184037	-7,212057	-7,206495	-7,214875	-7,209154	-7,202583
	S_t	13,206	13,110479	13,091513	13,075055	13,110479	13,102733	13,114094	13,106136	13,097534

6 *Conclusão e Perspectivas*

No presente trabalho foram propostas diversas funções de onda para descrever sistemas confinados simples, mais precisamente: o oscilador harmônico confinado, o átomo de hidrogênio confinado e dois de seus íons isoeletrônicos confinados (He^+ e Li^{2+}) e o átomo de hélio confinado e um de seus íons isoeletrônicos, o Li^+ confinado. Com os parâmetros variacionais determinados, foi-nos permitido definir a melhor função de onda aproximada no estado fundamental do sistema, para cada raio de confinamento.

Com tais funções de ondas determinadas ($\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$) foram calculadas, primeiramente, os valores das energias para os sistemas estudados. Para o oscilador harmônico confinado, geralmente a função de onda que fornece o melhor valor da energia é a $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, porém as outras funções de onda também apresentam valores bons para as energias. Para o átomo de hidrogênio confinado e para os seus íons isoeletrônicos (He^+ e Li^{2+}), a função de onda que geralmente fornece o melhor valor da energia é a $\psi_{\text{tipo23}}(r)$. Para alguns raios de confinamento as funções de onda $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$ também se alternam em fornecer a melhor energia para o sistema, porém, em menor frequência do que a função $\psi_{\text{tipo23}}(r)$. Em todos os casos estudados as funções de onda $\psi_{\text{tipo12}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo13}}(r)$ forneceram resultados ruins para as energias. Essa também é a tendência nos resultados das energias para o átomo de hélio confinado e seu íon isoeletrônico confinado (Li^+). O Método Variacional demonstra ser poderoso, mesmo com a utilização de apenas um parâmetro variacional ajustável obtivemos bons resultados com um custo computacional baixo.

O objetivo principal do presente trabalho, foi o estudo das entropias de Shannon para sistemas atômicos confinados simples. Com as entropias de Shannon tanto no espaço das posições quanto no espaço dos momentos, calculadas para as funções de onda propostas no trabalho $\psi_{\text{tipo11}}(r)$, $\psi_{\text{tipo12}}(r)$, $\psi_{\text{tipo13}}(r)$, $\psi_{\text{tipo21}}(r)$, $\psi_{\text{tipo22}}(r)$, $\psi_{\text{tipo23}}(r)$, $\psi_{\text{tipo3}}(r)$ e $\psi_{\text{tipo4}}(r)$, tivemos as seguintes tendências que foram observadas para os sistemas estudados: o valor das entropias de Shannon no espaço das posições decresce com a redução do raio de confinamento, tendência que do ponto de vista da Física é esperada. A entropia de Shannon indica a incerteza

na posição de uma partícula, em particular, no presente trabalho trabalho, o elétron. Assim é razoável esperar que quanto menor o raio de confinamento a incerteza na posição do elétron diminua. Por outro lado, temos o aumento dos valores das entropia de Shannon no espaço dos momentos quando se reduz o raio de confinamento. A diminuição e o aumento das entropias de Shannon nos seus respectivos espaços cumpre a relação de incerteza entrópica para cada raio de confinamento, respeitando o seu valor mínimo.

A análise da conjectura de Gadre, onde se utiliza o valor da soma entrópica S_t como um possível medidor de qualidade de função de base, foi testada para sistemas confinados. Para o caso do oscilador harmônico unidimensional confinado, tivemos o indicativo que a função de onda que melhor descreve o sistema, em um dado raio de confinamento, segundo o critério da energia, é aquela que possui menor valor da soma entrópica S_t . Nesse caso temos que as energias do oscilador harmônico confinando são todas positivas. Para o átomo de hidrogênio confinado e seus íons isoeletrônicos confinados (He^+ e Li^{2+}) bem como, para o átomo de hélio confinado e seu íon isoeletrônico confinado (Li^+), temos que para energias negativas a função de onda que fornece o melhor resultado para a energia, tem o maior valor da soma entrópica S_t . Esse resultado é cumprido de forma sistemática, com raras exceções, quando acontecem o que chamamos de problemas de convergência numérica destacados no capítulo referente a análise dos resultados. Porém, para os raios de confinamento onde as energias do sistema são positivas a tendência do resultado do oscilador harmônico confinado não é obedecida, ou seja, nem sempre a função de onda que fornece o melhor valor da energia possui o valor mínimo da soma entrópica S_t . Concluimos assim, que para energias negativas a conjectura de Gadre para sistemas confinados é cumprida. Entretanto, quando esses sistemas passam a energias positivas, essa conjectura se torna instável.

Em relação aos raros casos de problema na convergência numérica, onde aconteceram principalmente para as funções de onda $\psi_{tipo12}(r)$ e $\psi_{tipo13}(r)$ acreditamos que o problema tenha acontecido quando o algoritmo implementado no *Maple13*, por algum motivo numérico não conseguiu determinar com precisão o melhor parâmetro variacional para descrever a função de onda, levando assim a serem determinados valores das energias e das entropias de Shannon que destoassem das demais, resultados esses bem explícitos nos gráficos apresentados. Acreditamos, porém, que levando em consideração o número de valores fornecidos com ótima precisão pelo algoritmo, em comparação aos raros pontos problemáticos, esse fato não interfere na qualidade das análises.

As análise das entropias de Shannon têm se mostrado bem promissoras, sendo indicativos de muitas propriedades de sistemas quânticos. Entretanto, o seu estudo para sistemas confi-

nados é escasso na literatura, esperamos ter contribuído para suprir um pouco essa lacuna. A extensão dessas análises feitas para sistemas confinados mais complexos é uma das perspectivas do presente trabalho.

APÊNDICE A – Interpretações do Conceito de Entropia

Neste apêndice é apresentado uma revisão do conceito de entropia sob dois pontos de vista: o da Termodinâmica e o da Mecânica Estatística. A título de completude passaremos em revista os principais aspectos dessas duas partes da Física de extrema importância, localizando o seu contexto histórico, até chegar no conceito e interpretação que ambas fornecem de entropia.

A.1 A visão da Termodinâmica

A Termodinâmica é a parte da física que preocupa-se com o estudo de propriedades macroscópicas da matéria, mais especificamente, que trata dos fenômenos que envolve o comportamento térmico. Juntamente com a Mecânica Clássica e o Eletromagnetismo, ela faz parte do conglomerado de conhecimentos na Física que compõe a chamada Física Clássica.

Historicamente a Termodinâmica surge para sistematizar um conjunto de leis empíricas, ou seja, obtidas através da observação e sistematização de experimentos. Desta forma, é dito que ela possui um carácter fenomenológico. Outro aspecto relevante é que Termodinâmica não se preocupa com a explicação de como e de que é formada a matéria que ela estuda. A preocupação com a constituição microscópica da matéria e a ligação com os parâmetros macroscópicos estudados pela Termodinâmica foi primeiramente tratado pela Teoria Cinética dos Gases, sendo que mais tarde métodos estatísticos são introduzidos nesse tratamento, levando assim ao surgimento da Mecânica Estatística. A partir do tratamento estatístico da matéria para a descrição de propriedades macroscópicas dadas pela Termodinâmica surge o que podemos chamar de Termodinâmica Estatística, onde os valores das variáveis macroscópicas equivalem às médias ponderadas constituintes da matéria [52]; veremos isso com mais detalhe *a posteriori*.

A partir da sua formulação empírica, analisando um número pequeno de leis e levando em consideração basicamente três variáveis, pressão P , volume V e a temperatura T , a Termodi-

nâmica apresenta conclusões e resultados bastante satisfatórios. Entre outros, os trabalhos de Carnot, Joule, Clausius e Kelvin contribuíram para esse sucesso¹

Conceitos bastante importantes para a Termodinâmica são: a temperatura, o calor e a entropia. A noção do que representaria os conceitos de temperatura e calor já tinham sido postos em pauta desde há muito tempo. Em relação a temperatura, a noção de quente e frio como indicativo de temperatura perdurou durante algum tempo. No que tange ao calor várias teorias foram debatidas, exemplo para o calórico. Aqui não entraremos na seara de como se deu o desenvolvimento histórico das idéias, apresentando sim o que hoje já é de certa forma um consenso a respeito das definições.

A.1.1 Alguns conceitos, Equilíbrio Térmico e Lei zero

O conceito de temperatura está associado a uma propriedade comum de sistemas em equilíbrio térmico. Se considerarmos dois sistemas A e B , com estados térmicos diferentes separados por uma parede adiabática², se deixarmos o sistema atingir o equilíbrio térmico independentemente um do outro o estado de equilíbrio termodinâmico de um deles não é afetado pelo outro. De outro modo, se os dois sistemas A e B forem separados por uma parede diatérmica, com o passar do tempo ambos evoluirão para um mesmo estado de equilíbrio térmico. A noção intuitiva de temperatura é que dois sistemas em equilíbrio térmico possui a mesma temperatura. Se trabalharmos com três corpos e seguirmos o mesmo raciocínio estaremos em condições de enunciar a chamada **lei zero da termodinâmica: Se um dado sistema A está em equilíbrio com um dado sistema B , e esse sistema B está em equilíbrio com um dado sistema C , então o sistema A estará em equilíbrio com o sistema C .**

A aplicação da lei zero é a base do entendimento do mecanismo de funcionamento do termômetro. Com o passar do tempo vários tipos de termômetros foram sendo implementados, variado suas escalas de temperatura, substâncias constituintes e etc.

¹O advento e desenvolvimento dos conceitos ligados a Termodinâmica impulsionou o bom funcionamento da máquina a vapor. O impacto dos benefícios que essa máquina trouxe culminou em uma reestruturação de como se produz as mercadorias, ou seja, uma reformulação nas relações de produção. Tal reorganização de como os homens se relacionam com os meios de produção e com as mercadorias que produz, ficou muito bem caracterizado com nome de Revolução Industrial. Nesse contexto acabou-se impulsionando o capitalismo industrial da Inglaterra e mais tarde do mundo.

²Parede que não permite ao sistema interagir com o exterior, não existe troca de calor, esse sistema é chamado isolado. Uma parede não-adiabática chama-se parede diatérmica, permite o fluxo ou a troca de calor com o ambiente externo, esse sistema é chamado diatérmico.

A.1.2 1ª Lei da Termodinâmica

A discussão sobre a natureza do calor durou muito tempo, a tese que prevaleceu é que o calor é uma forma de manifestação da energia, assim como o trabalho. Em 1842, Mayer chegou ao primeiro enunciado do Princípio de Conservação de Energia, ele também conseguiu calcular a equivalência entre energia mecânica e calor, porém seu trabalho foi considerado especulativo demais e foi praticamente desprezado. Helmholtz, em 1847, fez uma formulação mais geral do Princípio da Conservação da Energia, nessa sua formulação ele utilizava ainda a expressão "força" em lugar da energia e advogava que tal princípio valia para fenômenos mecânicos, térmicos, elétricos e magnéticos [52].

A identificação do calor como energia levou diretamente ao problema de determinar o equivalente entre caloria (unidade de medida do calor) e o joule (unidade mecânica de energia). Em 1868, James Prescott Joule consegue com grande precisão através de um experimento determinar a taxa de conversão entre energia mecânica e calor, $1\text{cal} = 4,186\text{J}$, esse seria o valor aceito.

Outro aspecto relevante é que Joule descobriu que o trabalho realizado em um sistema termicamente isolado, o chamado trabalho adiabático, não dependia do caminho que o sistema percorresse, dependia apenas do estado inicial e do estado final. Assim temos uma das formas de se enunciar **a primeira lei da termodinâmica: O trabalho realizado para levar um sistema termicamente isolado de um estado inicial para um estado final independe do caminho.**

Uma das consequência desse enunciado é que podemos definir certa função de estado termodinâmico, que chamaremos de energia interna U e assim podemos escrever:

$$\Delta U = U_f - U_i = -W_{i \rightarrow f(\text{adiabático})} . \quad (\text{A.1})$$

O trabalho W na Eq. (A.1), por convenção, representa o trabalho realizado por um sistema. Assim em um processo adiabático, a energia interna do sistema aumenta $\Delta U \geq 0$ quando se realiza trabalho sobre o sistema $W_{i \rightarrow f} \leq 0$. Quando o sistema realiza trabalho $W_{i \rightarrow f} \geq 0$ a energia interna diminui $\Delta U \leq 0$.

Nessa construção a energia interna U de um sistema termodinâmico é uma função de estado e a Eq. (A.1) representa a lei da conservação da energia.

Se, diferentemente do processo anterior, permitirmos que haja troca de calor do sistema, ou seja, liberássemos o isolamento térmico, a primeira lei seria acrescida de uma quantidade Q de

calor, representando por convenção o calor fornecido a um sistema, assim temos:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W_{i \rightarrow f} . \quad (\text{A.2})$$

A energia interna aumenta $\Delta U \geq 0$ quando lhe fornecemos calor $Q \geq 0$ ou realizamos trabalho sobre ele sobre o sistema ou quando realiza-se trabalho sobre o sistema $W_{i \rightarrow f} \leq 0$. A Eq. (A.2) também remete ao princípio de conservação da energia, agora tratando da energia total de um sistema.

A.1.3 2ª Lei da Termodinâmica

Vimos anteriormente que a 1ª lei incorpora o princípio da conservação da energia, então todo sistema que a energia total é conservada satisfaz a primeira lei da Termodinâmica. No estudo das leis do movimento também temos uma lei que se refere a conservação da energia total de um sistema. Nesse ponto a Termodinâmica e as leis do movimento concordam: *a energia total de um sistema se conserva*. Essas mesmas leis do movimento são reversíveis, nada nelas permitem distinguir um sentido preferencial na ocorrência de eventos, porém a experiência cotidiana nos mostra que a ocorrência de fenômenos segue um certo sentido temporal. Tomemos um primeiro exemplo: uma pessoa que mergulha em uma piscina converte energia mecânica em energia térmica da água; entretanto, o movimento contrário, a pessoa utilizando a energia térmica convertendo-a em energia mecânica, resfriando a água e subindo de volta ao trampolim é uma cena improvável que aconteça. Um segundo exemplo: o atrito sempre tende a frear os corpos em movimento, energia mecânica se transforma em energia térmica (calor); porém, o movimento contrário, acelerar os corpos resfriando o ambiente não se observa. Atente que esses fenômenos não ferem a primeira lei da termodinâmica e podem ser descritos pelas leis do movimento, mas mesmo assim essas cenas não ocorrem (ou não ocorreram até agora). A segunda lei da termodinâmica incorporará a questão de que a ocorrência natural dos fenômenos tem um sentido preferencial [52, 53].

A segunda lei da termodinâmica surge historicamente em um problema típico de engenharia³. A invenção da máquina a vapor, como já indicamos, é considerada uma invenção fundamental para a reelaboração da cadeia produtiva de produção de manufatura e um dos elementos essenciais para o êxito da Revolução industrial. Na busca de formas para o seu aprimoramento, dois nomes se destacaram: James Watt sana problemas e faz várias modificações de ordem técnica sobre a máquina a vapor proposta por Thomas Newcomen; Carnot, em 1824, no trabalho

³Notar que a entropia de Shannon inicialmente também é elaborada com base em um problema típica de engenharia.

chamado "Reflexões sobre a potência motriz do fogo", se propôs a elaborar os aspectos teóricos para identificar formas para melhorar o rendimento de máquinas térmicas em geral. Esse trabalho de Carnot conduziu a elaboração mais precisa da segunda lei da termodinâmica por Clausius em 1850 e por Thomson (Lord Kelvin) em 1851 [54].

Uma máquina térmica (ou motor térmico) é aquela que opera ciclicamente entre uma fonte de calor quente e outra fria.

O problema que Carnot se propôs a resolver foi: *dadas uma fonte quente e uma fria, qual é o máximo de rendimento que se pode obter de um motor térmico operando entre essas duas fontes?*

O primeiro ponto a se observar é que para que se obtenha o máximo de rendimento o ciclo da máquina térmica deve ser reversível, pois se o ciclo for submetido a um processo irreversível (para o qual o sistema não poderia retornar do estado final ao estado inicial) teríamos uma perda ou degradação da energia.

O chamado ciclo de Carnot (uma máquina térmica baseada nesse ciclo chama-se máquina de Carnot) é composto por duas porções de isotermas ligadas por duas porções de adiabáticas, conforme pode ser visto na figura A.1. Com base nesse ciclo pode-se elaborar o chamado Teorema de Carnot:

1. Nenhuma máquina térmica que opere entre uma dada fonte quente e uma dada fonte fria pode ter rendimento superior ao da uma máquina de Carnot.
2. Todas as máquinas de Carnot que operem entre essas duas fontes terão o mesmo rendimento.

Com base nos trabalhos de Carnot, Clausius e Kelvin tentam traduzir a tal da irreversibilidade e enunciam a segunda lei da termodinâmica, ambas equivalentes:

Enunciado de Kelvin: = Não existe um processo termodinâmico em que o único efeito seja retirar calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade de trabalho equivalente, em outras palavras, não existe nenhuma máquina térmica cujo rendimento seja cem por cento.

Enunciado de Clausius: = É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

Em 1865, Clausius propõe uma formalização teórica que apresentará as bases para a introdução do conceito de entropia. Para um ciclo reversível entre dois reservatórios térmicos de

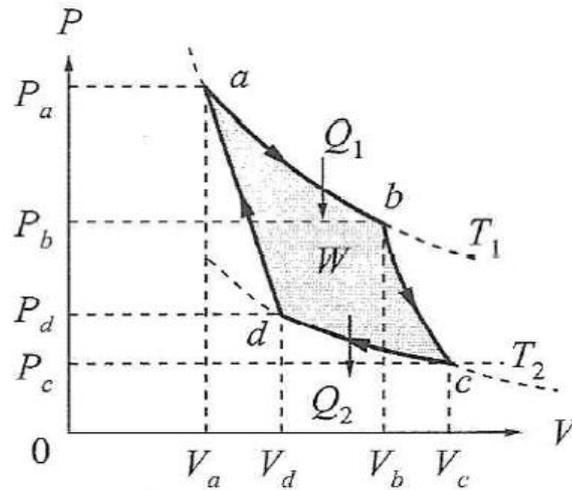


Figura A.1: Ciclo de Carnot. O Trabalho total $W = Q_1 - Q_2$ realizado pelo sistema no decorrer de um ciclo é representado graficamente pela a área sombreada no diagrama (P,V). Figura adaptada da Ref. [52].

temperaturas T_1 e T_2 , ciclo de Carnot, vale a relação

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \implies \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \equiv \sum_{i=1}^{n=2} \frac{Q_i}{T_i} = 0, \quad (\text{A.3})$$

onde Q_1 é a quantidade de calor fornecida ao sistema pela fonte quente e Q_2 é a quantidade de calor fornecida pelo sistema a fonte fria.

Clausius conseguiu demonstrar que a relação (A.3) é válida para qualquer ciclo reversível, ou seja, qualquer transformação reversível representada por um caminho C fechado num diagrama (P,V), conforme apresentado na figura A.2. A idéia básica da demonstração é reduzir o caminho C a sucessivos ciclos de Carnot infinitésimos. Assim podemos obter o chamado *teorema de Clausius*, que generaliza a relação (A.3),

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \implies \text{Para } C \text{ reversível}. \quad (\text{A.4})$$

Porém, se o caminho C é irreversível temos a chamada *desigualdade de Clausius*:

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \text{ Para } C \text{ irreversível}. \quad (\text{A.5})$$

Se temos dois caminhos reversíveis quaisquer 1 e 2, concluímos que a integral $\oint \frac{d'Q}{T}$ é independente do caminho. Assim como fizemos no caso da primeira lei da termodinâmica, onde derivamos a energia interna como uma função de estado, podemos definir uma outra função de estado do sistema baseado nessa integral, assim surge a função S , introduzida por Clausius e

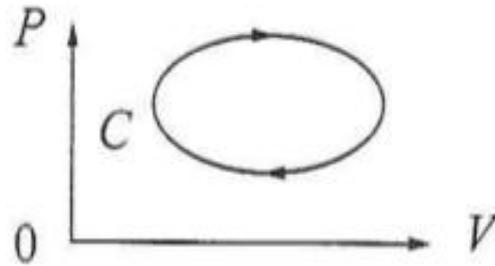


Figura A.2: Caminho fechado. Figura adaptada da Ref. [52].

denominada entropia. A unidade de entropia no sistema MKS é o joule por grau Kelvin, $\frac{J}{K}$.

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} = S_f - S_i = \Delta S \text{ para } C \text{ reversível.} \quad (\text{A.6})$$

Por outro lado, a análise de um caminho reversível 1 e de outro caminho irreversível 2 formando um ciclo C , chegamos a

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} < S_f - S_i = \Delta S \text{ para } C \text{ irreversível.} \quad (\text{A.7})$$

De forma geral podemos ter

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} \leq S_f - S_i = \Delta S, \quad (\text{A.8})$$

onde $<$ se irreversível e $=$ se reversível.

Na forma diferencial, a relação (A.8) fica:

$$d'Q \leq TdS. \quad (\text{A.9})$$

Para um sistema termicamente isolado, ou seja, um sistema contido dentro de um recipiente de paredes adiabáticas, temos $d'Q = 0$, e assim, a desigualdade (A.9) dá:

$$\Delta S \geq 0 \Rightarrow \text{ sistema isolado.} \quad (\text{A.10})$$

A desigualdade (A.10) expressa o princípio do aumento da entropia: A entropia de um sistema termicamente isolado nunca pode decrescer, não se altera em um processo reversível e aumenta em processos irreversíveis. Essa é uma outra forma de se enunciar a segunda lei da

termodinâmica. Nesse contexto temos então a função entropia como uma medida de irreversibilidade do sistema.

Como consequência desse princípio temos que o estado de equilíbrio de um sistema isolado é o estado de máxima entropia. Podemos sempre aumentar o conjunto sistema+vizinhança para representar um sistema isolado.

Como a experiência mostra que os processos naturais espontâneos que ocorrem na natureza são irreversíveis, podemos utilizar o princípio do aumento da entropia para representar tal característica. Assim podemos inferir que a evolução de um dado sistema natural ocorre com o aumento da entropia.

No caso do exemplo do atrito citado no começo da seção vemos que a convenção de energia cinética em calor é o sentido do aumento da entropia. Por isso é o caso que espera-se acontecer, e não ao contrário.

A construção feita anteriormente foi baseada no caráter fenomenológico da Termodinâmica. Entretanto pode-se fazer uma abordagem axiomática da Termodinâmica. Sem entrar em detalhes, citaremos os os quatro postulados básicos dessa construção [55]:

Primeiro postulado: o estado macroscópico de um fluido puro é completamente caracterizado pela energia interna U , pelo volume V e pela quantidade de matéria.

Segundo postulado: existe uma função de todos os parâmetros extensivos de um sistema composto, denominado entropia, $S = S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2, \dots)$, que é definida para todos os estados de equilíbrio. Na remoção de um vínculo interno, os parâmetros extensivos assumem valores que maximizam a entropia. A entropia constitui uma equação fundamental do sistema, pois é função dos parâmetros extensivos, contendo, desta forma, todo o conhecimento termodinâmico sobre o sistema.

Terceiro postulado: a entropia de um sistema composto é aditiva sobre cada um dos seus componentes. A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente da energia.

No caso de um sistema composto constituído por dois fluidos temos:

$$S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) . \quad (\text{A.11})$$

Do terceiro postulado temos ainda que:

$$\frac{\partial S}{\partial U} > 0 . \quad (\text{A.12})$$

E a aditividade da entropia significa que $S = S(U, V, N)$ é uma função homogênea de primeiro grau das suas variáveis, isto é, que:

$$S = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) . \quad (\text{A.13})$$

Para qualquer valor de λ .

Quarto postulado: a entropia se anula em um estado em que $(\frac{\partial S}{\partial U})_{V,N} = 0$.

A.2 A visão da Mecânica Estatística

Com o advento da teoria atomista, ou seja, a matéria sendo constituída por componentes microscópios, empreendeu-se um grande esforço em obter os resultados fornecidos pela Termodinâmica tratando a matéria através de um modelo específico. Essa nova teoria deveria ser capaz de fazer previsões quantitativas para observáveis macroscópicos (quantidades termodinâmicas, tratando tais constituintes microscópicos governados pelas leis da Mecânica Clássica, e mais, tarde também pela a Mecânica Quântica).

Um instrumento matemático poderoso é incorporado nessa nova teoria, a estatística. Os constituintes microscópicos que formam a matéria são em um número espetacular. Dessa forma, a aplicação das leis da mecânica a cada partícula dessa seria inconcebível, os graus de liberdade passariam de aproximadamente $N \approx 10^{23}$. O papel da estatística foi reduzir o número de variáveis a poucos valores que representassem bem o sistema. Surgiria assim a tão bem sucedida Mecânica Estatística; termo usado primeiramente em 1879 por Maxwell [56].

A.2.1 Fase inicial

O início da Mecânica Estatística se deu com a teoria cinética dos gases. Com um modelo rudimentar, resultados importantes da Termodinâmica foram derivados, sendo fornecidos também uma boa explicação para conceitos importantes como a temperatura e seus princípios básicos. Explicações importantes surgem destes conceitos como: pressão de um gás em um recipiente como sendo proveniente da colisão de moléculas constituintes do gás, a velocidade quadrática média, a explicação da temperatura resultando do movimento das moléculas, o conceito de livre caminho médio, etc. Em 1859, Maxwell fornece uma contribuição de peso a teoria, derivando o que seria a distribuição das velocidades em um gás ideal no estado de equilíbrio $f(\vec{v})$.

Em 1872 começou-se a tomar conhecimento dos trabalho de Boltzmann, nome de grande importância para a física. Adepto de questões fundamentais e, ao mesmo tempo, extremamente

polêmicas para a época, guardou trincheira com a convicção de que o conceito de probabilidade é inerente aos processos físicos e a descrição da matéria através da teoria cinética dos gases. Boltzmann foi o primeiro a derivar uma equação cinética com propriedade de irreversibilidade.

Para seu modelo cinético Boltzmann introduziu a função chamada distribuição de Maxwell-Boltzmann $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$, tal que $f(\vec{r}, \vec{p}, t)d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ é o número de moléculas, numa determinado instante de tempo, dentro do volume elementar $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$. E no limite $t \rightarrow \infty$, correspondente à situação de equilíbrio, devemos recuperar a distribuição de velocidades moleculares de Maxwell. A função $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ também deve satisfazer a seguinte condição de normalização $\int f(\vec{r}, \vec{p}, t)d^3\vec{r}d^3\vec{p} = N$.

Admitindo a presença de colisões binárias chegamos a equação de transporte de Boltzmann:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m}\vec{p}\vec{\nabla}_r + \vec{F}\vec{\nabla}_p\right)f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{colisão} \quad (\text{A.14})$$

onde \vec{F} é a força externa, m a massa da partícula e $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{colisão}$ indica a variação de $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ devido a colisões entre estas.

Para conseguir resolver a contento a Eq. (A.14), Boltzmann fez a hipótese da independência estatística, conhecida como hipótese do caos molecular, que representou durante muito tempo o ponto fraco da teoria. A hipótese molecular surge da necessidade de calcular o termo de colisão da Eq. (A.14) e não pode ser justificada com argumentos puramente mecânicos, pois ela supõe que as velocidades das moléculas estejam descorrelacionadas, ou seja,

$$f(\vec{v}_1, \vec{v}_2, t) = f(\vec{v}_1, t)f(\vec{v}_2, t) . \quad (\text{A.15})$$

Uma passagem extremamente importante e engenhosa do trabalho de Boltzmann diz respeito ao teorema H, que pode ser enunciado da seguinte maneira: a ausência de forças externas e em uma situação de equilíbrio, se $f(\vec{v}, t)$ for uma solução da equação de Boltzmann, então $H(t)$ pode ser definida pela expressão

$$H(t) = \int f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) d^3\vec{v} \quad (\text{A.16})$$

e obedece a seguinte igualdade

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 , \quad (\text{A.17})$$

de modo que, quando $\frac{dH(t)}{dt} = 0$, $f(\vec{v}, t) = f_M$, onde f_M é a distribuição de Maxwell dada por

$$f_M = C e^{-\frac{mv^2}{2KT}} , \quad (\text{A.18})$$

com C sendo uma constante.

A função $H(t)$, de acordo com a Eq. (A.17), nunca cresce com o tempo, assim, ao contrário das grandezas mecânicas que não tem direção preferencial no tempo, ou seja, não distingue passado e futuro a função $H(t)$ tem uma direção preferencial no tempo, sendo um ótimo ensejo para uma ligação com a 2ª lei da termodinâmica. Boltzmann assim fez a seguinte identificação:

$$S(t) \propto -H(t) \Rightarrow \frac{dS(t)}{dt} \geq 0 . \quad (\text{A.19})$$

Em trabalhos posteriores para aprofundar sua teoria e na tentativa de refutar críticas dirigidas a ele, Boltzmann faz um tratamento puramente estatístico de um gás, agora sem utilizar as leis da mecânica e mostra que esse modelo chega a mesma equação de estado obtida experimentalmente. Esse trabalho ficou conhecido como gás de Boltzmann. Ainda nesse trabalho Boltzmann chama a atenção para os que viram a serem conhecidos como macroestado e microestado ω . Afirmou ele que a um estado macroscópico de equilíbrio corresponde a toda uma variedade de estados onde os constituintes microestados estão em posições diferentes. Em outras palavras, a um dado estado macroscópico corresponde a um grande número de estados microscópicos. Esse estado microscópico é expressado em função do número de partículas, volume e energia $\omega(N, V, E)$ [54].

Tratando-se de um estado de equilíbrio, onde $f(\vec{v}, t) = f_M$, usando as Eqs. (A.18) e (A.16), o conceito de microestado pode-se chegar a equação de Boltzmann para a entropia:

$$S_B = k \ln \omega(N, V, E) . \quad (\text{A.20})$$

Por motivos óbvios a constante k leva o nome de constante de Boltzmann. Temos assim uma interpretação microscópica da 2ª lei da termodinâmica. A Eq. (A.20) conecta uma grandeza macroscópica, a entropia, a uma grandeza microscópica.

Boltzmann apresentou os seus trabalhos no final do século XIX, em um ambiente onde os energeticistas (Ostwald, Mach, Duhem) marcavam território defendendo a Termodinâmica como modelo de teoria científica, sem se preocupar com a constituição da matéria; além disso, negavam sistematicamente a existência dos átomos. Defensores do atomismo também exercem forte crítica ao seu trabalho, como por exemplo Loschmidt, que afirmava ser incompatível chegar a função do tipo $H(t)$ com uma direção temporal privilegiada, já que as leis da Mecânica Clássica, base de dedução de $H(t)$, são reversíveis no tempo. Mais tarde, Zermelo faria menção ao teorema de Poincaré, o qual conclui que todo sistema baseado nas leis da Mecânica Clássica retorna a seu estado inicial após um tempo de recorrência, assim a solução de equilíbrio de

Boltzmann estaria comprometida.

Com o passar do tempo Boltzmann vai esclarecendo o sentido do seu teorema $H(t)$. Boltzmann responde a Zermelo que o teorema H não é apenas mecânico e que as leis estatísticas são fundamentais para explicar um sistema com um número muito grande de partículas. Por outro lado, sabe-se hoje também que a hipótese do caos molecular não pode ser justificada pelas leis da mecânica, o que garante a legitimidade da irreversibilidade do seu teorema. O certo é que o trabalho de Boltzmann e suas conclusões forneceram resultados extremamente razoáveis.

A.2.2 Mecânica Estatística do Equilíbrio

O método usado por Boltzmann anteriormente demonstra a maneira que um sistema atinge o equilíbrio, que é essencialmente dinâmica e baseada na sua função $H(t)$. Em 1902 um químico chamado Gibbs, preocupado com situações de equilíbrio, publica um trabalho onde apresenta uma formalização da Mecânica Estatística com um método baseado no conceito de *ensembles*. Entenderemos por *ensemble* o conjunto de microestados acessíveis ao sistema.

Gibbs procurou maneiras de calcular as propriedades macroscópicas a partir das contribuições microscópicas. O valor da grandeza macroscópica nesse modelo será dado pelo valor da média dos *ensembles*, cuja legitimidade disso será apoiada na hipótese ergódica. Essa hipótese consiste em dizer que no equilíbrio, a média temporal de certa grandeza feita no laboratório num grande tempo τ equivale ao valor obtido quando calcula-se a média nos *ensembles*.

Um exemplo simples para ilustrar a hipótese ergódica é um jogo de dados. De acordo com essa hipótese, jogar um dado N vezes, fornece o mesmo valor que jogar N dados uma única vez [18].

O modo de como as contribuições microscópicas se constituem está diretamente vinculada as condições macroscópicas que o sistema está submetido. Quando o sistema está mantido com a energia constante, será denominado *ensemble* microcanônico, levando a entropia S estar ligada aos microestados acessíveis ao sistema ω como proposto por Boltzmann [Eq. (A.20)]. Outro caso mais realístico, chamado de *ensemble* canônico, é quando deixamos a temperatura constante, que nos levará a uma equação mais geral da entropia do que a dada pela Eq. (A.20). No âmbito do *ensemble* canônico derivaremos a chamada entropia de Boltzmann-Gibbs. Um terceiro caso, diz respeito ao *ensemble*, onde a condição macroscópica é que a pressão seja constante, porém não trataremos desse caso aqui.

Na construção do modelo através dos *ensembles* surge uma função extremamente importante, a chamada função de partição. Cada *ensemble* terá uma função de partição, que através

dela que as propriedades termodinâmicas são recuperadas.

Ensemble Microcanônico

Tratamos inicialmente de um sistema físico isolado, onde a energia total é constante e o estado macroscópico do sistema é completamente caracterizado por um número fixo de partículas N , um volume fixo V e uma energia constante E . Esse sistema caracteriza o *ensemble* microcanônico e o microestado será representado por $\omega(N, V, E)$.

O número de estados microscópicos com energia E , volume V e número de partículas N submetida a um vínculo macroscópico $\{X_i\}$ é dada pela função $\omega = \omega(E, V, N; \{X_i\})$. A probabilidade $P(\{X_i\})$ de encontrar o sistema sujeito ao conjunto de vínculos $\{X_i\}$ deve ser proporcional a $\omega = \omega(E, V, N; \{X_i\})$ [55]:

$$P(\{X_i\}) \propto \omega(E, V, N; \{X_i\}) . \quad (\text{A.21})$$

Consideremos agora dois sistemas físicos A_1 e A_2 , compostos pelos fluidos 1 e 2, que estão dentro de um recipiente fechado, separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável. O macroestado A_1 será representado por $\omega_1 = \omega(E_1, V_1, N_1)$ e o macroestado A_2 por $\omega_2 = \omega(E_2, V_2, N_2)$, desta forma o sistema composto é representado por:

$$\omega = \omega_1(E_1, V_1, N_1)\omega_2(E_2, V_2, N_2) . \quad (\text{A.22})$$

Supondo que a parede divisória se torne diatérmica, assim existe a possibilidade de troca de energia, com tanto que a energia total E_0 ($E_1 + E_2 = E_0$) e os outros parâmetros permanecem constantes.

Utilizando o postulado fundamental da mecânica estatística, que afirma que *Todos os estados microscópicos acessíveis a um sistema fechado em equilíbrio são igualmente prováveis* o sistema composto é igualmente provável estar em um dos microestados $\omega(E_1; E_2)$, onde⁴:

$$\omega(E_1; E_2) = \omega_1(E_1)\omega_2(E_0 - E_1) . \quad (\text{A.23})$$

Assim a probabilidade de encontrar o sistema composto num estado microscópico em que a energia do subsistema A_1 seja dada por E_1 e a energia do subsistema A_2 seja dada por $E_0 - E_1$ é dada por:

$$P(E_1) = c\omega(E_1; E_2) = c\omega_1(E_1)\omega_2(E_0 - E_1) . \quad (\text{A.24})$$

⁴Simplificando a notação, omitindo os parâmetros constantes.

Em geral com o aumento da energia os microestados $\omega(E)$ também aumentam. Portanto, analisando a Eq. (A.24), vemos que com o aumento de $\omega_1(E_1)$ conseqüentemente $\omega_2(E_0 - E_1)$ decresce, assim a função $P(E_1)$ tem um máximo. Tomando por conveniência o logaritmo da probabilidade temos:

$$\ln P(E_1) = \ln c + \ln \omega_1(E_1) + \ln \omega_2(E_0 - E_1) . \quad (\text{A.25})$$

Na situação de máxima probabilidade, temos:

$$\frac{\partial \ln P(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \omega_2(E_2)}{\partial E_2} = 0 . \quad (\text{A.26})$$

Assim podemos introduzir a definição de entropia: ***a função entropia estatística é dada pelo logaritmo do número de microestados:***

$$S(E) = k_B \ln \omega(E) . \quad (\text{A.27})$$

A definição de entropia estatística dada pela Eq. (A.27), como já tínhamos indicado antes, é análoga a Eq. (A.20) derivada por Boltzmann e tem o mesmo sentido, ou seja, liga uma quantidade macroscópica a quantidades microscópicas. Advém dessa equação a noção de que a entropia estatística mede o grau de desordem do sistema [57]. Interessante observar que no equilíbrio, onde a equação é válida, temos o máximo de microestados acessíveis ao sistema igualmente prováveis. Assim temos o mesmo comportamento da entropia termodinâmica: em um sistema fechado a entropia tende ao máximo, que é atingido no estado de equilíbrio.

Ensemble Canônico

Fisicamente a fixação da energia do sistema é uma grande idealização. Para tratarmos o sistema físico com um maior grau de realidade vamos substituir a idéia de trabalhar com a energia fixa e passamos a fixar a temperatura, ou seja, na prática consideraremos um sistema não isolado e em contato com um reservatório térmico a temperatura T . Experimentalmente a temperatura é um parâmetro mais fácil de ser mantido constante do que a energia, além de ser mais fácil observar. Em relação a energia, agora ela poderá *a priori* ter valores variáveis [57].

Como a energia pode assumir valores que podem varia de zero a infinito a principal questão que procuraremos responder é: *Qual a probabilidade P_j de encontrar o sistema S no ensemble seja encontrado para ser um dos microestados j caracterizado pela Energia E_j ?*

Equilíbrio entre um sistema e o seu reservatório térmico

Consideremos um sistema termodinâmico simples em contato com um reservatório térmico por meio de uma parede diatérmica, mas fixa e impermeável. A energia total do sistema é E_0 . A probabilidade P_j de encontrar o sistema S em um estado microscópico j é dado por:

$$P_j = c\omega_R(E_0 - E_j), \quad (\text{A.28})$$

onde $\omega_R(E)$ é o número de estados microscópicos acessíveis ao reservatório R com energia E e E_j é a energia do sistema S no particular estado microscópico j .

Fazendo uma expansão da Eq. (A.28) temos:

$$\ln P_j = \ln c + \ln \omega_R(E_0) + \left(\frac{\partial \omega_R(E_0)}{\partial E}\right)_{E=E_0}(-E_j) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \omega_R(E_0)}{\partial E^2}\right]_{E=E_0}(-E_j^2) + \dots \quad (\text{A.29})$$

Usando a definição de entropia ($S = k_B \ln \omega_R(E)$) temos:

$$\frac{\partial \ln \omega_R(E_0)}{\partial E} = \frac{1}{K_B}. \quad (\text{A.30})$$

Onde T é a temperatura do reservatório. Temos ainda que:

$$\frac{\partial^2 \omega_R(E_0)}{\partial E^2} = \frac{1}{K_B} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T}\right) \rightarrow 0. \quad (\text{A.31})$$

Assim a Eq. (A.28) fica:

$$\ln P_j = cte - \frac{1}{k_B T} E_j, \quad (\text{A.32})$$

ou seja,

$$P_j = \frac{-\beta E_j}{\sum_k \exp(-\beta E_k)}, \quad (\text{A.33})$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Assim definimos o *ensemble* canônico como sendo o conjunto de microestados j , associados à distribuição de probabilidades dada pela Eq. (A.33), acessíveis a um sistema S em contato com um reservatório térmico. Além disso, o denominador da Eq. (A.33) é denominado como a função partição do sistema, estando associada a normalização da probabilidade P_j . Sendo dada por:

$$Z = \sum_k \exp(-\beta E_k). \quad (\text{A.34})$$

Esta soma é efetuada sobre os estados microscópicos.

Com a função entropia estatística e a função de partição determinadas através de métodos estatísticos, podemos obter as propriedades termodinâmicas do sistema. Mostra-se, por exemplo, que a conexão entre o *ensemble* canônico e a termodinâmica se dá através da corres-

pondência [55]:

$$Z = \exp(-\beta F), \quad (\text{A.35})$$

onde F é a energia livre de Helmholtz.

Vamos determinar agora uma expressão para a entropia em termos da distribuição de probabilidades P_j , utilizando relações advindas da termodinâmica. Escrevemos a energia livre de Helmholtz na forma:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \sum_k \exp(-\beta E_k). \quad (\text{A.36})$$

Da termodinâmica temos que a entropia é dada por:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = K_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = k_B \ln Z = K_B \frac{1}{Z} \sum_k \exp(-\beta E_k). \quad (\text{A.37})$$

A partir da expressão P_j , dada pela Eq. (A.33), temos:

$$-\beta E_j = \ln(Z P_j). \quad (\text{A.38})$$

Inserindo a Eq. (A.38) na Eq. (A.37), obtemos a entropia em termos da distribuição de probabilidades,

$$S = -k\beta \sum_j P_j \ln P_j. \quad (\text{A.39})$$

A entropia estatística dada pela Eq. (A.39) foi deduzida para o *ensemble* canônico, ou seja, os estados microscópicos desse *ensemble* não são igualmente prováveis, como no caso do *ensemble* microcanônico; eles tem a probabilidade P_j de ocorrerem. Quando se faz os microestados serem igualmente prováveis, fazendo $P_j = \frac{1}{\omega}$, a Eq. (A.39) se reduz a forma conhecida $S = k\beta \ln \omega$ (Eq.(A.27)).

A entropia estatística dada por $S = -K\beta \sum_j P_j \ln P_j$ tem menor valor do que a $S = k\beta \ln \omega$. Invocando o sentido de desordem dada pela entropia estatística isso é, de se esperar que quando se analisa a equiprobabilidade ou não dos microestados acessíveis ao sistema.

APÊNDICE B – Método Variacional

Um método extremamente poderoso no tratamento e resolução de sistemas quânticos é o chamado Método Variacional. Quando as soluções exatas da equação de Schrodinger não são conhecidas, ou seja, na maioria dos casos exceto para sistemas simples, o Método Variacional permite fornecer soluções aproximadas da equação de Schrödinger, tanto quando tal equação pode ter suas variáveis desacopladas ou não. Assim, o presente método tem a vantagem de estimar o estado fundamental sem ter nenhum conhecimento das soluções exatas do sistema em questão, além de fornecer um critério para mensurar a qualidade da função de onda, critério esse baseado no valor da mínima energia [26, 46].

B.1 Princípio Variacional

O Método Variacional é baseado no chamado princípio variacional e enuncia que: *Dado um sistema descrito pelo hamiltoniano completo \hat{H} e uma função de onda arbitrário, que chamaremos de função teste, satisfazendo as condições necessárias aos limites do problema, verifica-se que:*

$$E[\psi_{teste}(\vec{r})] = \frac{\int \psi_{teste}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{teste}(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \psi_{teste}^*(\vec{r}) \psi_{teste}(\vec{r}) d\vec{r}} \geq E_0, \quad (\text{B.1})$$

onde $E[\psi_{teste}]$ é o funcional energia de $\psi_{teste}(\vec{r})$ definido em (B.1) e E_0 é a energia exata do estado fundamental, referente a ao $\psi_{exato}(\vec{r})$ do sistema, tal que:

$$E[\psi_{exato}(\vec{r})] = \frac{\int \psi_{exato}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{exato}(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \psi_{exato}^*(\vec{r}) \psi_{exato}(\vec{r}) d\vec{r}} = E_0. \quad (\text{B.2})$$

Demonstração: Embora não conhecendo $\psi_{exato}(\vec{r})$ do problema do Hamiltoniano, podemos usar $\psi_{exato}(\vec{r})$ como uma base e expandir qualquer função de onda correspondente ao mesmo domínio e condições limites. Então temos:

$$\psi_{teste}(\vec{r}) = \sum_i c_i \psi_{exato_i}(\vec{r}). \quad (\text{B.3})$$

Substituindo a Eq. (B.3) na Eq. (B.1) obtemos a seguinte equação:

$$E[\psi_{teste}(\vec{r})] = \frac{\sum_i c_i^* c_i E_i}{\sum_i c_i^* c_i} \geq E_0 . \quad (\text{B.4})$$

Subtraindo E_0 , energia do estado fundamental, em ambos os membros da Eq. (B.4), obtemos

$$E[\psi_{teste}(\vec{r})] - E_0 = \frac{\sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0)}{\sum_i c_i^* c_i} \geq 0 . \quad (\text{B.5})$$

Como E_i é maior ou igual a E_0 e os coeficientes $c_i^* c_i$ são positivos ou nulos, o lado direito da Eq. (B.5) é positivo ou nulo. Assim chegamos ao resultado que queríamos demonstrar.

$$E[\psi_{teste}(\vec{r})] \geq E_0 . \quad (\text{B.6})$$

A igualdade é satisfeita quando $\psi_{teste}(\vec{r})$ for a própria função $\psi_{exato}(\vec{r})$ do hamiltoniano \hat{H} do sistema para o seu estado fundamental.

Temos então do teorema variacional que o valor esperado da energia do sistema fornecido por qualquer função arbitrária $E[\psi_{teste}(\vec{r})]$ excede sempre para mais o valor esperado da energia fornecida pela função de onda exata do sistema $\psi_{exato}(\vec{r})$.

O princípio variacional não nos revela quais os tipos ou formas que devemos usar para representar as funções testes $E[\psi_{teste}(\vec{r})]$ para estimar o estado fundamental do sistema, no momento de determiná-las deve-se usar o bom senso e a intuição física [58].

As funções testes devem ser representadas usando parâmetros ajustáveis, os chamados parâmetros variacionais. Fazendo variar esses parâmetros podemos obter o melhor parâmetro variacional a minimizar o funcional $E[\psi_{teste}(\vec{r})]$. De um modo geral, escolhe-se um conjunto de N funções com parâmetros ajustáveis α , $\psi_{teste_1}(\alpha)$, $\psi_{teste_2}(\alpha)$, $\psi_{teste_3}(\alpha)$, ..., $\psi_{teste_n}(\alpha)$ e calculamos os valores $E[\psi_{teste_1}(\alpha)]$, $E[\psi_{teste_2}(\alpha)]$, $E[\psi_{teste_3}(\alpha)]$, ..., $E[\psi_{teste_n}(\alpha)]$ correspondentes, então cada valor de $E[\psi_{teste}(\alpha)]$ é maior do que E_0 . Podemos ainda, manter a forma da função teste, modificando apenas os parâmetros variacionais, se minimizarmos o funcional $E[\psi_{teste_n}(\alpha)]$ obtemos a melhor aproximação para E_0 que a forma da função ψ_{teste_n} pode assumir [figura B.1].

Quando a função tentativa é composta de uma combinação linear de n funções, linearmente independentes f_1, f_2, \dots, f_n essa função tentativa específica recebe o nome de função tentativa de Rayleigh-Ritz e os coeficientes c_i serão os parâmetros variacionais para serem determinados no processo de minimização do funcional $E[\psi_{teste_{Rayleigh-Ritz}}(\vec{r})]$ através dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Nesse caso o Método Variacional será rebatizado com o nome de

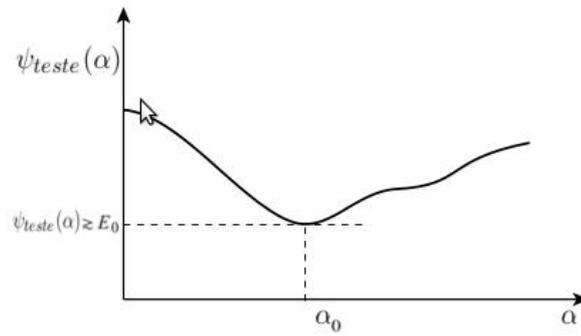


Figura B.1: Minimizando $E[\psi_{teste_n}(\alpha)]$ em relação aos parâmetros α encontramos soluções aproximadas para a equação de Schrodinger para o estado fundamental.

Método Variacional de Rayleigh-Ritz [38, 59].

$$\psi_{teste_{Rayleigh-Ritz}}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n c_i f_i \quad (\text{B.7})$$

APÊNDICE C – Parâmetros Variacionais

Apresentamos aqui, os parâmetros variacionais determinados durante o trabalho.

Tabela C.1: Parâmetros variacionais para as funções para o oscilador harmônico unidimensional confiando, utilizando as funções de onda $\psi_{tipo21}(x)$, $\psi_{tipo22}(x)$, $\psi_{tipo24}(x)$, $\psi_{tipo3}(x)$ e $\psi_{tipo4}(x)$ com diferentes distâncias de confinamento (x_c).

x_c	α_{22}	α_{24}	α_3	α_4
	$\psi_{tipo22}(x)$	$\psi_{tipo24}(x)$	$\psi_{tipo3}(x)$	$\psi_{tipo4}(x)$
0,5	0,965590	4,089447	1,925258	0,015395
1,0	0,284448	1,068170	0,526176	0,460000
1,5	0,209647	0,563152	—	—
2,0	0,242885	0,448591	0,308988	0,166198
2,5	0,309354	0,446741	0,355507	0,273179
3,0	0,368114	0,466581	0,401791	0,341917
3,5	0,406640	0,480638	0,432304	0,387428
4,0	0,430744	0,488424	0,450913	0,416055
4,5	0,446500	0,492726	0,462757	0,434906
5,0	0,457353	0,495215	0,470723	0,447970

Tabela C.2: Parâmetros variacionais para as funções de onda do átomo de hidrogênio confinado: $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c).

$r_c \mathcal{C}$	α_{11}	α_{12}	α_{13}	α_{21}	α_{22}	α_{23}	α_3	α_4
	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	0,411862	-3,505107	-6,737763	0,411862	1,780537	2,660921	0,762974	1,314487
1,0	0,437831	-1,439196	-3,007302	0,437831	1,129330	1,564370	0,618976	0,904529
1,5	0,467143	-0,726742	-1,740008	0,467143	0,934042	1,219616	0,592431	0,790813
2,0	0,500000	-0,351146	-1,087856	0,500000	0,855621	1,065458	0,598057	0,754166
2,5	0,536262	-0,109915	-0,682158	0,536262	0,826013	0,989429	0,185585	0,750409
3,0	0,575214	-0,068388	-0,400975	0,575214	0,821734	0,953331	0,647401	0,763846
3,5	0,615433	0,196359	-0,191003	0,615433	0,831434	0,939666	0,680553	0,786303
4,0	0,654984	0,302011	-0,121326	0,654984	0,848103	0,938503	0,714715	0,812302
4,5	0,691969	0,387643	0,109850	0,691969	0,867047	0,943569	0,747267	0,838088
5,0	0,725098	0,457768	0,199026	0,725098	0,885403	0,950994	0,776570	0,861500
5,5	0,753878	0,515533	0,283372	0,753878	0,901781	0,958655	0,801982	0,881680
6,0	0,778443	0,563748	0,353591	0,777990	0,915760	0,965585	0,823561	0,898591
15,0	0,925659	0,851445	0,777347	0,925659	0,986501	0,997350	0,946884	0,983446

Tabela C.3: Parâmetros variacionais para as funções de onda do átomo de hélio ionizado confinado: $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c).

r_c	α_{11}	α_{12}	α_{13}	α_{21}	α_{22}	α_{23}	α_3	α_4
	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	0,875661	-2,878391	-6,014604	0,875661	2,258660	3,128741	1,237952	1,809058
1,0	1,000000	-0,702292	-2,175713	1,000000	1,711241	2,130916	1,196113	1,508333
1,5	1,150428	-0,136888	-0,801831	1,150428	1,643468	1,906661	1,294802	1,527693
2,0	1,309968	0,604023	-0,142637	1,309968	1,696205	1,877006	1,429429	1,624604
2,5	1,450195	0,915537	0,398053	1,450195	1,770807	1,901988	1,553141	1,723001
3,0	1,556886	1,127496	0,709683	1,556886	1,831519	1,931171	1,647123	1,797182
3,5	1,633806	1,275978	0,923986	1,633806	1,874198	1,952648	1,714002	1,848235
4,0	1,689555	1,384151	1,082038	1,689555	1,903469	1,966893	1,761708	1,883145
4,5	1,731071	1,465109	1,201237	1,731071	1,923889	1,976228	1,796658	1,907567
5,0	1,762950	1,527702	1,293815	1,762950	1,938542	1,982455	1,823075	1,925163

Tabela C.4: Parâmetros variacionais para as funções de onda do átomo de lítio duplamente ionizado confinado: $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c).

r_c	α_{11}	α_{12}	α_{13}	α_{21}	α_{22}	α_{23}	α_3	α_4
	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,5	1,401429	-2,180229	-5,220023	1,401429	2,802126	3,658848	1,777293	2,372440
1,0	1,725642	0,190216	-1,202807	1,725642	2,465202	2,859992	1,942204	2,291539
1,5	2,075908	1,148940	0,368447	2,075908	2,601140	2,830707	2,241800	2,514265
2,0	2,335330	1,691244	1,060772	2,335330	2,747279	2,896756	2,470684	2,695773
2,5	2,495750	2,001406	1,513321	2,495750	2,835286	2,940788	2,609691	2,800954
3,0	2,596607	2,197663	1,801855	2,596607	2,885834	2,964341	2,694987	2,861350
3,5	2,664356	2,330625	1,998673	2,664356	2,916514	2,977171	2,750939	2,898227

Tabela C.5: Parâmetros variacionais para as funções de onda do átomo de hélio confinado: $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c).

r_c	α_{11}	α_{12}	α_{13}	α_{21}	α_{22}	α_{23}	α_3	α_4
	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,3	0,702977	-5,801934	-11,186472	0,702977	2,997378	4,465644	1,301790	2,220918
0,4	0,731135	-4,088823	-8,086113	0,731135	2,447395	3,544819	1,174527	1,871530
0,5	0,746371	-3,053018	-6,217870	0,746371	2,124147	2,998846	1,104870	1,669049
0,6	0,761541	-2,355719	-4,965525	0,761541	1,914654	2,640599	1,064347	1,540383
0,7	0,778671	-1,851620	-4,065016	0,778671	1,770452	2,389901	1,040762	1,454214
0,8	0,795815	-1,468565	-3,384331	0,795815	1,667329	2,206662	1,028022	1,394887
0,9	0,813581	-1,166716	-2,850185	0,813581	1,591826	2,068613	1,022740	1,353701
1,0	0,831988	-0,918439	-2,418631	0,831988	1,535862	1,962380	1,022879	1,325427
1,2	0,870694	-0,626293	-1,760431	0,870694	1,463648	1,814118	1,034607	1,295345
1,4	0,911732	-0,503734	-1,280398	0,911732	1,426205	1,721541	1,056857	1,288649
1,6	0,954688	0,305035	-0,926012	0,954688	1,410928	1,664151	1,086099	1,296910
1,8	0,998922	0,220105	-0,621687	0,998922	1,410335	1,630141	1,119915	1,314894
2,0	1,043591	0,308327	-0,614135	1,043591	1,419416	1,611970	1,156355	1,338890
2,5	1,150932	0,599578	-0,392929	1,150932	1,462690	1,605178	1,248558	1,408195
3,0	1,242824	0,803391	0,298836	1,242824	1,510694	1,619934	1,329253	1,471751
3,5	1,315192	0,950351	0,592210	1,315192	1,550386	1,636754	1,392600	1,521111
4,0	1,370400	1,059054	0,751876	1,370400	1,580158	1,650201	1,440393	1,557286
4,5	1,412582	1,141409	0,873263	1,412582	1,601964	1,659933	1,476420	1,583585
5,0	1,445346	1,205740	0,967964	1,445346	1,618032	1,666804	1,504013	1,602946
5,5	1,471327	1,256833	1,043598	1,471327	1,630056	1,671670	1,525597	1,617479
6,0	1,492354	1,298336	1,105201	1,492354	1,639285	1,675167	1,542839	1,628614
7,0	1,524209	1,361464	1,199180	1,524209	1,652155	1,679632	1,568510	1,644227

Tabela C.6: Parâmetros variacionais para as funções de onda do átomo de lítio ionizado confinado: $\psi_{tipo11}(r)$, $\psi_{tipo12}(r)$, $\psi_{tipo13}(r)$, $\psi_{tipo21}(r)$, $\psi_{tipo22}(r)$, $\psi_{tipo23}(r)$, $\psi_{tipo3}(r)$ e $\psi_{tipo4}(r)$ com diferentes raios de confinamento (r_c).

r_c	α_{11}	α_{12}	α_{13}	α_{21}	α_{22}	α_{23}	α_3	α_4
	$\psi_{tipo11}(r)$	$\psi_{tipo12}(r)$	$\psi_{tipo13}(r)$	$\psi_{tipo21}(r)$	$\psi_{tipo22}(r)$	$\psi_{tipo23}(r)$	$\psi_{tipo3}(r)$	$\psi_{tipo4}(r)$
0,3	1,169215	-5,210258	-10,475069	1,169215	3,471480	4,923470	1,766422	2,704437
0,4	1,210260	-3,443716	-7,344039	1,210260	2,980812	4,028138	1,665433	2,383114
0,5	1,252787	-2,376384	-5,444270	1,252787	2,647189	3,509613	1,624133	2,210963
0,6	1,297967	-1,651847	-4,159846	1,297967	2,468670	3,180821	1,614095	2,114930
0,7	1,345814	-1,093970	-3,227054	1,345814	2,357613	2,961550	1,623097	2,063677
0,8	1,396223	-0,837769	-2,513932	1,396223	2,289669	2,811585	1,644916	2,041269
0,9	1,448991	-0,707965	-1,948165	1,448991	2,251117	2,708412	1,675910	2,038777
1,0	1,503760	-0,548108	-1,487337	1,503760	2,233456	2,638280	1,713631	2,050428
1,2	1,617115	0,569552	-0,947603	1,617115	2,239394	2,563684	1,802047	2,100983
1,4	1,730698	0,712322	-0,798936	1,730698	2,276867	2,542069	1,897929	2,170115
1,6	1,838281	0,977874	-0,682865	1,838281	2,326967	2,547340	1,991685	2,242888
1,8	1,935104	1,192157	-0,473286	1,935104	2,378151	2,563920	2,076928	2,310398
2,0	2,019016	1,365548	0,721056	2,019016	2,424560	2,583253	2,150798	2,368751
2,5	2,175972	1,675249	1,181832	2,175972	2,511124	2,623516	2,287612	2,474070
3,0	2,278019	1,874057	1,473867	2,278019	2,563968	2,647853	2,374731	2,537521
3,5	2,347217	2,009723	1,674299	2,347217	2,596805	2,661791	2,432518	2,577013

Referências Bibliográficas

- 1 TSALLIS, C. (Ed.). *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics*. New York, United States of America: Springer.
- 2 HO, M. et al. Molecular similarity based on information entropies and distances. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, n. 13, p. 5469, 1998.
- 3 GUEVARA, N. L.; SAGAR, R. P.; ESQUIVEL, R. O. Local correlation measures in atomic systems. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, p. 084101, 2005.
- 4 ESQUIVEL, R. O. et al. Physical interpretation of information entropy: Numerical evidence of the collins conjecture. *Physical Review A*, v. 54, n. 1, p. 259, 1996.
- 5 DAS, C.; BHATTACHARYYA, K. Information entropy and bound quantum states. *Physics Review A*, v. 79, p. 012107, 2009.
- 6 DEHESA, J. S. et al. Quantum-information entropies for highly excited states of single-particle systems with powertype potentials. *Physical Review A*, v. 66, p. 062109, 2002.
- 7 SEN, K. D. Characteristic features of shannon information entropy of confined atoms. *Journal of Chemical Physics*, v. 123, p. 074110, 2005.
- 8 PRUDENTE, F. V. *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2007.
- 9 JR., H. M.; AQUINO, N.; FLORES-RIVEROS, A. The ground state energy of a helium atom under strong confinement. *Physics Letters A*, v. 374, p. 2044, 2010.
- 10 SECH, C. L.; BANERJEE, A. A variational approach to the dirichlet boundary condition: application to confined h-, he and li. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 44, p. 105003, 2011.
- 11 GUIMARÃES, M. N. *Estudo de Sistemas Quânticos usando o Método do Elemento Finito: Sistemas Confinados e Processos de Espalhamento*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2007.
- 12 SANTOS, L. C. *Estudo de Sistemas Atômicos Confinados Usando o Potencial de Yukawa*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2009.
- 13 RIVELINO, R.; VIANNA, J. D. M. A configuration interaction model to investigate many-electron systems in cavities. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 34, p. L645, 2001.
- 14 SHANNON, C. A mathematica theory of communication. *The Bell System Technical Journal*, v. 27, p. 379–423, 623–656, 1948.

- 15 PINEDA, J. O. de Carvalho de. *A entropia segundo Claude Shannon: O desenvolvimento do conceito fundamental da teoria da informação*. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, 2006.
- 16 EPSTEIN, I. *Teoria da Informação*. São Paulo, Brasil: Editora Ática, 1988.
- 17 SILVA Érica Marques da. *Inversão de Fourier Utilizando o Método do Máximo de Entropia*. Dissertação (Mestrado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2005.
- 18 BORGES, E. P. Irreversibilidade, desordem e incerteza: Três visões da generalização do conceito de entropia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 21, n. 4, p. 453, 1999.
- 19 EDWARDS, E. *Introdução à Teoria da Informação*. São Paulo, Brasil: Editora Cultrix, 1964.
- 20 NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information*. United States of America: Cambridge University Press, 2000.
- 21 LIMA, B. N. B. et al. *Entropia: introdução a Teoria Matemática da des(Informação)*. [S.l.], 2004. Notas de aula.
- 22 BIALYNICKI-BIRULA, I.; MYCIELSH, J. Uncertainty relations for information entropy in wave mechanics. *Communications in Mathematical Physics*, v. 44, p. 129, 1975.
- 23 GADRE, S. et al. Some novel characteristics of atomic information entropy. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 32, n. 5, p. 2602, 1985.
- 24 GILLESPIE, D. T. *Introducción a la Mecánica Cuántica*. Espanha: Reverté S.A, 1976.
- 25 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica 4*. São Paulo, Brasil: Editora Edgard Blucher, 1998.
- 26 SAKURAI, J. *Modern Quantum Mechanics*. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- 27 GADRE, S. R. Information entropy and and thomas-fermi theory. *Physical Review A*, v. 30, n. 1, p. 620, 1984.
- 28 ORLOWSKI, A. Information entropy and squeezing of quantum fluctuations. *Physics Letters A*, v. 56, n. 4, p. 2545, 1997.
- 29 MASSEN, S.; MOUSTAKIDIS, C.; PANOS, C. Comparison of the information entropy in fermionic and bosonic systems. *Physics Letters A*, v. 299, p. 131, 2002.
- 30 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Quantum Mechanics*. United States of America: Pergamon Press, 1976.
- 31 PEDRON, I. T. *Integrais, Equações Diferenciais e Entropia de Tsallis*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, 1999.
- 32 MASSEN, S.; PANOS, C. Universal property of the information entropy in atoms, nuclei and atomic clusters. *Physics Letters A*, v. 246, p. 530, 1998.

- 33 PANOS, C.; MASSEN, S. Quantum entropy for nuclei. *International Journal of Modern Physics*, v. 6, n. 3, p. 497, 1997.
- 34 MAROULIS, G.; SANA, M.; LEROY, G. Molecular properties and basis set quality: An approach based on information entropy. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 19, p. 107, 1981.
- 35 Hô, M. et al. Atomic information entropies beyond the hartree-fock limit. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 27, p. 5149, 1994.
- 36 CLEMENTI, E.; ROETTI, C. Roothaan-hartree-fock atomic wavefunctions. *Atomic data and nuclear data tables*, v. 14, p. 177, 1974.
- 37 SANTOS, M. de J. *Base Universal: Um Estudo do Espalhamento Elástico Elétron-Molécula*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2008.
- 38 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York, United States of America: Dover Publications, 1998.
- 39 ARRUDA, P. M. *Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, 2009.
- 40 MARINT, J. L.; CRUZ, S. A. Enclosed quantum systems: use of the direct variational method. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 24, p. 2899, 1991.
- 41 VARSHNI, Y. P. Accurate wavefunctions for the confined hydrogen atom at high pressures. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 30, p. L589, 1997.
- 42 ALMEIDA, M. M.; GUIMARÃES, M. N.; PRUDENTE, F. V. Sobre o confinamento espacial de sistemas quânticos: O oscilador harmônico unidimensional e o átomo de hidrogênio. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 27, n. 3, p. 395, 2005.
- 43 ALONSO, E. J. F. M. *Física Cuántica y Estadística*. Espanha: Fondo Educativo Interamericano, 1971.
- 44 ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. *Mathematical Methods for Physicists*. United States of America: Elsevier Inc, 2005.
- 45 MANIERO, A. M. *Notas de Aula do Curso de Introdução a Mecânica Quântica*. [S.l.], 2006. Notas de aula.
- 46 SILVA, A. L. B. B. e. *Introdução a Química Quântica*. [S.l.], 2003. Notas de aula.
- 47 GIMARC, B. M. Polynomial radial functions for atomic wavefunctions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 44, n. 1, p. 373, 1965.
- 48 LUDENã, E. V. Scf calculations for hydrogen in a spherical box. *The Journal of Chemical Physics*, v. 66, n. 2, p. 468, 1977.
- 49 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. United States of America: Prentice Hall, 1995.

- 50 VIANNA, J. D. M.; FAZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. São Paulo, Brasil: Livraria da Física, 2004.
- 51 KOGA, T. Hylleraas wave functions revisited. *The Journal of Chemical Physics*, v. 96, p. 1276, 1992.
- 52 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica 2*. São Paulo, Brasil: Editora Edgard Blucher, 2002.
- 53 HUANG, K. *Statistical Mechanics*. United States of America: Braun-Brumfield, 1928.
- 54 ROCHA(ORG), J. F. M. *Origem e Evolução das Idéias da Física*. Salvador, Brasil: EDUFBA, 2002.
- 55 SALINAS, S. R. A. (Ed.). *Introdução à Física Estatística*. São Paulo, Brasil: Edusp, 2008.
- 56 COUTINHO-FILHO, M. D. Reflexão sobre o desenvolvimento da mecânica estatística: Um tributo a ludwing boltzmann. *Química Nova*, v. 17, n. 6, p. 536, 1994.
- 57 PATHRIA, R. K. *Statistical Mechanics*. United States of America: Butterworth Heinemann, 1996.
- 58 ALCÁCER, L. *Introdução a Química Quântica Computacional*. Lisboa, Portugal: IST Press, 2000.
- 59 MERZBACHER, E. *Quantum Mechanics*. United States of America: Jon Wiley e Sons, 1998.