



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

Dissertação de Mestrado

**Estudo de Espalhamento em Potenciais Modelo usando a
Teoria Quântica do Movimento**

Wanisson Silva Santana

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo de Espalhamento em Potenciais Modelo usando a
Teoria Quântica do Movimento**

Wanisson Silva Santana

Orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

Co-orientador: Prof. Dr. Mirco Ragni

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 - 2014

Aos Meus Amados Pais

Agradecimentos

Inúmeras são as pessoas que tiveram grandes contribuições nessa caminhada, mas sei que a memória tem seu modo de ação limitado. Por conta disso, escolhi citar os nomes dos que a contribuição se estendeu para além do aspecto profissional e incidiu de forma direta. Primeiramente quero agradecer a Iralina, minha companheira de todas as horas, pois sem ela não teria arriscado tanto. Ao meu compadre Atanásio e meu afilhado João Gabriel, e à minha comadre Elane, pelo entusiasmo de sempre e o apoio que me deram. Aos meus irmãos Brasa e Moseito. Agradeço à turma da pós, cujo incentivo foi fundamental para a conclusão, principalmente aos mestres Yuri Hamaiana e Ricardo Martinho, ao grande Lafayette, Maria Isabel, João, Rafael(Rafete) e Leandro(Leocrete). Aos companheiros de agruras, Tanaka(China), aos Tiagos, o Silveirinha e o Valtinho, ao velho Mariva e a tantos outros que a memória teima em omitir. Essa galera soube motivar quem muito pensou em parar! À minha querida colaboradora Manu, sem você muita coisa estaria travada até hoje! E, por fim, ao Prof. Frederico Prudente, pela paciência, tolerância e dedicação e, sobretudo, por ter acreditado em mim.

"[...] A vida significa tudo
o que ela sempre significou,
o fio não foi cortado.
Porque eu estaria fora
de seus pensamentos,
agora que estou apenas fora de suas vistas?
Eu não estou longe,
apenas estou
do outro lado do Caminho...
Você que aí ficou,
siga em frente,
a vida continua,
linda e bela como sempre foi."

(Sto. Agostinho)

Resumo

Neste trabalho propomos um estudo da dinâmica de espalhamento de um pacote de onda dependente do tempo na perspectiva da Hidrodinâmica Quântica. Partindo da equação da continuidade para a densidade de probabilidade e da equação de partícula associada desejamos analisar efeitos de espalhamento, extraindo informações relevantes a tais processos para uma partícula livre sob ação de uma barreira e um poço de potencial modelo do tipo Eckart. Embora tenha angariado poucos adeptos, no que tange o seu caráter interpretativo, a formulação hidrodinâmica trás uma estrutura matemática que permite tratar diversos problemas de interesse, principalmente, em fisico-química. Por fazer um tratamento da densidade de probabilidade análogo ao da dinâmica dos fluidos, a hidrodinâmica quântica apresenta um caminho viável para abordar problemas dependentes do tempo no escopo da Mecânica Quântica, além de permitir uma abordagem interessante de problemas envolvendo muitos corpos.

Abstract

In this paper we propose a study of the scattering dynamics of spreading of a time dependent wave packet on the perspective of Quantum Hydrodynamics. Starting from continuity equation to the probability density equation and its associated particle equation we wish to analyze the effects of scattering, extracting relevant information such processes for a free particle and the one under the action of a barrier and a well potential model of Eckart type. Although raised a few fans, regarding his interpretative character, the hydrodynamic formulation behind a mathematical framework that allows to treat various problems of interest, especially in chemical-physics. To make a treatment of the probability density analogous the fluid dynamics, quantum hydrodynamics presents a viable approach for time-dependent problems in the scope of Quantum Mechanics, and allowing an interesting approach to problems involving many bodies.

Conteúdo

Lista de Tabelas	ii
Lista de Figuras	iv
1 Introdução	1
2 Problema Molecular	4
2.1 Teorema Adiabático	4
2.2 Definição do Problema	7
2.3 Separação Adiabática	9
2.3.1 Representação Diabática	11
2.3.2 Representação Adiabática	14
2.3.3 Superfícies de Energia Potencial e Caminhos de Reação	16
3 A Teoria Quântica de David Bohm	19
3.1 Genealogia da Teoria Quântica do Movimento(TQM)	19
3.1.1 A Teoria de Hamilton-Jacobi	20
3.1.2 Postulados Básicos da TQM	24
4 A Teoria Quântica do Movimento aplicada ao problema de Espalhamento	27
4.1 Diferentes perspectivas para um mesmo problema	27
4.2 Evolução temporal do pacote de onda Ψ e determinação dos campos $R(\mathbf{x}, t)$ e $S(\mathbf{x}, t)$	28
4.2.1 Implementação computacional para determinação de $\Psi(x, t)$, $R(x, t)$, $S(x, t)$ e grandezas correlatas	30
5 Discussões e Resultados	35
5.1 Partícula Livre	36
5.2 Barreira de potencial	38
5.2.1 Poço de potencial	49
6 Conclusão	53
A A equação de Schrödinger em termos das funções reais $S(\mathbf{x}, t)$ e $R(\mathbf{x}, t)$	56
Bibliografia	59

Lista de Tabelas

5.1	Valores da probabilidade de transmissão para diferentes parâmetros E, δ, x_c	40
5.2	Valores da probabilidade de transmissão para um poço de potencial	50

Lista de Figuras

5.1	Pacote de onda livre com trajetórias associadas.	37
5.2	Potencial Quântico e Força efetiva para os pontos 1, 10 e 19 distribuídos sobre o pacote de onda Livre.	37
5.3	Força efetiva em função de $x(t)$ para os pontos 1, 10 e 19, distribuídos sobre o pacote de onda Livre.	38
5.4	Potencial de Eckart centrado em $x_v = 0$, com $V_0 = 200u.a.$ e $\beta = 20$	38
5.5	Pacote de onda num potencial de Eckart.	39
5.6	Probabilidade de Transmissão com $x_c = -2, 0u.a.$ e $\delta = 0, 4$	39
5.7	Probabilidade de transmissão com $x_c = -2, 0u.a., \delta = 0, 2$	41
5.8	Probabilidade de transmissão com $x_c = -4, 0u.a., \delta = 0, 4$	41
5.9	Trajetoárias e Velocidades de 19 pontos distribuídos em torno de $x_c = -2, 0u.a.$, com $E = 40, 5u.a.$	42
5.10	Força efetiva e Energia total em função do tempo para 19 pontos distribuídos em torno de $x_c = -2, 0u.a.$, com $E = 40, 5 u.a.$	42
5.11	Trajetoárias associadas aos pontos 1, 10 e 19 em função do tempo.	43
5.12	Velocidades dos pontos 1, 10 e 19, distribuídos sobre o pacote de onda, em função do tempo.	44
5.13	Velocidades em função da posição $x(t)$ associadas aos pontos 1, 10 e 19.	44
5.14	Força efetiva em função do tempo para os pontos 1, 10 e 19 distribuídos sobre o pacote de onda.	45
5.15	Força efetiva em função da posição $x(t)$ para os pontos 1, 10 e 19 distribuídos sobre o pacote de onda.	45
5.16	Potenciais $Q(x, t)$ e $V(x)$ em função da posição $x(t)$ para os pontos 1, 10 e 19.	46
5.17	Energia total em função do tempo associada aos pontos 1, 10 e 19.	47
5.18	Energia total em função da posição $x(t)$ associada aos pontos 1, 10 e 19.	47
5.19	Energia cinética em função da posição $x(t)$ associada aos pontos 1, 10 e 19.	48
5.20	Trajetoária e Velocidade em função do tempo para $V_0 = 100u.a.$ e energia inicial média $E = 12, 5u.a.$	48
5.21	Força efetiva e potenciais clássico e quântico para $V_0 = 100u.a.$ e energia inicial média $E = 12, 5u.a.$ para os pontos 1, 10 e 19.	48
5.22	Energia total e Energia cinética em função do tempo para $V_0 = 100u.a.$ e energia inicial média $E = 12, 5u.a.$	49
5.23	Propagação e Transmissão de um pacote de onda num poço $V_0 = -200u.a.$ e energia inicial média $E = 12, 5u.a.$	50
5.24	Probabilidade de transmissão para um poço $V_0 = -200u.a.$	50

5.25	Perfis do potencial e força efetiva	51
5.26	Velocidades em função do tempo, com $V_0 = -200\text{u.a.}$	51
5.27	Perfis de energia para um potencial com $V_0 = -200\text{u.a.}$	52

Capítulo 1

Introdução

Há muito sabemos que resolver problemas de sistemas dependentes do tempo, no contexto da Mecânica Quântica, não consiste tarefa fácil, principalmente se adotarmos uma abordagem inteiramente analítica. Por conta disso, tais sistemas têm sido, crescentemente, alvo de diversos estudos. Desde problemas moleculares envolvendo processos de reação, transições de estados ressonantes, por exemplo, e, até mesmo, no campo de Estrutura Eletrônica, uma descrição dependente do tempo consiste em avanços significativos, a exemplo dos problemas abordados nas Refs. [1, 2, 3, 4]. Como podemos verificar nas referências [5, 6, 7, 8, 9], dentre outros trabalhos, a Teoria Quântica do Movimento tem se mostrado um caminho viável para uma abordagem consistente de tais sistemas.

Dentro de uma análise mais detalhada das origens da Teoria Quântica do Movimento, como a apresentada no texto de Holland [10], percebe-se claramente que tal abordagem advém da necessidade de resolver as equações dinâmicas do movimento no domínio do tempo. Haja visto que as equações dinâmicas associadas têm origem no formalismo de Hamilton-Jacobi da Mecânica Clássica, em termos de um campo de ação. É importante ressaltar que, embora tenhamos dado destaque ao problema molecular, a relevância da TQM está para além do problema de espalhamento, tendo um significativo papel na abordagem de simetrias e conservação no contexto de uma teoria de campos, por exemplo, dentre outras aplicações.

Obviamente que, desde o seu advento, as hipóteses da interpretação de De Broglie-Bohm da Mecânica Quântica [11, 12], têm permeado os mais diversos textos e discussões em torno do caráter interpretativo, a exemplo da referência [13], em especial os de natureza filosófica. De modo que, rigorosamente falando, tal abordagem nunca esteve em pleno esquecimento. No entanto, essas questões foram responsáveis por um certo distanciamento das diversas

possibilidades que a TQM apresenta. Dentre as possibilidades citadas, uma vertente que tem ganhado força a algum tempo é o uso da TQM como mecanismo didático, na perspectiva de melhorar os processos de ensino-aprendizagem nas disciplinas introdutórias à Mecânica Quântica, uma vez que tal abordagem preserva conceitos mais intuitivos relacionados à ideia de movimento, como as relações causais entre os eventos e o conceito de trajetória, ver, por exemplo, a Ref. [14].

Embora o contexto interpretativo seja uma temática recorrente, o elemento motivador desse trabalho é exatamente a crescente retomada da TQM como abordagem metodológica para tratar problemas de aplicação na Matéria Condensada, Cosmologia, Computação Quântica, dentre outras [14]. Aplicações estas que se estendem desde o estudo de aglomerados atômicos ao emaranhamento quântico. Por conta disso, neste trabalho propomos um estudo da dinâmica de espalhamento de um pacote de onda dependente do tempo na perspectiva da Hidrodinâmica Quântica, enfatizando seus aspectos mais relevantes dentro de uma teoria de movimento, como trajetória, velocidade, força efetiva, etc. Para tanto, resolvemos a equação de Schrödinger dependente do tempo em uma dimensão, por propagação temporal via método de diferenças finitas e, a partir das partes real e imaginária, associadas à função de onda, determinamos a amplitude e a fase associada que são elementos essenciais para determinação das equações dinâmicas da TQM.

A estrutura de apresentação deste trabalho segue, basicamente, as etapas de desenvolvimento do mesmo. Inicialmente, no capítulo seguinte, apresentamos o contexto do problema molecular, ressaltando suas bases teóricas mais relevantes para a fundamentação da proposta. Na sequência, desenvolvemos uma discussão sobre os aspectos introdutórios da interpretação de De Broglie - Bohm para Mecânica Quântica, enfatizando seus postulados fundamentais. Em seguida, propomos o cálculo, por método numérico, das trajetórias, velocidades, energia e força efetiva, em cada caso, para uma partícula representada por um pacote gaussiano. Mais especificamente, dedicamos o quinto capítulo à discussão da metodologia adotada, dando ênfase aos aspectos do método numérico. Estudamos a seguir alguns problemas de espalhamento dependentes do tempo, iniciando com uma partícula livre, estendendo o problema para uma barreira e, na sequência, para um poço de potencial, usando um potencial de Eckart como potencial modelo. Por fim, fizemos uma apresentação dos principais resultados, complementando-os com as discussões relevantes, e encerrando com uma conclusão onde apresentamos uma análise sintética do trabalho e dos principais resultados, além das perspectivas inerentes ao trabalho.

Capítulo 2

Problema Molecular

2.1 Teorema Adiabático

Neste capítulo apresentamos as bases teóricas do problema de muitos corpos interagentes, mais especificamente o problema molecular, dando considerável destaque à aproximação de Born-Oppenheimer. Tudo que buscamos nesta seção fundamenta-se na tentativa de responder à seguinte questão: como resolver a dinâmica de sistemas interagentes? Ou ainda, como tratar sistemas fora de um regime estacionário com hamiltonianos dependentes do tempo? Dentre as principais hipóteses que caminham nessa direção, destacamos a dos *Invariantes Adiabáticos*, segundo a qual torna-se naturalmente possível separar, num átomo, o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons. Rigorosamente, a hipótese adiabática trata de como podemos realizar transformações num sistema físico de modo que algumas variáveis dinâmicas permaneçam invariáveis, como podemos verificar na ref. [15]: *Se o movimento de um sistema mecânico, clássico, suposto ainda unidimensional e espacialmente limitado, é regido por uma hamiltoniana dependente de um parâmetro externo λ , quando esse parâmetro é variado muito lentamente (ou adiabaticamente, no sentido em que a sua variação $\delta\lambda$ em um período do movimento é muito menor que λ), existem determinadas variáveis dinâmicas, chamadas invariantes adiabáticos, cujo valor permanece imune à variação de λ .* Embora tenha sido enunciada inicialmente no contexto da mecânica clássica, a hipótese adiabática, também denominada *Hipótese Adiabática de Ehrenfest*, esteve no bojo da construção da velha teoria quântica, principalmente no que tange às primeiras tentativas de quantização dos sistemas periódicos. A hipótese adiabática encontra-se no cerne dos principais modelos aproximativos para tratamento de sistemas com hamiltonianos dependentes do tempo, de

modo que, supondo um hamiltoniano dependente do tempo que varia continuamente de um valor H_0 , no instante t_0 até um valor H_1 no instante t_1 , podemos escrevê-lo como uma função contínua de um parâmetro s num instante $t = t_0 + sT$, onde

$$T = t_1 - t_0 \quad (2.1)$$

$$s = \frac{t - t_0}{T} \quad , \quad (2.2)$$

com $H(t_0) = H_0$ e $H(t_1) = H_1$. Assim, a evolução do sistema irá depender do parâmetro T , que irá designar a rapidez com que o sistema responde às modificações. Nesse caso, o operador de evolução pode ser posto como

$$U(t, t_0) = U_T(s) \quad , \quad (2.3)$$

onde $U_T(s)$ é definido de forma que duas condições assintóticas possam ser tomadas como hipótese: transições muito rápidas, $T \rightarrow 0$, ou transições lentas, $T \rightarrow \infty$. A hipótese das transições lentas consiste o domínio de validade do *Teorema Adiabático*, e permite estabelecer o seguinte resultado:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} U_T(s) P_j(0) = \lim_{T \rightarrow \infty} P_j(s) U_T(s) \quad j = 1, 2, \dots \quad (2.4)$$

onde P_1, P_2, \dots, P_j são operadores de projeção que atuam nos subespaços do hamiltoniano $H(s)$, definidos pelos conjuntos de autovalores discretos de $H(s)$: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_j$, sendo os operadores P_j funções contínuas de s . Por questão de simplificação, admitimos um espectro discreto para os autovalores de $H(s)$ e supomos que as propriedades a seguir estão asseguradas:

- Os autovalores permanecem distintos durante todas as transições no intervalo $0 \leq s \leq 1$

$$\varepsilon_j(s) \neq \varepsilon_k(s) \quad \forall \quad j, k \quad . \quad (2.5)$$

- As derivadas de primeira e segunda ordem de $P_j(s)$ em relação a s são definidas e contínuas em todo intervalo de definição.

Assim, o hamiltoniano do sistema pode ser expandido em termos dos operadores de projeção:

$$H(s) = \sum_j \varepsilon_j(s) P_j(s) \quad (2.6)$$

satisfazendo à equação dinâmica:

$$i\hbar \frac{d}{ds} U_T(s) = T H(s) U_T(s) \quad . \quad (2.7)$$

Supondo que os subespaços de $H(s)$, associados a cada autovalor, sejam invariantes, ou seja,

$$P_j(s) = P_j(0) \equiv P_j \quad (2.8)$$

teremos $H(s)$ dado por:

$$H(s) = \sum_j \varepsilon_j(s) P_j \quad (2.9)$$

sendo, nesse caso, P_j uma constante de movimento:

$$U_T(s) P_j U_T^\dagger(s) = P_j \quad (2.10)$$

Dessa forma, uma solução possível para a equação dinâmica é:

$$U_T(s) = \exp\left(-\frac{iT}{\hbar} \int_0^s H(\sigma) d\sigma\right) = \sum_j e^{-\frac{iT}{\hbar} \phi_j(s)} P_j \quad (2.11)$$

com

$$\phi_j(s) = \int_0^s \varepsilon_j(\sigma) d\sigma \quad (2.12)$$

evidenciando, assim, a principal implicação do Teorema Adiabático que é o fato dos vetores de estado, para instantes distintos, diferirem apenas por um fator de fase. Em outras palavras, segundo o Teorema Adiabático, é possível fazer o hamiltoniano do sistema evoluir no tempo sem modificar os autovetores correspondentes aos autovalores de H_0 num instante t_0 .

2.2 Definição do Problema

A dinâmica molecular, para regimes não-relativísticos, pode ser inteiramente obtida a partir da resolução da equação de Schödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)}{\partial t} = \hat{\mathbf{H}}_{mol} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) \quad , \quad (2.13)$$

onde \mathbf{R} descreve a configuração espacial dos núcleos, \mathbf{r} a configuração espacial eletrônica, ambos definidos em relação a um referencial que permite separar o movimento nuclear do movimento dos elétrons, e $\hat{\mathbf{H}}_{mol}$ o hamiltoniano molecular. O hamiltoniano molecular independente do tempo para N núcleos e n elétrons, livres da ação de campos externos é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{mol} = & - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{r_{ij}} + \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{A=1 \\ B \neq A}}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad , \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde M_A é massa do A -ésimo núcleo atômico, R_{AB} é a distância entre o A -ésimo e o B -ésimo núcleo, m_e a massa do elétron, r_{ij} é a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron, r_{iA} é a distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo, Z_A e Z_B são, respectivamente, os números atômicos do A -ésimo e do B -ésimo núcleos. Os dois primeiros somatórios no hamiltoniano molecular correspondem aos termos de energia cinética, onde ∇_i^2 e ∇_A^2 são, respectivamente, os operadores laplacianos de $3N$ dimensões associados, nessa ordem, às n coordenadas do i -ésimo elétron e às N coordenadas do A -ésimo núcleo.

Como $\hat{\mathbf{H}}_{mol}$ é independente do tempo, ou seja, $\hat{\mathbf{H}}_{mol} \equiv \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, a solução geral da equação dinâmica do sistema molecular pode ser dada por:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) = \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) f(t) \quad , \quad (2.15)$$

Aplicando o método de separação de variáveis na equação (2.13), para o perfil de solução

proposta, teremos:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial [\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) f(t)]}{\partial t} &= \hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) [\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) f(t)] \\ i\hbar \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{d}{dt} f(t) &= \left[\hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] f(t) \quad , \end{aligned}$$

ou ainda,

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) = \frac{1}{\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})} \hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad , \quad (2.16)$$

de modo que a igualdade (2.16) só se verifica se ambos os membros forem iguais à uma constante, nesse caso

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) = \frac{1}{\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})} \hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{mol} \quad , \quad (2.17)$$

onde E_{mol} é a energia molecular. Assim, a parte temporal nos dá:

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) &= E_{mol} \\ f(t) &= e^{-iE_{mol}t/\hbar} \quad . \end{aligned} \quad (2.18)$$

A parte espacial é dada pela equação de autovalor a seguir:

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{mol}^{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad , \quad (2.19)$$

de modo que as soluções possíveis correspondem aos estados estacionários do sistema molecular. Assim, a solução geral pode ser escrita como

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) = \psi_{\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-iE_{mol}^{\alpha}t/\hbar} \quad (2.20)$$

ou

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-iE_{mol}^{\alpha}t/\hbar} \quad (2.21)$$

e resolver o problema molecular consiste, essencialmente, resolver a equação (2.19). Para tanto, algumas simplificações podem ser feitas de maneira que as soluções correspondam

a estados estacionários do sistema. Uma contribuição bastante significativa neste sentido foi dada por Born e Oppenheimer ao proporem, fundamentados nas inferências da hipótese Adiabática, a possibilidade de tratarmos a dinâmica dos elétrons separada do movimento dos núcleos.

2.3 Separação Adiabática

No estudo de sistemas moleculares, é possível dividir exatamente a equação de Schrödinger, através da separação adiabática, em dois problemas: um relacionado com o movimento eletrônico e o outro com o movimento dos núcleos. Esta abordagem satisfaz integralmente às condições previstas pelo teorema adiabático quando admitimos as massas nucleares muito maiores que a dos elétrons. Dessa forma, qualquer parâmetro λ que esteja associado à dinâmica dos núcleos irá variar lentamente e, assim sendo, o Hamiltoniano molecular não terá variações significativas originadas da dinâmica nuclear. Para exemplificar, consideremos uma comparação entre as energias de rotação e vibração associadas ao movimento dos núcleos e a energia associada ao estado eletrônico:

$$\varepsilon^{rot} \approx x^2 \varepsilon^{vib} \approx x^4 \varepsilon^{ele} \quad (2.22)$$

com $x = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ e $m \ll M$. Enquanto o núcleo realiza 100 vibrações em torno do ponto de equilíbrio, os elétrons realizam 10.000 revoluções, isso evidencia a relação de escala entre a energia de vibração do núcleo e a energia orbital do elétron, diretamente associada com o fato dos núcleos serem mais massivos que os elétrons. Embora os núcleos sejam mais massivos que os elétrons, ambos estão sujeitos a forças repulsivas com mesma ordem de grandeza, os núcleos tendem a se mover mais lentamente que os elétrons e a organização da nuvem eletrônica em torno dos núcleos, devido ao movimento dos mesmos, ocorre praticamente de maneira instantânea. Consideramos, inicialmente, como uma boa aproximação, que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos e a energia potencial de repulsão dos núcleos é uma constante que, adicionada a um operador, não altera suas autofunções, mas apenas seus autovalores, que são acrescidos do valor dessa constante. Com isso, podemos reescrever o hamiltoniano molecular, equação (2.14), como segue:

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \equiv \left[\hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \quad (2.23)$$

onde

$$\hat{\mathbf{H}}_{ele} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{A=1 \\ B \neq A}}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.24)$$

com

$$\hat{\mathbf{T}}_N = -\sum_{A=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \quad . \quad (2.25)$$

Dessa forma, a hipótese adiabática nos permite inferir que, para uma dada configuração nuclear, o conjunto de autovetores da base eletrônico consiste, com boa aproximação, num conjunto base para o hamiltoniano molecular, ou seja, $[\hat{\mathbf{H}}_{ele}, \mathbf{R}] = 0$. Assim, a equação

$$[\hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{mol} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.26)$$

e a função de onda $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ pode ser expandida em termos da base eletrônica:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \xi_{\alpha}(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad (2.27)$$

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

$$\hat{\mathbf{H}}_{ele} \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = E_{ele}^{\alpha}(\mathbf{R}_0) \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0); (\alpha = 1, 2, \dots, \infty) \quad , \quad (2.28)$$

onde $E_{ele}^{\alpha}(\mathbf{R}_0)$ são os autovalores eletrônicos e \mathbf{R}_0 representa um conjunto de coordenadas nucleares que pode ser igual ou não à \mathbf{R} . As funções satisfazem às condições de ortogonalidade e completza:

$$\int \zeta_{\alpha}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \zeta_{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) d^3N \mathbf{r} = \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad (2.29)$$

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} \zeta_{\alpha}^*(\mathbf{r}'; \mathbf{R}_0) \zeta_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.30)$$

formando uma base completa no espaço de Hilbert. Por sua vez, as funções $\xi_\alpha(\mathbf{R})$ representam os coeficientes da expansão exata de $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ na base $\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$, com $(\alpha = 1, 2, \dots, \infty)$.

Para diferentes configurações nucleares podemos ter diferentes bases eletrônicas, desse modo, como escolher convenientemente as funções de base? Trataremos a seguir as duas principais abordagens chamadas: Representação Diabática e Representação Adiabática.

2.3.1 Representação Diabática

Na Representação Diabática, a base eletrônica é obtida para uma configuração fixa das coordenadas nucleares, ou seja, para \mathbf{R}_0 constante, e as funções $\zeta_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$ não variam com as coordenadas nucleares. Reescrevendo $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ em termos da representação diabática, teremos:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \xi_\alpha^d(\mathbf{R}) \zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad , \quad (2.31)$$

onde d denota a representação diabática. Assim, da equação dinâmica (??), resulta:

$$\left[\hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{H}}_{ele} \right] \sum_{\alpha=0}^{\infty} \xi_\alpha^d(\mathbf{R}) \zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) = E_{mol} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \xi_\alpha^d(\mathbf{R}) \zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad (2.32)$$

ou

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} \left[\zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \hat{\mathbf{T}}_N \xi_\alpha^d(\mathbf{R}) + \xi_\alpha^d(\mathbf{R}) \hat{\mathbf{H}}_{ele} \zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \right] = \sum_{\alpha=0}^{\infty} E_{mol} \zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \xi_\alpha^d(\mathbf{R}) \quad . \quad (2.33)$$

Reescrevemos o Hamiltoniano eletrônico (??) pela adição e subtração dos termos $\hat{\mathbf{V}}_{ele,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$ e $\hat{\mathbf{V}}_{N,N}(\mathbf{R}_0)$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & \hat{\mathbf{T}}_{ele} + \hat{\mathbf{V}}_{ele,ele}(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{V}}_{ele,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \\ & + \hat{\mathbf{V}}_{N,N}(\mathbf{R}) + \hat{\mathbf{V}}_{ele,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{\mathbf{V}}_{N,N}(\mathbf{R}_0) - \hat{\mathbf{V}}_{ele,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) - \hat{\mathbf{V}}_{N,N}(\mathbf{R}_0) \quad , \end{aligned} \quad (2.34)$$

onde $\hat{\mathbf{V}}_{ele,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$ e $\hat{\mathbf{V}}_{N,N}(\mathbf{R}_0)$ são os termos de interação entre os pares elétron-núcleo e núcleo-núcleo, respectivamente, para uma determinada configuração dos núcleos \mathbf{R}_0 . Podemos tomar a expressão (2.34) na forma:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{\mathbf{V}}_{ele,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \\ &+ \hat{\mathbf{V}}_{N,N}(\mathbf{R}) - \hat{\mathbf{V}}_{ele,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) - \hat{\mathbf{V}}_{N,N}(\mathbf{R}_0) \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \quad (2.36)$$

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

$$\hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{\mathbf{V}}_{ele,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{\mathbf{V}}_{N,N}(\mathbf{R}) \quad (2.37)$$

e

$$\hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = \hat{\mathbf{V}}_{ele,N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) - \hat{\mathbf{V}}_{N,N}(\mathbf{R}_0) \quad . \quad (2.38)$$

Substituindo a equação (2.36) na (2.33), teremos:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \left\{ \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \hat{\mathbf{T}}_N \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) + \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \left[\hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right] \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \right\} \\ = \sum_{\alpha=0}^{\infty} E_{mol} \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \quad . \end{aligned} \quad (2.39)$$

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

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \left[\int \zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \right] \hat{\mathbf{T}}_N \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) + \\ \sum_{\alpha=0}^{\infty} \left\{ \int \zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \left[\hat{\mathbf{H}}_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right] \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \right\} \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) = \\ \sum_{\alpha=0}^{\infty} E_{mol} \left[\int \zeta_{\beta}^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \zeta_{\alpha}^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \right] \xi_{\alpha}^d(\mathbf{R}) \quad . \end{aligned} \quad (2.40)$$

Aplicando-se a condição de ortogonalidade e a equação de autovalor para a base eletrô-

nica, chegamos a

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{T}}_N \xi_\beta^d(\mathbf{R}) + \sum_\alpha \left[\int \zeta_\beta^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) [\hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right. \\ \left. + E_{ele}^\alpha(\mathbf{R}_0)] \zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \right] \xi_\alpha^d(\mathbf{R}) = E_{mol} \xi_\beta^d(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Em notação matricial, a equação (2.41) tem a forma:

$$\mathbf{T}_N \boldsymbol{\xi}^d(\mathbf{R}) + [\mathbf{U}(\mathbf{R}; \mathbf{R}_0) - E_{mol} \cdot \mathbf{1}] \boldsymbol{\xi}^d(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.41)$$

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

$$\begin{aligned} U_{\alpha\beta} &= \int \zeta_\beta^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) [\hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + E_{ele}^\alpha(\mathbf{R}_0)] \zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \\ &= E_{ele}^\alpha(\mathbf{R}_0) \delta_{\alpha\beta} + \int \zeta_\beta^{d*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) [\hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)] \zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) d^{3N} \mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.42)$$

explicitando o operador $\hat{\mathbf{T}}_N$ teremos:

$$\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \boldsymbol{\xi}^d(\mathbf{R}) + [\mathbf{U}(\mathbf{R}; \mathbf{R}_0) - E_{mol} \cdot \mathbf{1}] \boldsymbol{\xi}^d(\mathbf{R}) = 0, \quad (2.43)$$

onde $\nabla_{\mathbf{R}}^2$ é o laplaciano de $3N$ dimensões associado às N coordenadas nucleares \mathbf{R}_A .

As matrizes $\mathbf{U}(\mathbf{R}; \mathbf{R}_0)$ correspondem aos termos não-diagonais da equação (2.43), cujos elementos diagonais são as superfícies de energia potencial diabática e os termos fora da diagonal representam os acoplamentos diabáticos entre os diferentes estados eletrônicos. Uma dificuldade encontrada nesta representação é o fato da necessidade de um número muito grande de funções $\zeta_\alpha^d(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$ para descrever, com precisão, o sistema molecular. Embora tais funções possam ser determinadas mediante cálculos *ab initio* aplicados ao problema eletrônico, o custo computacional, inerente ao procedimento, é demasiadamente alto, inviabilizando o método, principalmente, para os casos com número de elétrons elevado. Na próxima seção, faremos uma discussão sobre uma outra possibilidade de configuração nuclear para determinação das funções de base eletrônica, a representação Adiabática.

2.3.2 Representação Adiabática

Na representação adiabática podemos obter informações da estrutura eletrônica por meio de uma base que depende, parametricamente, das diferentes configurações para as coordenadas nucleares. Com esse perfil de representação, podemos interpretar que os núcleos se movimentam sob a ação de um potencial efetivo, conseqüente do movimento dos elétrons, dando origem às superfícies de energia eletrônica adiabáticas. Dessa forma, a base eletrônica será determinada usando as mesmas considerações que no caso diabático, exceto por tomarmos $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}$, de modo que teremos

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{\infty} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.44)$$

e

$$\hat{H}_{ele} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{ele}^{\alpha}(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}); \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \infty) \quad , \quad (2.45)$$

onde as superfícies de energia adiabática, $E_{ele}^{\alpha}(\mathbf{R})$, dependem das coordenadas nucleares e determinam, para cada estado eletrônico α , o potencial efetivo no qual os núcleos se movem. Desenvolvendo os mesmos passos da seção 2.3.1, a equação (2.32) torna-se:

$$\begin{aligned} - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} [\xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) + 2 [\nabla_{\mathbf{R}} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R})] \cdot [\nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R})] + \\ \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \hat{H}_{ele} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{mol} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Multiplicando ambos os membros da equação por $\zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, teremos:

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

onde a aplicação da condição de ortogonalidade associada à base eletrônica resulta:

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2M_{\beta}} \left[\nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_{\beta}^a(\mathbf{R}) + 2 \sum \bar{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) + \tau_{\beta\alpha}^{(2)} \xi_{\alpha}^a(\mathbf{R}) \right] \\
& + (E_{ele}^{\alpha}(\mathbf{R}) - E_{mol}) \xi_{\beta}^a(\mathbf{R}) = 0 \quad , \tag{2.47}
\end{aligned}$$

onde

$$\bar{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} = \int \zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \tag{2.48}$$

$$\tau_{\beta\alpha}^{(2)} = \int \zeta_{\beta}^{a*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \zeta_{\alpha}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots \infty) \tag{2.49}$$

são os termos de acoplamento não adiabático de primeira e segunda ordens, respectivamente, com $\alpha \neq \beta$; $\bar{\tau}_{\beta\alpha}^{(2)}$ são chamados termos de acoplamento adiabático. Podemos escrever os termos de acoplamento em notação matricial, como segue:

$$\frac{-\hbar^2}{2M_{beta}} \left[\nabla_{\mathbf{R}}^2 + 2\bar{\tau}_{\beta\alpha}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \tau_{\beta\alpha}^{(2)} \right] \xi^a(\mathbf{R}) + [\mathbf{E}_{ele}(\mathbf{R}) - E_{mol} \mathbf{1}] \xi^a(\mathbf{R}) = 0 \quad , \tag{2.50}$$

os elementos da matriz diagonal $\mathbf{E}_{ele}(\mathbf{R})$ são as superfícies de energia potencial adiabáticas construídas a partir do cálculo da energia eletrônica para diferentes configurações nucleares.

A representação adiabática, embora mais usual e mais completa em termos descritivos, traz consigo dificuldades computacionais inerentes à determinação dos termos de acoplamento e, nesse caso, à modelagem da dinâmica nuclear, por conta do surgimento de derivadas parciais em primeira e segunda ordens, o que acarreta um custo computacional considerável, ainda que sejam necessários um número menor de estados eletrônicos se comparada à representação diabática. Uma resultado bastante importante no estudo de moléculas, derivado

da representação adiabática, é a aproximação Born-Oppenheimer que consiste em considerar os termos de acoplamento todos nulos, de modo que a equação (2.50) irá representar, exclusivamente, a dinâmica dos núcleos, sobre uma única superfície de energia potencial:

$$\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \xi^a(\mathbf{R}) + [\mathbf{E}_{ele}(\mathbf{R}) - E_{mol} \mathbf{1}] \xi^a(\mathbf{R}) = 0 \quad . \quad (2.51)$$

Como a equação nuclear (2.51) está relacionada com os fenômenos da dinâmica molecular, uma vez que os acoplamentos entre estados eletrônicos foram desprezados, os núcleos movem-se na Superfície de Energia Potencial (SEP) obtida na solução do problema eletrônico e, como os elétrons movem-se muito mais rápido que os núcleos, podemos considerar que os elétrons em movimento geram um campo médio ao qual os núcleos estão submetidos, de modo que os autovalores de energia E correspondem à energia total do sistema, incluindo as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional do sistema molecular.

2.3.3 Superfícies de Energia Potencial e Caminhos de Reação

Uma consequência direta do conceito de Superfícies de Energia Potencial (SEP) é a possibilidade de tratarmos problemas envolvendo reações moleculares, seja no contexto de espalhamentos reativos ou de processos de fotodissociação. De um modo geral, as SEP's estão associadas às configurações de estabilidade de espécies químicas, de modo que seus mínimos se apresentam nos pontos cujas coordenadas se referem às configurações de equilíbrio.

Um dos processos mais simples, e que podemos chamar de reação química, por exemplo, é o processo do tipo $A+BC \longrightarrow AB+C$, envolvendo, pelo menos, três átomos, ocorrendo de maneira que uma ligação química pode ser formada quando outra é quebrada [16]. Normalmente, a SEP associada a três átomos (AB e C) consiste numa superfície a três coordenadas no espaço de configurações. No caso de uma estrutura poliatômica, teremos definidas as *Hipersuperfícies*. Em se tratando de um processo colinear, poderemos adotar duas coordenadas apenas, reduzindo a uma representação bidimensional da SEP. Um exemplo simples de coordenadas para um sistema colinear é tomarmos as distâncias X e Y entre os elementos constituintes do processo de reação, onde X é a distância entre os elementos A e B , e Y , por sua vez, é a distância entre os elementos B e C , de modo que podemos definir um parâmetro $\eta = X - Y$ que irá indicar os canais de reação, segundo as seguintes condições: se $\eta > 0$, teremos o arranjo $AB \longrightarrow C$, se $\eta < 0$, teremos o arranjo $A \longrightarrow BC$. Rigorosamente falando, conforme podemos verificar na referência [17], uma reação bimolecular, como a que

foi citada no exemplo, passa por uma etapa transitória antes de findar no produto da reação. Assim, o esquema mais fiel ao processo seria: $A + BC \longrightarrow ABC^* \longrightarrow AB + C$, onde ABC^* é o que se denomina de *Complexo Ativado*, e não constitui uma estrutura estável. Por conta disso, a superfície de energia potencial, em termos das distâncias nucleares da molécula, para a região do complexo ativado, não consiste numa configuração de mínimo, mas numa configuração de ponto de sela. Em outras palavras, se seguirmos algum caminho ligando duas configurações estáveis no processo, nesse caso dois mínimos representando reagente e produto, inevitavelmente esse caminho irá intersectar uma região de máximo, constituindo o que se chama de *estado de transição* e a estes caminhos damos o nome de *Caminhos de Reação*.

Todos os conceitos mencionados no último parágrafo, juntamente com uma abordagem da mecânica estatística dos processos, compõem os fundamentos do que se conhece como *Método da Transição de Estados*. Uma formulação interessante do Método de Transição de Estados é encontrada na Ref. [18], da qual transcrevemos a seguinte definição: o espaço de configuração dos átomos interagentes, num processo de reação, é dividido por uma superfície, a qual chamaremos de superfície crítica S^* , delimitando uma fronteira entre as regiões das configurações de reagentes e produtos, e que contém todos os pontos referentes aos estados do complexo ativado, ou seja, aos estados de transição. Além disso, uma superfície S^* deverá satisfazer as seguintes condições:

1. Existe um potencial adiabático $U(\mathbf{R}_i)$, dependendo das coordenadas nucleares e determinando a dinâmica do movimento nas proximidades de S^* .
2. A função distribuição, para os pontos representativos intersectando S^* na direção do produto, constitui uma distribuição do equilíbrio.
3. A taxa de um processo elementar é identificada com a velocidade dos pontos representativos cruzando a superfície crítica na direção do produto da reação.

Tais condições evidenciam a possibilidade de tratarmos os processos reativos segundo uma descrição do movimento dos núcleos, de maneira que, dadas as condições iniciais, incluindo-se aí a possibilidade de uma aproximação adiabática, e um sistema de coordenadas convenientes, podemos escrever o Hamiltoniano associada ao processo e derivar as equações de movimento. Por exemplo, para o processo bimolecular $A + BC \longrightarrow AB + C$, o Hamiltoniano associado a reagentes e produtos, em termos das coordenadas de Jacobi (r, R) , e da massa reduzida μ fica:

$$H = \frac{1}{2m}P_R^2 + \frac{1}{2\mu}p_r^2 + V(R, r), \quad (\text{reagente}) \quad (2.52)$$

$$H = \frac{1}{2m'}P_{R'}^2 + \frac{1}{2\mu'}p_{r'}^2 + V(R', r'), \quad (\text{produto}) \quad (2.53)$$

onde R é a distância entre o elemento A e o centro de massa do par BC , r é a distância entre os elementos B e C , e

$$\begin{aligned} m &= m_A m_{BC} / m_{ABC} \quad ; \quad \mu = m_B m_C / m_{BC} \\ m' &= m_C m_{AB} / m_{ABC} \quad ; \quad \mu' = m_A m_B / m_{AB} \end{aligned}$$

Na maioria dos casos, o estudo de taxas de reação via equações de movimento ocorre sob o ponto de vista da mecânica clássica e, mais especificamente, do ponto de vista da mecânica estatística. No entanto, vários são os trabalhos, a exemplo de [5], [6] que tratam processos de espalhamentos reativos, ou caminhos de reação, segundo uma abordagem da Teoria Quântica de Movimento. Assim, torna-se perfeitamente possível identificarmos os caminhos de reação com as trajetórias inerentes aos entes representativos do sistema, oriundas da resolução das equações de movimento sob as condições iniciais dadas. Tal abordagem é o que constitui o foco dos próximos capítulos neste trabalho.

Capítulo 3

A Teoria Quântica de David Bohm

Neste capítulo fazemos uma abordagem sucinta dos principais aspectos do programa de De Broglie-Bohm para interpretação dos eventos quânticos e reformulação de seus princípios, induzidos pela aceitação de uma natureza causal dos eventos. Embora muitas das questões de caráter interpretativo estejam ainda em aberto e, essencialmente, figurem no contexto filosófico da teoria, os resultados previstos por tal abordagem concordam com os principais resultados obtidos pela formulação usual da Mecânica Quântica, também conhecida como Formulação de Copenhague. Por conta disso, não constitui objetivo primaz deste trabalho entrar no mérito de qual das abordagens é mais completa dentro de um contexto interpretativo dos eventos quânticos, mas sim, fazer uso de algumas simplificações ou atalhos que a abordagem de De Broglie-Bohm, também conhecida como Hidrodinâmica Quântica ou Teoria Quântica do Movimento, possam apresentar, o que nos impele a meramente expor, em linhas gerais, a genealogia da teoria e os principais pontos que convergem para a proposta do trabalho.

3.1 Genealogia da Teoria Quântica do Movimento(TQM)

No auge da construção dos fundamentos do que chamamos hoje de Teoria Quântica, muitos dos resultados experimentais, bem como os desdobramentos teóricos, apontavam para a fatídica necessidade de se discutir, em bases filosóficas, o papel da ciência e, mais que isso, o papel do método científico no bojo dos acontecimentos. Dentre as principais questões suscitadas à época, uma das mais fervorosas, e que perdura aos dias de hoje, é a que trata da relação entre o observador e o objeto de observação que, no caso dos sistemas

físicos, se traduz na possibilidade da influência do observador no processo de medida, ou seja, o papel do observador na construção da realidade última dos eventos. Nas abordagens usuais da Mecânica Quântica, tais questões são contempladas nos postulados fundamentais da teoria. Mesmo que não explícitos, aspectos como a natureza estatística dos vetores de estado e sua característica não-local ficam bem resolvidas com o advento do Princípio da Incerteza de Heisenberg e com o conceito do colapso da função de onda. Sendo estes dois últimos autênticos representantes das tentativas de interpretação das disparidades dos eventos quânticos, enfatizam, em última instância, o papel relevante do observador sobre o ato de medir, inferência que tem como principal desdobramento o fato de nunca podermos acessar a realidade última dos eventos, mas, tão somente, os valores mais prováveis, dentro de um universo estatístico de observáveis, que seriam potenciais representantes da realidade por ora construída. Muitas foram as investidas, por parte de diversos físicos, na perspectiva de preservar o determinismo clássico perante os eventos quânticos, mas, sem sombra de dúvidas, uma das mais relevantes e mais bem estruturadas teorias que apontam nesse sentido é a formulação de De Broglie-Bohm. Baseado nas concepções de onda piloto de De Broglie e, principalmente, com o intuito de preservar as leis clássicas da Física, David Bohm, motivado por tentar descrever uma realidade última dos eventos, propõe uma formulação teórica da Mecânica Quântica onde a natureza clássica das variáveis de estado de um sistema físico se preservam e os eventos de natureza quântica ficam por conta do campo $\Psi(\mathbf{r}; t)$ que atua como uma onda-guia, segundo um potencial essencialmente quântico. Dessa forma, Bohm se desfaz da concepção da função de onda como um representante de estado do sistema e a interpreta como uma onda-guia de natureza probabilística. Em outras palavras, para D. Bohm não são os observáveis que carregam uma natureza probabilística mas a forma como o campo Ψ atua no sistema físico, modificando a sua dinâmica. Além disso, o formalismo de D. Bohm toma como ponto de partida a resignificação do termo de fase da onda, atribuindo-a um papel equivalente ao da ação na equação clássica de Hamilton-Jacobi, conforme veremos nas seções que seguem.

3.1.1 A Teoria de Hamilton-Jacobi

A descrição do movimento de um sistema físico no espaço de fase, em termos das variáveis de posição e momento, nos permite associar o movimento, num intervalo de tempo finito, a um conjunto de transformações canônicas contínuas, definidas como um conjunto de mapeamentos de pontos do espaço de fase em pontos do próprio espaço, de maneira que a forma

das equações de Hamilton do movimento seja preservada. Desse modo, podemos relacionar um conjunto de pontos (q, p, t) a um outro conjunto de pontos (Q, P) , com $Q \equiv Q(q, p, t)$ e $P \equiv P(q, p, t)$, tal que a igualdade a seguir se verifica:

$$\sum_i P_i \dot{Q}_i - K = \sum_i p_i \dot{q}_i - H - \frac{dF}{dt} \quad (3.1)$$

onde F é uma função diferenciável arbitrária de q, p, Q, P e t , e K consiste na nova Hamiltoniana. Embora distingam entre si apenas por uma função F arbitrária, que não consiste necessariamente numa função do espaço de fase, mas desempenha o papel de geradora das possíveis transformações entre pontos deste espaço, os dois lados da equação (3.1) estão vinculados a um mesmo funcional I , para cada forma de F previamente fixada. Assim, ambas as expressões satisfazem à mesma condição de extremo e, por conta disso, carregam a mesma forma das equações de Hamilton:

$$I = \int \sum_i P_i dQ_i - K dt \quad (3.2)$$

$$I = \int \sum_i p_i dq_i - H dt \quad , \quad (3.3)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial K}{\partial P_i} \quad , \quad (3.4)$$

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial K}{\partial Q_i} \quad , \quad (3.5)$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad , \quad (3.6)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad . \quad (3.7)$$

Se adotarmos o conjunto de transformações canônicas em (3.1) como representativas da descrição da evolução do movimento de um sistema, num intervalo de tempo finito, e, além

disso, identificarmos as condições iniciais (q_0, p_0) com (Q, P) , teremos, de acordo com (3.4) e (3.5), $\dot{Q} = 0$ e $\dot{P} = 0$, o que implica em $K = 0$. Assim, teremos:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + H(q, p, t) = 0 \quad . \quad (3.8)$$

Tomando o caso em que $F = F(q, Q, t)$, resulta:

$$\frac{\partial F(q, Q, t)}{\partial t} + H\left(q, \frac{\partial F(q, Q, t)}{\partial q}, t\right) = 0 \quad (3.9)$$

onde $p = \frac{\partial F(q, Q, t)}{\partial q}$. A função $F(q, Q, t)$ é chamada função principal de Hamilton, comumente denotada por $S(q, Q, t)$, pois satisfaz o princípio variacional de Hamilton, podendo naturalmente ser identificada com a ação associada a um dado estado do movimento, e à equação (3.9) chamamos de *Equação de Hamilton-Jacobi* que, em termos da função $S(q, Q, t)$, torna-se:

$$\frac{\partial S(q, Q, t)}{\partial t} + H\left(q, \frac{\partial S(q, Q, t)}{\partial q}, t\right) = 0 \quad . \quad (3.10)$$

Do ponto de vista matemático, resolver completamente as equações de Hamilton-Jacobi consiste num trabalho exaustivo que, muitas vezes, não possuem soluções triviais. Assim, para cada condição $Q = q_0 = \alpha$, onde α é um conjunto de constantes arbitrárias, teríamos, para n condições iniciais q_0 , um conjunto solução em termos das n constantes α não aditivas. No entanto, do ponto de vista físico, obter diferentes funções $S(q, t)$, associadas a diferentes condições $S_0 \equiv S(\alpha, t_0)$, não implica necessariamente em dinâmicas distintas para um mesmo sistema físico, já que, de acordo com o princípio de Hamilton,

$$S(q, t) = S_0 + \int_{\gamma} L(q, \dot{q}, t) dt \quad , \quad (3.11)$$

ou seja, diferentes condições iniciais para a função $S(q, t)$ promovem distintas soluções para uma mesma equação de movimento. Além disso, embora S não desempenhe o papel de uma função de estado, fixar uma condição inicial S_0 nos permite integrar as diferentes trajetórias associadas, o que torna as equações de Hamilton-Jacobi uma técnica bastante usada para o estudo do movimento. A não unicidade das funções $S(q, t)$, relacionadas com um mesmo Hamiltoniano, implica num conjunto de trajetórias conectadas a um *ensemble* de partículas

indênticas, uma vez que as condições iniciais (Q, P) e a equação $P = \frac{\partial S}{\partial Q}$ determinam o *ensemble*, ou seja, esta última equação determina o conjunto de partículas que pode passar pelo ponto Q , num instante t , com momento P .

Como ilustração, tomemos o caso de uma partícula livre. Nesse caso, a equação de Hamilton-Jacobi resultante tem a forma

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} = 0 \quad (3.12)$$

e as trajetórias, para as condições iniciais $P_i = \mathbf{p}_0$ e $Q_i = \mathbf{r}_0$, podem ser obtidas por integrar a equação (3.12) e fazendo $\mathbf{p}_0 = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}_0}$, que resulta em:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \frac{\mathbf{p}_0}{m}t \quad . \quad (3.13)$$

Assim, o *ensemble* pode ter diferentes trajetórias, bastando variar as condições \mathbf{r}_0 , mas o coeficiente angular $\frac{\mathbf{p}_0}{m}$ permanece o mesmo, resultando num conjunto de retas paralelas. Por outro lado, podemos ter diferentes retas, com coeficientes angulares distintos, mas com as mesmas condições iniciais \mathbf{r}_0 , tratando-se, nesse caso, de *ensemble* distintos. Se um sistema físico está sujeito a um potencial independente do tempo, a equação de Hamilton-Jacobi admite uma solução obtida por meio da técnica de separação de variáveis com a forma:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V = 0 \quad (3.14)$$

$$S(\mathbf{x}, E, t) = W(\mathbf{x}, E) - Et \quad (3.15)$$

onde $W(\mathbf{x}, E)$ equivale exatamente à condição $S_0(q)$ e satisfaz à equação:

$$E = \frac{(\nabla W)^2}{2m} + V \quad . \quad (3.16)$$

Nesse caso, a função $S(\mathbf{x}, E, t)$ descreve um ensemble de partículas com a mesma energia E e momento variável dado por $\mathbf{p} = \nabla W$. Do ponto de vista da Mecânica Estatística, o conjunto de partículas associado a S forma um aglomerado de partículas idênticas não

interagentes, que diferem uma da outra meramente pelas condições iniciais de velocidade e posição. Desse modo, podemos representar a densidade de partículas por unidade de volume d^3x num instante t , em torno do ponto \mathbf{x} por uma função $\rho(\mathbf{x}, t) \geq 0$ que satisfaz à equação de continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad . \quad (3.17)$$

Obviamente que este resultado, na teoria de Hamilton-Jacobi, está sujeito à especificação das condições iniciais do sistema e, dessa forma, $\rho(\mathbf{x}, t)$ é regida por $\mathbf{p} = \nabla \mathbf{S}$. Contudo, podemos associar à função ρ uma natureza estatística, tendo como principal atributo especificar a densidade de possibilidades de trajetórias, uma vez especificadas as condições \mathbf{S}_0 e ρ_0 .

3.1.2 Postulados Básicos da TQM

Como mencionado anteriormente, a Teoria Quântica do Movimento atribui à função Ψ um papel para além da descrição probabilística dos eventos, sendo diretamente responsável pela evolução dinâmica do sistema. Para tanto, como podemos verificar na referência [10], a TQM fundamenta-se nos seguintes postulados:

1. Um sistema individual compreende uma onda que se propaga no espaço e no tempo junto com uma partícula puntual que se move continuamente sob a guia da onda.
2. A onda é matematicamente descrita pela função $\Psi(\mathbf{x}, t)$, uma solução da equação de Schrödinger.
3. O movimento da partícula é obtido como a solução $\dot{\mathbf{x}} = \frac{\nabla \mathbf{S}(\mathbf{x}, t)}{m}$.
4. A probabilidade que uma partícula, em um *ensemble*, esteja entre os pontos \mathbf{x} e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ no tempo t é dada por $R^2(\mathbf{x}, t) d^3\mathbf{x}$, onde $R^2 = |\Psi|^2$.

Propondo uma solução da equação de Schrödinger da forma

$$\Psi = R \cos\left(\frac{S}{\hbar}\right) + iR \sin\left(\frac{S}{\hbar}\right) = R e^{iS/\hbar} \quad (3.18)$$

com $R = R(\mathbf{x}, t)$ e $S = S(\mathbf{x}, t)$ reais, e tomando a forma complexa $\Psi = \Psi_R + \Psi_I i$, teremos:

$$R = (\Psi^* \Psi)^{1/2} \quad (3.19)$$

$$S/\hbar = \tan^{-1}(\Psi_I/\Psi_R) = \frac{1}{2i} \ln(\Psi/\Psi^*) \quad (3.20)$$

onde S tem dimensão de ação e é medida em unidades de \hbar e $R \geq 0, \forall \mathbf{x}, t$.

Partindo da forma funcional de Ψ , dada por (3.18), e do fato de Ψ ser solução da equação

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \Psi \quad , \quad (3.21)$$

onde m é a massa inercial e $V = V(\mathbf{x}, t)$ é a energia potencial devida a um potencial clássico externo, de domínio real, podemos reescrever a equação (3.21) como segue:

$$i\hbar \frac{\partial (R e^{iS/\hbar})}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) R e^{iS/\hbar} \quad (3.22)$$

Realizando as devidas passagens matemáticas, a equação (3.22) resulta em duas equações reais acopladas para R e S a seguir, conforme desenvolvimento no apêndice A:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R} + V = 0 \quad , \quad (3.23)$$

e

$$\frac{\partial R^2}{\partial t} - \nabla \cdot \left(R^2 \frac{\nabla S}{m} \right) = 0 \quad . \quad (3.24)$$

Todas as condições impostas à $\Psi(\mathbf{x}, t)$ são preservadas por reescrevê-la em termos de $R(\mathbf{x}, t)$ e $S(\mathbf{x}, t)$, de modo que, além das propriedades de linearidade e superposição inerentes à forma da (3.18), teremos que:

$$\Psi(\mathbf{x}, 0) = R(\mathbf{x}, 0) e^{\frac{iS(\mathbf{x}, 0)}{\hbar}} \quad (3.25)$$

sendo que, onde $\Psi(\mathbf{x}, 0) = 0$, $S(\mathbf{x}, 0)$ é indefinida.

Contudo, a unicidade de Ψ para cada par (\mathbf{x}, t) é imediatamente verificável para $R(\mathbf{x}, t)$, mas não necessariamente para $S(\mathbf{x}, t)$, pois a cada par (\mathbf{x}, t) podemos definir um conjunto distinto de funções S . No entanto, se as funções $S(\mathbf{x}, t)$ diferem entre si por múltiplos inteiros

de \hbar , a função Ψ , escrita em termos das funções S e R , para o referido ponto será única e o campo \mathbf{p} , definido como segue, tem unicidade garantida para todos os pontos (\mathbf{x}, t) .

$$\mathbf{p} = \nabla S(\mathbf{x}, t) \quad (3.26)$$

Na teoria quântica do movimento, as equações (3.23) e (3.24) estabelecem toda a dinâmica de uma partícula simples e, mais especificamente, a equação (3.23) designa a equação da energia total associada, onde o termo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R(\mathbf{x}, t)}{R(\mathbf{x}, t)} + V \quad (3.27)$$

constitui um potencial efetivo ao qual a partícula está sujeita. Dessa forma, a equação (3.23) consiste na equação de Hamilton-Jacobi clássica, equação (3.14), a menos do termo $Q = (-\hbar^2/2m) \nabla^2 R/R$, chamado na teoria de potencial quântico. Este termo é originado pela interação entre o campo de onda, ou onda guia, Ψ e a partícula, sendo responsável pelos eventos de natureza quântica na evolução do sistema físico. Por sua vez, como $R(\mathbf{x}, t)$ consiste numa densidade de probabilidade, a equação (3.24) é a equação de continuidade associada a $R(\mathbf{x}, t)$. Assim, a especificação de $\mathbf{x}(t)$ e Ψ , num certo tempo, define o estado de um sistema individual. Deste modo, Ψ satisfaz a (3.21) e $\mathbf{x}(t)$ está sujeito à condição

$$\dot{\mathbf{x}}(0) = (1/m) \nabla S(\mathbf{x}, t) |_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0}. \quad (3.28)$$

Consequentemente, $Q(\mathbf{x}, t)$ é inseparavelmente acoplado com $S(\mathbf{x}, t)$ e depende explicitamente de $R(\mathbf{x}, t)$, logo, não constitui um potencial previamente concebido, na forma de $V(\mathbf{x}, t)$, mas depende do estado do sistema como um todo. Nos capítulos 4 e 5 é discutido, com maior detalhe, o papel do potencial quântico na dinâmica do sistema e seus efeitos num processo de espalhamento.

Capítulo 4

A Teoria Quântica do Movimento aplicada ao problema de Espalhamento

4.1 Diferentes perspectivas para um mesmo problema

Conforme podemos verificar na literatura, [5, 19, 20, 21], a TQM tem sido amplamente aplicada no estudo de espalhamento, principalmente nos casos de espalhamento com barreira finita, problemas envolvendo potenciais modelos em uma dimensão, estudo de caminhos de reação, entre outros. Em todos os casos, o aspecto predominante, no que tange as vantagens de tal abordagem, é a possibilidade de uma descrição nos moldes de uma Mecânica Clássica, mas com os elementos inerentes aos eventos quânticos. Nesse caso, todas as grandezas relevantes no processo de espalhamento remetem à uma representação similar à do domínio clássico. Em suma, grande parte dos estudos de espalhamento usando a Teoria Quântica do Movimento vão em busca das grandezas descritivas e representativas do processo dinâmico: força, posição e velocidade, ficando por conta da força o caráter quântico do problema, uma vez que esta carrega um termo de força correspondente a um gradiente do potencial quântico $Q = -\hbar^2/2m (\nabla^2 R/R)$. Assim, na maior parte dos trabalhos, as discussões mais relevantes giram em torno de como o potencial Q , ou a força a ele associada, interfere na dinâmica do sistema propiciando eventos de natureza eminentemente quântica, a exemplo do efeito túnel. Além disso, outro elemento, também característico dos eventos de natureza quântica, tem direcionado uma maior atenção à TQM atualmente, que é o termo de fase $S(x, t)$ associada à dinâmica do sistema, que tem grande relevância no estudo de Estados Emaranhados e Computação Quântica [22].

Qualquer que seja o problema a ser abordado via TQM, resolvê-lo significa, em algum momento, determinar as funções $R(x, t)$ e $S(x, t)$. Dessa forma, duas abordagens metodológicas podem ser adotadas: resolver a equação de Schrödinger e em seguida escrever as funções R e S em termos de Ψ e Ψ^* ou resolver diretamente as equações (3.23) e (3.24). Obviamente que a escolha entre uma ou outra metodologia irá depender do tipo de problema a ser tratado e dos recursos disponíveis. Outro aspecto relevante na escolha é o custo computacional e critérios de convergência, para os casos que precisam recorrer a métodos computacionais.

Quando se trata de uma abordagem mais precisa de processos de espalhamento dependente do tempo via TQM, principalmente nos casos envolvendo estudo de trajetórias de reação, muitos autores têm optado por resolver as equações acopladas via analogia hidrodinâmica, de modo que o maior esforço consiste em resolver a equação de continuidade, dada por (3.24). Nesses casos, a exemplo do que podemos encontrar em [5], [6] e [7], são necessários métodos computacionais mais sofisticados e mais laboriosos, como o algoritmo MWLS (Moving Weighted Least Squares), onde os pontos da malha não são fixos no tempo, também conhecidos como *Meshless Methods* ou *Método sem Malhas*, dentre outros. No nosso caso, optamos pela propagação da equação de Schrödinger, na perspectiva de tentar reproduzir os resultados fundamentais da metodologia hidrodinâmica, ao menos no tocante ao comportamento das grandezas mais relevantes, usando uma estrutura computacional própria e relativamente simples.

4.2 Evolução temporal do pacote de onda Ψ e determinação dos campos $R(\mathbf{x}, t)$ e $S(\mathbf{x}, t)$

Dentre os diferentes métodos para estudo de evolução temporal na Mecânica Quântica, um dos mais recorrentes é o método de Propagação Temporal, especialmente quando se pretende abordar problemas de espalhamento. Conforme podemos verificar na Ref. [23], tal metodologia tem sido frequentemente adotada, principalmente por sua simplicidade de implementação e, sobretudo, pela facilidade inerente à sua interpretação. O método consiste, basicamente, em, dada uma condição inicial, obter instantâneos da dinâmica do sistema por processos iterativos e, quando necessário, realizar os devidos ajustes para garantir os critérios de convergência e estabilidade. Neste trabalho adotamos um método iterativo de diferenças finitas, onde podemos tomar a equação de Schrödinger dependente do tempo em

uma dimensão

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (4.1)$$

admitindo $\hbar = 1$ e $m = 1$, como se segue

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \Psi(x, t) + \left[\frac{i}{2} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} - V(x, t) \Psi(x, t) \right] \cdot \Delta t \quad (4.2)$$

Considerando uma discretização de um dado intervalo no domínio do tempo, $\Delta t = t_{j+1} - t_j$, e outra no domínio do espaço, $\Delta x = x_{i+1} - x_i$, podemos reescrever a derivada de segunda ordem no segundo membro da equação (4.2), em sua forma centrada, na perspectiva de se obter maior precisão no cálculo,

$$\begin{aligned} \Psi(x_i, t_j + \Delta t) &= \Psi(x_i, t_j) + \left[\frac{i}{2} \left(\frac{\Psi(x_i + \Delta x, t_j) - 2\Psi(x_i, t_j) + \Psi(x_i - \Delta x, t_j)}{\Delta x^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - V(x_i, t_j) \Psi(x_i, t_j) \right] \cdot \Delta t \quad . \end{aligned} \quad (4.3)$$

De acordo com a expressão (4.3), a cada passo temporal iterativo j , teremos um valor atualizado de $\Psi(x, t)$ de modo que, ao final de N iterações, resultará em $\Psi(x, t)$ propagado no tempo $t = N \cdot \Delta t$.

Neste processo de propagação, é necessário definir o pacote de onda (estado) quântico inicial. No presente caso, tomamos um pacote gaussiano num instante $t = 0$ dado por:

$$\psi(x, 0) = \left(\frac{2\gamma}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[-\gamma(x - x_0)^2 + ip_0(x - x_0) \right] \quad (4.4)$$

sendo $\gamma = 1/2\delta$ e δ é a largura do pacote. Como $\Psi(x, t)$ é uma função de variáveis complexas, nos interessa escrevê-la em termos de suas partes real e imaginária, $\psi_{Re}(x, t)$ e $\psi_{Im}(x, t)$, ou seja, $\Psi(x, t) = \psi_{Re}(x, t) + \psi_{Im}(x, t)i$. Assim, os campos $R(x, t)$ e $S(x, t)$ poderão ser determinados como segue:

$$\begin{aligned} R(x, t) &= \Psi(x, t) \cdot \Psi^*(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 \\ S(x, t) &= \tan^{-1} \left[\frac{\psi_{Im}(x, t)}{\psi_{Re}(x, t)} \right] \end{aligned} \quad (4.5)$$

sendo que estas relações devem satisfazer aos postulados da TQM apresentados na seção 3.1.

Uma vez determinados os campos escalares $R(x, t)$ e $S(x, t)$, definidos sobre a malha $\{x_i\}$ e nos instantes $\{t_j\}$, podemos aplicá-los às equações (3.23) e (3.24) que regem a dinâmica do sistema, considerando que o sistema esteja sujeito a um potencial independente do tempo $V(x)$ e à condição $\dot{\mathbf{x}}(t) = (1/m) \nabla S(\mathbf{x}, t)|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_t}$, permitindo-nos, desse modo, determinar a energia total do sistema $E(x, t)$, a distribuição de velocidades $\dot{\mathbf{x}}(t)$ e suas trajetórias associadas.

Para determinação da trajetória, tomamos a equação da velocidade $\dot{\mathbf{x}}(t)$ e aplicamos o método de propagação temporal por diferenças finitas ajustado às condições iniciais,

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}}(t) &= (1/m) \nabla S(\mathbf{x}, t) \\ \frac{d}{dt}x(t) &= \frac{\partial S(\mathbf{x}, t)}{\partial x}\end{aligned}\quad (4.6)$$

$$\begin{aligned}x(t_j + \Delta t) &= x(t_j) + \frac{\partial S(x, t_j)}{\partial x} \cdot \Delta t \\ x(t_j + \Delta t) &= x(t_j) + \left[\frac{S(x + \Delta x, t_j) - S(x - \Delta x, t_j)}{2\Delta x} \right] \cdot \Delta t \quad .\end{aligned}\quad (4.7)$$

Partindo da equação (3.23) podemos calcular $E(x, t)$:

$$E(x, t) = \frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \right]^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R(x, t)}{\partial x^2} \frac{1}{R(x, t)} - V(x) \quad (4.8)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned}E(x, t) &= -\frac{1}{2} \left[\frac{S(x + \Delta x, t) - S(x - \Delta x, t)}{2\Delta x} \right]^2 \\ &+ \frac{1}{2} \left[\frac{R(x + \Delta x, t) - 2R(x, t) + R(x - \Delta x, t)}{\Delta x^2} \right] \frac{1}{R(x, t)} - V(x) \quad (4.9)\end{aligned}$$

4.2.1 Implementação computacional para determinação de $\Psi(x, t)$, $R(x, t)$, $S(x, t)$ e grandezas correlatas

Para a implementação do cálculo das funções $\Psi(x, t)$, $R(x, t)$ e $S(x, t)$, tomamos a construção de uma malha unidimensional na coordenada x , definido num intervalo $[a, b]$,

para N_x pontos com espaçamento fixo h , definido como

$$h = x_{i+1} - x_i = \frac{(b-a)}{N_x} \quad (4.9)$$

de maneira que cada ponto x_i sobre a malha será dada pela relação

$$x_i = a + h \cdot i \quad (4.10)$$

com i variando de $0, \dots, N_x$, e N_x inteiro positivo. Do mesmo modo, determinamos uma discretização do tempo t , em intervalos $\Delta t = dt$ constantes, de maneira que teremos

$$t_j = dt \cdot j \quad (4.11)$$

com j variando de $0, \dots, N_t$, para N_t inteiro positivo. Em seguida, escrevemos o pacote gaussiano, para um instante inicial $t = 0$, e o potencial de Eckart, ambos em termos dos pontos da malha x_i

$$\psi [x_i] = (2\gamma\pi)^{\frac{1}{4}} \cdot \exp \left\{ -\gamma [x_i - x_c]^2 \right\} \exp \left\{ jk [x_i - x_c] \right\} \quad (4.12)$$

$$V [x_i] = V_0 \frac{\exp [\beta x_i]}{\{1 + \exp (\beta x_i)\}^2} \quad , \quad (4.13)$$

lembrando que γ é o parâmetro associado à largura do pacote, x_c é o centro da distribuição gaussiana, k o número de onda que define um momento $p = k$, por tomarmos $\hbar = 1$, e j é a unidade imaginária associada à função complexa.

Embora a discretização na coordenada de posição nos permita propagar o pacote e derivar as funções $R(x, t)$ e $S(x, t)$, os processos envolvendo a partícula só terão sentido, no contexto da TQM, se determinarmos a trajetória $x(t)$ contínua. Para isso temos que realizar uma interpolação sobre os pontos da malha. Considerando que optar por uma trajetória $x(t)$ equivale a escolher um elemento do *ensemble* sujeito à condição inicial $p_0 = \dot{x}(0)/m$, para um dado $x(0)$, tomaremos um conjunto de pontos $x(0)$ distribuídos nas proximidades do centro do pacote, de modo que, determinando estes pontos, poderemos estabelecer a cinemática do problema. Assim, o conjunto de pontos $x(0)$ constitui a última das condições iniciais necessárias para realizarmos o processo iterativo de propagação.

Uma vez determinada as formas do pacote e do potencial clássico, o próximo passo

constitui em determinar as funções derivadas $R(x, 0)$, $S(x, 0)$, $Q(x, 0)$ e $\dot{x}(0)$, além da energia total $E(x, 0)$. Como estabelecido anteriormente, R e S serão determinadas pelas relações dadas em (4.5), enquanto que o potencial Q e a velocidade $\dot{x}(t)$ serão determinados pelas equações a seguir

$$\begin{aligned} Q(x, 0) &= \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 R(x, 0)}{R(x, 0)} \\ Q(x, 0) &= \frac{1}{2} \left[\frac{R(x + \Delta x, 0) - 2R(x, 0) + R(x - \Delta x, 0)}{\Delta x^2} \right] \frac{1}{R(x, 0)} \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \dot{x}(0) &= \frac{\partial S(x, 0)}{\partial x} \\ \dot{x}(0) &= \frac{S(x + \Delta x, 0) - S(x - \Delta x, 0)}{2\Delta x} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Como podemos observar, tanto o potencial $Q(x, t)$ quanto a velocidade $\dot{x}(t)$ dependem das derivadas espaciais das funções $R(x, t)$ e $S(x, t)$, o que irá exigir, do ponto de vista do método numérico, um cuidado acentuado com tais funções. Por estarmos lidando com derivações por diferenças finitas e com um intervalo de definição discreto e finito, existe a necessidade de alguns ajustes para melhor definição das funções, bem como de suas derivadas primeira e segunda, nas bordas do domínio espacial. Outro aspecto igualmente digno de atenção é a dependência de Q com R^{-1} , o que acarreta na possibilidade de divergências e instabilidades numérica, quando este último fica muito pequeno ou nulo. Na perspectiva de minimizarmos tais comportamentos, impomos algumas condições sobre as funções R e S . No caso da função R estabelecemos um critério de precisão da ordem de 10 casas decimais, de modo que, no processo numérico, a função assumiria um valor zero quando este incidisse com tal grau de precisão. Assim, em termos de algoritmo, adotamos a condição $|R(x_i, t)| \geq 1 \cdot 10^{-10}$ sobre os pontos da malha como critério de escrita das demais funções relacionadas à R . Uma vez não atendida tal condição, será atribuído valor zero às referidas funções. Quanto à $S(x_i, t)$, suas restrições estão vinculadas à forma funcional como a calculamos, através de uma função arco-tangente. Rigorosamente não teríamos problemas associados à determinação da função, mas não podemos dizer o mesmo em relação à sua derivada espacial e, nesse

caso, em relação à velocidade $\dot{x}(t)$. Quando calculamos o valor de S via a equação (4.5), teremos a possibilidade de dois valores numéricos, correspondentes a arcos em quadrantes distintos, assumindo tanto sinais positivos quanto negativos e implicando em velocidades com sinais alternados, mesmo se tratando, por exemplo, de um pacote de onda livre. Dessa forma, fizemos a correção de um fator π da função S , de modo que, o cálculo da derivada será realizado sobre os pontos $[S(x_i, t) + \pi]$ para os valores compreendidos na região onde $(S(x_i, t) < -\pi/2)$ e sobre os pontos $[S(x_i, t) - \pi]$ na região onde $(S(x_i, t) > \pi/2)$. Com isto, poderemos garantir que a inversão de sinal nos valores da velocidade será decorrente unicamente dos processos dinâmicos apenas.

Feitos os devidos ajustes, todas as funções são atualizadas a cada passo dt da propagação temporal e procedemos com o cálculo da velocidade, em seguida usamos o seu valor para determinação de $E(x, t)$ e da trajetória $x(t)$, que foi calculada pela forma de diferenças finitas para a derivada temporal:

$$x(t + dt) = x(t) + \dot{x}(t) \cdot dt \quad . \quad (4.16)$$

Uma vez que a velocidade é resultado da derivada espacial de S , calculada sobre os pontos da malha, torna-se necessário realizar um cálculo de interpolação para a velocidade, de modo que, ao ser substituída no cálculo da trajetória, nos remeta a pontos $x(t)$ coerentes com o valor associado para a coordenada espacial. Para tanto, fizemos uso do método numérico de interpolação por uma função do tipo Spline Cúbica Interpolante, ver Ref. [24]. De posse de todas essas funções, pudemos calcular, além da energia total, a energia cinética da partícula, a força clássica, resultado do gradiente do potencial clássico, a força quântica, oriunda do gradiente do potencial quântico Q , e a força efetiva, resultado da combinação das outras duas, conforme expressões a seguir:

$$E[x(t)]_{cin} = \frac{1}{2} \dot{x}(t)^2 \quad ; \quad F[x(t)]_c = -\frac{\partial V[x(t)]}{\partial x(t)} \quad (4.17)$$

$$F_q = -\frac{\partial Q(x_i, t)}{\partial x_i} \quad ; \quad F_e = F_c + F_q \quad . \quad (4.18)$$

É importante frisar que todas as grandezas mencionadas podem ser obtidas segundo dois grupos distintos de dados. O primeiro dos grupos consiste na representação das grandezas

distribuídas por todo o espaço constituído pelos pontos da malha, dando uma descrição global das grandezas. O segundo grupo consiste na representação das grandezas distribuídas sobre os pontos da trajetória, tratando-se, dessa forma, de uma representação local. No último dos casos, do mesmo modo que para a trajetória, se faz necessário o uso do processo de interpolação.

Capítulo 5

Discussões e Resultados

Neste capítulo apresentamos os principais resultados obtidos e o detalhamento de seus aspectos mais relevantes. Do conjunto de dados gerados, selecionamos os mais significativos dentro do contexto de um processo de colisão, a exemplo dos perfis de velocidade, energia, e probabilidade de transmissão. Somando-se a estes dados, apresentamos, com acentuada ênfase, aqueles que irão conduzir à uma análise mais detalhada da Teoria Quântica do Movimento, como, por exemplo, o mapeamento das trajetórias, os efeitos da força efetiva, e o papel do potencial quântico $Q(x, t)$. Os resultados estão apresentados seguindo uma estrutura de tópicos, obedecendo a uma hierarquia que, em linhas gerais, reflete a evolução do trabalho como um todo.

A implementação do cálculo numérico foi feita em linguagem FORTRAN 77. Trabalhamos com uma discretização $N_x = 2500$ e $N_t = 10000000$, de modo a garantir uma satisfatória descrição, sem incorrer em divergências significativas dos valores, com um custo computacional razoável. A escolha desses valores foi consequência de diversos testes em busca das condições ótimas para o processo numérico. Os diferentes resultados foram obtidos a partir dos parâmetros mais relevantes à dinâmica do problema, a saber: a energia cinética inicial, escrita em termos do momento k , a posição do centro da gaussiana x_c , a largura do pacote, em termos do parâmetro δ , e a amplitude do potencial V_0 . Com os valores de N_x e N_t estabelecidos, adotamos um passo temporal $dt = 0,0000005$ u.a., de maneira que o tempo total de propagação fosse $t = 0,5$ u.a.. Posteriormente aumentamos esse tempo para $t = 0,8$ u.a. por variar dt e mantendo N_t fixo. A escolha do tempo total foi um fator determinante para o êxito dos resultados, evitando flutuações significativas dos mesmos. Além de não comprometer o processo computacional, a escolha de tais parâmetros

mostraram-se satisfatórias com o que se pretendia neste trabalho, conforme verificaremos nos resultados que seguem.

Como mencionado anteriormente, alguns parâmetros foram pré-definidos e escolhidos de modo que garantissem um desempenho razoável do método sem comprometer os aspectos teóricos mais relevantes. Assim, adotamos como parâmetros previamente fixados para o cálculo numérico os parâmetros $m = 1$, $\hbar = 1$, correspondendo, respectivamente, à massa e à constante de Planck. Como o trabalho concentra esforços numa descrição mais qualitativa, adotamos a inserção desses parâmetros unitários e de um sistema de unidades arbitrário.

5.1 Partícula Livre

O primeiro resultado foi o da propagação do pacote de onda “livre”, $V(x) = 0$ u.a., onde adotamos o pacote normalizado, num instante $t = 0$ u.a.,

$$\psi(x, 0) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp[-\gamma(x - x_c)^2 + ip_0(x - x_c)] \quad (5.1)$$

centrado em $x_c = -2, 0$ u.a. e distribuído espacialmente sobre o intervalo $[-10; 10]$. Consideramos ainda que o pacote encontra-se munido de um momento inicial $k = 10$ e largura inicial definida em termos de $\delta = 0, 4$, num tempo total de propagação $t = 0, 8$ u.a.. Na Figura 5.1(a) apresentamos o perfil de propagação do pacote de onda.

Tomamos 19 pontos, distribuídos simetricamente em torno do centro x_c do pacote, como a posição inicial associada aos representantes do *ensemble* de partículas. As trajetórias desses 19 pontos são apresentados na Fig.5.1(b). Desse modo, teremos condições de observar, individualmente, o que acontece com as variáveis dinâmicas dos elementos constituintes da distribuição. A expressão livre encontra-se em destaque no início da seção devido ao fato que, na TQM, esta seria uma configuração de potencial clássico nulo, mas, sujeita à interação via $Q(x, t)$, conforme representação da força efetiva e do potencial quântico, apresentados na Figura 5.2, para três trajetórias representativas do *ensemble*, correspondentes aos pontos iniciais $x(0)$ situados nos extremos do pacote de onda e, nesse caso, associados às trajetórias de número 1, 10 e 19, respectivamente.

Durante o processo de propagação, de acordo com a figura 5.1(a), o efeito de espreadimento do pacote é nitidamente perceptível. Resultado que é previsto pelas interpretações usuais da Mecânica Quântica e está intrinsecamente ligado às incertezas da observação na

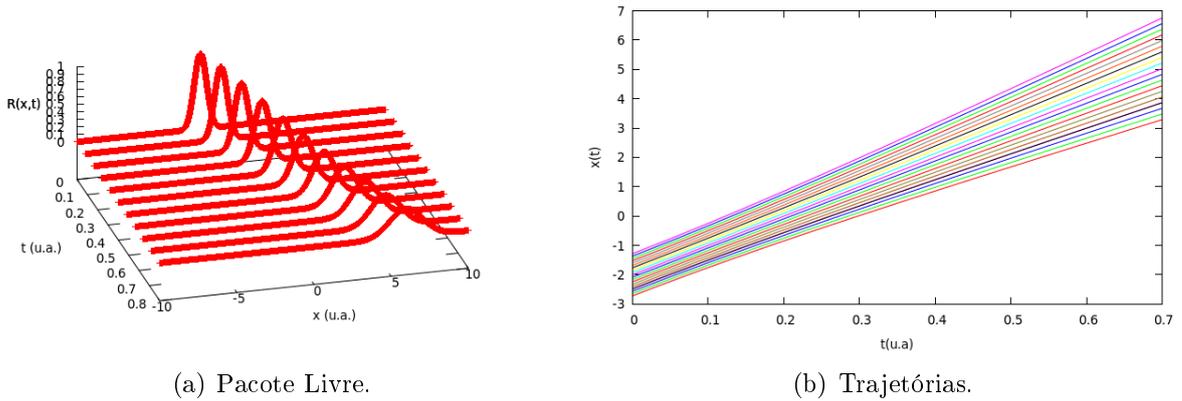


Figura 5.1: Pacote de onda livre com trajetórias associadas.

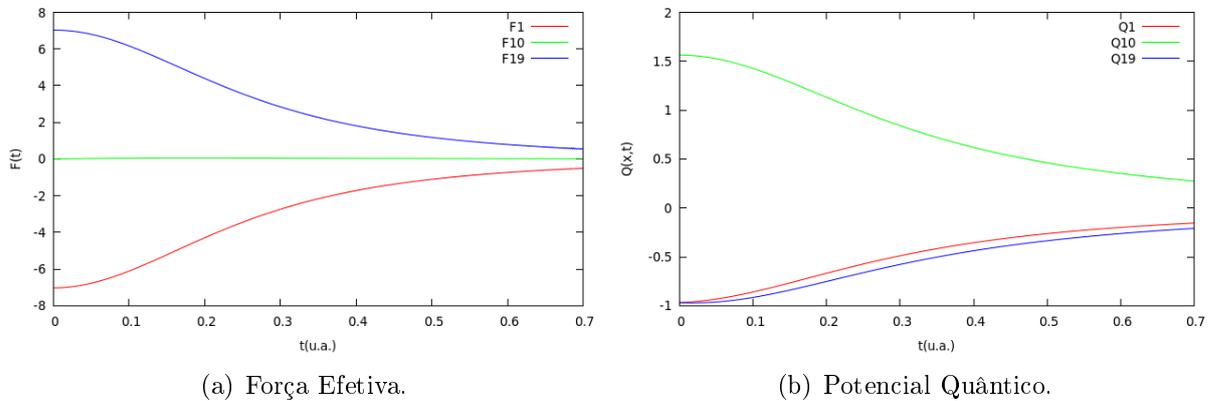


Figura 5.2: Potencial Quântico e Força efetiva para os pontos 1, 10 e 19 distribuídos sobre o pacote de onda Livre.

representação de Schrödinger para a posição. O espriamento do pacote adquire uma nova conotação na TQM, sendo uma consequência direta da ação do campo Ψ sobre o *ensemble* de partículas via potencial $Q(x, t)$, mediante a ação de uma força efetiva que, como podemos constatar, é diferente de zero, mesmo na ausência de um potencial clássico, consistindo em elementos intrínsecos às condições iniciais do sistema. Outro aspecto relevante é a correspondência de simetria entre os gráficos da trajetória e da força efetiva. Percebemos que a dispersão das trajetórias obedecem à tendência da força de acelerar os elementos distribuídos na borda do pacote de onda. Isso fica bastante evidente quando plotamos o gráfico da força efetiva em termos da trajetória, Figura 5.3. Percebemos que a força tende a acelerar os pontos à esquerda do centro do pacote de ondas x_c e desacelerar os pontos à direita. É importante ressaltar que, embora tenhamos adotado a ideia de uma aceleração, a força efetiva não consiste na interação do campo Ψ com a partícula segundo uma interação newtoniana, logo, não é possível, por exemplo, falar de uma par ação-reação entre ambas.

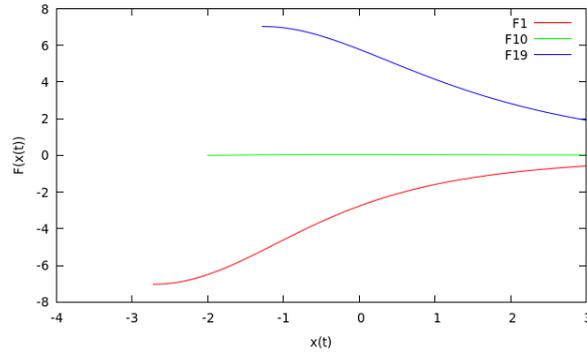


Figura 5.3: Força efetiva em função de $x(t)$ para os pontos 1, 10 e 19, distribuídos sobre o pacote de onda Livre.

5.2 Barreira de potencial

O próximo sistema que tratamos é o pacote de onda sujeito à uma barreira de potencial clássico do tipo Eckart [21], representado

$$V(x) = V_0 \frac{\exp[\beta(x - x_v)]}{\{1 + \exp[\beta(x - x_v)]\}^2} \quad (5.2)$$

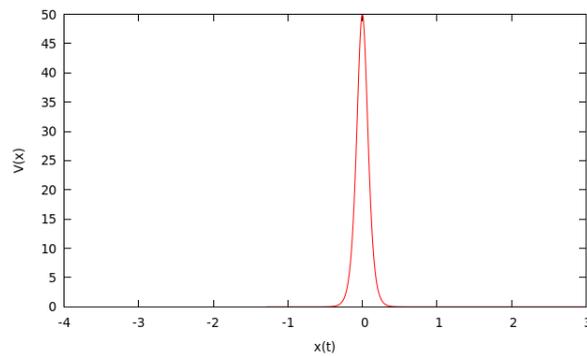


Figura 5.4: Potencial de Eckart centrado em $x_v = 0$, com $V_0 = 200u.a.$ e $\beta = 20$.

com amplitude $V_0 = 200u.a.$, largura $\beta = 20$, e centrado em $x_v = 0u.a.$. A propagação do pacote, com $p_0 = k_0 = 10u.a.$, $x_c = -2,0u.a.$ e $\delta = 0,4u.a.$, em um tempo total de propagação $t = 0,8 u.a.$, é apresentada na Fig.5.5, onde verificamos comportamento característico desse tipo de processo, permitindo, inclusive, uma distinção dos efeitos de transmissão e reflexão de barreira. Tomamos a situação representada na fig. 5.5 como um exemplo da razoabilidade dos resultados obtidos para a propagação do pacote de onda, uma vez que ilustra uma situação típica da natureza quântica. Mesmo a energia média inicial do pacote sendo igual à altura da barreira, uma fração do pacote é transmitida e outra sofre

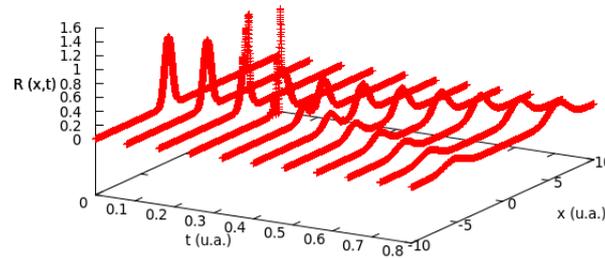


Figura 5.5: Pacote de onda num potencial de Eckart.

reflexão, sendo a amplitude transmitida a maior parte.

Para este perfil de espalhamento, embora a energia média se conserve durante o processo, a energia de cada partícula sofre variações no tempo. Observando a Fig. 5.10(b) notamos que todas as partículas têm praticamente a mesma energia inicial, mas evoluem no tempo de modo distinto. No entanto, alguns pontos, após o processo de interação sofrem um acréscimo na sua energia cinética inicial enquanto que outros pontos sofrem uma diminuição, assim, na composição da média, a compensação entre as flutuações garantem a conservação da energia inicial.

Repetimos o cálculo para diferentes valores da energia inicial do pacote, diferentes larguras e posição do centro do pacote. Em todos os casos o perfil de propagação se mantém, diferindo, apenas, nas amplitudes de transmissão e reflexão. Por conta disso, o comportamento da interação do pacote com a barreira fica muito bem representado pela probabilidade de transmissão do pacote, ilustrada na Figura 5.6.

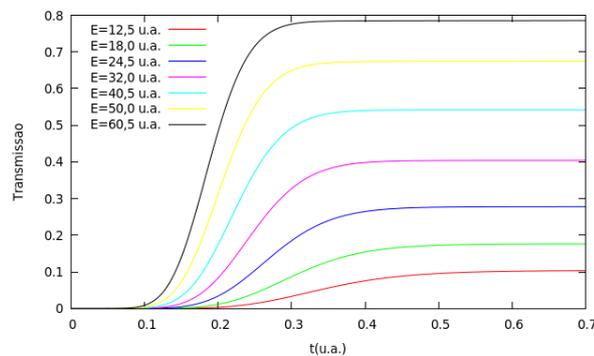


Figura 5.6: Probabilidade de Transmissão com $x_c = -2,0$ u.a. e $\delta = 0,4$.

Tabela 5.1: Valores da probabilidade de transmissão para diferentes parâmetros E , δ , x_c

Energia Média(u.a.)	$\delta = 0,4, x_c = -2,0$	$\delta = 0,2, x_c = -2,0$	$\delta = 0,4, x_c = -4,0$
12,5	0,103	0,154	0,098
18,0	0,176	0,228	0,175
24,5	0,277	0,319	0,277
32,0	0,404	0,423	0,404
40,5	0,542	0,532	0,542
50,0	0,675	0,637	0,674
60,5	0,784	0,730	0,779

Os valores da probabilidade de transmissão apresentados correspondem à um pacote de largura $\delta = 0,4$ e centro $x_c = -2,0$ u.a., com energias variando de $E = 12,5$ u.a. à $E = 60,5$ u.a. conforme Tabela 5.1. Os resultados da probabilidade de transmissão foram obtidos calculando a densidade de probabilidade na região além do centro do potencial, ou seja

$$\rho_T(t) = \int_{x_v}^{\infty} R^2(x, t) dx \quad (5.3)$$

que, para o problema proposto, traduz-se na soma

$$\rho_T(t) = \sum_{i=N_x/2}^{N_x} R^2(x_i, t) \cdot h \quad (5.4)$$

com i , variando de $N_x/2$ a N_x . Nas figuras 5.7 e 5.8, temos os resultados para um pacote de onda com largura $\delta = 0,2$ e centro $x_c = -2,0$ u.a. e largura $\delta = 0,4$ e centro $x_0 = -4,0$ u.a.. Com base nos dados, podemos concluir que os parâmetros determinantes para a probabilidade de transmissão são a largura e a energia inicial do pacote. Basta observarmos que o pacote cujo centro encontra-se em $-4,0$ u.a. tem a mesma probabilidade de transmissão que o pacote centrado em $-2,0$ u.a., ambos com a mesma largura δ , a menos de pequenas diferenças para energias baixas e altas. A posição inicial do pacote influencia apenas no instante a que se dá início ao processo de transmissão. Por outro lado, o pacote com largura $\delta = 0,2$ apresenta um comportamento de transmissão bastante distinto do de largura $\delta = 0,4$. Percebe-se que o pacote de menor energia, para a largura $\delta = 0,2$, tem maior probabilidade de transmissão que o pacote de mesma energia com largura maior. Em contrapartida os pacotes mais energéticos, com largura $\delta = 0,2$, tem menor probabilidade de transmissão que os pacotes de mesma energia e com largura $\delta = 0,4$. A razão dos pacotes mais energéticos

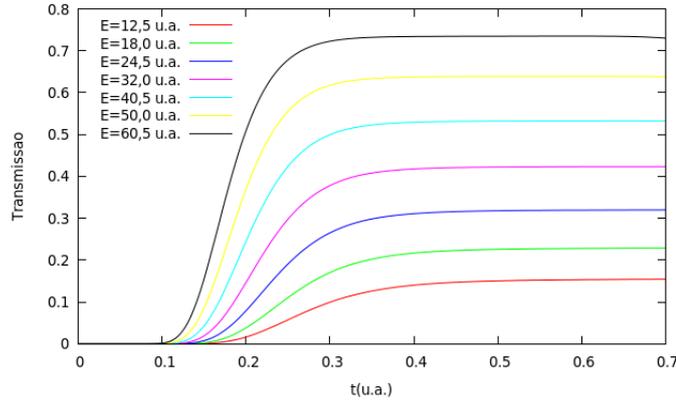


Figura 5.7: Probabilidade de transmissão com $x_c = -2, 0 \text{ u.a.}, \delta = 0, 2$.

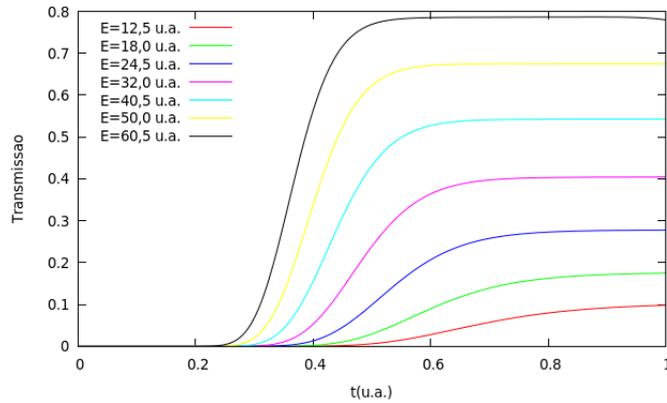


Figura 5.8: Probabilidade de transmissão com $x_c = -4, 0 \text{ u.a.}, \delta = 0, 4$.

terem um comportamento inverso frente aos menos energéticos, diminuindo a probabilidade de transmissão, quando a tendência seria aumentar, deve-se ao fato que, nesse caso, a energia inicial média associada, $E = 60,5 \text{ u.a.}$, é maior que a altura da barreira, tendo como comportamento trivial a transmissão, sendo a reflexão a eventualidade de natureza quântica. Assim, qualquer modificação nos parâmetros que são determinantes para o processo terão influência no aumento da probabilidade de reflexão para o caso $E > V(x_v)$ e no aumento da probabilidade de transmissão para os casos em que $E < V(x_v)$.

O conjunto de dados que se seguem concentra as informações inerentes à dinâmica da partícula: trajetória, velocidade, energia cinética, energia total e força efetiva. Em todos os casos, tomamos o pacote de onda com centro em $x_c = -2, 0 \text{ u.a.}$ e largura $\delta = 0, 4$. Novamente tomamos 19 pontos, distribuídos simetricamente em torno do centro x_c do pacote. Para termos uma ideia geral do exposto, construímos as trajetórias associadas a cada um dos 19

pontos, com energia inicial média $E = 40,5 \text{u.a.}$ e sujeitos a um potencial de Eckart com amplitude $V_0 = 200 \text{u.a.}$, conforme representação gráfica apresentada na Fig. 5.9(a).

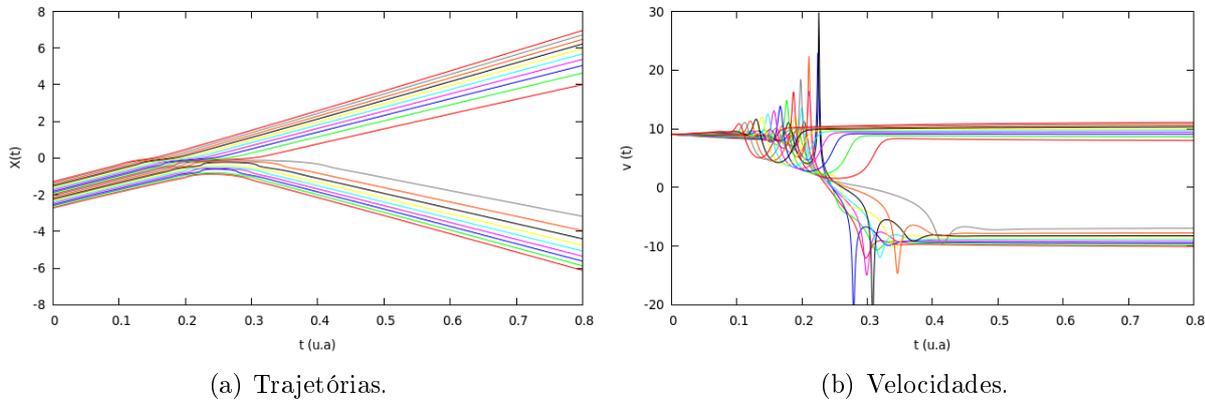


Figura 5.9: Trajetórias e Velocidades de 19 pontos distribuídos em torno de $x_c = -2,0 \text{u.a.}$, com $E = 40,5 \text{u.a.}$.

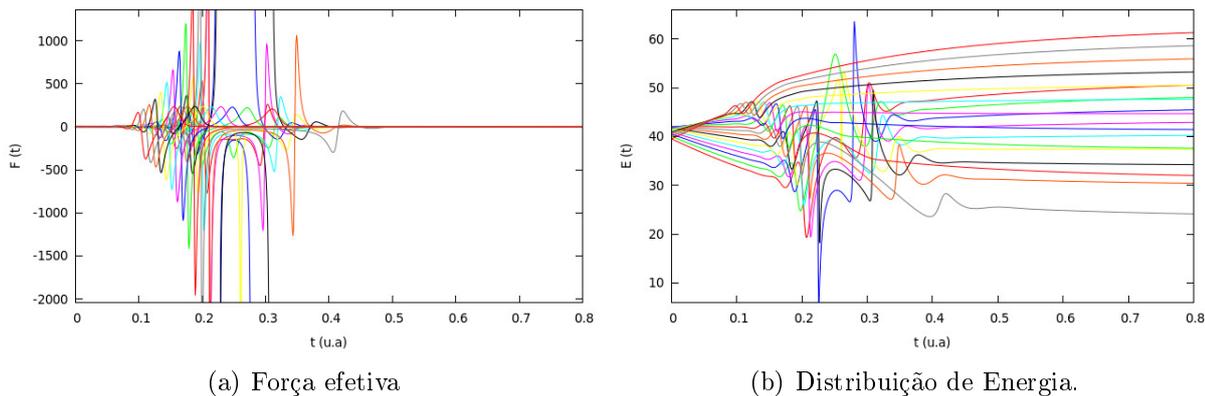
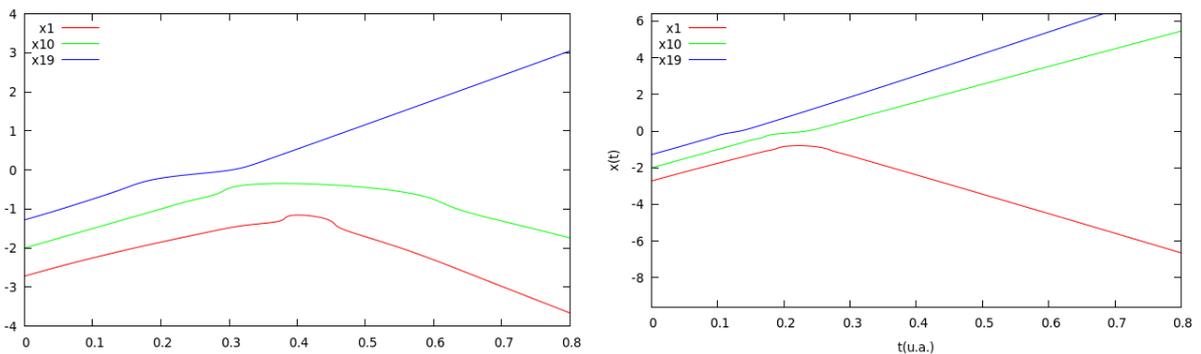


Figura 5.10: Força efetiva e Energia total em função do tempo para 19 pontos distribuídos em torno de $x_c = -2,0 \text{u.a.}$, com $E = 40,5 \text{u.a.}$.

Associada ao conjunto de trajetórias, temos uma distribuição de velocidades, representadas na Figura 5.9(b). Observamos no gráfico das velocidades que embora tenham variações individuais, existe uma tendência de comportamento comum a todas as partículas. Além disso, as velocidades das partículas sofrem uma inversão de sinal e, se compararmos com o gráfico das trajetórias, percebemos que tal inversão se dá exatamente nos instantes em que a partícula sofre variações na trajetória, isso caracteriza a ação do potencial efetivo sobre a distribuição de partículas, de modo que, após a ação do potencial, o perfil de velocidade se estabiliza. É importante ressaltar que o comportamento da velocidade é condizente com o perfil da força efetiva, uma vez que para o instante onde a força é máxima (mínima) corresponde às maiores (menores) variações no perfil da velocidade. A ação do potencial efetivo

é mediada pela força efetiva, representada na Figura 5.10(a), onde consta a ação da força em cada elemento do *ensemble*. Embora o gráfico apresente um comportamento assintótico para a força efetiva em alguns pontos, ela é, de fato, finita. Contudo, os valores de pico, em alguns pontos, são grandes, de tal forma que optamos por uma escala que representasse, ao menos, a tendência da força.

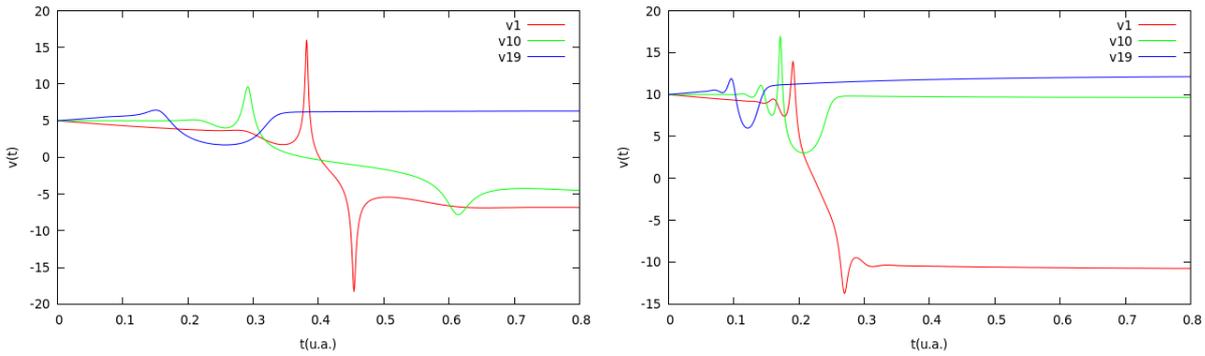
Os resultados apresentados nos dão uma visão geral dos processos dinâmicos sobre a distribuição de partículas. Por conta disso, dos distintos valores de energia inicial média que foram trabalhados, escolhemos um valor intermediário de energia inicial média, $E = 40,5\text{u.a.}$, que permitisse uma visualização, em número acentuado, tanto dos processos de reflexão quanto de transmissão. No entanto, para uma discussão mais detalhada e mais eficiente, optamos por discutir os resultados associados a dois valores de energia inicial média, $E = 12,5\text{u.a.}$, correspondendo ao menor valor de energia adotado, e $E = 50,0\text{u.a.}$, que, para o caso em que $V_0 = 200\text{u.a.}$, corresponde ao valor máximo da barreira. Além disso, em vez de trabalharmos com os 19 pontos, distribuídos sobre o pacote de onda inicial, tomamos 3 deles, um associado à coordenada do centro do pacote, $x_c = -2,0\text{u.a.}$, correspondendo ao ponto de número 10, e os outros dois correspondendo aos pontos extremos 1 e 19, situados respectivamente à esquerda e à direita do centro, ambos distanciados de $\Delta x = 0,72\text{u.a.}$ em relação ao centro x_c . Dessa forma, as trajetórias, referentes aos pontos e valores de energia citados, encontram-se na Figura 5.11, e as velocidades associadas estão representadas na Figura 5.12.



(a) Trajetórias para energia inicial média $E = 12,5\text{u.a.}$. (b) Trajetórias para energia inicial média $E = 50,0\text{u.a.}$.

Figura 5.11: Trajetórias associadas aos pontos 1, 10 e 19 em função do tempo.

Em ambos os casos, tanto as trajetórias quanto as velocidades estão de acordo com um perfil de espalhamento que, como evidenciado pelo cálculo da probabilidade de transmissão,

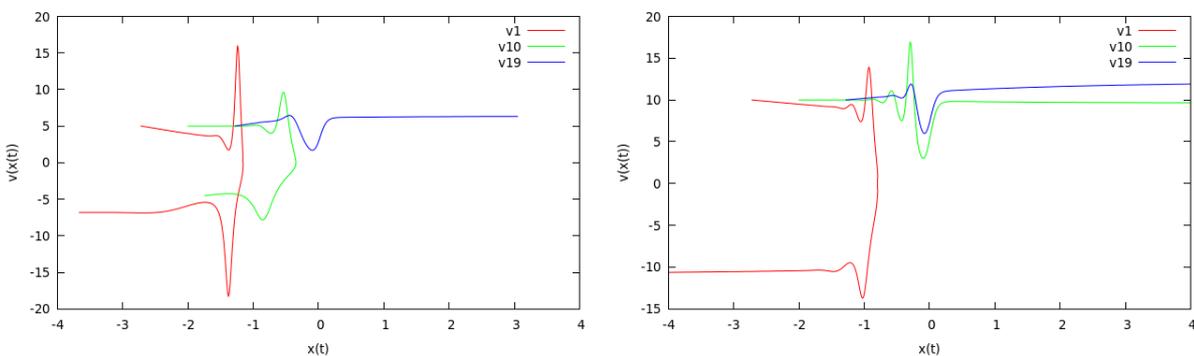


(a) Velocidades para energia inicial média $E=12,5$ u.a. (b) Velocidades para energia inicial média $E=50,0$ u.a.

Figura 5.12: Velocidades dos pontos 1, 10 e 19, distribuídos sobre o pacote de onda, em função do tempo.

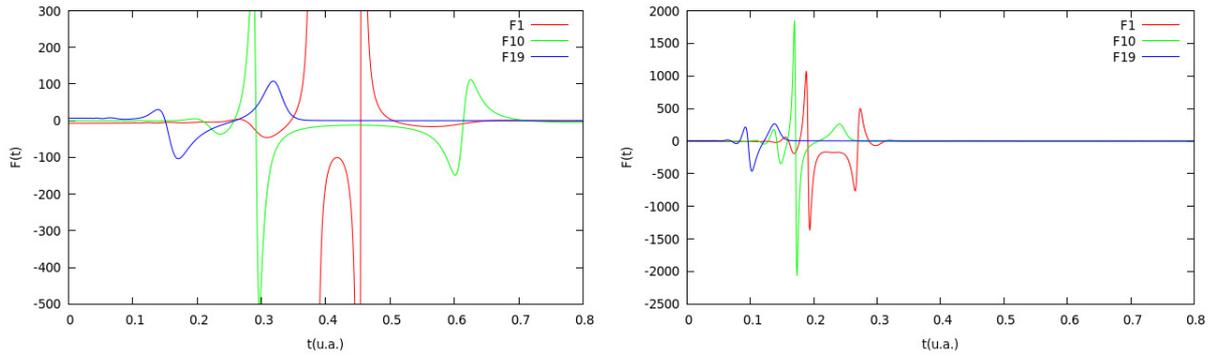
depende dos valores de energia inicial. Se compararmos as trajetórias, nas duas situações, percebemos, nitidamente, a distinção entre as porções transmitidas e refletidas. No caso de maior energia inicial evidencia-se uma maior transmissão. É relevante observarmos a distinção entre as porções transmitidas, ou refletida, em cada situação. Naturalmente, a porção transmitida associada à menor energia inicial, sofre uma maior intervenção da barreira durante seu trajeto, chegando a ter um comportamento oscilante durante o intervalo de interação, conforme podemos observar para as 19 trajetórias na Fig. 5.9(a), sendo um comportamento típico de estados ressonantes.

Podemos detalhar tal observação mediante a representação das velocidades em termos das trajetórias, Fig. 5.13 e, principalmente, através da representação da força efetiva atuando em cada caso, em função do tempo, Figura 5.14, e da trajetória Figura 5.15. Podemos observar



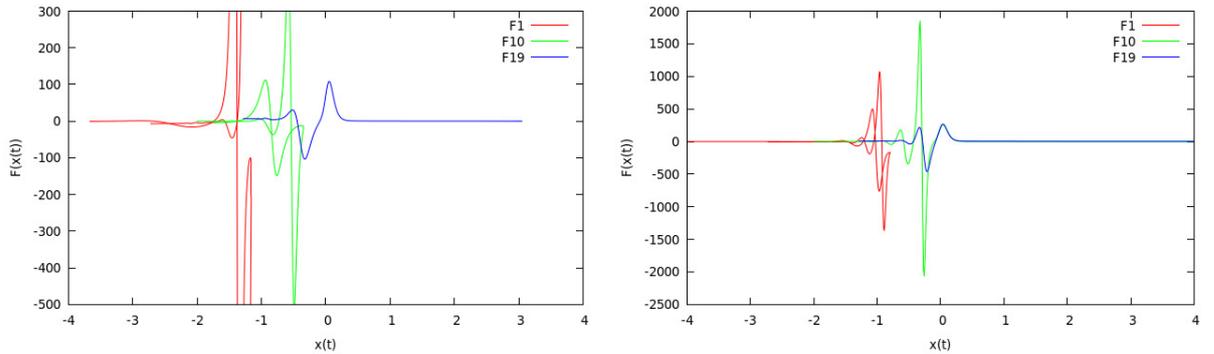
(a) Velocidades para energia inicial média $E = 12,5$ u.a.. (b) Velocidades para energia inicial média $E = 50,0$ u.a..

Figura 5.13: Velocidades em função da posição $x(t)$ associadas aos pontos 1, 10 e 19.



(a) Força efetiva para energia inicial média $E = 12,5$ u.a.. (b) Força efetiva para energia inicial média $E = 50,0$ u.a..

Figura 5.14: Força efetiva em função do tempo para os pontos 1, 10 e 19 distribuídos sobre o pacote de onda.



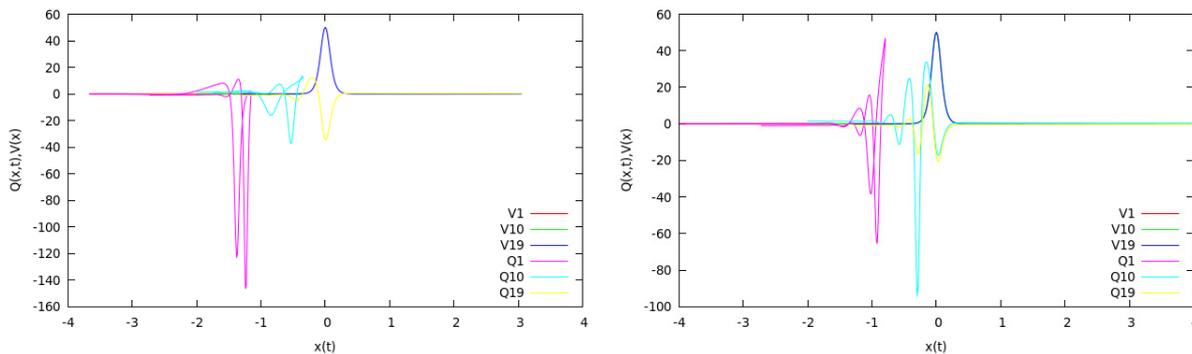
(a) Força efetiva para energia inicial média $E = 12,5$ u.a.. (b) Força efetiva para energia inicial média $E = 50,0$ u.a..

Figura 5.15: Força efetiva em função da posição $x(t)$ para os pontos 1, 10 e 19 distribuídos sobre o pacote de onda.

nos gráficos que a força efetiva manifesta-se de forma proeminente na porção refletida do pacote, como era de se esperar. Além disso, a duração da interação se comporta de modo inverso à energia total inicial, quanto menor a energia total inicial maior o tempo de interação. Além disso, é válido observar que, para ambas as condições energéticas, a partícula com menor $x(0)$ não alcança a região de interação com o potencial clássico, conforme a Fig. 5.16.

Obviamente que, nos resultados apresentados até então, a ação do potencial clássico é notória e são, razoavelmente, esperadas. Somente ao analisarmos detalhadamente o comportamento do potencial $Q(x, t)$ percebemos o quão significativo pode ser pequenas modificações nas condições iniciais do sistema. De acordo com o que já mencionamos sobre o potencial quântico $Q(x, t)$, a sua forma reflete um acoplamento intrínseco com as condições iniciais do sistema. Dessa forma, uma análise mais detalhada dos resultados exige, indubitavelmente,

um confronto entre o comportamento de $Q(x, t)$ e os resultados até então apresentados. Tomemos como base os perfis de $Q(x, t)$ e $V(x)$ em termos da posição $x(t)$, apresentados na Figura 5.16

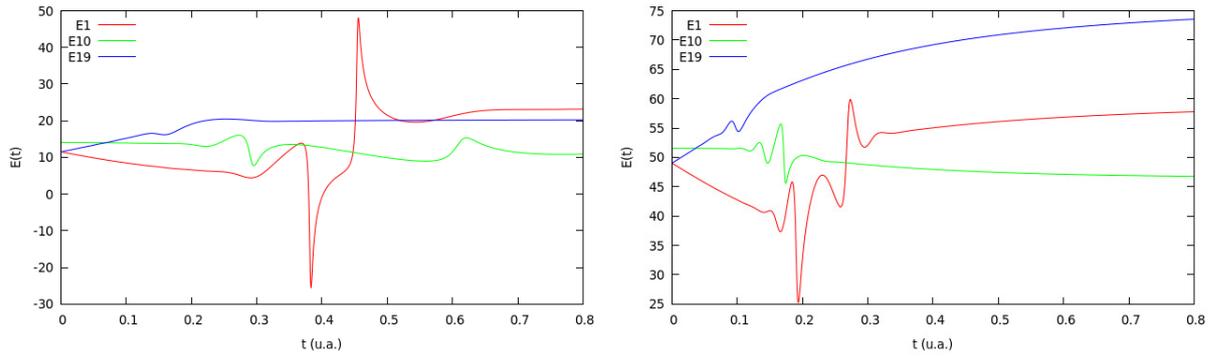


(a) Potenciais para energia inicial média $E = 12,5 \text{ u.a.}$. (b) Potenciais para energia inicial média $E = 50,0 \text{ u.a.}$

Figura 5.16: Potenciais $Q(x, t)$ e $V(x)$ em função da posição $x(t)$ para os pontos 1, 10 e 19.

Verificamos que o perfil do potencial quântico modifica-se sensivelmente quando mudamos a energia inicial do pacote, ao contrário de $V(x)$ que preserva a sua forma para as duas configurações. Outro ponto interessante e, sem dúvida, o mais importante, é que $Q(x, t)$ se superpõe ao potencial clássico de modo a se opor à ação deste último sobre a partícula, favorecendo, desse modo, o processo de transmissão. Isto fica claro quando observamos o perfil do potencial quântico associado às trajetórias de transmissão, quando o potencial quântico atenua o potencial clássico, fazendo com que a partícula possa ultrapassar a barreira clássica. Em contrapartida, ao observamos o perfil de $Q(x, t)$ associado à porção refletida, percebemos que no caso da configuração de menor energia, por exemplo, a ação sobre a partícula é predominantemente do potencial quântico, como já tínhamos destacado. Naturalmente, tal comportamento tem um impacto direto nos perfis de energia durante o processo, conforme verificamos nas figuras 5.17 a 5.19, onde apresentamos a energia total para cada uma das partículas em função do tempo e da trajetória, e a energia cinética em função da trajetória.

Os gráficos da figura 5.19 reforçam a ideia da superposição do potencial quântico enquanto elemento favorável à transmissão. Se observarmos bem, percebemos uma protuberância acentuada na energia cinética associada com as trajetórias de transmissão, exatamente nas zonas de superposição entre os potenciais. Neste instante, a porção incidente sobre a barreira sofre um acréscimo de sua energia cinética não necessariamente por uma aceleração oriunda

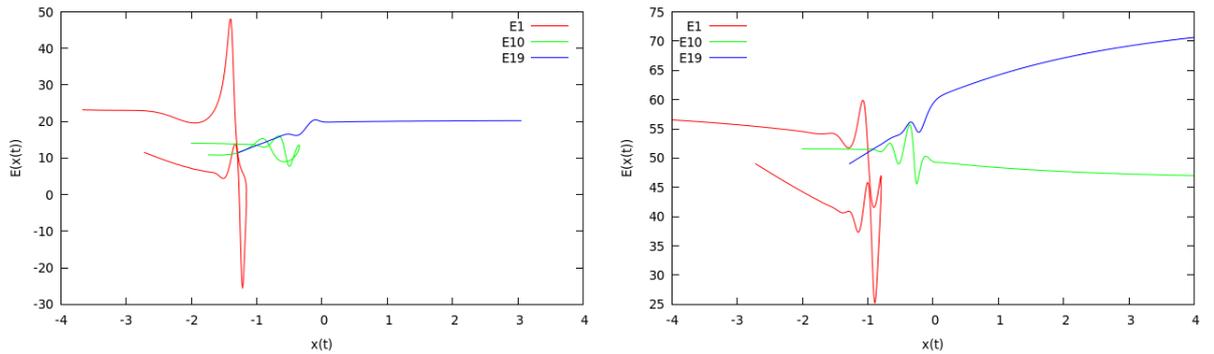


(a) Energia total para energia inicial média $E = 12,5\text{u.a.}$.

(b) Energia total para energia inicial média $E = 50,0\text{u.a.}$.

Figura 5.17: Energia total em função do tempo associada aos pontos 1, 10 e 19.

da interação com o potencial quântico, mas, decorrente da superposição entre os potenciais clássico e quântico.

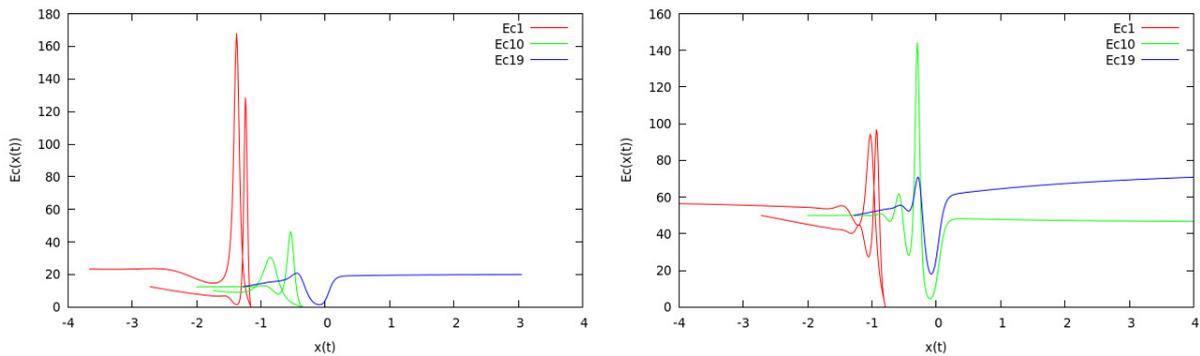


(a) Energia total para energia inicial média $E = 12,5\text{u.a.}$.

(b) Energia total para energia inicial média $E = 50,0\text{u.a.}$.

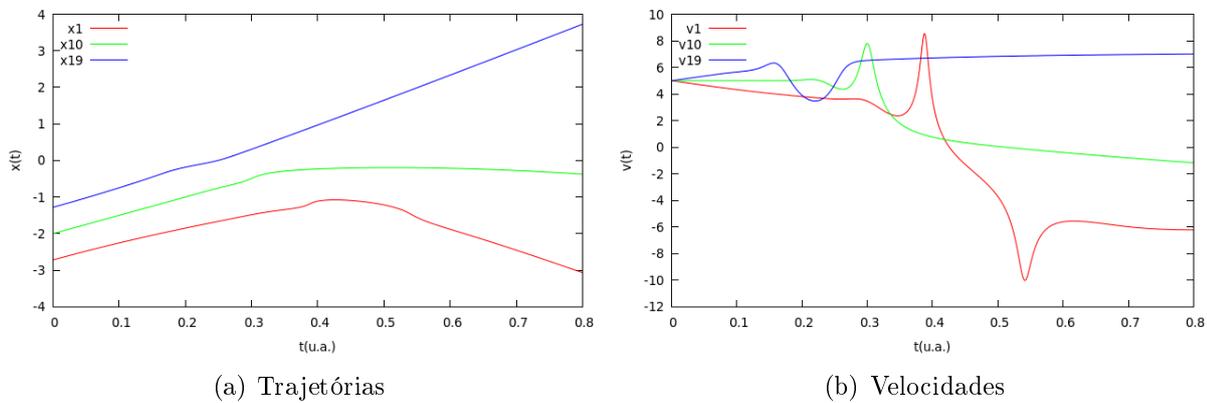
Figura 5.18: Energia total em função da posição $x(t)$ associada aos pontos 1, 10 e 19.

Por fim, a título de ilustração, calculamos algumas grandezas para um potencial de Eckart com amplitude $V_0 = 100\text{u.a.}$ e energia inicial média $E = 12,5\text{u.a.}$. Os resultados obtidos seguem representados nas Figuras 5.20 e 5.21. Na Figura 5.20(a), temos a representação das trajetórias que, se observarmos em detalhe a da partícula refletida, percebemos uma mudança no ângulo de espalhamento, que é uma consequência direta da mudança na altura da barreira. Já a Fig. 5.20(b) evidencia esse mesmo processo na diminuição da amplitude de variação das velocidades. Observamos que, para o caso em que $V_0 = 100\text{u.a.}$, diminuir a altura máxima da barreira tem um resultado equivalente a aumentarmos a energia total inicial. Contudo, a modificação da amplitude do potencial clássico consiste, do ponto de vista quântico, em modificar as condições iniciais do problema, implicando numa sutil modificação



(a) Energia cinética para energia inicial média $E = 12,5$ u.a.. (b) Energia cinética para energia inicial média $E = 50,0$ u.a..

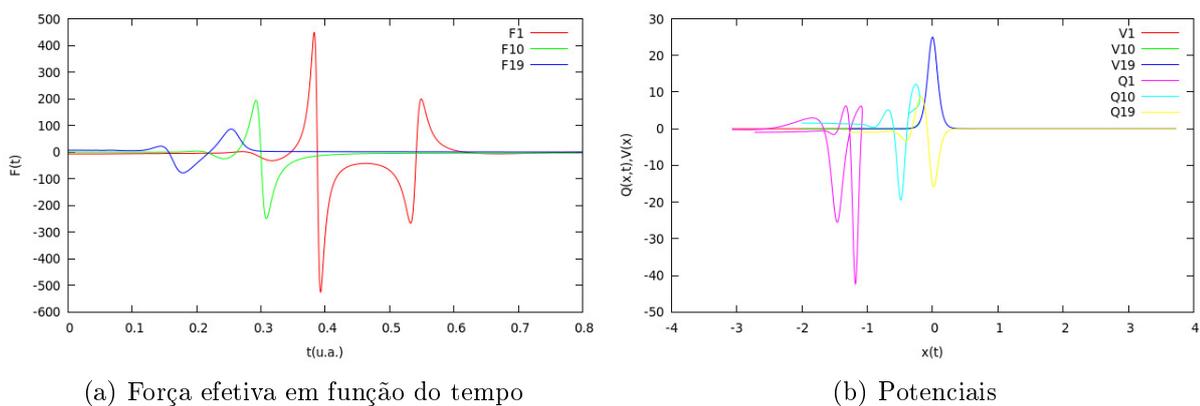
Figura 5.19: Energia cinética em função da posição $x(t)$ associada aos pontos 1, 10 e 19.



(a) Trajetórias

(b) Velocidades

Figura 5.20: Trajetória e Velocidade em função do tempo para $V_0 = 100$ u.a. e energia inicial média $E = 12,5$ u.a.



(a) Força efetiva em função do tempo

(b) Potenciais

Figura 5.21: Força efetiva e potenciais clássico e quântico para $V_0 = 100$ u.a. e energia inicial média $E = 12,5$ u.a. para os pontos 1, 10 e 19

do potencial quântico associado, como podemos verificar na Figura 5.21(b). Na figura 5.22 temos as representações das energias inicial média e energia cinética em função do tempo.

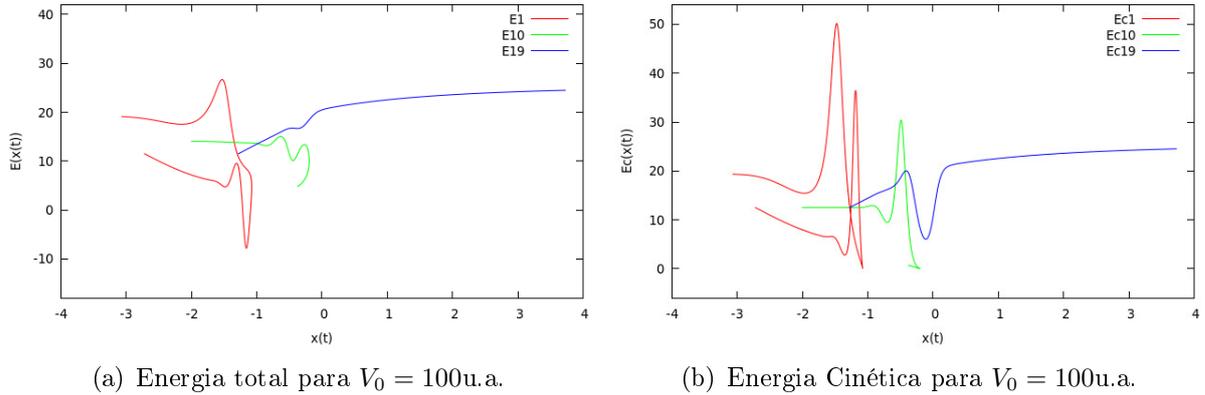


Figura 5.22: Energia total e Energia cinética em função do tempo para $V_0 = 100$ u.a. e energia inicial média $E = 12,5$ u.a.

Se tomarmos como referência o gráfico da Figura 5.18(a) e compararmos com a Figura 5.22(a), percebemos que o valor absoluto da energia total muda mas a tendência de comportamento durante todo trajeto se preserva. Além disso, a energia cinética durante o processo tem uma menor amplitude de variação, como já era de se esperar.

5.2.1 Poço de potencial

Uma configuração de considerável importância para complementar nossa discussão é o processo de espalhamento por um poço de potencial. Deste modo, adotamos um potencial de Eckart com amplitude $V_0 = -200$ u.a. e realizamos a propagação utilizando os mesmos parâmetros N_x e N_t , e os mesmos intervalos que no caso anterior, com os parâmetros do pacote de onda dados por $p_0 = k_0 = 5,0$ u.a., $\delta = 0,4$ e $x_c = -2,0$ u.a.. Este estudo serve como um contraponto à barreira de potencial. Inicialmente representamos os resultados obtidos para os 19 pontos distribuídos em torno de $x_c = -2,0$ u.a. e, posteriormente, limitamos a discussão aos três principais pontos já definidos.

Um desdobramento natural num processo de espalhamento por um poço de potencial é o fato de que, se a partícula é munida de energia inicial $E > V(x_v)$, a transmissão é o processo predominante. No entanto, uma pequena parcela do pacote incidente pode sofrer reflexão, conforme podemos verificar nos resultados da figura 5.23, obtidos para um valor de energia inicial média $E = 12,5$ u.a., onde apresentamos a evolução do pacote de onda e as 19 trajetórias. Essa situação de reflexão é, do ponto de vista clássico, terminantemente proibida. Tal situação fica melhor representada se tomarmos a probabilidade de transmissão para diferentes valores de energia inicial, como apresentados na Tabela 5.2 e Figura 5.24.

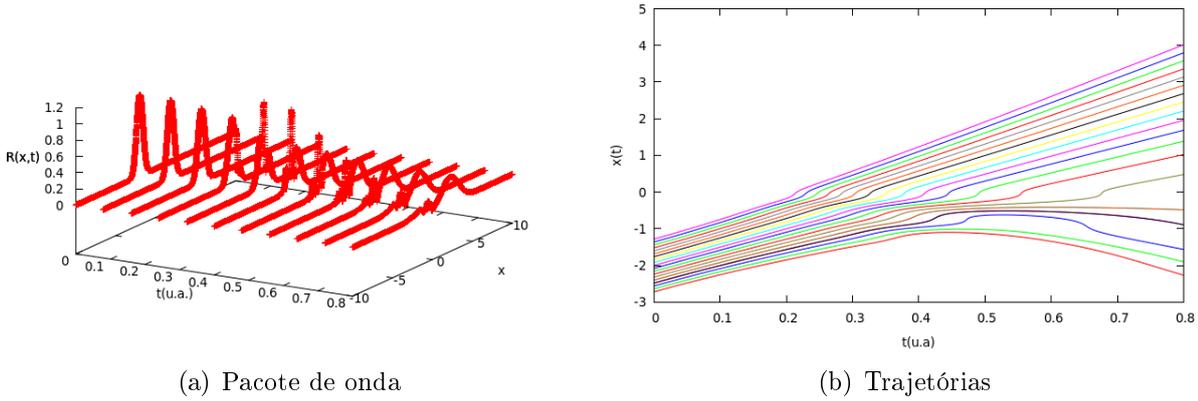


Figura 5.23: Propagação e Transmissão de um pacote de onda num poço $V_0 = -200\text{u.a.}$ e energia inicial média $E = 12,5\text{u.a.}$

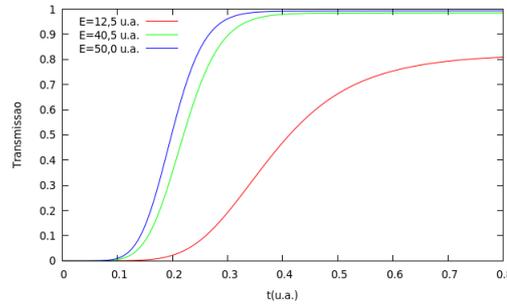


Figura 5.24: Probabilidade de transmissão para um poço $V_0 = -200\text{u.a.}$

Tabela 5.2: Valores da probabilidade de transmissão para um poço de potencial

Energia Média(u.a.)	$\delta = 0,4, x_c = -2,0$
12,5	0,809
40,5	0,984
50,0	0,992

Percebe-se, desse modo, que, mesmo a probabilidade de transmissão tendendo ao seu valor máximo, existe uma fração de probabilidade correspondente à reflexão. Visualmente, a distribuição de trajetórias não deixa dúvidas sobre tal possibilidade. Por outro lado, quando tomamos os resultados correspondentes aos potenciais clássico e quântico, bem como a força efetiva, percebemos a contribuição nítida do potencial $Q(x,t)$ para a reflexão devido à sua forma de superposição com $V(x)$, conforme Figura 5.25. Podemos perceber, sem grandes dificuldades, a formação de uma pequena barreira por parte do potencial quântico na região ligeiramente posterior ao mínimo do potencial clássico, responsável por uma contribuição na força efetiva capaz de promover o processo de reflexão devidamente ilustrado no com-

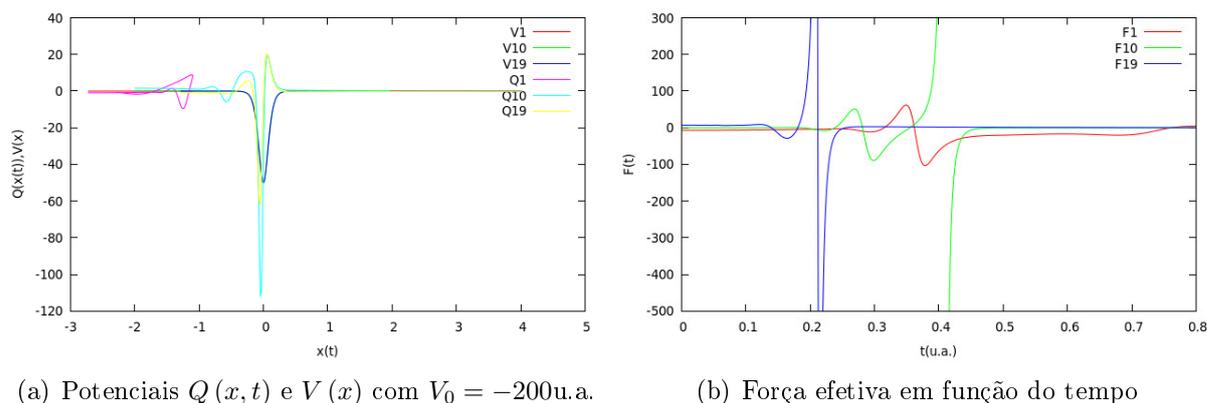


Figura 5.25: Perfis do potencial e força efetiva

portamento das velocidades, figura 5.26. Mais uma vez, podemos concluir que o papel do potencial quântico $Q(x, t)$ é predominante sobre a partícula com $x(0)$ mais afastado do poço, pois, como podemos observar na Fig. 5.25(a), a partícula sofre inversão no movimento sem interagir com o potencial clássico, evidenciado, mais uma vez, a natureza quântica do evento. Tomando os perfis de energia apresentados na Figura 5.27, notamos que tanto a

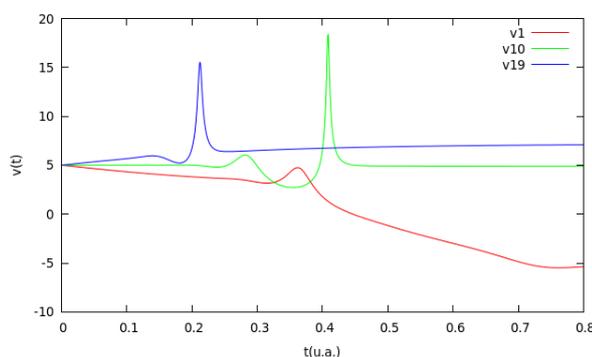
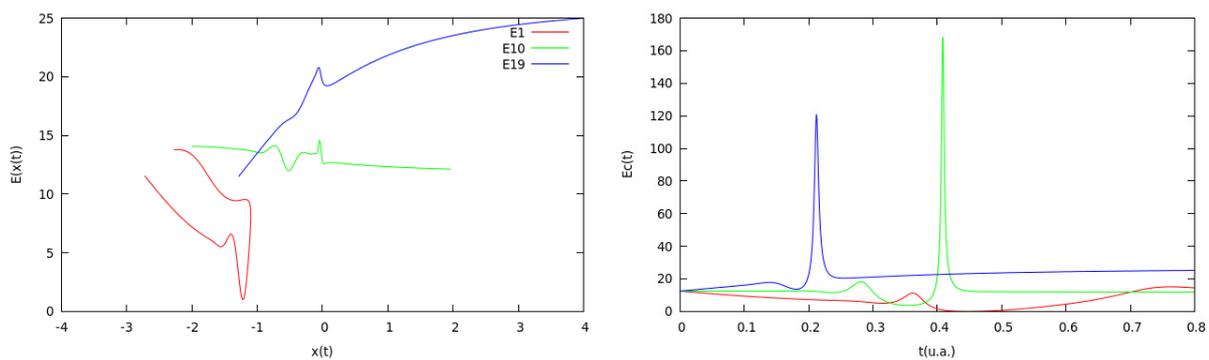


Figura 5.26: Velocidades em função do tempo, com $V_0 = -200u.a.$

energia total, Fig. 5.27(a), quanto a energia cinética mantém seu perfil global, mantendo seus mínimos correspondentes aos pontos onde a ação dos potenciais e da força efetiva é máxima. Além disso, a energia total em termo das trajetórias evidencia, também, a ação exclusiva do potencial quântico sobre a variação da energia total.



(a) Energia total em função de $x(t)$ com $V_0 = -200$ u.a.

(b) Energia cinética em função do tempo

Figura 5.27: Perfis de energia para um potencial com $V_0 = -200$ u.a.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho tratamos do problema de espalhamento em potenciais modelos usando a abordagem da Teoria Quântica do Movimento. Para tanto, adotamos um pacote de onda gaussiano submetido à diferentes configurações de interação: partícula livre, barreira de potencial e poço de potencial, onde adotamos, nestes dois últimos casos, um potencial modelo tipo Eckart. Com o propósito de mapear as grandezas inerentes ao problema, resolvemos a equação de onda dependente do tempo, utilizando um método numérico de propagação temporal, e determinamos as funções $R(x, t)$ e $S(x, t)$. Por fim, desenvolvemos uma análise do processo de espalhamento enfatizando o papel do potencial quântico $Q(x, t)$, dentre outros.

No que se refere à partícula livre, ficou bastante evidente que, mesmo na ausência de uma força clássica, o sistema está sujeito à ação do potencial quântico, tendo como principal consequência o processo de alargamento do pacote de onda associado. Além disso, os resultados obtidos para uma partícula livre mostraram que tanto Ψ quanto $Q(x, t)$ são elementos inerentes às condições iniciais do sistema. Dessa forma, ao contrário do que muitos autores insistem em afirmar, a abordagem de De Broglie-Bohm não consiste numa abordagem semi-clássica e sim numa descrição intrinsecamente quântica. Em outras palavras, não teríamos como reduzir o problema ao domínio clássico meramente por fazer $Q(x, t) \rightarrow 0$, mas sim, por tomar o domínio clássico quando houver a possibilidade de considerar $\hbar \rightarrow 0$.

Para os casos da barreira e do poço de potencial conseguimos reproduzir os resultados previstos na literatura de maneira satisfatória, onde os dados obtidos para a probabilidade de transmissão, bem como os dados para força efetiva, apresentaram indícios da consistência na interpretação dada ao papel do potencial quântico pela TQM, que é o de superposição com o potencial clássico de modo a se opor à ação deste último, permitindo processos de

reflexão ou transmissão em zonas classicamente proibidas. Fatos que ficaram evidentes nos resultados obtidos para as energias cinética e total, bem como nos perfis dos potenciais, uma vez que a natureza não local de $Q(x, t)$ se torna evidente.

Tendo em vista os resultados obtidos, consideramos que o trabalho foi satisfatório diante do que se propunha. Principalmente por se tratar de uma estrutura algorítmica bastante simples, do ponto de vista computacional, e de fácil implementação, que permitiu obter resultados comparáveis aos obtidos com métodos mais rebuscados.

A proposta em si abre diferentes perspectivas futuras. Dentre elas, podemos destacar o estudo de estados ressonantes em acoplamentos diabáticos, mediante a resolução das equações acopladas para sistemas interagentes. Para esse estudo, o ponto de partida é a obtenção das equações de continuidade e da partícula para diferentes estados eletrônicos. Outra possibilidade envolve tratar sistemas sob a ação de campos externos, além da inclusão do efeito de temperatura em agregados moleculares. Uma perspectiva relevante é usar de usar a metodologia proposta para fins didático, uma vez que podemos reproduzir as principais configurações de interesse nos estudos introdutórios à Teoria Quântica, com um algoritmo bastante simples.

Apêndice A

A equação de Schrödinger em termos das funções reais $S(\mathbf{x},t)$ e $R(\mathbf{x},t)$

Tomando a equação de Schrödinger e a forma funcional $\Psi = Re^{iS/\hbar}$, teremos

$$i\hbar \frac{\partial (Re^{iS/\hbar})}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) Re^{iS/\hbar} \quad (\text{A.1})$$

$$i\hbar \left[\frac{\partial (R)}{\partial t} e^{iS/\hbar} + \frac{i}{\hbar} R \frac{\partial S}{\partial t} e^{iS/\hbar} \right] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (Re^{iS/\hbar}) + V Re^{iS/\hbar} \right] \quad (\text{A.2})$$

desenvolvendo a diferenciação nas coordenadas do espaço e do tempo de ambos os membros, resulta:

$$\begin{aligned} i\hbar \left[\frac{\partial (R)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} R \frac{\partial S}{\partial t} \right] e^{iS/\hbar} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot [\nabla (Re^{iS/\hbar})] + V Re^{iS/\hbar} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \left[\nabla Re^{iS/\hbar} + R \frac{i}{\hbar} e^{iS/\hbar} \nabla S \right] + V Re^{iS/\hbar} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Desenvolvendo o segundo membro de (A.3), teremos:

$$\begin{aligned} &\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \left[\nabla Re^{iS/\hbar} + R \frac{i}{\hbar} e^{iS/\hbar} \nabla S \right] + V Re^{iS/\hbar} = \\ &-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ [\nabla \cdot \nabla Re^{iS/\hbar} + \nabla R \cdot \nabla (e^{iS/\hbar})] + \frac{i}{\hbar} [\nabla (Re^{iS/\hbar}) \cdot \nabla S + Re^{iS/\hbar} \nabla \cdot \nabla S] \right\} + V Re^{iS/\hbar} \end{aligned}$$

de modo que a equação original adquira a forma

$$i\hbar \left[\frac{\partial(R)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} R \frac{\partial S}{\partial t} \right] e^{iS/\hbar} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla^2 R e^{iS/\hbar} + \frac{i}{\hbar} \nabla R \nabla S e^{iS/\hbar} + \frac{i}{\hbar} \nabla R \nabla S e^{iS/\hbar} - \frac{R}{\hbar^2} (\nabla S)^2 e^{iS/\hbar} + R \nabla^2 S e^{iS/\hbar} \right] + V R e^{iS/\hbar}$$

fazendo o produto de ambos os membros por $e^{iS/\hbar}$, resulta

$$i\hbar \frac{\partial R}{\partial t} - R \frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla^2 R + i \left(\frac{2}{\hbar} \right) \nabla R \nabla S - R \left(\frac{\nabla S}{\hbar} \right)^2 + \frac{i}{\hbar} R \nabla^2 S \right] + V R$$

agrupando os termos das partes reais e imaginárias da equação, teremos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 R + R \frac{(\nabla S)^2}{2m} + R \frac{\partial S}{\partial t} + V R \right] + i \left[\hbar \frac{\partial R}{\partial t} - \frac{\hbar}{m} \nabla R \nabla S - \frac{\hbar}{2m} R \nabla^2 S \right] = 0 \quad (\text{A.4})$$

Da igualdade (A.4) decorrem as duas equações reais que seguem

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 R + R \frac{(\nabla S)^2}{2m} + R \frac{\partial S}{\partial t} + V R = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\hbar \frac{\partial R}{\partial t} - \frac{\hbar}{m} \nabla R \nabla S - \frac{\hbar}{2m} R \nabla^2 S = 0 \quad (\text{A.6})$$

multiplicando ambos os lados das igualdades (A.5) e (A.6) por $1/R$ e $2R/\hbar$, respectivamente, resultam:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + \frac{\partial S}{\partial t} + V &= 0 \\ 2R \frac{\partial R}{\partial t} - \frac{2R \nabla R \nabla S}{m} - \frac{R^2 \nabla^2 S}{m} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

e, por fim,

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R} + V = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial R^2}{\partial t} - \nabla \cdot \left(R^2 \frac{\nabla S}{m} \right) = 0$$

Bibliografia

- [1] A. C. P. Bitencourt, Estudo de Processos Envolvendo a Interação da Radiação com Sistemas Moleculares: Transições Radiativas e Fotodissociação com Acoplamento Não Adiabático, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, (2004).
- [2] F. V. Prudente, Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, (1999).
- [3] M. M. de Almeida, Um Estudo Teórico da Molécula NaLi Usando Metodologias *Ab Initio*, Dissertação de Mestrado, Universidade federal da Bahia, (2007).
- [4] A. R. F.V.Prudente and J. Marques, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 2354.
- [5] R. E. Wyatt, J. Chem. Phys. 111 (1999) 4406.
- [6] R. E. Wyatt, Chemical Physics Letters 313 (1999) 187.
- [7] C. L. Lopreore and R. E. Wyatt, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 5190.
- [8] S. W. Derrickson and E. R. Bittner, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 5333.
- [9] S. W. Derrickson and E. R. Bittner, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 10345.
- [10] P. R. Holland, The Quantum Theory of Motion: an account of de Broglie ? Bohm causal interpretation of quantum mechanics (Cambridge University Press, 1993).
- [11] D.Bhom, Phys. Rev. Lett. 85 (1952) 166.
- [12] D.Bhom, Phys. Rev. Lett. 85 (1952) 180.
- [13] O. P. Jr., Conceitos de Física Quântica (Livraria da Física Editora, 2006).
- [14] M. E. Betz, Revista Brasileira de Ensino de Física 36 (2014) 4310.

- [15] A. de Toledo Piza, *Mecânica Quântica* (edusp, 2003).
- [16] G. D. Billing and K. V. Mikkelsen, *Molecular Dynamics and Chemical Kinetics* (John Wiley Sons, Inc., 1996).
- [17] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics, A Time-Dependent Perspective* (University Science Books, 2007).
- [18] E. E. Nikitin, *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases* (Oxford University Press, 1974).
- [19] J. G.-A. Maria Fernanda Gonzalez, Xavier Gimenez and J. M. Bofill, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 10226.
- [20] J. G.-A. Maria Fernanda Gonzalez, Xavier Gimenez and J. M. Bofill, *Journal of Mathematical Chemistry* 43 (2008) 350.
- [21] J. G.-A. Maria Fernanda Gonzalez, Xavier Gimenez and J. M. Bofill, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 15024.
- [22] A. Sanz and S. Miret-Artés, *Am.J.Phys.* 80 (2012) 525.
- [23] C. K. N. Balakrishnan and Sathyamurthy, *Phys.Rep.* 280 (1997) 79.
- [24] W. V. W.H. Press, S. A. Teukolski and B. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77-The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 1997).