



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

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DE SISTEMAS QUÂNTICOS USANDO O MÉTODO  
DO ELEMENTO FINITO: SISTEMAS CONFINADOS E  
PROCESSOS DE ESPALHAMENTO**

MARCILIO NUNES GUIMARÃES

2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DE SISTEMAS QUÂNTICOS USANDO O MÉTODO  
DO ELEMENTO FINITO: SISTEMAS CONFINADOS E  
PROCESSOS DE ESPALHAMENTO**

MARCILIO NUNES GUIMARÃES

**Orientador:** Prof. Frederico Vasconcellos Prudente

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

Salvador - 2007

**ESTUDO DE SISTEMAS QUÂNTICOS USANDO O MÉTODO DO  
ELEMENTO FINITO: SISTEMAS CONFINADOS E PROCESSOS DE  
ESPALHAMENTO**

Copyright 2007

by

MARCILIO NUNES GUIMARÃES

## Abstract

The main goal of this dissertation is to develop and implement efficient numerical procedures for the study of confined quantum systems and quantum scattering processes. We study the confined hydrogen atom by an infinite spherical potential barrier, the artificial helium atom (or quantum dot with two electrons) in the presence of a magnetic field, the elastic scattering of a particle by a central potential and the collinear scattering of an atom by a diatom. The procedures that we utilize are based on variational formalism for bound states and on  $R$  matrix variational formalism for non-bound states. Both employ the finite element method (FEM) for expanding the wavefunction in a finite basis set. The FEM is a general nomenclature for a set of procedures which divide the space into elements and expand the wavefunction in basis functions defined on each of these elements. In particular, we utilize the p-version of the finite element method (p-FEM) which presents as advantage the issue of the boundary condition on confined systems can be done straightforward on wavefunction by removing a local basis function of the expansion. Moreover, it permits the development of an efficient algorithm to invert matrices, important for the study of scattering processes, that reduces significantly the computational time in  $R$  matrix calculation. We also propose a procedure to optimize the elements mesh and providing a faster convergence of results that we denominate auto-consistent quantum mechanical procedure. We evaluate the efficiency of methodologies here employed comparing our results with several ones previously published at literature.



## Resumo

O objetivo central desta dissertação é desenvolver e implementar computacionalmente procedimentos numéricos eficientes para o estudo de sistemas quânticos confinados e de processos de espalhamento quântico. Estudamos o átomo de hidrogênio confinado por uma barreira potencial esférica infinita, o átomo de hélio artificial (ou ponto quântico com dois elétrons) na presença de um campo magnético, o espalhamento elástico de uma partícula por um potencial central e o espalhamento colinear de um átomo por um diátomo. Os procedimentos que utilizamos são baseados no formalismo variacional para estados ligados e no formalismo variacional da matriz  $R$  para estados não ligados. Ambos empregam o método do elemento finito (MEF) para expansão da função de onda em termos de um conjunto finito de funções de base. O MEF é uma nomenclatura geral para um conjunto de procedimentos que divide o espaço em elementos e expande a função de onda em funções de base definidas em cada um desses elementos. Em particular, utilizamos a versão-p do método do elemento finito (p-MEF) que apresenta a vantagem de que a condição de contorno sobre sistemas confinados pode ser feita diretamente sobre a função de onda pela retirada de uma função de base da expansão. Além disso, permite o desenvolvimento de um algoritmo eficiente de inversão de matrizes, importante para o estudo de processos de espalhamento, que reduz significativamente o tempo computacional no cálculo da matriz  $R$ . Também propomos um procedimento para otimizar a malha de elementos e proporcionar uma convergência mais rápida dos resultados que denominamos de procedimento mecânico quântico auto-consistente. Avaliamos a eficiência das metodologias utilizadas comparando nossos resultados com diversos outros previamente publicados na literatura.



# Agradecimentos

Ao Prof. Prudente pela proposta de trabalho e excelente orientação.

A todos os companheiros e companheiras da graduação e da pós-graduação em física pelas importantíssimas discussões sobre física, política ou coisa nenhuma. Em especial, aos colegas Marcos “Gabarito” e Antônio Arapiraca (um efusivo abraço!).

Aos demais professores e funcionários do instituto de física pela boa convivência.

Ao meu irmão Max, minha tia Duga e meu pai.

À minha esposa Arlete pela compreensão e carinho.

À minha mãe por toda a sua dedicação e pelas oportunidades que tive na vida.

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

(Este trabalho foi financiado pela CAPES)



“Não há ensino sem pesquisa e pesquisa sem ensino. Esses que-fazer-se encontram um no corpo do outro. Enquanto ensino continuo buscando, reprocurando. Ensino porque busco, porque indaguei, porque indago e me indago. Pesquiso para constatar, constatando, intervenho, intervindo educo e me educo. Pesquiso para conhecer o que ainda não conheço e comunicar ou anunciar a novidade.”

Paulo Freire



Dedico este trabalho aos meus pais  
e à minha esposa Arlete.



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xi</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Sistemas Quânticos Confinados</b>	<b>5</b>
1.1 Introdução . . . . .	5
1.2 Formalismo variacional para estados ligados . . . . .	7
1.3 O átomo de hidrogênio confinado . . . . .	11
1.3.1 Formulação do problema físico . . . . .	11
1.3.2 Solução analítica . . . . .	14
1.3.3 Solução numérica . . . . .	15
1.4 O átomo de hélio artificial . . . . .	17
1.4.1 Partícula carregada em um campo eletromagnético . . . . .	17
1.4.2 Formulação do problema físico . . . . .	19
1.4.3 Solução numérica . . . . .	22
<b>2 Processos de Espalhamento Quântico</b>	<b>25</b>
2.1 Introdução . . . . .	25
2.2 Formalismo variacional da matriz $R$ . . . . .	27
2.3 Matriz $S$ de espalhamento . . . . .	31
2.4 Espalhamento elástico por um potencial central . . . . .	33
2.4.1 Decomposição por ondas parciais . . . . .	34
2.4.2 Formulação variacional . . . . .	36
2.5 Espalhamento colinear de um átomo por um diátomo . . . . .	38
2.5.1 Sistema de coordenadas . . . . .	38
2.5.2 Formulação variacional . . . . .	43
2.5.3 Projeção hiperesférica . . . . .	46
<b>3 Metodologia numérica</b>	<b>51</b>
3.1 Introdução . . . . .	51
3.2 Versão-p do método do elemento finito . . . . .	53
3.3 Procedimento mecânico quântico auto-consistente . . . . .	56
3.4 Técnica de inversão de matrizes . . . . .	57

<b>4 Resultados</b>	<b>63</b>
4.1 Sistemas confinados . . . . .	63
4.1.1 Átomo de hidrogênio confinado . . . . .	64
4.1.2 Átomo de hélio artificial . . . . .	75
4.2 Processos de espalhamento quântico . . . . .	83
4.2.1 Espalhamento elástico por um potencial central . . . . .	83
4.2.2 Espalhamento colinear de um átomo por um diátomo . . . . .	88
<b>5 Conclusão</b>	<b>99</b>
<b>A Algoritmo do <i>Maple</i> para o átomo de hidrogênio</b>	<b>103</b>
<b>B Aproximação Born-Oppenheimer</b>	<b>107</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>111</b>

# Lista de Figuras

2.1	Coordenadas de Jacobi para um sistema triatômico colinear . . . . .	39
3.1	Algumas funções de base locais usadas na p-MEF . . . . .	54
4.1	Valores da energia (em hartree) em função do raio de confinamento (em bohr) para os estados 2s, 2p, 3s, 3p e 3d do átomo de hidrogênio. Os resultados foram calculados usando a p-MEF com $N_e = 5$ e $k = 5$ . Observe na figura a degenerescência acidental entre os estados 2s e 3d. . . . .	72
4.2	Polarização (em unidades atômicas) do estado 1s do átomo de hidrogênio comprimido como função do raio de confinamento (em bohr). Os resultados obtidos a partir da p-MEF foram calculados com $N_e = 6$ e $k = 6$ . . . . .	74
4.3	Espectro de energia relativa por frequência angular, $E_{rel}/\omega$ , em função da frequência angular, $\omega$ , do átomo de hélio artificial para o caso isotrópico sem campo. Os valores são dados em unidades atômicas efetivas. . . . .	78
4.4	Espectro de energia relativa, $E_{rel}$ , em função de $\omega_z$ com $\omega_\perp = 0,5$ para o átomo de hélio artificial. Os valores são dados em unidades atômicas efetivas. . . . .	81
4.5	Energia relativa, $E_{rel}$ , do estado fundamental em função da frequência de ciclotron $\omega_c$ (i. e., do campo magnético) para o átomo de hélio artificial com fator $g^* = 0$ . Consideramos $\omega_\perp = 0,454$ e $\omega_z = 2,466$ em unidades atômicas efetivas. . . . .	82
4.6	Energia relativa, $E_{rel}$ , do estado fundamental em função da frequência de ciclotron $\omega_c$ (i. e., do campo magnético) para o átomo de hélio artificial com fator $g^* = 0,44$ . Consideramos $\omega_\perp = 0,454$ e $\omega_z = 2,466$ em unidades atômicas efetivas. . . . .	82
4.7	Potencial de Hazi-Taylor e os pontos da malha “otimizada” a este potencial usando o PMQ auto-consistente. . . . .	88
4.8	Forma da superfície de energia potencial e a autofunção hiperangular $g_3(\theta, \rho)$ com $\rho = 5$ bohr para o sistema $H + HD$ . . . . .	92
4.9	Forma da superfície de energia potencial e a autofunção hiperangular $g_4(\theta, \rho)$ com $\rho = 10$ bohr para o sistema $H + HD$ . . . . .	92
4.10	Forma da superfície de energia potencial e a autofunção hiperangular $g_7(\theta, \rho)$ com $\rho = 20$ bohr para o sistema $H + HD$ . . . . .	93
4.11	Forma da superfície de energia potencial e a autofunção hiperangular $g_1(\theta, \rho)$ com $\rho = 40$ bohr para o sistema $H + HD$ . . . . .	93
4.12	Sete primeiros autovalores obtidos da solução da equação hiperangular (2.38) em função do hiperraio $\rho$ . . . . .	94
4.13	Probabilidade de transição $P_{0\ 0}$ para a reação $H + HD \longrightarrow H_2 + D$ em função da energia total $E$ . . . . .	96
4.14	Probabilidades de transição $P_{1\ 0}$ e $P_{1\ 1}$ para a reação $H + HD \longrightarrow H_2 + D$ em função da energia total $E$ . . . . .	96

4.15 Probabilidades de transição $P_{2\ 0}$ , $P_{2\ 1}$ e $P_{2\ 2}$ para a reação $H + HD \longrightarrow H_2 + D$ em função da energia total $E$ . . . . .	97
---	----

# Lista de Tabelas

4.1	Resultados para os autovalores de energia e fatores de convergência, $\Delta E(N_e, k)$ , do átomo de hidrogênio confinado em função dos parâmetros da base ( $N_e$ e $k$ ) para $r_c = 2,0$ bohr. Os valores de energia obtidos por Aquino [8] são apresentados para comparação; energias e fatores de convergência estão em hartree. . . . .	66
4.2	Resultados para os autovalores de energia e fatores de convergência, $\Delta E(N_e, k)$ , do átomo de hidrogênio confinado em função dos parâmetros da base ( $N_e$ e $k$ ) para $r_c = 10,0$ bohr. Os valores de energia obtidos por Aquino [8] são apresentados para comparação; energias e fatores de convergência estão em hartree. . . . .	67
4.3	Autovalor de energia (em hartree) para o estado 1s do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando $N_e = 5$ . . . . .	68
4.4	Autovalor de energia (em hartree) para o estado 2p do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando $N_e = 5$ . . . . .	68
4.5	Autovalor de energia (em hartree) para o estado 3d do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando $N_e = 5$ . . . . .	69
4.6	Autovalor de energia (em hartree) para o estado 2s do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando $N_e = 5$ . . . . .	70
4.7	Autovalor de energia (em hartree) para o estado 3s do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando $N_e = 5$ . . . . .	70
4.8	Autovalor de energia (em hartree) para o estado 3p do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando $N_e = 5$ . . . . .	71
4.9	Polarizabilidade $\alpha$ (em unidades atômicas) para o estado 1s do átomo de hidrogênio confinado em função do raio de confinamento $r_c$ ; os resultados da p-MEF são calculados usando $N_e = 6$ e $k = 6$ . . . . .	73
4.10	Pressão efetiva P (em $10^8$ atm) para o estado 1s em função do raio de confinamento (em bohr). . . . .	75
4.11	Energias $E_{rel}$ , em unidades atômicas efetivas, de alguns estados ( $n, l$ ) do átomo de hélio artificial para o caso isotrópico ( $\omega = \omega_z = \omega_\perp$ ) e sem campo ( $\omega_c = 0$ ). Os resultados com a p-MEF usam $N_e = 20$ , $k = 5$ e 6 harmônicos esféricos. . . . .	77
4.12	Energias relativas $E_{rel}$ , em unidades atômicas efetivas, de alguns estados ( $n, l$ ) do átomo de hélio artificial esférico. Os resultados com a p-MEF usam $N_e = 20$ , $k = 5$ e 6 harmônicos esféricos. . . . .	77

4.13	Energias $E_{rel}$ , em unidades atômicas efetivas, de alguns estados $(n, m, n_z)$ do átomo de hélio artificial para o caso anisotrópico para cada valor de $\omega_z$ , com $\omega_{\perp} = 0,5$ e $\omega_c = 0$ . Os resultados com a p-MEF usam $N_e = 20$ , $k = 5, 6$ harmônicos esféricos e malha de 15 Bohr. . . . .	79
4.14	Energias $E_{rel}$ , em unidades atômicas efetivas, de alguns estados $(n, m)$ do átomo de hélio artificial em forma de disco. Os resultados com a p-MEF usam $N_e = 10$ , $k = 5$ e 6 harmônicos esféricos. . . . .	80
4.15	Níveis de energia (em hartree) para o átomo de hidrogênio livre em função do número de elementos $N_e$ da malha num intervalo $[0, 150]$ bohr, usando polinômios de ordem 5. . . . .	84
4.16	Erros fracionais em $tg(\delta_0)$ com $k = 0, 15$ para o espalhamento elástico por um potencial central usando o potencial do caso <b>I</b> em função do número de elementos $N_e$ da malha e ordem dos polinômios, num intervalo $[0, 20]$ bohr. O resultado exato é $tg(\delta_0) = -1,7449393$ . . . . .	86
4.17	Erros fracionais em $tg(\delta_0)$ com $k = 0, 55$ para o espalhamento elástico por um potencial central usando o potencial do caso <b>I</b> em função do número de elementos $N_e$ da malha e da ordem dos polinômios, num intervalo $[0, 20]$ bohr. O resultado exato é $tg(\delta_0) = 2,2003837$ . . . . .	86
4.18	Erros fracionais em $tg(\delta_0)$ com $k = 0, 15$ e $0, 55$ para o espalhamento elástico por um potencial central usando o potencial do caso <b>II</b> em função do número de elementos $N_e$ da malha e da ordem dos polinômios, num intervalo $[0, 20]$ bohr. O resultado exato é $tg(\delta_0) = -0,27689624$ ( $k = 0, 15$ ) e $tg(\delta_0) = -0,8436219$ ( $k = 0, 55$ ). . . . .	87
4.19	Deslocamento de fase $\delta_0$ em função da energia para o espalhamento elástico por um potencial central usando o potencial do caso <b>III</b> com $r_e = 6, 0$ , para alguns elementos $N_e$ da malha num intervalo $[0, 26]$ bohr, usando polinômios de ordem 5. . . . .	87
4.20	Parâmetros utilizados na superfície de energia potencial LEPS para o sistema $H + HD$ . . . . .	89
4.21	Níveis de energia (em eV) das moléculas $H_2$ e $HD$ usando a superfície modelo LEPS com parâmetros modificados. Os resultados obtidos com a p-MEF usam malha otimizada com $N_e = 30$ e $k = 10$ . . . . .	91
4.22	Probabilidade de transição $P_{0\ 0}(E)$ nas energias $E = 0,5$ e $1,4$ eV para $H + HD$ em função de $\rho_{máx}$ (em bohr) e $N_e$ , com $k = 6$ . . . . .	94
4.23	Comparação das probabilidades de transição de estado para estado ( $\nu_I \rightarrow \nu_F$ ) numa energia $E = 1,4$ eV para o sistema $H + HD$ . Os resultados obtidos com a p-MEF usam $\rho_{máx} = 20$ bohr, $N_e = 200$ e $k = 6$ . . . . .	95
A.1	Convergência dos valores de energia para diferentes estados do átomo de hidrogênio confinado com o aumento do número de termos no truncamento da função hipergeométrica confluyente. Energia em hartree e raio $r_c$ em bohr. . . . .	105
A.2	Níveis de energia para o átomo de hidrogênio confinado. Energia em hartree e raio $r_c$ em bohr. . . . .	105

# Introdução

O objetivo geral da física atômica e molecular é obter uma compreensão dos fenômenos que envolvem átomos e moléculas na fase gasosa. Atualmente, a teoria física que fornece a melhor aproximação para esses fenômenos é a mecânica quântica [60, 69]. A teoria ondulatória da mecânica quântica nos diz, entre outras coisas, que o movimento de partículas microscópicas como elétrons e prótons está associado a uma função que é obtida de uma equação de ondas conhecida como equação de Schrödinger. Podemos, a partir do conhecimento dessas funções de onda, obter uma descrição detalhada da estrutura de vários sistemas físicos, fazendo, por exemplo, previsões para os valores da energia total de um átomo ou molécula ou para o valor da seção de choque total em um processo de colisão entre partículas.

Em particular, os estudos concentram-se em dois tipos de problemas físicos: *(i)* a determinação do espectro de energia para estados ligados e *(ii)* a determinação das probabilidades de transição e da seção de choque de colisão para estados não ligados. Uma das motivações para determinação do espectro de energia para estados ligados de átomos e moléculas está associada à possibilidade de interpretação dos dados espectroscópicos experimentais para esses sistemas, além de auxiliar na compreensão de vários fenômenos físicos e químicos. Também, o avanço em nanociências e nanotecnologia tem possibilitado a construção de dispositivos ou a redução de objetos até uma escala de dezena de nanômetros; esses dispositivos e objetos nanométricos apresentam novas e incomuns propriedades físico-químicas que certamente não poderão ser totalmente explicadas sem uma abordagem mecânico-quântica. Por sua vez, a determinação das probabilidades de transição é fundamental para

o entendimento de um enorme conjunto de fenômenos físico-químicos que englobam desde a química atmosférica e o processo de combustão química até fenômenos de interesse astrofísico; também a determinação da seção de choque de colisão, quando comparada com a observada experimentalmente, permite a dedução de informações relativas a interação entre as partículas.

O estudo teórico para determinação de propriedades de sistemas quânticos consiste basicamente em resolver a equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo. Porém, um grande problema defrontado pelos cientistas que usam a teoria quântica em seus estudos é o de resolver essa equação na maioria dos sistemas físicos de interesse. Por isso, a física atômica e molecular teórica tem como objetivo fundamental desenvolver modelos teóricos e métodos numéricos/computacionais eficientes para a descrição da dinâmica desses sistemas físicos [19, 101]. Normalmente, a primeira das aproximações utilizadas baseia-se no *modelo adiabático* para uma molécula; esse modelo permite a separação dos movimentos eletrônico e nuclear originando o conceito de *superfície de energia potencial* (SEP). Desta forma, o estudo de sistemas moleculares divide-se normalmente em duas sub-áreas: (i) a estrutura eletrônica que estuda o movimento dos elétrons mantendo as posições dos núcleos fixas e (ii) a dinâmica nuclear que estuda o movimento vibracional e rotacional dos núcleos governado pela SEP obtida do problema eletrônico.

O objetivo central desta dissertação é desenvolver e implementar computacionalmente um procedimento numérico eficiente tanto para o estudo de sistemas quânticos confinados como para o estudo da dinâmica nuclear em processos de espalhamento quântico. Essas duas classes de sistemas possuem diferenças fundamentais em sua formulação teórica. Por exemplo, nos sistemas confinados a função de onda que rege o movimento das partículas está fortemente restrita em uma região do espaço e essencialmente busca-se determinar as autofunções estacionárias e os autovalores de energia do sistema que, neste caso, assumem valores discretos. Por outro lado, em um processo de espalhamento a função de onda está livre para se propagar em toda a região do espaço de configurações e a energia assume valores contínuos não sendo mais uma incógnita, e sim um dado de entrada. Neste caso deseja-se obter os elementos da matriz  $S$  de espalhamento que são relacionados com as quantidades físicas assintóticas

como seção de choque de espalhamento e probabilidades de transição.

Os sistemas confinados tratados nesta dissertação são vistos no capítulo 1. Um deles é o átomo de hidrogênio confinado espacialmente por uma barreira potencial esférica infinita. Este sistema é usado como um modelo para o átomo de hidrogênio sob pressão e é bastante estudado na literatura por ser um dos poucos exemplos de sistemas quânticos confinados que pode ser resolvido analiticamente, permitindo, assim, uma comparação dos resultados numéricos com os valores exatos. O outro sistema estudado é um ponto quântico vertical com dois elétrons — também conhecido como átomo de hélio artificial — na presença de um campo magnético externo. Este sistema também tem atraído bastante atenção de pesquisadores devido às suas promissoras aplicações tecnológicas e por ser um sistema relativamente simples. Ambos os sistemas são estudados usando o formalismo variacional para estados ligados que conduz a um problema de autovalor-autovetor generalizado, e tem sido utilizado extensivamente em problemas de determinação de estados ligados de sistemas físicos por causa da sua acurácia e flexibilidade para implementação computacional.

No capítulo 2 tratamos dos problemas de espalhamento quântico, estudando também dois processos físicos. O primeiro deles é o espalhamento elástico de uma partícula por um potencial do tipo central que representa um dos processos de colisão mais simples e que também tem sido bastante empregado na literatura para testar novas metodologias. Em seguida estudamos o espalhamento colinear de um átomo por um diátomo. Estes processos têm atraído muita atenção, pois, além de serem importantes para o entendimento de mecanismos de vários processos físico-químicos, eles têm uma dinâmica interessante devido a ocorrência de vários efeitos quânticos. Também empregamos um método independente do tempo baseado no formalismo variacional para estudá-los. Para problemas de espalhamento, os métodos variacionais são baseados no princípio de estacionaridade para quantidades físicas de espalhamento como, por exemplo, a função de onda ou a matriz  $S$  de espalhamento. Em particular, empregamos o formalismo variacional para obtenção da matriz  $R$  e a relacionamos com a matriz  $S$ . A implementação também é realizada com o uso de coordenadas hipersféricas que têm, como veremos no capítulo 2, a vantagem de descrever todos os canais de espalhamento igualmente.

O método numérico utilizado em conjunto com o formalismo variacional é abordado no capítulo 3. Nós utilizamos o método do elemento finito (MEF) para a expansão da função de onda em termos de um conjunto finito de funções de base. O MEF é uma nomenclatura geral para um conjunto de procedimentos que consiste em dividir o espaço em elementos e expandir a função de onda em funções de base definidas em cada um desses elementos. Em particular, empregamos a versão-p do método do elemento finito (p-MEF) pois apresenta as seguintes vantagens: a condição de contorno sobre sistemas confinados pode ser imposta facilmente sobre a função de onda do sistema pela retirada de uma função de base da expansão; e permite o desenvolvimento de um algoritmo eficiente de inversão de matrizes, importante para o estudo de processos de espalhamento, o que reduz significativamente o tempo computacional no cálculo da matriz  $R$ . Também propomos um novo procedimento conhecido como procedimento mecânico quântico auto-consistente para otimizar a malha de elementos proporcionando uma convergência mais rápida dos resultados.

No capítulo 4 analisamos a eficiência do método utilizado comparando nossos resultados com diversos outros previamente publicados na literatura. Nossa ênfase é dada ao cálculo dos níveis de energia para os sistemas confinados, mas apresentamos também alguns outros resultados como polarizabilidade e pressão efetiva para o átomo de hidrogênio confinado. Por sua vez, no caso dos processos de espalhamento damos ênfase aos cálculos do deslocamento de fase para o espalhamento de uma partícula por uma potencial central, e às probabilidades de transição para o espalhamento colinear átomo-diátomo. Por fim, no capítulo 5 fazemos as conclusões do trabalho e falamos sobre as perspectivas de extensão dos estudos com aplicações da presente metodologia.

# Capítulo 1

## Sistemas Quânticos Confinados

### 1.1 Introdução

Na física atômica e molecular, o confinamento não pode ser considerado como um problema recente, contudo o interesse por sistemas quânticos confinados tem aumentado consideravelmente ao longo dos últimos anos (veja [18, 24, 42, 13]). Realmente, muitos fenômenos físico-químicos podem ocorrer em ambientes que são considerados cavidades como, por exemplo, a existência de átomos e moléculas sob alta pressão ou de impurezas em sólidos, reações químicas em peneiras moleculares de zeólitos ou em fulerenos, etc. Além disso, a chegada de modernas técnicas experimentais possibilitaram a fabricação de nanoestruturas semicondutoras, como poços quânticos e pontos quânticos [40], fornecendo motivação adicional para o estudo de sistemas quânticos confinados. O confinamento espacial é responsável por modificar as propriedades físico-químicas do objeto em relação ao sistema livre devido a interação entre as propriedades mecânico quânticas da “gaiola” confinante e aquelas do objeto enclausurado; essas modificações tornam-se mais significantes se o tamanho efetivo do objeto é da mesma magnitude que o tamanho da cavidade.

Frequentemente, uma solução exata ou aproximada é bastante útil para o entendimento de algumas propriedades de um sistema confinado. Nesta direção são propostas várias maneiras de impor o confinamento espacial em sistemas quânticos [42, 20]; são exemplos, a introdução de um potencial

modelo que simule o confinamento, a substituição do potencial físico por um potencial modelo, a imposição de condições de contorno sobre a função de onda nas bordas de confinamento, entre outros. A escolha de uma dessas maneiras, assim como a forma do potencial modelo, dependerá fortemente da natureza do confinamento que pode ser de dois tipos. Um tipo é o confinamento por uma barreira de potencial repulsiva, que pode ser penetrável ou aproximadamente impenetrável; isso é encontrado, por exemplo, para átomos sob extrema pressão ou inseridos em cavidades (como em zeólitos, ou impurezas em sólidos). Outro tipo é o confinamento por um invólucro atrativo, que é sempre penetrável; isso é encontrado, por exemplo, para átomos em fulerenos.

Um dos primeiros exemplos de sistema quântico confinado, pertencente a uma pequena classe de problemas em física atômica que pode ser resolvido exatamente, é o átomo de hidrogênio limitado por uma barreira potencial esférica infinita [3]. Este modelo de átomo comprimido foi introduzido em 1937, quando Michels *et al.* [61] propuseram simular o efeito da pressão em um átomo. Este trabalho foi seguido pelo de Sommerfeld e Welker [93] que realizaram cálculos do estado fundamental e reconheceram a importância deste modelo em astrofísica. Além disso, diversos artigos têm estudado este sistema nos últimos anos, incluindo o uso no entendimento do interior de planetas gigantes [34, 35] e de átomos embebidos em meio neutro (exemplo, plasma neutro ou hélio líquido; veja as referências [95, 84]).

Note que para uma gaiola esférica repulsiva a posição natural de um átomo é no centro, mas para potenciais atrativos, esta não é uma situação geral. Contudo, mesmo se o átomo está fora do centro, é razoável primeiro resolver o problema com simetria esférica, e então desenvolver expansões que representam o efeito do deslocamento do átomo para alguma outra posição. Analogamente, a superfície de confinamento não precisa ser esférica, contudo, é razoável começar com uma esfera, e então considerar como o sistema é modificado pela distorção da superfície confinante.

Uma outra situação muito similar ao confinamento de átomos é a quantização da energia de elétrons confinando-os em um ponto quântico (cristal semicondutor com um diâmetro de alguns nanômetros). De fato, o hamiltoniano de um ponto quântico é essencialmente o mesmo que o do

átomo confinado, exceto que o confinamento é habitualmente modelado pelo enclausuramento do sistema por um potencial harmônico, sendo aparentemente uma aproximação um tanto boa para raios grandes. Como pontos quânticos são similares a átomos, eles são frequentemente referidos como átomos artificiais ou átomos de ponto quântico. Comparações têm sido feitas, por exemplo, entre as propriedades do ponto quântico com dois elétrons, o átomo de hélio e o íon negativo de hidrogênio, confinados por um potencial harmônico [86].

O que atrai a atenção aos pontos quânticos é a possibilidade de controlar suas formas, suas dimensões, suas estruturas de níveis de energia e o número de elétrons confinados. Já que pontos quânticos absorvem e emitem luz em uma faixa espectral muito estreita, que é controlada, por exemplo, por uma campo magnético externo, eles podem ter aplicações na construção de lasers semicondutores controláveis mais eficientes e precisos. Também é bastante promissora a possibilidade do ponto quântico ser usado como “bit” quântico numa nova geração de computadores.

Neste capítulo tratamos de dois sistemas quânticos confinados, a saber: o átomo de hidrogênio e o átomo de hélio artificial (ponto quântico com dois elétrons). Na seção 1.2 apresentamos o formalismo variacional para estados ligados, cuja idéia básica é que resolver a equação de Schrödinger é equivalente a resolver um problema variacional cujas soluções pertencem a um espaço vetorial  $\mathcal{F}'$  mais restrito que o espaço  $\mathcal{F}$  das soluções verdadeiras [60]; o sucesso deste método depende da escolha das funções de base no espaço  $\mathcal{F}'$ . Na seção 1.3 formulamos o problema do átomo de hidrogênio confinado por uma barreira potencial esférica infinita e apresentamos as resoluções analítica e numérica, usando o formalismo variacional. Já na seção 1.4 formulamos o problema do átomo de hélio artificial e também aplicamos o formalismo variacional para obter a solução numérica.

## 1.2 Formalismo variacional para estados ligados

O formalismo variacional para a determinação de estados ligados constitui-se geralmente no seguinte procedimento: dado o sistema físico de interesse, contrói-se o hamiltoniano em um sistema de

coordenadas conveniente; constrói-se um funcional de energia; expande-se a função de onda em termos de um conjunto de funções de base; integram-se os elementos das matrizes hamiltoniana e superposição usando algum método apropriado, como, por exemplo, método de quadratura ou procedimento estocástico; e resolve-se o problema generalizado de autovalor-autovetor obtendo-se os autovalores de energia e suas respectivas autofunções.

A equação de Schrödinger não relativística independente do tempo para um sistema físico composto de  $N$  partículas é dada por

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

onde  $\Psi(\mathbf{x})$  é a função de onda do sistema,  $\mathbf{x}$  é uma ponto do espaço  $\mathbf{R}^{3N}$  que representa os  $N$  vetores de posição e  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano do sistema dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 + V(\mathbf{x}), \quad (1.2)$$

onde  $m_j$  é a massa da  $j$ -ésima partícula,  $\nabla_j^2$  é o laplaciano associado a  $j$ -ésima partícula e  $V(\mathbf{x})$  é o potencial de interação entre as partículas do sistema.

Do princípio variacional, o problema de resolver a equação (1.1), é equivalente a encontrar soluções que satisfazem a condição de extremo de um funcional de energia,

$$J[\Psi] = \int \Psi^*(\mathbf{x}) \{ \hat{H} - E \} \Psi(\mathbf{x}) d\nu , \quad (1.3)$$

onde  $d\nu$  é o elemento de volume,  $\hat{H}$  é o hamiltoniano da expressão (1.2) e  $E$  é o multiplicador de Lagrange associado à normalização da função de onda [30].

Podemos aplicar a identidade de Green [44] ao funcional (1.3) e obter o seguinte funcional:

$$J[\Psi, \Psi'_S] = \int_{\Omega} d\nu \left\{ \frac{\hbar}{2} \sum_j \frac{(\nabla_j \Psi^*(\mathbf{x}))(\nabla_j \Psi(\mathbf{x}))}{m_j} + \Psi^*(\mathbf{x})[V(\mathbf{x}) - E]\Psi(\mathbf{x}) \right\} - \frac{\hbar^2}{2} \int_{\Gamma} ds \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi'_S(\mathbf{x}), \quad (1.4)$$

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

No caso de sistemas livres consideramos que o volume  $\Omega$  é infinito; já no presente caso, devido ao confinamento espacial, consideramos que  $\Omega$  é finito. Em ambos os casos a condição de contorno implica que a função de onda deve se anular na superfície  $\Gamma$  e a integral de superfície da equação (1.4) será zero. Assim, o funcional de energia, seja o sistema livre ou confinado, é dado por:

$$J[\Psi] = \int_{\Omega} d\nu \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{(\nabla_j \Psi^*(\mathbf{x}))(\nabla_j \Psi(\mathbf{x}))}{m_j} + \Psi^*(\mathbf{x})[V(\mathbf{x}) - E]\Psi(\mathbf{x}) \right\}. \quad (1.5)$$

Tanto o funcional (1.3) como o funcional (1.5) podem ser usados no cálculo do espectro de energia de sistemas quânticos. Em particular, utilizamos o funcional (1.5).

As autofunções e os autovalores de  $J[\Psi]$  são encontrados expandindo a função de onda em conjunto finito de funções de base  $\{f_i\}$ :

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

onde os  $\{c_i\}$  são os coeficientes da expansão. Substituímos esta expansão no funcional (1.5) de forma a obter

$$J[c_i] = \sum_{i,i'} c_i^* \int_{\Omega} d\nu \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_j f_i^*(\mathbf{x}) \cdot \nabla_j f_{i'}(\mathbf{x})}{m_j} + f_i^*(\mathbf{x})[V(\mathbf{x}) - E]f_{i'}(\mathbf{x}) \right\} c_{i'} \quad . \quad (1.6)$$

Empregando a notação matricial, definimos as matrizes hamiltoniana e superposição dadas respectivamente por

$$\{\mathbf{H}\}_{i,i'} = \int_{\Omega} d\nu \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_j f_i^*(\mathbf{x}) \cdot \nabla_j f_{i'}(\mathbf{x})}{m_j} + f_i^*(\mathbf{x})V(\mathbf{x})f_{i'}(\mathbf{x}) \right\} \quad (1.7)$$

e

$$\{\mathbf{O}\}_{i,i'} = \int_{\Omega} d\nu f_i^*(\mathbf{x})f_{i'}(\mathbf{x}). \quad (1.8)$$

Definindo também o vetor dos coeficientes e seu transposto conjugado dados por

$$\mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_p \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{c}^\dagger = \begin{bmatrix} c_1^* & \dots & c_p^* \end{bmatrix} ,$$

o funcional (1.6) pode, então, ser escrito como

$$J[\mathbf{c}] = \mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c} - E \mathbf{c}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{c} . \quad (1.9)$$

Impondo então a condição de estacionaridade ( $\delta J = 0$ ), temos

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

Desprezando os termos de segunda ordem em  $\delta \mathbf{c}$ , obtemos os seguintes problemas de autovalor-autovetor generalizado:

$$\mathbf{H} \mathbf{c} = E \mathbf{O} \mathbf{c} \quad (1.10)$$

e

$$\mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} = E \mathbf{c}^\dagger \mathbf{O} . \quad (1.11)$$

E como  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{O}$  são matrizes hermitianas, temos que a equação (1.11) é a adjunta da equação (1.10). Assim, o espectro de energia e as respectivas funções de onda de um particular sistema quântico confinado são obtidas resolvendo somente o problema de autovalor-autovetor generalizado da equação (1.10).

Uma característica do formalismo variacional é que o espectro de energia converge para o verdadeiro com o aumento do número de funções de base. Para isso, um grande esforço computacional é requerido, seja para calcular as integrais (1.7) e (1.8), seja para resolver a equação (1.10). Portanto, a eficiência do cálculo numérico dependerá de uma escolha correta das funções de base que serão utilizadas para expandir a função de onda do sistema. Na presente dissertação, a metodologia numérica utilizada baseia-se na versão-p do método do elemento finito [74], que abordaremos na capítulo 3.

## 1.3 O átomo de hidrogênio confinado

### 1.3.1 Formulação do problema físico

Consideremos um sistema composto por duas partículas, no caso um próton e um elétron, de massas  $m_1$  e  $m_2$ , confinados espacialmente. O operador hamiltoniano é dado por

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + V_{conf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.12)$$

onde  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  representam as coordenadas de cada partícula,  $\nabla_1^2$  e  $\nabla_2^2$  são os laplacianos em coordenadas cartesianas para cada uma delas,  $V_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  é o potencial coulombiano de interação entre elas, que depende apenas de suas posições relativas, e  $V_{conf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  é um potencial confinante das duas partículas.

Para explorarmos a simetria translacional, escolhemos as coordenadas relativas entre as partículas e as coordenadas do centro de massa,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \quad \text{e} \quad \mathbf{R} = \frac{(m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2)}{(m_1 + m_2)}. \quad (1.13)$$

Neste sistema de coordenadas, o hamiltoniano torna-se

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathbf{R}} + \hat{H}_{\mathbf{r}} + V_{conf}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.14)$$

onde

$$\hat{H}_{\mathbf{R}} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 \quad (1.15)$$

é o termo correspondente ao movimento do centro de massa, sendo  $M = m_1 + m_2$  a massa total, e

$$\hat{H}_{\mathbf{r}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{int}(r) \quad (1.16)$$

é o termo correspondente ao movimento relativo do átomo, sendo  $\mu = (m_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$  a massa reduzida do sistema.

Em sistemas livres, onde  $V_{conf}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0$ , o movimento do centro de massa pode ser separado exatamente do movimento relativo. Entretanto, quando há confinamento espacial [ $V_{conf}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \neq 0$ ] isso pode não ocorrer. Contudo, considerando o átomo de hidrogênio enclausurado em uma esfera

de raio  $r_c$  por uma barreira de potencial infinita, assumindo uma massa infinita para o núcleo e localizando-o no centro da esfera, a expressão (1.15) se anula e o hamiltoniano do sistema confinado fica com simetria esférica tornando-se o da expressão (1.16) mais o potencial confinante. Assim, o problema é reduzido ao de uma partícula de massa  $\mu$  em um potencial central  $V(r)$  dado por

$$V(r) = \begin{cases} V_{int}(r) & \text{se } r < r_c \\ \infty & \text{se } r \geq r_c \end{cases} .$$

Como o hamiltoniano tem simetria esférica estudamos o problema em coordenadas esféricas ( $x = r \cos \theta \sin \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$ ,  $z = r \cos \phi$ ). Nestas coordenadas, o operador fica:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) , \quad (1.17)$$

onde

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (1.18)$$

é o operador momento angular. Os harmônicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \phi)$  são as autofunções do operador  $\hat{L}^2$  com autovalores dados por [60]

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) , \quad (1.19)$$

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

É fácil ver das expressões (1.17) e (1.18) que  $\hat{H}$  e  $\hat{L}^2$  comutam e, portanto, têm uma base em comum. Somos, então, conduzidos a expandir a função de onda do sistema em termos dos harmônicos esféricos:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{l'} R_{l'}(r) Y_{l'}^m(\theta, \phi). \quad (1.20)$$

Nessa expansão mantemos  $m$  fixo pois o autovalor do operador  $\hat{L}^2$  é degenerado para este número quântico, conforme visto na expressão (1.19).

Substituindo a expansão (1.20) na equação de Schrödinger independente do tempo cujo hamiltoniano é o da expressão (1.17), multiplicando à esquerda por  $Y_l^{m*}(\theta, \phi)$  e integrando sobre uma

esfera unitária obtemos:

$$\sum_{l'} \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) \left\{ \hat{H} - E \right\} R_{l'}(r) Y_{l'}^m(\theta, \phi) = 0.$$

onde  $E$  é a energia do sistema e  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ . Explicitando o hamiltoniano na equação acima chegamos a:

$$\begin{aligned} \sum_{l'} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_{l'}(r) \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_{l'}^m(\theta, \phi) \right. \\ \left. + \frac{1}{2\mu r^2} R_{l'}(r) \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) \hat{L}^2 Y_{l'}^m(\theta, \phi) \right. \\ \left. + [V(r) - E] R_{l'}(r) \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_{l'}^m(\theta, \phi) \right\} = 0. \end{aligned}$$

Considerando que os harmônicos esféricos são ortogonais entre si, ou seja,

$$\int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (1.21)$$

e que

$$\begin{aligned} \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) \hat{L}^2 Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) &= \hbar^2 l'(l'+1) \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \\ &= \hbar^2 l'(l'+1) \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \end{aligned} \quad (1.22)$$

chegamos, então, a equação de Schrödinger radial, escrita em unidades atômicas ( $\hbar = \mu = e = 1$ ), para o átomo de hidrogênio confinado por uma barreira de potencial esférica infinita:

$$\left\{ -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E \right\} R_l(r) = 0, \quad (1.23)$$

onde,

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{1}{r}, & r < r_c \\ \infty, & r \geq r_c \end{cases}. \quad (1.24)$$

Assim, a solução do equação de Schrödinger tridimensional se reduz a solução da equação unidimensional (1.23). O confinamento é imposto fazendo a função de onda se anular na superfície de confinamento, ou seja, a parte radial da função de onda deve satisfazer a condição de contorno  $R_l(r_c) = 0$ .

### 1.3.2 Solução analítica

Como vimos, o problema de resolver a equação de Schrödinger do átomo de hidrogênio reduz-se a procurar as soluções da equação radial (1.23) que pode ser reescrita como

$$\frac{d^2}{dr^2} R_l(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R_l(r) + \left\{ 2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R_l(r) = 0, \quad (1.25)$$

com  $l$  sendo zero ou um inteiro positivo.

Definindo  $\lambda^2 = -1/2E$  e  $\rho = 2r/\lambda$ , a equação (1.25) pode então ser escrita da seguinte forma

$$\frac{d^2}{d\rho^2} R_{\lambda l}(\rho) + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} R_{\lambda l}(\rho) - \left\{ \frac{1}{4} - \frac{\lambda}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R_{\lambda l}(\rho) = 0. \quad (1.26)$$

Substituindo  $R_{\lambda l}(\rho) = e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l F(\rho)$  na equação (1.26), obtemos

$$\rho \frac{d^2 F(\rho)}{d\rho^2} + (\beta - \rho) \frac{dF(\rho)}{d\rho} - \alpha F(\rho) = 0, \quad (1.27)$$

onde  $\alpha = l + 1 - \lambda$  e  $\beta = 2l + 2$ . A solução geral  $F(\rho)$  da equação (1.27) é dada por [9, 65]

$$F(\alpha, \beta; \rho) = A \cdot M(\alpha, \beta; \rho) + B \cdot \rho^{1-\beta} M(\alpha + 1 - \beta, 2 - \beta; \rho) \quad (1.28)$$

sendo  $A$  e  $B$  são constantes arbitrárias, e

$$M(\alpha, \beta; \rho) = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \rho + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)} \frac{\rho^2}{2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\beta(\beta+1)(\beta+2)} \frac{\rho^3}{3!} + \dots \quad (1.29)$$

é a função hipergeométrica confluyente.

Observe que a função (1.28) possuirá uma divergência em  $\rho = 0$ , pois  $l$  é sempre um número inteiro não negativo; logo devemos evitar isso fazendo  $B = 0$ . Portanto, a solução geral da equação radial (1.25) é

$$R_{\lambda l}(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \left(\frac{2r}{\lambda}\right)^l M\left(l+1-\lambda, 2l+2; \frac{2r}{\lambda}\right). \quad (1.30)$$

No tratamento usual do átomo de hidrogênio livre, uma das condições para que a função de onda seja fisicamente aceitável é que ela seja limitada no espaço. Isso consiste em fazer

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R_{\lambda l}(r) = 0. \quad (1.31)$$

Analisando a solução radial (1.30) observamos que ela é o produto de uma exponencial decrescente e a função hipergeométrica confluyente. Portanto, para que a condição (1.31) seja satisfeita, a série que representa a função hipergeométrica confluyente tem que ter necessariamente o conjunto finito de termos<sup>1</sup> (ver ref. [69]). Desta forma, o parâmetro  $\alpha$  da expressão (1.29) deve ser um número inteiro e não positivo. Essa condição corresponde a termos  $l + 1 - \lambda = 0, -1, -2, \dots$  ou  $\lambda = n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots$ . Esta imposição fornece valores discretos de energia,  $E = -1/2n^2$ , e mostra que as funções hipergeométricas confluyentes estão diretamente relacionadas com os polinômios associados de Laguerre [1, 9].

No caso do átomo de hidrogênio enclausurado em uma esfera de raio  $r_c$  por uma barreira potencial infinita conforme o potencial da expressão (1.24), a função de onda deve se anular sobre a superfície de confinamento. Desta forma, dado um valor do número quântico  $l$ , o problema passa a ser encontrar quais possíveis valores do parâmetro  $\lambda$  que satisfazem à seguinte condição

$$R_{\lambda l}(r_c) = 0. \quad (1.32)$$

Esse parâmetro está diretamente relacionado com a energia,  $E = -1/2\lambda^2$ , e poderá assumir, além de valores reais não inteiros, valores imaginários. Os valores imaginários para  $\lambda$  estão associados às energias positivas que podem aparecer no átomo de hidrogênio confinado.

A pesquisa dos possíveis valores de  $\lambda$  pode ser realizada de forma relativamente simples utilizando tanto um programa de computação numérica como algébrica. Em particular, empregamos o pacote computacional *Maple* para encontrar as raízes da equação (1.32) e determinar as energias do sistema. O algoritmo utilizado é apresentado no apêndice A.

### 1.3.3 Solução numérica

De acordo com o formalismo variacional exposto na seção 1.2, o problema de resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio confinado espacialmente é equivalente a encon-

---

<sup>1</sup>Assim, teremos

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R_{\lambda l}(r) = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{P_n(r)}{\exp(r)} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{P_n(r)}{P_\infty(r)} = 0$$

onde  $P_n$  representa um polinômio de ordem  $n$  e  $P_\infty$  uma série infinita de potências.

tramos as soluções do funcional de energia

$$J[\Psi] = \int d\nu \Psi^*(\mathbf{r}) \left\{ \hat{H} - E \right\} \Psi(\mathbf{r}), \quad (1.33)$$

com  $\hat{H}$  sendo o hamiltoniano da expressão (1.17).

Expandindo a função de onda nos harmônicos esféricos

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{\chi_l(r)}{r} Y_l^m(\theta, \phi), \quad (1.34)$$

substituindo-a no funcional (1.33) e considerando que para  $r \geq r_c$  as funções  $\chi_l(r)$  se anulam, obtemos:

$$J[\Psi] = \sum_{l,l'} \int_0^{r_c} r^2 dr \cdot \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\chi_l^*(r)}{r} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{\chi_{l'}(r)}{r} \int d\Omega Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{l'm}(\theta, \phi) \right. \\ \left. + \frac{1}{2\mu r^2} \frac{\chi_l^*(r) \chi_{l'}(r)}{r^2} \int d\Omega Y_{lm}(\theta, \phi) \hat{L}^2 Y_{l'm}(\theta, \phi) \right. \\ \left. + \frac{\chi_l^*(r)}{r} [V(r) - E] \frac{\chi_{l'}(r)}{r} \int d\Omega Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{l'm}(\theta, \phi) \right\} \quad (1.35)$$

com  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ . Usando as relações de ortogonalização dos harmônicos esféricos, (1.21) e (1.22), podemos reescrever o funcional (1.35) da seguinte maneira

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

onde

$$J_l[\chi_l] = \int_0^{r_c} dr \chi_l^*(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_l^{ef}(r) - E \right\} \chi_l(r) \quad (1.36)$$

é o funcional de energia para um determinado momento angular  $l$  e  $V_l^{ef}(r) = V(r) + [\hbar^2 l(l+1)/2\mu r^2]$ .

Considerando que  $\chi_l(r)$  deve se anular na superfície de uma esfera de raio  $r = r_c$ , visto o potencial  $V(r)$  dado pela expressão (1.24), aplicamos a identidade de Green ao funcional (1.36) e chegamos a

$$J_l[\chi_l] = \int_0^{r_c} dr \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d\chi_l^*(r)}{dr} \frac{d\chi_l(r)}{dr} + \chi_l^*(r) [V_l^{ef}(r) - E] \chi_l(r) \right\}. \quad (1.37)$$

As autofunções radiais e os autovalores de energia são encontrados expandindo a função  $\chi_l$  em termos de um conjunto finito de funções de base  $\{f_j\}$ :

$$\chi_l(r) = \sum_{j=1}^p c_j^l f_j(r), \quad (1.38)$$

com  $\{c_j^l\}$  sendo os coeficientes da expansão, e impondo a condição de estacionaridade sobre o funcional (1.37). Assim, as soluções variacionais são obtidas resolvendo o problema de autovalor-autovetor generalizado

$$\mathbf{H}^l \mathbf{c} = E \mathbf{O} \mathbf{c} \quad (1.39)$$

onde  $\mathbf{c}$  é o vetor dos coeficientes. As matrizes hamiltoniana e superposição são dadas por

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

e

$$\{\mathbf{O}\}_{ij} = \int_0^{r_c} dr f_i^*(r) f_j(r) .$$

Como já foi dito anteriormente, o método de expansão da função (1.38) que utilizaremos para resolver o problema é a versão-p do método do elemento finito, onde teremos que impor que  $\chi_l(0) = 0$  para que a função de onda (1.34) seja contínua na origem, e que  $\chi_l(r_c) = 0$  por causa do confinamento espacial.

## 1.4 O átomo de hélio artificial

Nesta seção formulamos o problema preliminar de uma partícula carregada em um campo elétrico e um magnético e posteriormente tratamos do problema central: o ponto quântico com dois elétrons na presença de um campo magnético externo.

### 1.4.1 Partícula carregada em um campo eletromagnético

Seja uma partícula de carga  $e$  na presença de um campo eletrostático  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  e de um magnetostático  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ . Então a força exercida sobre ela é dada por

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) = e \left( \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) \right) , \quad (1.40)$$

onde  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$  é o vetor posição da partícula e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. Os campos  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  e  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  podem ser representados mediante um potencial escalar  $\varphi(\mathbf{r})$  e um potencial vetor  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , isto é,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r}) \quad \text{e} \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) . \quad (1.41)$$

Com o uso das expressões (1.40) e (1.41), a força sobre a partícula adquire a forma

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) &= e \left[ -\nabla\varphi(\mathbf{r}) + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})) \right] \\ &= e \left[ -\nabla\varphi(\mathbf{r}) + \frac{1}{c} \nabla (\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})) - \frac{1}{c} (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] \\ &= -e \nabla \left[ \varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] - \frac{e}{c} \frac{d}{dt} \mathbf{A}(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (1.42)$$

Para uma partícula não-relativística de massa  $m_e$  a equação de movimento é dada pela 2ª lei de Newton, então equação a (1.42) torna-se

$$\frac{d}{dt} m_e \dot{\mathbf{r}} = -e \nabla \left[ \varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] - \frac{e}{c} \frac{d}{dt} \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

ou

$$\frac{d}{dt} \left[ m_e \dot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] + e \nabla \left[ \varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] = 0 . \quad (1.43)$$

A equação acima nos fornece a descrição no espaço das configurações da dinâmica de uma partícula clássica em um campo elétrico e magnético estático. Entretanto, a correspondência formal entre a teoria clássica e a teoria quântica é estabelecida a partir de outras formulações da mecânica clássica [32, 94]. A formulação de Lagrange, por exemplo, baseia-se em um princípio variacional que usa o funcional ação  $S$  e impõe sobre ele a condição de extremo,  $\delta S = 0$ , resultando em um conjunto de equações cujas soluções descrevem a evolução das coordenadas generalizadas com o tempo. Para o sistema em questão, as equações são:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{r}}} L - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} L = 0 , \quad (1.44)$$

onde  $L = L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})$  é a lagrangiana do sistema e as equações acima são conhecidas como equações de Euler-Lagrange. Comparando as equações (1.43) e (1.44), observamos que

$$\frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{r}}} L = m_e \dot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad \text{e} \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} L = \nabla \left( \frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}) \right) . \quad (1.45)$$

Então, das relações acima, vemos que a lagrangiana deve ser

$$L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2}m_e |\dot{\mathbf{r}}|^2 + \frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} - e\varphi . \quad (1.46)$$

O momento generalizado da partícula e a hamiltoniana  $H$  do sistema são definidas como

$$\mathbf{p} = \partial L / \partial \dot{\mathbf{r}}$$

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{r}} - L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}). \quad (1.47)$$

Assim, substituindo a lagrangiana (1.46) na expressão (1.47) e escrevendo  $\dot{\mathbf{r}}$  em função do momento generalizado  $\mathbf{p}$ , obtemos a hamiltoniana de uma partícula carregada em um campo elétrico e um magnético

$$H = \frac{1}{2m_e} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi . \quad (1.48)$$

Depois de obtido a expressão clássica da hamiltoniana é possível realizar a quantização do sistema físico pela substituição das variáveis canônicas de posição e momento pelos seus respectivos operadores quânticos [60]. Fazemos isso na próxima subseção.

#### 1.4.2 Formulação do problema físico

Do exposto na subseção anterior, o movimento de dois elétrons de massa efetiva  $m_e^*$  em um ponto quântico na presença de um campo magnético externo deve ser descrito pelo seguinte hamiltoniano

$$H = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{1}{2m_e^*} \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 + V_{conf}(\mathbf{r}_i) \right] + V_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) , \quad (1.49)$$

onde  $V_{conf}(\mathbf{r}_i)$  é o potencial de confinamento do ponto quântico sobre a  $i$ -ésima partícula e  $V_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  é o potencial coulombiano de interação entre as partículas em um meio com constante dielétrica  $\kappa$  uniforme.

Dependendo do método usado para criar o ponto quântico, o potencial de confinamento pode ser aproximado por um potencial modelo. Em muitos casos uma boa aproximação é o potencial de

confinamento harmônico anisotrópico:

$$V_{conf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^2 \frac{m_e^*}{2} [\omega_{\perp}^2 (x_i^2 + y_i^2) + \omega_z^2 z_i^2] . \quad (1.50)$$

Considerando o campo magnético externo constante e perpendicular ao plano- $xy$ ,  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ , escolhamos o calibre

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} = \frac{1}{2} B (-y, x, 0) .$$

Assim, reescrevemos a expressão (1.49) como

$$H = \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e^*} + \frac{m_e^*}{2} [\Omega_{ef}^2 (x_i^2 + y_i^2) + \omega_z^2 z_i^2] - \frac{1}{2} \omega_c L_{z_i} \right\} + \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} , \quad (1.51)$$

onde  $\Omega_{ef}^2 = \omega_{\perp}^2 + \omega_c^2/4$ ,  $\omega_c = eB/m_e^*c$  é frequência de ciclotron e  $L_{z_i} = x_i p_{y_i} - y_i p_{x_i}$  é projeção do momento angular da  $i$ -ésima partícula na direção do campo magnético.

Introduzindo as coordenadas relativas e do centro de massa [equação (1.13)], o operador hamiltoniano da expressão (1.51) pode ser decomposto em dois termos<sup>2</sup>. Usando unidades atômicas efetivas ( $\hbar = m_e^* = e/\sqrt{\kappa} = 1$ ), temos que o termo devido ao movimento do centro de massa é dado por

$$\hat{H}_{cm} = -\frac{1}{4} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \Omega_{ef}^2 (X^2 + Y^2) - \frac{1}{2} \omega_c \hat{L}_Z + \omega_z^2 Z^2 , \quad (1.52)$$

e o termo devido ao movimento relativo é dado por

$$\hat{H}_{rel} = -\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \frac{1}{4} \Omega_{ef}^2 (x^2 + y^2) - \frac{1}{2} \omega_c \hat{l}_z + \frac{1}{4} \omega_z^2 z^2 + \frac{1}{r} , \quad (1.53)$$

onde  $\hat{L}_Z$  e  $\hat{l}_z$  são as componentes na direção- $z$  do operador momento angular das coordenadas do centro de massa e relativas, respectivamente.

A inclusão do spin eletrônico consiste em adicionar um termo devido ao efeito Zeeman que descreve a interação do spin com o campo magnético<sup>3</sup>:

$$\hat{H}_{spin} = \frac{g^* \mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2) \cdot \mathbf{B} \quad (1.54)$$

<sup>2</sup>De modo geral, se o hamiltoniano de um sistema de partículas contém somente termos lineares e quadráticos nas coordenadas e momentos, lineares nos momentos angulares (ou seja, elementos do tipo  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}^2$ ,  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{p}^2$  e  $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ ) e se o potencial de interação depende somente das coordenadas relativas, então o movimento do centro de massa desacopla do movimento relativo (ver ref. [40]).

<sup>3</sup>O efeito da interação spin-órbita é desprezado.

onde  $\widehat{\mathbf{S}}_i$  é o operador momento angular intrínseco (spin) do  $i$ -ésimo elétron,  $\mu_B = e\hbar/2m_e$  é o magneton de Bohr e  $g^*$  é o fator giromagnético efetivo de spin. O Hamiltoniano do sistema quântico fica então decomposto em três termos

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{cm} + \widehat{H}_{rel} + \widehat{H}_{spin}. \quad (1.55)$$

Por consequência, a função de onda total pode ser separável em um produto das partes devido aos movimentos do centro de massa e relativo, e ao spin eletrônico:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \Psi_{cm}(\mathbf{R})\Psi_{rel}(\mathbf{r})\Psi_{spin}(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2).$$

Esta função devido a indistinguibilidade dos elétrons deve ser antisimétrica sob uma permutação dos elétrons. Uma vez que a coordenada do centro de massa permanece a mesma sob tal permutação, a função de onda do centro de massa é sempre simétrica. Logo, a função de onda do movimento relativo simétrica corresponderá a um estado singleto, e a antisimétrica corresponderá a um estado tripleto.

Os autovalores de energia do hamiltoniano (1.55) são a soma das energias do centro de massa, do movimento relativo e da energia adicional de Zeeman. A equação de Schrödinger independente do tempo associada ao hamiltoniano do centro de massa (1.52) contém um termo do tipo oscilador harmônico no plano- $XY$  com frequência angular  $\Omega_{ef}$  e outro do tipo oscilador harmônico na direção- $Z$  com frequência angular  $\omega_z$ . Suas autoenergias podem ser escritas exatamente como

$$E_{cm} = (2N + |M| + 1)\Omega_{ef} + \left(N_Z + \frac{1}{2}\right)\omega_z - \frac{1}{2}\omega_c M, \quad (1.56)$$

onde  $N = 0, 1, 2, \dots$ ,  $N_Z = 0, 1, 2, \dots$  e o inteiro  $M$  é o número quântico relacionado com a componente na direção- $Z$  do operador momento angular do centro de massa. Já o hamiltoniano associado ao efeito Zeeman (1.54) conduz a

$$E_{spin} = g^* \mu_B B (m_{s_1} + m_{s_2}) \quad (1.57)$$

onde  $m_{s_i}$  é o número quântico associado à componente  $\widehat{S}_{z_i}$  do momento angular de spin da  $i$ -ésima partícula.

Porém, a equação de Schrödinger independente do tempo referente ao hamiltoniano (1.53) não pode ser resolvida analiticamente devido a interação coulombiana. Ainda assim, visto que o

hamiltoniano comuta com o operador paridade definido por  $\hat{P}\Psi_{rel}(\mathbf{r}) = \Psi_{rel}(-\mathbf{r})$ , expandimos a função de onda em harmônicos esféricos, cuja paridade é  $(-1)^l$  [60]. Logo temos

$$\Psi_{rel}(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{\chi_l(r)}{r} Y_l^m(\theta, \phi) , \quad (1.58)$$

onde a expansão é separada em uma parte com  $l$  sendo ímpar e outra com  $l$  sendo par. Por outro lado, já que a componente na direção- $z$  do operador momento angular do momento relativo  $\hat{l}_z$  é conservado,  $m$  é um bom número quântico, sendo fixado para cada estado. Realizando algumas operações baseadas nas propriedades (1.21) e (1.22) dos harmônicos esféricos, a equação do movimento relativo, em coordenadas esféricas, é reduzida à seguinte forma

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{1}{4}\Omega_{ef}^2 r^2 - \frac{1}{2}\omega_c m + \frac{1}{r} \right] \chi_l(r) + \sum_l \frac{1}{4}\Delta\omega^2 r^2 A_{ll'}^m \chi_l(r) = E_{rel} \chi_l(r) , \quad (1.59)$$

com

$$A_{ll'}^m = \int Y_{l'}^{m*}(\Omega) \cos^2\theta Y_l^m(\Omega) d\Omega, \quad (1.60)$$

sendo  $\Delta\omega^2 = \omega_z^2 - \Omega_{ef}^2$ .

Portanto, para encontramos a energia total,  $E$ , de um ponto quântico vertical com dois elétrons precisamos resolver a equação de autovalor-autofunção (1.59) e determinarmos  $E_{rel}$ , de forma que

$$E = E_{cm} + E_{rel} + E_{spin} . \quad (1.61)$$

### 1.4.3 Solução numérica

Um procedimento numérico para se resolver a equação (1.59) e encontrar as autoenergias e autofunções do problema relacionado ao movimento relativo é baseado no formalismo variacional. O funcional de energia, neste caso, é escrito como

$$J[\Psi_{rel}] = \int d\nu \Psi_{rel}^*(\mathbf{r}) \left\{ \hat{H}_{rel} - E_{rel} \right\} \Psi_{rel}(\mathbf{r}) .$$

Analogamente ao que fizemos na subseção anterior, começamos com a expansão (1.58) e a substituímos no funcional acima, fazemos a mudança para coordenadas esféricas, realizamos algumas operações baseadas nas propriedades dos harmônicos esféricos, e aplicamos a identidade de Green ao funcional, chegando, então, a

$$J[\Psi_{rel}] = \sum_{l'} \{ J_{l'}^m[\chi_l] \delta_{ll'} + F_{ll'}^m[\chi_l] \} , \quad (1.62)$$

sendo

$$J_{l'}^m[\chi_l] = \int_0^{r_c} dr \left\{ \frac{d\chi_l^*(r)}{dr} \frac{d\chi_l(r)}{dr} + \chi_l^*(r) \left[ V_{lm}^{ef}(r) - E_{rel} \right] \chi_l(r) \right\}$$

um termo do funcional (1.62) que depende dos estados  $l$  e  $m$ , onde  $V_{lm}^{ef}(r) = l(l+1)/r^2 + \Omega_{ef}^2 r^2/4 + \omega_c m/2 + 1/r$ , e

$$F_{ll'}^m[\chi_l] = \frac{1}{4} \Delta \omega^2 \int_0^{r_c} dr \chi_{l'}^*(r) r^2 \chi_l(r) \cdot A_{ll'}^m$$

um termo que acopla os números quânticos  $l$  e  $l'$ . Também consideramos que as funções  $\chi_l(r)$  se anulam para  $r \geq r_c$ , onde  $r_c$  é suficientemente grande.

Observemos que as integrais  $A_{ll'}^m$  dadas pela expressão (1.60) podem ser resolvidas utilizando as propriedades dos harmônicos esféricos [1, 9]. O resultado do cálculo dessas integrais nos mostra que os números quântico  $l$  e  $l'$  ficam acoplados de forma que  $l'$  será par se, e somente se,  $l$  também for par e, do contrário, ambos serão ímpares<sup>4</sup>. Portanto, podemos empregar o procedimento variacional considerando o conjunto de valores de  $l$  e  $l'$  sendo pares (ou ímpares) no funcional (1.62).

Agora expandimos a função  $\chi_l(r)$  em um conjunto de funções de base  $\{f_j(r)\}$  com coeficientes  $\{c_j^{lm}\}$ , substituímos a expansão no funcional (1.62), impomos a condição de estacionaridade ( $\delta J = 0$ )

<sup>4</sup>Com efeito, as propriedades dos harmônicos esféricos conduzem à expressão

$$A_{ll'}^m = \left[ \frac{(l-m+1)(l-m+2)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)^2(2l+5)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l+2} + \left[ \frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right] \delta_{l',l} + \left[ \frac{(l-m)(l+m)(l-m-1)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)^2(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l-2} .$$

sobre ele e chegamos ao problema de autovalor-autovetor generalizado,

$$\mathbf{H}^m \mathbf{c} = E_{rel} \mathbf{O} \mathbf{c} , \quad (1.63)$$

onde  $\mathbf{H}^m$  é a matriz hamiltoniana

$$\{\mathbf{H}^m\}_{ij}^{ll'} = \int_0^{r_c} dr \left\{ \left[ \frac{df_i^*(r)}{dr} \frac{df_j(r)}{dr} + f_i^*(r) V_{lm}^{ef}(r) f_j(r) \right] \delta_{ll'} + \frac{\Delta\omega^2}{4} f_i^*(r) r^2 f_j(r) \cdot A_{ll'}^m \right\}$$

e  $\mathbf{O}$  é a matriz superposição

$$\{\mathbf{O}\}_{ij}^{ll'} = \int dr f_i^*(r) f_j(r) \cdot \delta_{ll'} .$$

Portanto precisamos resolver o problema de autovalor-autovetor generalizado para obtermos o espectro de energia e as respectivas funções de onda. A continuidade de  $\Psi_{rel}(\mathbf{r})$  impõe que  $\chi_l(0) = 0$  e a condição de contorno assintótica impõe que  $\chi_l(r_c) = 0$ .

## Capítulo 2

# Processos de Espalhamento Quântico

### 2.1 Introdução

O estudo teórico de processos de espalhamento na fase gasosa é fundamental para o entendimento de um enorme conjunto de fenômenos físicos que englobam desde a química atmosférica e o processo de combustão química, que têm importantes implicações no meio ambiente, até fenômenos de interesse astrofísico que ocorrem nos meios estelares [23]. São exemplos de processos de espalhamento a colisão átomo-átomo, a excitação rovibracional de uma molécula por meio da colisão com uma partícula e as reações químicas bimoleculares. Na tentativa de entender melhor a natureza desses processos, diversos progressos em estudos teóricos têm sido feitos tornando praticável a realização de cálculos acurados da dinâmica quântica de vários sistemas (veja [106, 63] e referências citadas). Este progresso é devido tanto ao desenvolvimento de novas técnicas como ao aparecimento de computadores mais poderosos.

Um dos exemplos mais simples de processos de espalhamento é a colisão elástica de uma partícula por um potencial central [27, 105]. Este modelo tem sido usado como uma aproximação para o problema de espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas. Esses átomos ou moléculas alvos são muitos mais massivos do que os elétrons, portanto, suas velocidades antes e depois da colisão são muito menores do que a do elétron incidente. Assim, como uma primeira aproximação, pode-se

considerar as partículas alvo como possuindo uma massa infinita e estando em repouso. Além disso, negligencia-se a estrutura das partículas alvo pela introdução de um potencial modelo.

Um caso mais complicado é o das reações bimoleculares. Tais reações têm sido matéria de diversos estudos teóricos ao longo dos anos, pois, além de serem importantes em vários processos físico-químicos, muitos efeitos quânticos têm sido encontrados em processos de colisão em baixas energias. Uma revisão dos métodos desenvolvidos para o estudo das reações bimoleculares pode ser vista na referência [64]. Para suplantar as dificuldades no estudo desses processos muitos trabalhos têm usado o modelo colinear, confinando os átomos a mover-se em linha reta no referencial de laboratório. A baixa dimensionabilidade matemática da correspondente teoria permite uma análise direta deste sistema, não abstruída pelas complexidades matemáticas das rotações moleculares.

As metodologias aplicadas ao estudo de espalhamento de átomos e/ou moléculas distinguem-se entre as que resolvem a equação de Schrödinger dependente do tempo e as que resolvem a equação independente do tempo. Os estudos que invocam o método dependente do tempo [52] baseiam-se na evolução temporal do pacote de ondas que é calculado em uma grade de pontos que expande o espaço das configurações. A vantagem desses métodos é que são mais simples de se implementar podendo ser empregados para tratar sistemas envolvendo um maior número de graus de liberdade. A desvantagem é que são, em geral, menos acurados. Por outro lado, o tratamento independente do tempo é, em geral, mais vantajoso para esclarecer os mecanismos de reação, permitindo a realização direta de estudos no nível estado para estado, porém têm a dificuldade do acoplamento entre um grande número de estados vibracionais e rotacionais conduzirem a um grande conjunto de equações diferenciais acopladas para se resolver, sendo portanto maior o esforço computacional envolvido.

Um importante desenvolvimento na teoria das reações bimoleculares foi a introdução de sistemas de coordenadas hipersféricas [4, 80]. Essas coordenadas têm a vantagem de descreverem igualmente todos os canais (inelástico, reativo e dissociativo). Também a equação de Schrödinger para reações bimoleculares colineares expressa em coordenadas hipersféricas polares (ou de Delves) permite uma separabilidade do movimento na coordenada hiperradial do movimento hiperangular.

Essencialmente, expande-se a função de onda em termos de novas funções de base que são autofunções da parte angular mais o potencial de interação para o hiperraio fixo. Assim, o hiperraio é tratado como uma variável adiabática variando lentamente, análogo às distâncias internucleares na representação adiabática para moléculas abordada no apêndice B, permitindo a redução de um problema multidimensional para unidimensional.

Um procedimento que também tem contribuído para o progresso recente do estudo da dinâmica quântica de reações químicas é o método da matriz  $R$  [54, 53]. Esse método foi originalmente proposto em 1947 por Wigner e Eisburg [104] no contexto da física nuclear, mas tem sido aplicado em diversos problemas de espalhamento quântico [56, 91, 72]. As principais características da matriz  $R$  é que ela é simétrica, real e garante a unitariedade e simetria da matriz  $S$ .

Neste capítulo tratamos de dois processos de espalhamento quântico, a saber: o espalhamento elástico de uma partícula por um potencial central e o espalhamento colinear de um átomo por um diátomo. Na seção 2.2 apresentamos uma forma variacional do método da matriz  $R$  para o estudo de processos de espalhamento. Na seção 2.3 abordamos o conceito de matriz  $S$  de espalhamento e sua conexão com a matriz  $R$ . Na seção 2.4 esboçamos o método de solução do problema de espalhamento de uma partícula por um potencial central e aplicamos a formulação variacional. Já na seção 2.5 tratamos do problema de espalhamento colinear de um átomo por um diátomo, onde damos uma noção sobre alguns sistemas de coordenadas, apresentamos a formulação variacional do problema e, por fim, discutimos o método de projeção hiperesférica.

## 2.2 Formalismo variacional da matriz $R$

Na teoria quântica de espalhamento, frequentemente deseja-se resolver a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo para o movimento dos núcleos dentro da aproximação adiabática de Born-Oppenheimer. Nesta aproximação a interação entre os núcleos é descrita pela superfície de energia potencial que traz informação da energia de repulsão entre os núcleos e da

energia de um particular estado eletrônico correspondendo a uma determinada configuração nuclear do sistema molecular – veja detalhes no apêndice B. Assim, o hamiltoniano para um sistema composto de  $N$  átomos, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 + V(\mathbf{x}) , \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{x}$  representa os  $N$  vetores de posição dos núcleos,  $M_j$  é a massa do  $j$ -ésimo núcleo e  $V(\mathbf{x})$  é a superfície de energia potencial.

O formalismo variacional da matriz  $R$  para tratar de processos de espalhamento que apresentamos nesta seção é similar ao formalismo variacional que já foi utilizado para determinação de níveis de energia na seção 1.2. Ou seja, dado o hamiltoniano (2.1), construímos o funcional de energia

$$J[\Psi, \Psi'_S] = \int_{\Omega} d\nu \left\{ \frac{\hbar}{2} \sum_j \frac{(\nabla_j \Psi^*(\mathbf{x}))(\nabla_j \Psi(\mathbf{x}))}{M_j} + \Psi^*(\mathbf{x})[V(\mathbf{x}) - E]\Psi(\mathbf{x}) \right\} - \frac{\hbar^2}{2} \int_{\Gamma} ds \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi'_S(\mathbf{x}) , \quad (2.2)$$

que foi obtido utilizando-se a identidade de Green, onde  $\Omega$  é o volume contido na superfície  $\Gamma$  e  $\Psi'_S(\mathbf{x})$  é a derivada normal da função de onda em um ponto  $\mathbf{x}$  da superfície  $\Gamma$ .

As propriedades físicas que caracterizam os estados de espalhamento conduzem a uma condição de contorno diferente da aplicada a estados ligados. Formalmente, esta diferença na teoria de espalhamento é evidenciada dividindo o espaço das coordenadas em duas regiões: a região exterior, ou assintótica, em que a solução analítica da equação de Schrödinger é conhecida; e a região interior, ou de interação, onde o processo de colisão é essencialmente governado pelas forças de curto alcance entre as partículas. O método da matriz  $R$  relaciona a função de onda com sua derivada normal na superfície de fronteira entre as duas regiões. Como somente a informação assintótica é, em geral, observada experimentalmente, o requerimento de continuidade da função de onda na superfície que delimita as duas regiões conecta a matriz  $R$  com a desejada quantidade assintótica, a matriz  $S$  (e, conseqüentemente, com a seção de choque diferencial e total). Em particular, o método da matriz  $R$

na forma variacional específica, na superfície  $\Gamma$ , que

$$\Psi(\mathbf{x}) = \int_{\Gamma} d\mathbf{x}' R(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \Psi'_S(\mathbf{x}') , \quad (2.3)$$

onde  $R(\mathbf{x}; \mathbf{x}')$  relaciona os pontos  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{x}'$  em  $\Gamma$  e é chamado de núcleo da matriz  $R$ . Assim, adicionando a integral em toda a superfície do produto de  $\Psi_S^*(\mathbf{x})$  com a condição (2.3) ao funcional (2.2) obtemos um novo funcional:

$$\begin{aligned} J[\Psi, \Psi'_S] &= \int_{\Omega} d\nu \left\{ \frac{\hbar}{2} \sum_j \frac{(\nabla_j \Psi^*(\mathbf{x}))(\nabla_j \Psi(\mathbf{x}))}{M_j} + \Psi^*(\mathbf{x})[V(\mathbf{x}) - E]\Psi(\mathbf{x}) \right\} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \int_{\Gamma} d\mathbf{x} \{ \Psi^*(\mathbf{x})\Psi'_S(\mathbf{x}) + \Psi_S'^*(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}) \} \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2} \int_{\Gamma} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \Psi_S'^*(\mathbf{x}) R(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \Psi'_S(\mathbf{x}') . \end{aligned} \quad (2.4)$$

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

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

onde os  $\{c_i\}$  são os coeficientes da expansão. Substituindo-a no funcional (2.4), obtemos

$$\begin{aligned} J[c_i, \Psi'_S] &= \sum_{i,i'} c_i^* \int_{\Omega} d\nu \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_j f_i^*(\mathbf{x}) \cdot \nabla_j f_{i'}(\mathbf{x})}{M_j} + f_i^*(\mathbf{x})[V(\mathbf{x}) - E]f_{i'}(\mathbf{x}) \right\} c_{i'} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \int_{\Gamma} d\mathbf{x} \{ c_i^* f_i^*(\mathbf{x}) \Psi'_S(\mathbf{x}) + \Psi_S'^*(\mathbf{x}) f_i(\mathbf{x}) c_i \} \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2} \int_{\Gamma} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \Psi_S'^*(\mathbf{x}) R(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \Psi'_S(\mathbf{x}') \end{aligned} \quad (2.5)$$

Empregando a notação matricial, podemos definir os elementos da matriz

$$\{\mathbf{H} - E\mathbf{O}\}_{i,i'} = \int_{\Omega} d\nu \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_j f_i^*(\mathbf{x}) \cdot \nabla_j f_{i'}(\mathbf{x})}{M_j} + f_i^*(\mathbf{x}) [V(\mathbf{x}) - E] f_{i'}(\mathbf{x}) \right\} ,$$

e o vetor dos coeficientes e o das funções de bases dados respectivamente por

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

Desta forma, o funcional (2.5) pode, então, ser escrito como

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

Impondo a condição de estacionaridade sobre o funcional acima temos que

$$\frac{\delta J}{\delta \mathbf{c}^\dagger} = 0 \implies (\mathbf{H} - E\mathbf{O}) \mathbf{c} = \frac{\hbar^2}{2} \int_{\Gamma} d\mathbf{x} \mathbf{f}^\dagger(\mathbf{x}) \Psi'_S(\mathbf{x}) \quad (2.6)$$

e

$$\frac{\delta J}{\delta \Psi_S'^*} = 0 \implies \mathbf{f}(\mathbf{x}) \mathbf{c} = \int_{\Gamma} d\mathbf{x}' R(\mathbf{x}; \mathbf{x}') \Psi'_S(\mathbf{x}'), \quad (2.7)$$

além das respectivas expressões adjuntas. Observe que a condição de contorno para estados ligados impõe que a função de onda e sua derivada normal se anulem na superfície  $\Gamma$ , assim a integral de superfície do lado direito da equação (2.6) é zero e obtemos um problema de autovalor-autovetor generalizado idêntico a equação (1.10). No presente caso, isolamos o vetor  $\mathbf{c}$  na equação (2.6), o substituímos na equação (2.7) e obtemos a expressão para o núcleo da matriz  $R$  dada por

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

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

Normalmente, o número de funções de base utilizado em problemas de espalhamento é muito grande. Isso requer um grande esforço computacional, tanto no cálculo dos elementos da matriz  $\mathbf{H} - E\mathbf{O}$  como na sua inversão para obtenção do núcleo da matriz  $R$ . Considerando que as matrizes hamiltoniana e superposição têm dimensão  $p \times p$ , o esforço computacional no cálculo dos elementos da matriz cresce com  $p^2$  enquanto que o esforço na inversão cresce com  $p^3$  [73]. Portanto, é fundamental termos funções de base que reduzam a memória requerida para guardar as matrizes no computador e diminuam o tempo computacional para inversão da matriz. Como veremos no capítulo 3, a versão-p do método do elemento finito faz com que as matrizes  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{O}$  fiquem muito esparsas e fornece um eficiente algoritmo de inversão de matrizes.

## 2.3 Matriz $S$ de espalhamento

Antes de abordarmos o conceito de matriz  $S$  de espalhamento, é conveniente começarmos nossa discussão com algo que é muito útil no tratamento de colisões entre partículas compostas (por exemplo, átomos e moléculas), o conceito de *canal*. Um canal é qualquer possível modo de fragmentação do sistema no curso da colisão. Para simplificar, limitemos nossa atenção em um sistema triatômico  $A$ ,  $B$  e  $C$ . Suponhamos, por exemplo, o átomo  $A$  e o diátomo  $BC$  entrando em colisão, este é chamado de *canal de entrada*. Alguns dos possíveis configurações finais são

$$A + BC \longrightarrow \left\{ \begin{array}{ll} A + B + C & \text{(dissociação)} \\ A + BC & \text{(espalhamento elástico)} \\ A + (BC)^* & \text{(excitação)} \\ AC + B & \text{(rearrançamento)} \end{array} \right. .$$

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

No formalismo independente do tempo a função de onda assintótica é a solução da equação de Schrödinger independente do tempo bem antes a colisão ter começado (função de onda incidente) mais a solução após a colisão totalmente terminada (função de onda emergente). Assim, a expressão geral da função onda na região assintótica é dada por<sup>1</sup>

$$\Psi(\xi, \eta) = \sum_j A_j^{in} \frac{b_j}{\sqrt{k_j}} e^{-ik_j \xi} \chi_j(\eta) - \sum_j A_j^{em} \frac{b_j}{\sqrt{k_j}} e^{ik_j \xi} \chi_j(\eta) , \quad (2.8)$$

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

<sup>1</sup>A representação da situação física por meio de ondas estacionárias como na equação (2.8) é uma idealização. Na realidade, deve ser construído um pacote de ondas formado pela superposição de ondas estacionárias para diferentes vetores de onda. No entanto, pode ser mostrado que essa consideração produz resultados corretos legitimando o procedimento que é adotado na presente dissertação [96, 60].

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

$$\mathbf{A}^{em} = \mathbf{S}\mathbf{A}^{in} , \quad (2.9)$$

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

$$P_{ij}(E) = |S_{ij}|^2 . \quad (2.10)$$

Como discutimos na seção 2.2, a relação entre a matriz  $S$  e a matriz  $R$  é obtida através da continuidade da função de onda na superfície  $\Gamma$  que delimita a região de interação, cujo volume é  $\Omega$ , e região assintótica (externa a  $\Omega$ ). O formalismo variacional da matriz  $R$  especifica que a função de onda na superfície  $\Gamma$  é

$$\Psi(\xi_0, \eta) = \int_{\Gamma} d\eta' R(\eta; \eta') \Psi'_S(\xi_0, \eta') , \quad (2.11)$$

onde

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

com  $\xi_0$  fixo definindo a superfície  $\Gamma$ . Substituindo a função (2.8) na expressão (2.11), multiplicando à esquerda por  $\chi_i^*(\eta)$  e integrando em  $\eta$ , obtemos

$$A_i^{in} b_i e^{-ik_i \xi_0} - A_i^{em} b_i e^{ik_i \xi_0} = - \sum_j^n i R_{ij} A_j^{in} b_j e^{-ik_j \xi_0} - \sum_j^n i R_{ij} A_j^{em} b_j e^{ik_j \xi_0} , \quad (2.12)$$

onde

$$\{\mathbf{R}\}_{ij} = \sqrt{k_i k_j} \int_{\Gamma} d\eta d\eta' \chi_i^*(\eta) R(\eta; \eta') \chi_j(\eta') \quad (2.13)$$

são os elementos da matriz  $R$ .

Empregando a notação matricial, definimos a matriz momentum,

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} e^{-ik_1\xi_0} & \mathbf{0} \\ & \ddots \\ \mathbf{0} & e^{-ik_n\xi_0} \end{bmatrix}, \quad (2.14)$$

e os vetores

$$\mathbf{A}^{in} = \begin{bmatrix} b_1 A_1^{in} \\ \vdots \\ b_n A_n^{in} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{A}^{em} = \begin{bmatrix} b_1 A_1^{em} \\ \vdots \\ b_n A_n^{em} \end{bmatrix}.$$

Assim, reescrevemos a equação (2.12) como

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

e após uma simples manipulação algébrica chegamos a

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

Comparando a equação acima com a equação (2.9) concluímos que

$$\mathbf{S} = [(\mathbf{1} - i\mathbf{R})\mathbf{M}^*]^{-1}(\mathbf{1} + i\mathbf{R})\mathbf{M} \quad (2.15)$$

é a expressão da matriz  $S$  em termos da matriz  $R$  que tem seus elementos dados pela equação (2.13). A expressão (2.15) também demonstra a unitariedade da matriz  $S$ , isto é,  $\mathbf{S}^\dagger\mathbf{S} = \mathbf{1}$ . Em outras palavras, a soma dos módulos ao quadrado de qualquer coluna ou linha da matriz  $S$  é igual a unidade.

É importante ressaltar que mesmo a informação física estando associada apenas com os canais abertos ( $b_i = 1$ ), é importante o uso de alguns canais fechados no cálculo da matriz  $R$  para se obter uma boa convergência dos resultados da matriz  $S$ .

## 2.4 Espalhamento elástico por um potencial central

Nesta seção consideramos o espalhamento elástico de uma partícula por um potencial do tipo central [105]. Como vimos na subseção 1.3.1, a técnica de separação do movimento do centro de massa

permite a extensão deste tratamento para colisões entre duas partículas interagentes.

### 2.4.1 Decomposição por ondas parciais

Para encontrarmos a função de onda assintótica do problema em questão devemos resolver a seguinte equação de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

onde  $\mu$  é a massa da partícula. Estamos particularmente interessados no comportamento da solução da equação acima no infinito (isto é,  $r \rightarrow \infty \implies V(r) \rightarrow 0$ ) que é da forma

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (2.17)$$

onde o primeiro termo representa uma onda plana incidente (ao longo da direção  $z$ ) e o segundo termo é uma onda esférica emergente (espalhada), sendo  $f(\theta, \phi)$  a amplitude de espalhamento.

Se desejamos conhecer a função de onda estacionária assintótica  $\Psi$  devemos obter a amplitude de espalhamento  $f(\theta, \phi)$ . Fazemos isto resolvendo a equação de Schrödinger (2.16) em coordenadas esféricas. De acordo com o exposto na subseção 1.3.1, a solução da equação pode ser obtida pela expansão em harmônicos esféricos. Porém, considerando que o problema tem simetria axial, a função de onda e a amplitude de espalhamento não dependem de  $\phi$ . Então a expansão pode ser feita em termos dos polinômios de Legendre da seguinte forma

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{2l+1}{k} i^l \frac{\chi_l(r)}{r} P_l(\cos\theta), \quad (2.18)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2}\right] \chi_l(r) = E\chi_l(r). \quad (2.19)$$

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

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \chi_l(r) = a_l \operatorname{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right), \quad (2.20)$$

onde  $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$  e  $\delta_l$  é o deslocamento de fase<sup>2</sup> que depende do número quântico  $l$ . O deslocamento de fase é a diferença entre a função (2.20) e a solução assintótica da equação (2.19) se considerássemos apenas que  $V(r) = 0$  em todo o espaço, neste caso a solução seria dada por  $\tilde{\chi}_l(r) = r j_l(kr)$  onde  $j_l(kr)$  são as funções esféricas de Bessel que têm a seguinte forma assintótica:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} j_l(r) = \frac{\text{sen}\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr} . \quad (2.21)$$

O deslocamento de fase é diretamente relacionada com a amplitude de espalhamento e com a matriz  $S$  de espalhamento. Para demonstrar isto, usamos o fato de que os polinômios de Legendre e as funções de Bessel formam um conjunto completo que expande o espaço das autofunções de energia  $E$ . Por isso, expandimos as ondas planas incidentes e a amplitude de espalhamento em termos deles da seguinte forma [60]

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos\theta} = \sum_l (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta) \quad (2.22)$$

e

$$f(\theta) = \sum_l f_l \frac{2l+1}{2k} i P_l(\cos\theta) . \quad (2.23)$$

Levando em conta a forma assintótica da função de Bessel (2.21), usando as duas equações acima e substituindo na expressão (2.17), escrevemos a forma assintótica de  $\Psi(\mathbf{r})$  separando as ondas incidentes e emergentes:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{(2l+1)}{2kr} i^{l+1} \left[ e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})} - S_l e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})} \right] P_l(\cos\theta) , \quad (2.24)$$

onde  $S_l = 1 - f_l$ . Por outro lado, substituindo a forma assintótica (2.20) na expressão (2.18), obtemos

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{(2l+1)}{2kr} i^{l+1} a_l \left[ e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)} - e^{i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)} \right] P_l(\cos\theta) . \quad (2.25)$$

Igualando as expressões (2.24) e (2.25), concluímos que

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

e

$$S_l = e^{2i\delta_l} . \quad (2.26)$$

---

<sup>2</sup>Em inglês “phase shift”.

A expressão (2.26) forma os elementos da matriz  $S$  que no presente caso é diagonal. A amplitude de espalhamento fica dada por

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

Na próxima subsecção utilizamos o formalismo variacional da matriz  $R$  para calcularmos a matriz  $S_l$  e conseqüentemente o deslocamento de fase  $\delta_l$ .

#### 2.4.2 Formulação variacional

De acordo com o exposto na subsecção 1.3.3, o funcional de energia de uma partícula de massa  $\mu$  sob a influência de uma potencial central  $V(r)$  deve ser dado por

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

onde

$$J_l[\chi_l] = \int dr \chi_l^*(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_l^{ef}(r) - E \right\} \chi_l(r) . \quad (2.27)$$

O funcional (2.27) é o funcional de energia para a onda parcial  $l$  e devemos utiliza-lo para encontrar o núcleo da matriz  $R$ .

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

$$\chi_l(r_{máx}) = R_l \left. \frac{d\chi_l(r)}{dr} \right|_{r_{máx}} , \quad (2.28)$$

onde  $R_l$  é a matriz  $R$  da onda parcial  $l$ . Assim, empregando a identidade de Green e adicionado o produto do conjugado da derivada de  $\chi_l(r)$  no ponto  $r = r_{máx}$  com a condição (2.28) ao funcional (2.27) obtemos um novo funcional:

$$J_l[\chi_l, \chi_l'] = \int_0^{r_{máx}} dr \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d\chi_l^*(r)}{dr} \frac{d\chi_l(r)}{dr} + \chi_l^*(r)[V_l^{ef}(r) - E]\chi_l(r) \right\} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \chi_l^*(r_{máx})\chi_l'(r_{máx}) + \chi_l'^*(r_{máx})\chi_l(r_{máx}) - \chi_l'^*(r_{máx})R_l\chi_l'(r_{máx}) \right\} , \quad (2.29)$$

onde  $\chi'_l(r_{m\acute{a}x})$  é a derivada de  $\chi_l(r)$  no ponto  $r = r_{m\acute{a}x}$ .

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

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

Substituímos a expansão acima no funcional (2.29) e impomos a condição de estacionaridade do funcional em relação ao conjugado dos coeficientes  $\{c_j^l\}$  e da derivada de  $\chi_l(r)$ . Assim, obtemos a matriz  $R_l$  para um processo de espalhamento elástico com um canal assintótico:

$$R_l = \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p f_i^*(r_{m\acute{a}x}) \left\{ \frac{1}{\mathbf{H}^l - E\mathbf{O}} \right\}_{ij} f_j^*(r_{m\acute{a}x}) \quad (2.30)$$

onde

$$\left\{ \mathbf{H}^l - E\mathbf{O} \right\}_{ij} = \int_0^{r_{m\acute{a}x}} dr \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{df_i^*(r)}{dr} \frac{df_j(r)}{dr} + f_i^*(r) \left[ V_l^{ef}(r) - E \right] f_j(r) \right\} .$$

Por outro lado, a relação entre a matriz  $R_l$  e a matriz  $S_l$ , pode ser obtida usando a continuidade da função no ponto  $r = r_{m\acute{a}x}$  que delimita as regiões de interação e assintótica. A função de onda  $\chi_l(r)$  na região assintótica é dada pela equação (2.20) e o formalismo da matriz  $R$  especifica que a função de onda tem que satisfazer a condição (2.28), sendo assim devemos ter que

$$\text{sen} \left( kr_{m\acute{a}x} - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) = R_l k \cos \left( kr_{m\acute{a}x} - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) .$$

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

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

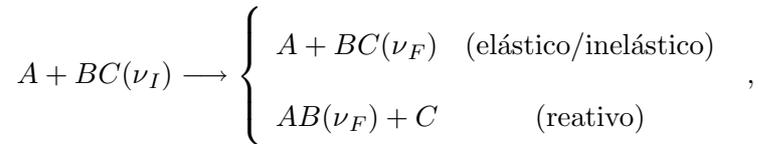
Comparando a equação acima com a equação (2.26) concluímos que

$$S_l = e^{2i\delta_l} = \frac{[1 + ikR_l]}{[1 - ikR_l]} e^{-2i(kr_{m\acute{a}x} - \frac{l\pi}{2})} , \quad (2.31)$$

que é a expressão da matriz  $S_l$  de espalhamento em termos da matriz  $R_l$  para  $l$ -ésima onda parcial. Quantidades físicas como seção de choque diferencial e total de espalhamento estão diretamente associadas a matriz  $S_l$  ou ao deslocamento de fase  $\delta_l$  [96, 105].

## 2.5 Espalhamento colinear de um átomo por um diátomo

Nesta seção consideramos um processo de espalhamento de um átomo por uma molécula diatômica onde compelimos a molécula a manter uma orientação colinear com o átomo durante o curso da colisão e os núcleos se movem com energia abaixo da energia de dissociação. Restringimos, então, nossa atenção em processos químicos do tipo



onde  $\nu_I$  e  $\nu_F$  são os números quânticos vibracionais dos reagentes e dos produtos, respectivamente. Além disso, consideramos que a reação ocorre em um único estado eletrônico adiabático. Assim, o hamiltoniano do sistema triatômico colinear pode ser dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2}{\partial x_A^2} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \frac{\partial^2}{\partial x_B^2} - \frac{\hbar^2}{2M_C} \frac{\partial^2}{\partial x_C^2} + V(x_A, x_B, x_C), \quad (2.32)$$

onde  $x_A$ ,  $x_B$  e  $x_C$  são as coordenadas dos núcleos de massas  $M_A$ ,  $M_B$  e  $M_C$ , respectivamente, e  $V(x_A, x_B, x_C)$  é a superfície de energia potencial em um particular estado eletrônico.

### 2.5.1 Sistema de coordenadas

No estudo da dinâmica de sistemas de partículas, tanto no ponto de vista da mecânica clássica quanto da mecânica quântica, é de crucial importância a escolha adequada do sistema de coordenadas a ser utilizado. Tal sistema de coordenadas deve permitir a máxima exploração das simetrias do problema tornando o hamiltoniano o mais simples possível. Entretanto, uma dificuldade no estudo de processos de espalhamento reativo é que o sistema de coordenadas que melhor descreve uma determinada região do espaço de configurações nem sempre é o que descreve melhor uma outra região, sendo portanto, comumente usados diferentes sistemas de coordenadas em regiões diferentes do espaço. Uma boa revisão sobre estes vários conjuntos de coordenadas usados em sistemas triatômicos pode ser visto na referência [80]. Aqui nós apresentaremos alguns sistemas de coordenadas e mostraremos como eles simplificam o problema em questão.

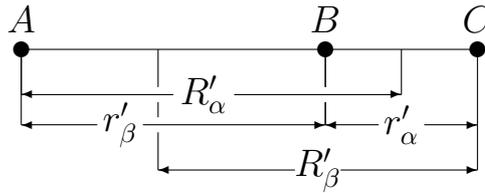


Figura 2.1: Coordenadas de Jacobi para um sistema triatômico colinear

### Coordenadas de Jacobi

A região assintótica do espaço de configurações é melhor descrita por dois conjuntos de coordenadas de Jacobi, cada um descrevendo melhor um canal do sistema. Sejam as distâncias internucleares e a coordenada do centro de massa dadas por

$$\begin{aligned} r_{AB} &= |x_A - x_B| \\ r_{BC} &= |x_B - x_C| \\ X &= \frac{M_A x_A + M_B x_B + M_C x_C}{M_A + M_B + M_C} . \end{aligned}$$

Então, para o canal de rearrançamento  $A + BC$  (ou canal  $\alpha$ ), as coordenadas de Jacobi são definidas como:

$$\begin{aligned} R'_{\alpha} &= r_{AB} + \frac{\mu_{BC}}{M_B} r_{BC} \\ r'_{\alpha} &= r_{BC} , \end{aligned}$$

onde  $\mu_{BC} = (M_B M_C)/(M_B + M_C)$  é a massa reduzida do diátomo  $BC$ . Para o canal de rearrançamento  $AB + C$  (ou canal  $\beta$ ), as coordenadas de Jacobi apropriadas são:

$$\begin{aligned} R'_{\beta} &= r_{BC} + \frac{\mu_{AB}}{M_B} r_{AB} \\ r'_{\beta} &= r_{AB} , \end{aligned}$$

onde  $\mu_{AB} = (M_A M_B)/(M_A + M_B)$  é a massa reduzida do diátomo  $AB$ . Os dois conjuntos de coordenadas de Jacobi são mostrados na figura (2.1).

Utilizando os diferentes conjuntos de coordenadas de Jacobi, o hamiltoniano (2.32) torna-se

$$\hat{H} = \hat{H}_X + \hat{H}_{\lambda} \quad \lambda = \alpha, \beta ,$$

onde

$$\hat{H}_X = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2}$$

é o termo correspondente ao movimento do centro de massa, sendo  $M = M_A + M_B + M_C$  a massa total,

$$\hat{H}_\alpha = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha'^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha'^2} + V(R_\alpha', r_\alpha')$$

é o termo referente ao movimento interno do sistema na canal  $\alpha$ , sendo  $\mu_{A,BC} = M_A(M_B + M_C)/M$  a massa reduzida do sistema  $A + BC$ , e

$$\hat{H}_\beta = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB,C}} \frac{\partial^2}{\partial R_\beta'^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \frac{\partial^2}{\partial r_\beta'^2} + V(R_\beta', r_\beta')$$

é o termo referente ao movimento interno do sistema no canal  $\beta$ , sendo  $\mu_{AB,C} = (M_A + M_B)M_C/M$  a massa reduzida do sistema  $AB + C$ .

Escolhendo um referencial fixo no centro de massa do sistema desacoplamos o movimento deste restando apenas dois graus de liberdade referente ao movimento interno do sistema. Nosso próximo passo é definir os sistemas de coordenadas de Jacobi ponderadas pelas massas.

### Coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa

As coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa são definidas de modo que a equação de movimento do sistema seja como a de uma partícula de massa reduzida  $\mu$  movendo-se em um espaço bidimensional e sujeita a um potencial  $V$ . Tais coordenadas são

$$\begin{aligned} R_\lambda &= a_\lambda R'_\lambda \\ r_\lambda &= a_\lambda^{-1} r'_\lambda \quad \lambda = \alpha, \beta, \end{aligned}$$

onde

$$a_\alpha = \left( \frac{\mu_{A,BC}}{\mu_{BC}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad \text{e} \quad a_\beta = \left( \frac{\mu_{AB,C}}{\mu_{AB}} \right)^{\frac{1}{4}} .$$

Uma característica deste sistema de coordenadas é que os vetores de Jacobi ponderados pela massa de cada canal são relacionados entre si por uma rotação cinemática em duas dimensões [89, 5]:

$$\begin{bmatrix} r_\beta \\ R_\beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\omega_{\alpha\beta} & -\text{sen}\omega_{\alpha\beta} \\ \text{sen}\omega_{\alpha\beta} & \cos\omega_{\alpha\beta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_\alpha \\ r_\alpha \end{bmatrix},$$

onde o ângulo de rotação cinemática é dado por

$$\omega_{\alpha\beta} = \text{arctg} \left( \frac{M_A M_C}{M_B M} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.33)$$

O hamiltoniano neste sistema de coordenadas fica então dado por

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} \right) + V(R_\lambda, r_\lambda),$$

onde  $\mu = (M_A M_B M_C / M)^{\frac{1}{2}}$  é a massa reduzida de todo sistema. A função de onda assume sua forma assintótica quando a superfície de energia potencial não apresenta acoplamento entre os diferentes canais de rearrançamento, isto acontece quando  $R_\lambda \rightarrow \infty$ , onde  $\lambda = \alpha, \beta$ . A expressão para a função de onda assintótica nos canais pode então ser escrita como

$$\Psi(R_\lambda, r_\lambda) = \sum_j U_j(r_\lambda) u_j(R_\lambda), \quad (2.34)$$

onde

$$u_j(R_\lambda) = c_j e^{\mp k_j R_\lambda}$$

e  $U_j(r_\lambda)$  são os estados vibracionais assintóticos no canal  $\lambda$ , soluções da seguinte equação

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} + V(R_\lambda^\infty, r_\lambda) \right] U_j(r_\lambda) = E_\lambda U_j(r_\lambda). \quad (2.35)$$

O sistema de coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa é conveniente para expressar condições assintóticas, porém é desvantajoso na descrição da região de forte interação, pois existe um grande acoplamento entre os canais de rearrançamento do sistema. Nesta região é mais vantajoso usar o sistema de coordenadas hiperesférico.

## Coordenadas hiperesféricas

Para configurações colineares, o sistema de coordenadas hiperesférico se reduz às coordenadas polares, que são definidos como um hiperraio,

$$\rho = (R_\alpha^2 + r_\alpha^2)^{\frac{1}{2}} = (R_\beta^2 + r_\beta^2)^{\frac{1}{2}} \quad 0 \leq \rho < \infty ,$$

e um hiperângulo,

$$\theta = \arctg \frac{r_\alpha}{R_\alpha} = \arctg \frac{R_\beta}{r_\beta} - \omega_{\alpha\beta} \quad 0 \leq \theta \leq \theta_{máx} ,$$

onde  $\omega_{\alpha\beta}$  é o ângulo de rotação cinemática definido na equação (2.33) e  $\theta_{máx} = \arctg \left( \frac{M_B M}{M_A M_C} \right)^{\frac{1}{2}}$ . Uma característica deste sistema de coordenadas é a independência do hiperraio de uma particular escolha de  $A$ ,  $B$  e  $C$ , isto é, ele é invariante sob rotação cinemática.

O hamiltoniano para o movimento dos núcleos neste sistema de coordenadas é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] + V(\rho, \theta) , \quad (2.36)$$

que é independente do arranjo definido pelas coordenadas de Jacobi. Assumimos que a função de onda pode ser escrita como

$$\Psi(\rho, \theta) = \rho^{-\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^n h_j(\rho) g_j(\theta, \rho) , \quad (2.37)$$

onde os  $g_j(\theta, \rho)$  são funções hiperangulares que dependem parametricamente do hiperraio que são obtidas resolvendo a seguinte equação hiperangular,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + V(\rho, \theta) \right] g(\theta, \rho) = \varepsilon(\rho) g(\theta, \rho) , \quad (2.38)$$

onde matemos o hiperraio fixo. Note que a expressão geral da função de onda assintótica em coordenadas hiperesféricas é obtida quando fazemos  $\rho \rightarrow \infty$  na expansão (2.37).

Uma pequena desvantagem das coordenadas hiperesféricas é devido ao fato de que as condições de contorno assintóticas são expressas em termos das coordenadas de Jacobi. Como a superfície de fronteira  $\Gamma$  entre regiões que empregam diferentes sistemas de coordenadas não se igualam, conseqüentemente, é necessário projetar a função de onda escrita em coordenadas hiperesféricas em uma superfície com  $R_\lambda$  constante para se obter a matriz  $S$  de espalhamento; veremos isso mais adiante.

## 2.5.2 Formulação variacional

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

$$J[\Psi] = \int \rho d\rho d\theta \Psi^*(\rho, \theta) \left\{ \widehat{H} - E \right\} \Psi(\rho, \theta), \quad (2.39)$$

onde  $\widehat{H}$  é o hamiltoniano da expressão (2.36) e  $E$  é a energia total do sistema.

Substituindo a função de onda dada pela expansão (2.37), cujo conjunto ortogonal de funções  $g_i(\theta, \rho)$  são as soluções da equação (2.38) com autovalores  $\varepsilon_i(\rho)$ , no funcional (2.39) e realizando algumas operações matemáticas obtemos

$$J[f_i] = \sum_{i,j} \int_0^\infty d\rho \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} h_i^*(\rho) \frac{d^2}{d\rho^2} h_i(\rho) + h_i^*(\rho) \left[ V_i^{ef}(\rho) - E \right] h_i(\rho) \right. \\ \left. - \frac{\hbar^2}{2\mu} h_i^*(\rho) \left[ 2A_{ij}^{(1)}(\rho) \frac{d}{d\rho} + A_{ij}^{(2)}(\rho) \right] h_j(\rho) \right\} \quad (2.40)$$

onde  $V_i^{ef}(\rho) = \varepsilon_i(\rho) - \hbar^2/8\mu\rho^2$ ,

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

são os termos de acoplamento<sup>3</sup>.

Empregando a notação matricial, definimos os operadores matriciais

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

e

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

---

<sup>3</sup>Em alguns casos é útil inserir a relação de completeza,  $\sum_k g_k(\theta, \rho) g_k^*(\theta', \rho) = \delta(\theta - \theta')$ , na definição de  $A_{ij}^{(2)}(\rho)$  e reescrevê-lo em termos dos  $A_{ij}^{(1)}(\rho)$  [98]:

$$A_{ij}^{(2)}(\rho) = \sum_k \int d\theta d\theta' g_i^*(\theta, \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ g_k(\theta, \rho) g_k^*(\theta', \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} g_j(\theta', \rho) \right] \\ = \sum_k A_{ik}^{(1)}(\rho) A_{kj}^{(1)}(\rho) + \frac{d}{d\rho} A_{ij}^{(1)}(\rho)$$

junto com o vetor das funções hiperradiais e seu transposto conjugado

$$\mathbf{h}(\rho) = \begin{bmatrix} h_1(\rho) \\ \vdots \\ h_n(\rho) \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{h}^\dagger(\rho) = \begin{bmatrix} h_1^*(\rho) & \cdots & h_n^*(\rho) \end{bmatrix} .$$

Desta forma, o funcional (2.40) pode então ser escrito como

$$J[\mathbf{h}] = \int_0^\infty d\rho \mathbf{h}^\dagger(\rho) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \widehat{\mathbf{A}}(\rho) + \mathbf{V}^{ef}(\rho) - E \right\} \mathbf{h}(\rho) . \quad (2.41)$$

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

$$\mathbf{h}(\rho_{m\acute{a}x}) = \mathbf{R}^h \left. \frac{d\mathbf{h}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho_{m\acute{a}x}} , \quad (2.42)$$

onde  $\mathbf{R}^h$  é a matriz  $R$  em coordenadas hipersféricas. Assim, empregando a identidade de Green e adicionando o produto do transposto conjugado da derivada de  $\mathbf{h}(\rho)$  no ponto  $\rho = \rho_{m\acute{a}x}$  com a condição (2.42) ao funcional (2.41) obtemos um novo funcional

$$\begin{aligned} J[\mathbf{h}, \mathbf{h}'] &= \int_0^{\rho_{m\acute{a}x}} d\rho \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d\mathbf{h}^\dagger(\rho)}{d\rho} \frac{d\mathbf{h}(\rho)}{d\rho} + \mathbf{h}^\dagger(\rho) \left[ \widehat{\mathbf{A}}(\rho) + \mathbf{V}^{ef}(\rho) - E \right] \mathbf{h}(\rho) \right\} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \mathbf{h}^\dagger(\rho_{m\acute{a}x}) \mathbf{h}'(\rho_{m\acute{a}x}) + \mathbf{h}'^\dagger(\rho_{m\acute{a}x}) \mathbf{h}(\rho_{m\acute{a}x}) \right\} \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{h}'^\dagger(\rho_{m\acute{a}x}) \mathbf{R}^h \mathbf{h}'(\rho_{m\acute{a}x}) , \end{aligned} \quad (2.43)$$

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

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

$$h_i(\rho) = \sum_{j=1}^p c_j^i f_j(\rho) , \quad (2.44)$$

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

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

Assim, podemos representar o conjunto de equações (2.44) como

$$\mathbf{h}(\rho) = \sum_{j=1}^p \mathbf{f}_j(\rho) \mathbf{c}_j. \quad (2.45)$$

Substituímos a equação (2.45) no funcional (2.43) e empregamos a seguinte notação matricial

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

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

onde  $\{\mathbf{H} - E\mathbf{O}\}_{j,j'}$  é um bloco de dimensão  $n \times n$  referente ao número de estados em (2.37),  $\mathbf{c}$  é o vetor dos coeficientes com dimensão  $n \cdot p$  e  $\mathbf{F}(\rho)$  é um vetor retangular com dimensão  $n \times (n \cdot p)$ . Assim, reescrevemos o funcional (2.43) da seguinte forma

$$J[\mathbf{c}, \mathbf{h}'] = \mathbf{c}^\dagger (\mathbf{H} - E\mathbf{O}) \mathbf{c} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \mathbf{c}^\dagger \mathbf{F}^\dagger(\rho_{máx}) \mathbf{h}'(\rho_{máx}) + \mathbf{h}'^\dagger(\rho_{máx}) \mathbf{F}(\rho_{máx}) \mathbf{c} \right\} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{h}'^\dagger(\rho_{máx}) \mathbf{R}^h \mathbf{h}'(\rho_{máx}).$$

Requerendo a estacionaridade do funcional  $J[\mathbf{c}, \mathbf{h}']$  em relação ao conjugado dos coeficientes  $\{c_j^i\}$  e das derivadas de  $\{h_i\}$  e fazendo uma manipulação algébrica similar a apresentada na seção 2.2, obtemos a expressão para a matriz  $R$  em coordenadas hiperesféricas

$$\mathbf{R}^h = \frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{F}(\rho_{máx}) \frac{1}{\mathbf{H} - E\mathbf{O}} \mathbf{F}^\dagger(\rho_{máx}). \quad (2.46)$$

Na próxima seção vamos descrever o procedimento que projeta a função de onda escrita em coordenadas hiperesféricas em uma função de onda em coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa

para então determinar a matriz  $R$  em coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa a partir da matriz  $R$  hipersférica; tal procedimento é conhecido como projeção hipersférica.

### 2.5.3 Projeção hipersférica

Como discutimos no fim da subseção 2.5.1, as condições de contorno assintóticas são melhores expressas em coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa onde os estados vibracionais assintóticos são obtidos tomando o limite  $R_\lambda \rightarrow \infty$  sendo  $\lambda = \alpha, \beta$ . Por outro lado, os estado assintóticos em coordenadas hipersféricas só podem ser calculados no limite  $\rho \rightarrow \infty$ ; portanto, faz-se necessário projetar a função de onda definida em uma hipersfera em uma função de onda definida numa apropriada superfície de Jacobi [103]. Para tanto, faremos a seguir uma análise da função de onda em torno de  $\rho = \rho_{máx}$ .

Analogamente ao que fizemos na seção anterior para determinação do funcional de energia, substituímos a expansão (2.37) na equação de Schrödinger cujo hamiltoniano é o da expressão (2.36), multiplicando à esquerda por  $\rho^{\frac{1}{2}} g_i^*(\theta, \rho)$ , integrando em  $\theta$  e realizando algumas operações matemáticas obtemos a equação matricial

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

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

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

onde  $\{\varepsilon(\rho_{máx})\}_{ij} = \delta_{ij}\varepsilon_i(\rho_{máx})$  e consideramos que

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

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

$$\mathbf{h}(\rho) = \mathbf{s}(\rho)\mathbf{A} + \mathbf{c}(\rho)\mathbf{B} \tag{2.47}$$

$$\mathbf{h}'(\rho) = \mathbf{s}'(\rho)\mathbf{A} + \mathbf{c}'(\rho)\mathbf{B} , \tag{2.48}$$

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

$$\begin{cases} s_i(\rho) = \text{sen} [k_i^+ (\rho - \rho_{máx})] \\ c_i(\rho) = \text{cos} [k_i^+ (\rho - \rho_{máx})] \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} s_i(\rho) = \text{senh} [k_i^- (\rho - \rho_{máx})] \\ c_i(\rho) = \text{cosh} [k_i^- (\rho - \rho_{máx})] \end{cases}$$

onde escolhemos as funções trigonométricas se o canal for aberto, isto é,  $E > \varepsilon_i(\rho_{máx})$ ; ou escolhemos as funções hiperbólicas se o canal for fechado, isto é,  $E < \varepsilon_i(\rho_{máx})$ , sendo que  $k_i^\pm = \sqrt{\pm \frac{\hbar^2}{2\mu}(E - \varepsilon_i(\rho_{máx}))}$ . Substituindo as equações (2.47) e (2.48) na condição de contorno (2.42), podemos relacionar os vetores de coeficientes  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  :

$$\mathbf{A} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{B} , \quad (2.49)$$

onde

$$\mathbf{X} = - \left[ \mathbf{s}(\rho_{máx}) - \mathbf{R}^h \mathbf{s}'(\rho_{máx}) \right]^{-1} \left[ \mathbf{c}(\rho_{máx}) - \mathbf{R}^h \mathbf{c}'(\rho_{máx}) \right] . \quad (2.50)$$

Para fazer a projeção do sistema de coordenadas hiperesférico para o de Jacobi ponderado pelas massas, requeremos que o lado direito das equações (2.34) e (2.37) e de sua derivadas concordem numa superfície  $R_\lambda = R_\lambda^\infty$ , obtendo

$$\begin{aligned} \sum_i U_i(r_\lambda) u_i(R_\lambda^\infty) &= \sum_j \rho^{-\frac{1}{2}} g_j(\theta, \rho) h_j(\rho) \\ \sum_i U_i(r_\lambda) u_i'(R_\lambda^\infty) &= \frac{\partial}{\partial R_\lambda} \sum_j \rho^{-\frac{1}{2}} g_j(\theta, \rho) h_j(\rho) . \end{aligned}$$

Em seguida multiplicamos a esquerda por  $U_i^*(r_\lambda)$ , integramos sobre  $r_\lambda$  e usamos as equações (2.47) e (2.48) para obter o vetor  $\mathbf{u}(R_\lambda^\infty)$  e sua derivada a partir das seguintes relações

$$\begin{bmatrix} \mathbf{u}(R_\alpha^\infty) \\ \mathbf{u}(R_\beta^\infty) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_\alpha^{(1)} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I}_\beta^{(1)} \end{bmatrix} \cdot \mathbf{A} + \begin{bmatrix} \mathbf{I}_\alpha^{(2)} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I}_\beta^{(2)} \end{bmatrix} \cdot \mathbf{B} \quad (2.51)$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{u}'(R_\alpha^\infty) \\ \mathbf{u}'(R_\beta^\infty) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_\alpha^{(3)} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I}_\beta^{(3)} \end{bmatrix} \cdot \mathbf{A} + \begin{bmatrix} \mathbf{I}_\alpha^{(4)} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I}_\beta^{(4)} \end{bmatrix} \cdot \mathbf{B} \quad (2.52)$$

onde os elementos das submatrizes  $\mathbf{I}_\lambda^{(i)}$  são dados por

$$\begin{aligned}
\left\{ \mathbf{I}_\lambda^{(1)} \right\}_{ij} &= \int U_i^\lambda(r_\lambda) \rho^{-\frac{1}{2}} s_j(\rho) g_j(\theta, \rho) dr_\lambda \quad \lambda = \alpha, \beta \\
\left\{ \mathbf{I}_\lambda^{(2)} \right\}_{ij} &= \int U_i^\lambda(r_\lambda) \rho^{-\frac{1}{2}} c_j(\rho) g_j(\theta, \rho) dr_\lambda \quad \lambda = \alpha, \beta \\
\left\{ \mathbf{I}_\alpha^{(3)} \right\}_{ij} &= \int U_i^\alpha(r_\alpha) \rho^{-\frac{1}{2}} \left\{ s'_j(\rho) g_j(\theta, \rho) \cos\theta - (2\rho)^{-1} s_j(\rho) g_j(\theta, \rho) \cos\theta \right. \\
&\quad \left. + s_j(\rho) \frac{\partial g_j(\theta, \rho)}{\partial \rho} \cos\theta - \rho^{-1} s_j(\rho) \frac{\partial g_j(\theta, \rho)}{\partial \theta} \sin\theta \right\} dr_\alpha \\
\left\{ \mathbf{I}_\beta^{(3)} \right\}_{ij} &= \int U_i^\beta(r_\beta) \rho^{-\frac{1}{2}} \left\{ s'_j(\rho) g_j(\theta, \rho) \sin(\theta + \omega_{\alpha\beta}) - (2\rho)^{-1} s_j(\rho) g_j(\theta, \rho) \sin(\theta + \omega_{\alpha\beta}) \right. \\
&\quad \left. + s_j(\rho) \frac{\partial g_j(\theta, \rho)}{\partial \rho} \sin(\theta + \omega_{\alpha\beta}) + \rho^{-1} s_j(\rho) \frac{\partial g_j(\theta, \rho)}{\partial \theta} \cos(\theta + \omega_{\alpha\beta}) \right\} dr_\beta \\
\left\{ \mathbf{I}_\alpha^{(4)} \right\}_{ij} &= \int U_i^\alpha(r_\alpha) \rho^{-\frac{1}{2}} \left\{ c'_j(\rho) g_j(\theta, \rho) \cos\theta - (2\rho)^{-1} c_j(\rho) g_j(\theta, \rho) \cos\theta \right. \\
&\quad \left. + c_j(\rho) \frac{\partial g_j(\theta, \rho)}{\partial \rho} \cos\theta - \rho^{-1} c_j(\rho) \frac{\partial g_j(\theta, \rho)}{\partial \theta} \sin\theta \right\} dr_\alpha \\
\left\{ \mathbf{I}_\beta^{(4)} \right\}_{ij} &= \int U_i^\beta(r_\beta) \rho^{-\frac{1}{2}} \left\{ c'_j(\rho) g_j(\theta, \rho) \sin(\theta + \omega_{\alpha\beta}) - (2\rho)^{-1} c_j(\rho) g_j(\theta, \rho) \sin(\theta + \omega_{\alpha\beta}) \right. \\
&\quad \left. + c_j(\rho) \frac{\partial g_j(\theta, \rho)}{\partial \rho} \sin(\theta + \omega_{\alpha\beta}) + \rho^{-1} c_j(\rho) \frac{\partial g_j(\theta, \rho)}{\partial \theta} \cos(\theta + \omega_{\alpha\beta}) \right\} dr_\beta .
\end{aligned}$$

Os blocos fora da diagonal das matrizes  $\{\mathbf{I}^{(i)}\}$ , definidas a partir das expressões (2.51) e (2.52), são zero porque os índices das funções hiperangulares,  $\{g_j\}$ , foram organizados de modo que os menores índices estão associados às funções localizadas no canal  $\alpha$  enquanto que os índices restantes estão associados as funções localizadas no canal  $\beta$ <sup>4</sup>.

A matriz  $R$  em coordenadas de Jacobi ponderadas pelas massas relaciona as funções  $\mathbf{u}(R_\lambda^\infty)$  e suas derivadas da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{u}(R_\alpha^\infty) \\ \mathbf{u}(R_\beta^\infty) \end{bmatrix} = \mathbf{R}^J \begin{bmatrix} \mathbf{u}'(R_\alpha^\infty) \\ \mathbf{u}'(R_\beta^\infty) \end{bmatrix} . \quad (2.53)$$

Combinando as equações (2.51) e (2.52) com as equações (2.49) e (2.53), a matriz  $R$  em coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa é então dada como

$$\mathbf{R}^J = \left[ \mathbf{I}^{(1)} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{I}^{(2)} \right] \cdot \left[ \mathbf{I}^{(3)} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{I}^{(4)} \right]^{-1}$$

<sup>4</sup>Na prática, não organizamos os índices das funções  $\{g_j\}$  segundo a localização nos canais, portanto, as matrizes  $\{\mathbf{I}^{(i)}\}$  não tiveram uma estrutura em blocos.

onde a matriz  $\mathbf{X}$  é dada pela equação (2.50) e implicitamente arranjamos suas linhas e colunas para concordar com os índices das equações (2.51) e (2.52).

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

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

e finalmente encontramos a matriz  $S$  empregando a fórmula (2.15):

$$\mathbf{S} = [(\mathbf{1} - i\mathbf{R})\mathbf{M}^*]^{-1}(\mathbf{1} + i\mathbf{R})\mathbf{M} , \quad (2.54)$$

onde a matriz  $\mathbf{M}$  é dada pela expressão (2.14) fazendo  $\xi_0 = R_\lambda^\infty$ . No capítulo 4 aplicamos esse formalismo para tratar a reação bimolecular colinear  $H + HD \longrightarrow H_2 + D$ .



## Capítulo 3

# Metodologia numérica

### 3.1 Introdução

Uma das dificuldades encontradas nos estudos teóricos em física atômica e molecular é a impossibilidade da realização de cálculos analíticos exatos para a determinação precisa das propriedades de interesse na maioria dos sistemas quânticos. Portanto, um fator importante a ser considerado nesses estudos é a metodologia teórico/computacional utilizada para a sua realização. Tal metodologia numérica deve, entre outras coisas, fornecer uma boa acurácia nos cálculos e requerer um menor esforço computacional para sua execução. Neste sentido, vários tipos de aproximações teóricas tem sido desenvolvidas e/ou utilizadas para realização de cálculos mecânico-quânticos tanto para a determinação de estados ligados ou estáveis como para o estudo de reações químicas [101, 106].

Em particular, os dois sistemas confinados abordados no capítulo 1 tem sido estudados por meio de diversas metodologias. Por exemplo, Goldman e Joslin [31] assim como De Groot e Ten Seldam [22] utilizaram a solução exata do problema do átomo de hidrogênio confinado, ao passo que Zhu e Trickey [107] desenvolveram soluções analíticas para algumas frequências de confinamento do ponto quântico vertical com dois elétrons em um campo magnético. Por sua vez, Laughlin [49] e Wagner *et al* [102] usaram teoria de perturbação para calcular algumas propriedades do átomo de hidrogênio confinado e do ponto quântico com dois elétrons confinados em um disco circular,

respectivamente. Contudo, métodos baseados no princípio variacional estão entre os mais empregados na literatura. Entre os mais importantes temos os que usam funções de base teste com parâmetros variacionais não lineares [58, 59, 99, 25] ou expandem a função de onda em um conjunto finito de funções base [33, 108, 75] e os que usam a aproximação Hartree-Fock [70, 71] ou o modelo de interação de configurações [82].

Com relação ao estudo dos processos de espalhamento abordados no capítulo 2 também podemos citar várias metodologias utilizadas. Por exemplo, Römelt e Manz [83, 57] usaram o método de propagação da matriz  $S$  ao longo da coordenada radial de Delves enquanto que Kuppermann *et al* [26, 48, 45] propagaram a função de onda independente do tempo em coordenadas hiperesféricas polares. Também a classe de métodos baseados no princípio variacional tem sido bastante utilizada [2]. Como, por exemplo, os que baseiam-se nos formalismos de Kohn [47] e de Schwinger [87].

Um procedimento bastante acurado que é aplicado em mecânica quântica junto com o formalismo variacional é método do elemento finito (MEF) para a expansão da função de onda em um conjunto base finito [81]. O MEF é uma nomenclatura geral para um conjunto de procedimentos que são baseados na técnica de discretização do espaço em elementos e no uso de funções de base polinomiais definidas em cada um desses elementos. O método do elemento finito sempre foi largamente utilizado na análise de problemas de engenharia [43, 109], mas nos últimos anos tem aumentado a sua aplicação no estudo da dinâmica molecular e estrutura eletrônica para sistemas ligados [67, 92, 76], assim como em processos de espalhamento [56, 41, 77]. Existem duas versões para o MEF: a versão-h usa polinômios de mesmo grau em todos os elementos da malha enquanto que a versão-p usa polinômios de graus diferentes nos vários elementos, sendo, assim, mais flexível.

Este capítulo é organizado da seguinte forma. Na seção 3.2 descrevemos a versão-p do método do elemento finito (p-MEF) em uma dimensão e mostramos suas principais características. Na seção 3.3 apresentamos o procedimento mecânico quântico (PMQ) auto-consistente para construção de uma malha de elementos otimizada. Por fim, na seção 3.4 desenvolvemos o procedimento de inversão de matriz baseado no método de partição de matriz e discutimos sua aplicação em problemas de

espalhamento.

### 3.2 Versão-p do método do elemento finito

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

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

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

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

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

A versão-p do método do elemento finito (p-MEF) utiliza como base funções interpolantes lineares e funções de forma, permitindo empregar polinômios de diferentes ordens em diferentes elementos. As duas funções interpolantes são definidas como sendo

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

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

$$S_j^i(q) \equiv f_j^i(q) = (4j + 2)^{-\frac{1}{2}} [P_{j+1}(y^i) - P_{j-1}(y^i)] \quad , \quad j = 1, \dots, k_i - 1 \quad , \quad (3.4)$$

onde  $y^i = 2f_0^i(q) - 1$  e  $P_j(y^i)$  são os polinômios de Legendre. Na figura 3.1 mostramos as funções interpolantes e as funções de forma até a terceira ordem. Essas funções, definidas nas expressões (3.3)

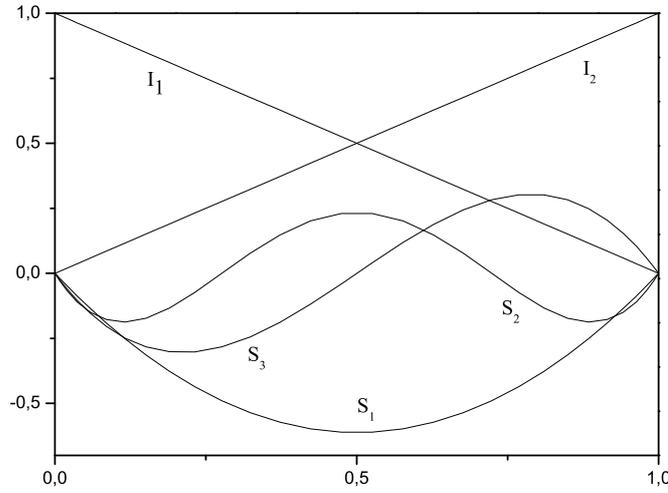


Figura 3.1: Algumas funções de base locais usadas na p-MEF

e (3.4), obedecem às seguintes relações nas bordas dos elementos:

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

Notemos que, baseado nas relações (3.5), a imposição da continuidade da função de onda nos nós da malha de elementos nos leva à relação  $c_{k_i}^i = c_0^{i+1}$  entre os coeficientes de expansão, impondo que  $f_{k_i}^i(q) + f_0^{i+1}(q)$  seja considerada uma única função de base que atua em dois elementos. Devemos então definir um novo conjunto de coeficientes independentes  $\{a_k\}$ , cuja relação com os coeficientes  $\{c_j^i\}$  é dada por

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

A representação matricial  $\mathbf{B}$  de qualquer operador local  $\widehat{B}$  é obtida empregando-se o formalismo variacional, conforme descrito nas seções 1.2 e 2.2. Seja a função de onda dada pela expansão (3.1) cujo as funções de base satisfazem a propriedade (3.2). Neste caso os elementos não nulos da

matriz  $\mathbf{B}$  são

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

e a matriz assume a seguinte forma:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}^1 & \mathbf{b}^1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ (\mathbf{b}^1)^\dagger & \mathbf{B}^2 & \mathbf{b}^2 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & (\mathbf{b}^2)^\dagger & \mathbf{B}^3 & \mathbf{b}^3 & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & (\mathbf{b}^3)^\dagger & \ddots & \ddots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \mathbf{B}^{N_e} & \mathbf{b}^{N_e} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & (\mathbf{b}^{N_e})^\dagger & \mathbf{B}^{N_e+1} \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

onde

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

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

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

Notemos que empregando-se a p-MEF a matriz  $\mathbf{B}$  é esparsa, concentrada na diagonal e também será hermitiana se  $\widehat{B}$  for hermitiano. Além disso, ela tem uma estrutura em blocos que é fundamental para o desenvolvimento da técnica de inversão de matrizes que apresentamos na seção 3.4. Outra propriedade importante é que somente uma função de base é diferente de zero no último nó da malha. Devido a isso, o confinamento espacial sobre a função de onda  $\chi_l(r)$  nos dois sistemas apresentados no capítulo 1 é imposto facilmente empregando a p-MEF bastando apenas retirar a função de base  $f_{k_i}^{N_e}(q)$  da expansão (3.1). Além disso, o requerimento da continuidade da função de onda na origem impõe que retiremos a função  $f_0^1(q)$  da expansão. Logo, para o átomo de hidrogênio a dimensão das matrizes hamiltoniana e superposição será  $(N_e \cdot k_i - 1) \times (N_e \cdot k_i - 1)$ , enquanto que

para o ponto quântico a dimensão das matrizes será  $(N_e \cdot k_i - 1) \cdot n \times (N_e \cdot k_i - 1) \cdot n$ , onde  $n$  é o número de harmônicos esféricos usados na expansão da função de onda radial.

### 3.3 Procedimento mecânico quântico auto-consistente

Um ponto importante no método do elemento finito é a escolha do tamanho de cada elemento da malha unidimensional ou a distribuição dos nós que definem estes elementos. Uma maneira simples de construir a malha é obter uma discretização equidistante para os nós,  $\{q_i, i = 0, \dots, N_e\}$ , dados por

$$q_i = a + i \frac{(b - a)}{N_e} . \quad (3.7)$$

Contudo, em muitos casos é necessário uma malha otimizada para se obter melhor convergência dos resultados com um número menor de funções de base. Neste trabalho introduzimos uma modificação no procedimento mecânico quântico (PMQ) de construir malhas otimizadas para cada potencial, inicialmente proposto por Prudente e Soares Neto [76]. O PMQ baseia-se na regra de quadraturas gaussianas [39, 29], utilizada no método da representação da variável discreta otimizada ao potencial (ou PO-RVD) [90]. Tal método utiliza um conjunto de funções ortonormais para construir uma quadratura gaussiana associada a ele, onde os pontos desta quadratura podem ser dados como sendo os autovalores do operador posição em uma base de funções ortonormais.

Os passos básicos do procedimento proposto por nós, o qual denominamos de procedimento mecânico quântico auto-consistente, são os seguintes:

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

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

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

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

No capítulo 4 aplicamos a presente metodologia, por exemplo, no estudo do átomo de hidrogênio e do processo de espalhamento elástico por um potencial central, e analisamos a eficiência da nossa malha otimizada comparado a outros procedimentos, bem como discutimos a eficiência deste procedimento tanto no estudo de sistemas quânticos ligados como no estudo de processos de espalhamento quântico.

### 3.4 Técnica de inversão de matrizes

Neste trabalho estamos interessados em inverter a matriz  $\mathbf{B} = \mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{O}$  necessária para obtenção da matriz  $R$  de acordo com o formalismo variacional desenvolvido no capítulo 2. Conforme vimos na seção 3.2 para o caso unidimensional, utilizando a p-MEF a matriz  $\mathbf{B}$  assume uma estrutura em blocos dada pela expressão (3.6). Usando a notação do método do elemento finito, a inversa de  $\mathbf{B}$  pode ser escrita como

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

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

assumirá a forma

$$\mathbf{f}(q_{N_e}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix}.$$

Devido a essas propriedades, utilizando a p-MEF para expandir a função de onda na direção radial no caso do espalhamento de uma partícula por um potencial central visto na seção 2.4 ou na direção do hiperraio no caso do processo de espalhamento colinear reativo visto na seção 2.5, obtemos que as matrizes  $R$  para cada um dos sistemas são respectivamente

$$R_l = \frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{C}_l^{N_e+1 \ N_e+1} \quad \text{e} \quad \mathbf{R}^h = \frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{C}^{N_e+1 \ N_e+1}.$$

Portanto, precisamos apenas do último bloco da inversa da matriz  $\mathbf{B}$  para obter a matriz  $R$ . Note que no processo de espalhamento de uma partícula por um potencial central a matriz  $\mathbf{B}$  tem dimensão  $(N_e \cdot k_i + 1) \times (N_e \cdot k_i + 1)$  e seu último bloco tem dimensão 1, enquanto que no processo de espalhamento colinear reativo a matriz  $\mathbf{B}$  tem dimensão  $(N_e \cdot k_i + 1) \cdot n \times (N_e \cdot k_i + 1) \cdot n$  e seu último bloco tem dimensão  $n \times n$ , onde  $n$  é o número de funções hiperangulares. O processo de inversão que desenvolvemos a seguir visa calcular somente este último bloco da matriz inversa.

### Método de partição de matriz

O método de partição de matrizes visa inicialmente inverter matrizes de ordem tão grande que todos os seus elementos não podem ser armazenados na memória do computador [37, 29]. Consideremos o problema de inverter uma matriz quadrada  $\mathbf{X}$  que é particionada como

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

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

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

onde as submatrizes de  $\mathbf{Y}$  têm a mesma dimensão que as submatrizes de  $\mathbf{X}$  com índice correspondente.

Usando o fato de que  $\mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} = \mathbf{1}$ , obtemos as seguintes equações:

$$\mathbf{X}_{11} \mathbf{Y}_{11} + \mathbf{X}_{12} \mathbf{Y}_{21} = \mathbf{1}$$

$$\mathbf{X}_{11} \mathbf{Y}_{12} + \mathbf{X}_{12} \mathbf{Y}_{22} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{X}_{21} \mathbf{Y}_{11} + \mathbf{X}_{22} \mathbf{Y}_{21} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{X}_{21} \mathbf{Y}_{12} + \mathbf{X}_{22} \mathbf{Y}_{22} = \mathbf{1} .$$

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

$$\mathbf{Y}_{11} = (\mathbf{X}_{11} - \mathbf{X}_{12} \mathbf{X}_{22}^{-1} \mathbf{X}_{21})^{-1}$$

$$\mathbf{Y}_{12} = -\mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12} (\mathbf{X}_{22} - \mathbf{X}_{21} \mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12})^{-1}$$

$$\mathbf{Y}_{21} = -\mathbf{X}_{22}^{-1} \mathbf{X}_{21} (\mathbf{X}_{11} - \mathbf{X}_{12} \mathbf{X}_{22}^{-1} \mathbf{X}_{21})^{-1}$$

$$\mathbf{Y}_{22} = (\mathbf{X}_{22} - \mathbf{X}_{21} \mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12})^{-1} .$$

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

### Procedimento de inversão por blocos

Aplicamos agora o procedimento de inversão de matriz por blocos para calcular o último bloco da inversa da matriz  $\mathbf{B}$ . Esta técnica foi originalmente desenvolvida por Prudente e Soares Neto

[77], e baseia-se no método de partição de matriz discutido anteriormente. Sendo assim definimos:

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

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

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

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_{22}^{N_e+1} &= (\mathbf{X}_{22} - \mathbf{X}_{21} \mathbf{X}_{11}^{-1} \mathbf{X}_{12})^{-1} \\ &= \left( \mathbf{B}^{N_e+1} - (\mathbf{b}^{N_e})^\dagger \mathbf{Y}_{22}^{N_e} \mathbf{b}^{N_e} \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

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

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

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

O último bloco da matriz inversa fica então dado por

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

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

$$\mathbf{Y}_{22}^i = \left( \mathbf{B}^i - (\mathbf{b}^{i-1})^\dagger \mathbf{Y}_{22}^{i-1} \mathbf{b}^{i-1} \right)^{-1}, \quad (3.9)$$

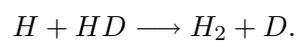
sendo  $\mathbf{Y}_{22}^1 = (\mathbf{B}^1)^{-1}$ .

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

1. Inverte-se o bloco  $\mathbf{B}^1$  da matriz  $\mathbf{B}$  e obtém-se  $\mathbf{Y}_{22}^1$ ;
2. Usando a expressão (3.9), calculam-se os blocos  $\mathbf{Y}_{22}^i$  até obter o bloco  $\mathbf{Y}_{22}^{N_e}$ ;
3. Usando a expressão (3.8), calcula-se o bloco  $\mathbf{C}^{N_e+1 \ N_e+1}$  que é o último bloco da inversa da matriz  $\mathbf{B}$ .

Notemos que este algoritmo de inversão diminui significativamente o tempo computacional para inversão da matriz  $\mathbf{B}$ , pois, além de ser desenvolvido para obter apenas o último bloco da matriz inversa, também não utiliza todos os blocos da matriz na inversão. Conseqüentemente, esta técnica reduz bastante a memória requerida para guardar a matriz  $\mathbf{B}$  no computador, visto que esta matriz é bastante esparsa e o procedimento utiliza na inversão somente os blocos não nulos dessa matriz.

No capítulo 4 discutimos a eficiência da aplicação deste procedimento no estudo da reação colinear



## Capítulo 4

# Resultados

### 4.1 Sistemas confinados

Neste seção apresentamos os resultados para os dois sistemas quânticos confinados espacialmente estudados no capítulo 1. O primeiro deles é um modelo do átomo de hidrogênio sob pressão, em que calculamos níveis de energia, polarizabilidade de dipolo e pressão efetiva para vários raios de confinamento [36]. Já o segundo é um modelo do ponto quântico com dois elétrons, em que obtemos o espectro de energia para diferentes parâmetros do potencial e analisamos o efeito do campo magnético uniforme externo sobre seus níveis de energia. Todos os cálculos foram realizados por meio de uma implementação computacional (em FORTRAN 77) baseado no formalismo variacional para estados ligados e na versão-p do método do elemento finito (p-MEF) apresentados nas seções 1.2 e 3.2, respectivamente. Também foram empregadas unidades atômicas ( $\hbar = m_e = e/\sqrt{\kappa_0} = 1$ ) [88, 101] no estudo do átomo de hidrogênio e unidades atômicas efetivas ( $\hbar = m_e^* = e/\sqrt{\kappa} = 1$ ) no cálculo do ponto quântico. Em todos os cálculos com a p-MEF a ordem dos polinômios empregada foi a mesma para todos os elementos da malha (*i.e.*,  $k_i = k, \forall i$ ).

### 4.1.1 Átomo de hidrogênio confinado

#### Espectro de energia

Resolvemos o problema de autovalor-autovetor generalizado dado pela equação (1.39) e computamos as energias para os estados 1s, 2s, 2p, 3s e 3d do átomo de hidrogênio confinado para diversos raios de confinamento. Usamos a expansão (3.1) com diferentes números de funções de base, variando tanto o número de elementos da malha,  $N_e$ , quanto a ordem dos polinômios,  $k$ . Os resultados bastante acurados obtidos previamente por Aquino [8] e por Goldman e Joslin [31] são usados, quando possível, como referência para avaliar a precisão dos nossos resultados. Aquino empregou um método numérico, proposto inicialmente por Palma e Campoy [66] para estudar sistemas quânticos livres, que usa a aproximação da função de onda em série de Taylor. Por sua vez, Goldman e Joslin utilizaram a solução analítica da parte radial da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, análogo ao apresentado na subseção 1.3.2 desta dissertação, e, para cada  $l$  e  $r_c$  fixado, procuraram numericamente os zeros das funções hipergeométricas confluentes. As energias calculadas por Aquino têm precisão de 10-11 algarismos, enquanto que Goldman e Joslin encontraram resultados que têm pelo menos uma acurácia de 7 algarismos. Destacamos que realizamos um cálculo semelhante ao feito por Goldman e Joslin, porém usando o programa de computação algébrica *Maple* [3], como descrito no apêndice A; alguns valores da energia para diferentes raios de confinamento são mostrados na tabela A.2.

Inicialmente, analisamos o processo de convergência das energias usando a p-MEF com uma malha discretizada uniformemente, dada pela expressão (3.7), quando  $N_e$  e  $k$  são aumentados, definindo o seguinte fator de convergência:

$$\Delta E(N_e, k) = |E(N_e, k) - E(N_e, k - 1)| ,$$

onde  $E(N_e, k)$  é a energia como função dos parâmetros da base ( $N_e$  e  $k$ ). Nas tabelas 4.1 e 4.2, os valores de energia e o fator de convergência são apresentados para os estados 1s, 2p e 3d para raios de confinamento,  $r_c$ , iguais a 2,0 bohr e 10,0 bohr, respectivamente. Os valores de energias calculados por Aquino [8] também são apresentados para comparação. Podemos notar que o fator  $\Delta E(N_e, k)$

indica o número de algarismos de precisão da energia  $E(N_e, k)$  e, com isso, podemos observar quando a energia de um particular estado alcança a convergência que, no presente estudo, foi definido quando  $\Delta E(N_e, k) \leq 10^{-11}$ .

Chamamos atenção para o fato de que, se nas tabelas 4.1 e 4.2  $N_e$  é mantido fixo, o erro diminui rapidamente quando  $k$  aumenta. Por outro lado, se  $k$  é fixado o erro também diminui quando  $N_e$  aumenta, porém mais lentamente. Por exemplo, com  $r_c = 2,0$  bohr e  $N_e = 2$ , a p-MEF leva a um resultado aceitável (até uma precisão de seis algarismos) para  $k = 5$  (dimensão das matrizes hamiltoniana e superposição igual a  $9 \times 9$ ), enquanto que para  $k = 2$  (duas funções interpolantes e uma função de forma) a p-MEF não fornece um resultado tão bom. Isto sugere que as autofunções para o átomo de hidrogênio são melhor aproximadas por polinômios de alta ordem (para  $k = 6$ , a p-MEF fornece valores aceitáveis de energia para  $N_e \geq 3$ ). Logo, devemos ter um compromisso entre o número de elementos e a ordem dos polinômios para alcançar uma boa convergência dos resultados. Isto justifica o uso de  $N_e = 5$  para todos os cálculos dos níveis de energia subsequentes desta subseção enquanto que  $k$  é escolhido para alcançar uma acurácia de pelo menos 11 casas decimais.

Em seguida, nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, as energias para os estados 1s, 2p e 3d para vários raios de confinamento são, respectivamente, apresentadas e comparadas com as energias calculadas pelo método variacional proposto por Marin e Cruz [58, 59] e por uma modificação da aproximação de Marin e Cruz proposta por Varshni [99]. Além disso, nas tabelas 4.3 e 4.4, as energias calculadas por outro método variacional utilizando o conjunto de base gaussiano proposto por Zicovich-Wilson *et al* [108] (com o conjunto de base B1 e aproximação A3 apresentada em [108] que totaliza 20 funções de base) e as energias obtidas por um cálculo perturbativo de variação dependente do tempo realizado por Saha *et al* [84] também são mostrados para comparação.

Podemos notar nestas tabelas que os resultados obtidos a partir da p-MEF e os obtidos por Aquino e por Goldman e Joslin concordam em todos os algarismos avaliados para qualquer estado de energia independente do raio de confinamento. Para obter esta precisão, o valor da maior ordem

Tabela 4.1: Resultados para os autovalores de energia e fatores de convergência,  $\Delta E(N_e, k)$ , do átomo de hidrogênio confinado em função dos parâmetros da base ( $N_e$  e  $k$ ) para  $r_c = 2,0$  bohr. Os valores de energia obtidos por Aquino [8] são apresentados para comparação; energias e fatores de convergência estão em hartree.

Estado	$N_e$	$E$ e $\Delta$								Aquino
		$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$	$k=6$	$k=7$	$k=8$		
1s	2	-0,1	-0,12	-0,12500	-0,1250000	-0,125000000	-0,12500000000	-0,12500000000	-0,12500000000	-0,12500000000
		0,4	0,01	0,00009	0,000003	0,00000004	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	
		3	-0,1	-0,125	-0,125000	-0,12500000	-0,1250000000	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	-0,12500000000
3	2	0,2	0,003	0,000009	0,00000001	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	-0,12500000000	
		5	-0,12	-0,1250	-0,1250000	-0,125000000	-0,12500000000	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	-0,12500000000
		0,09	0,0004	0,0000004	0,0000000002	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	-0,12500000000	
7	2	-0,12	-0,1250	-0,12500000	-0,1250000000	-0,12500000000	-0,12500000000	-0,12500000000	-0,12500000000	
		0,05	0,0001	0,00000006	0,0000000001	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	-0,12500000000	
		2p	2	1,7	1,6	1,5760	1,57602	1,5760188	1,576018786	1,57601878561
2	2	0,5	0,1	0,0008	0,00003	0,000001	0,0000001	0,00000002	< 1,0 (-11)	1,57601878560
		3	1,6	1,58	1,57602	1,576019	1,576018786	1,57601878561	1,57601878561	1,57601878560
		0,4	0,02	0,00009	0,000001	0,00000002	0,000000001	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	1,57601878560
5	2	1,6	1,576	1,576019	1,57601879	1,57601878561	1,57601878561	1,57601878561	1,57601878560	
		0,1	0,002	0,000005	0,00000002	0,0000000002	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	1,57601878560	
		7	1,58	1,5760	1,5760188	1,576018786	1,57601878561	1,57601878561	1,57601878560	
3d	2	0,07	0,0005	0,0000007	0,000000001	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	1,57601878560	
		3,346	3,33	3,32752	3,32750	3,32750916	3,32750916	3,327509156	1,57601878560	
		0,007	0,02	0,00003	0,000001	0,000001	0,00000002	0,00000001	1,57601878560	
3	3	3,3	3,33	3,328	3,327509	3,3275091	3,3275091565	3,3275091565	3,32750915650	
		0,6	0,02	0,001	0,000008	0,0000002	0,00000004	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	
		5	3,3	3,328	3,32751	3,3275092	3,3275091565	3,32750915650	3,32750915650	
7	7	0,2	0,004	0,00005	0,0000002	0,000000008	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	3,32750915650	
		3,33	3,328	3,327509	3,32750916	3,32750915650	3,32750915650	3,32750915650	3,32750915650	
		0,08	0,001	0,000006	0,00000001	0,000000003	< 1,0 (-11)	< 1,0 (-11)	3,32750915650	

Tabela 4.2: Resultados para os autovalores de energia e fatores de convergência,  $\Delta E(N_e, k)$ , do átomo de hidrogênio confinado em função dos parâmetros da base ( $N_e$  e  $k$ ) para  $r_c = 10,0$  bohr. Os valores de energia obtidos por Aquino [8] são apresentados para comparação; energias e fatores de convergência estão em hartree.

Estado	$N_e$	$E$ e $\Delta$								Aquino
		$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$	$k=6$	$k=7$	$k=8$		
1s	2	-0,3 0,1	-0,4 0,1	-0,49 0,05	-0,50 0,01	-0,500 0,001	-0,49999 0,00009	-0,499999 0,000004	-0,49999926328 0,000000	-0,49999926328
	3	-0,4 0,2	-0,48 0,09	-0,50 0,02	-0,500 0,002	-0,50000 0,00009	-0,499999 0,000003	-0,49999926 0,0000005	-0,49999926328 0,00000000	-0,49999926328
5	-0,5 0,1	-0,50 0,04	-0,500 0,003	0,50000 0,00009	-0,499999 0,000001	-0,49999926 0,0000000	-0,4999992633 0,0000000001	-0,49999926328 0,0000000000	-0,49999926328	
	7	-0,5 0,1	-0,50 0,02	-0,5000 0,0006	-0,499999 0,000008	-0,49999926 0,00000007	-0,4999992633 0,0000000004	-0,49999926328 0,0000000000	-0,49999926328	
2p	2	-0,103 0,006	-0,11 0,01	-0,118 0,004	-0,1188 0,0004	-0,11886 0,00002	-0,1188595 0,0000004	-0,11885954485 0,000000007	-0,11885954485 0,0000000007	-0,11885954485
	3	-0,110 0,004	-0,118 0,007	-0,119 0,001	-0,11886 0,00004	-0,1188595 0,0000007	-0,11885954485 0,000000007	-0,11885954485 0,0000000004	-0,11885954485 0,0000000000	-0,11885954485
5	-0,116 0,009	-0,119 0,002	-0,11886 0,00009	-0,118860 0,000001	-0,118859545 0,000000006	-0,11885954485 0,0000000002	-0,11885954485 0,0000000000	-0,11885954485 0,0000000000	-0,11885954485 0,0000000000	-0,11885954485
	7	-0,118 0,007	-0,1188 0,0008	-0,11886 0,00001	-0,11885954 0,00000008	-0,1188595449 0,0000000002	-0,11885954485 0,0000000000	-0,11885954485 0,0000000000	-0,11885954485 0,0000000000	-0,11885954485
3d	2	-0,002 0,051	-0,006 0,004	-0,0070 0,0003	-0,00709 0,00009	-0,007093 0,000003	-0,00709278 0,00000003	-0,00709278 0,00000003	-7,0927840 0,0000001	-0,00709278397
	3	-0,006 0,028	-0,0069 0,0003	-0,0071 0,0001	-0,007093 0,000007	-0,00709278 0,00000007	-0,00709278397 0,00000003	-0,00709278397 0,00000003	-0,00709278397 0,00000003	-0,00709278397
5	-0,006 0,007	-0,0071 0,0001	-0,00709 0,00001	-0,0070928 0,0000001	-0,0070927840 0,000000005	-0,00709278397 0,0000000005	-0,00709278397 0,0000000000	-0,00709278397 0,0000000000	-0,00709278397 0,0000000000	-0,00709278397
	7	-0,006 0,003	-0,00709 0,00005	-0,007093 0,000002	-0,00709278 0,000000001	-0,00709278397 0,0000000002	-0,00709278397 0,0000000000	-0,00709278397 0,0000000000	-0,00709278397 0,0000000000	-0,00709278397

Tabela 4.3: Autovalor de energia (em hartree) para o estado 1s do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando  $N_e = 5$ .

$r_c$	Marin e Cruz <sup>a</sup>	Varshni <sup>b</sup>	Zicovich-Wilson <i>et al.</i> <sup>c</sup>	Saha <i>et al.</i> <sup>d</sup>	Goldman e Joslin <sup>e</sup>	p-MEF <sup>f</sup>	Aquino <sup>g</sup>
0,1	474,902	469,427			468,9930	468,993038659	
0,5	14,897	14,758			14,74797	14,7479700303	
0,81						4,39164157091	4,39164157090
1,0	2,3906	2,3749		2,38187	2,373991	2,37399086610	
1,3	0,9218	0,9173				0,91703708068	
1,6	0,27233	0,27135				0,27131231264	
2,0	-0,12500	-0,12500		-0,12210	-0,1250000	-0,12500000000	-0,12500000000
3,0	-0,42255	-0,42255	-0,423949			-0,42396728773	
4,08671						-0,48533085511	-0,48533085511
5,0		-0,4947 <sup>h</sup>	-0,496275	-0,49240		-0,49641700659	
7,0		-0,4993 <sup>h</sup>	-0,499794	-0,49871		-0,49986257755	-0,49986257755
10,0			-0,499981	-0,499810	-0,4999993	-0,49999926328	-0,49999926328
14,0						-0,49999999950	-0,49999999949

<sup>a</sup> Refs. [58, 59]; <sup>b</sup> ref. [99]; <sup>c</sup> ref. [108]; <sup>d</sup> ref. [84]; <sup>e</sup> ref. [31]; <sup>f</sup> presentes [36]; <sup>g</sup> ref. [8]; <sup>h</sup> de Dutt et al [25].

Tabela 4.4: Autovalor de energia (em hartree) para o estado 2p do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando  $N_e = 5$ .

$r_c$	Marin e Cruz <sup>a</sup>	Varshni <sup>b</sup>	Zicovich-Wilson <i>et al.</i> <sup>c</sup>	Saha <i>et al.</i> <sup>d</sup>	Goldman e Joslin <sup>e</sup>	p-MEF <sup>f</sup>	Aquino <sup>g</sup>
0,1					991,0076	991,007589441	
0,4		58,523 <sup>h</sup>				58,4481237200	
0,6	25,201	24,968				24,9369470365	
1,0	8,306	8,232		8,22325	8,223138	8,22313831616	
1,4	3,8429	3,8107				3,80688476719	
2,0	1,5896	1,5774		1,57602	1,576019	1,57601878561	1,57601878560
2,5		0,853 <sup>h</sup>				0,85197846099	0,85197846099
3,0	0,48470	0,48155	0,486314			0,48125031253	0,48125031252
5,0	0,007733	0,007601	0,134479	0,00759		0,00759392047	0,00759392046
7,0	-0,08741	-0,08741	0,121634	-0,08749		-0,08747901793	
8,0						-0,10445006641	-0,10445006640
10,0			0,121471	-0,11887	-0,1188595	-0,11885954485	-0,11885954485
14,0						-0,12454059799	-0,12454059799
20,0						-0,12499460665	-0,12499460664

<sup>a</sup> Refs. [58, 59]; <sup>b</sup> ref. [99]; <sup>c</sup> ref. [108]; <sup>d</sup> ref. [84]; <sup>e</sup> ref. [31]; <sup>f</sup> presentes [36]; <sup>g</sup> ref. [8]; <sup>h</sup> de Dutt et al [25].

Tabela 4.5: Autovalor de energia (em hartree) para o estado 3d do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando  $N_e = 5$ .

$r_c$	Marin e Cruz <sup>a</sup>	Varshni <sup>b</sup>	Goldman e Joslin <sup>c</sup>	p-MEF <sup>d</sup>	Aquino <sup>e</sup>
0,1			1644,530	1644,52992240	
0,5			63,16018	63,1601844674	
1,0	15,117	14,990	14,96746	14,9674640862	
1,5	6,346	6,294		6,28481943532	
2,0	3,3591	3,3320	3,327509	3,32750915650	
3,0	1,3044	1,2944		1,29280327199	
4,0	0,6266	0,6220	0,6513558	0,62135577618	
5,0	0,33174	0,32943		0,32911714297	
7,0	0,09729	0,09666		0,09658964090	0,09658964089
8,0				0,04605824738	0,04605824737
10,0	-0,00704	-0,00709	-0,007092784	-0,00709278397	-0,00709278397
14,0				-0,04311347041	-0,04311347041
20,0				-0,05396756442	-0,05396756442

<sup>a</sup> Refs. [58, 59]; <sup>b</sup> ref. [99]; <sup>c</sup> ref. [31]; <sup>d</sup> presentes [36]; <sup>e</sup> ref. [8].

dos polinômios das funções de base associadas com um elemento variaram entre  $k = 4$  e  $k = 9$  para pequenos e grandes raios de confinamento, respectivamente. Estes valores de  $k$  representam matrizes com dimensões entre  $19 \times 19$  e  $44 \times 44$ . O número total de funções de bases empregado aqui é relativamente menor do que os usados em outros procedimentos variacionais se analisarmos a precisão alcançada nos cálculos. Por exemplo, Zicovich-Wilson *et al* empregaram um conjunto de base com 20 funções e obtiveram resultados de pouco valor para os estados 2s e 2p. Chamamos também atenção para o fato de que as funções de base da p-MEF serem locais e, conseqüentemente, a integração não é realizada sobre toda região do espaço, o que reduz o tempo computacional. Além disso, quando comparado com outros métodos mostrados nas tabelas 4.3 a 4.5, a p-MEF é um dos que apresentam melhores resultados.

Para os estados 2s, 3s e 3p, os resultados obtidos a partir da p-MEF com uma malha discretizada uniformemente são mostrados nas tabelas 4.6, 4.7 e 4.8, respectivamente, e são comparados novamente com os resultados precisos calculados por Aquino [8] e Goldman e Joslin [31] para vários valores de  $r_c$ . Além disso, na tabela 4.6, os valores calculados por De Groot e Ten Seldan [22], Godfriend [33] e Zicovich-Wilson *et al* [108] para grandes raios de confinamento são mostrados para comparação. Outra vez os resultados obtidos a partir da p-MEF concordam dentro de 11 algarismos com os de Aquino e em 7 algarismos com os de Goldman e Joslin, demonstrando a excelente precisão

Tabela 4.6: Autovalor de energia (em hartree) para o estado 2s do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando  $N_e = 5$ .

$r_c$	De Groot e Ten Seldam <sup>a</sup>	Goodfriend <sup>b</sup>	Zicovich-Wilson <i>et al.</i> <sup>c</sup>	Goldman e Joslin <sup>d</sup>	p-MEF <sup>e</sup>	Aquino <sup>f</sup>
0,1				1942,720	1942,72035455	
0,5				72,67204	72,6720391905	
1,0				16,57026	16,5702560935	
2,0				3,327509	3,32750915650	3,32750915649
4,0			0,420525	0,4202356	0,42023563171	
7,0	-0,0974	-0,0513	-0,021059		-0,05126039361	-0,05126039361
8,0					-0,08473872136	-0,08473872135
10,0	-0,1162	-0,1120	-0,052848	-0,1128062	-0,11280621030	-0,11280621029
14,0					-0,12401502943	-0,12401502943
17,0					-0,12487792106	-0,12487792105
20,0	-0,12499	-0,12500			-0,12498711431	

<sup>a</sup> Ref. [22]; <sup>b</sup> ref. [33]; <sup>c</sup> ref. [108]; <sup>d</sup> ref. [31]; <sup>e</sup> presentes [36]; <sup>f</sup> ref. [8].

Tabela 4.7: Autovalor de energia (em hartree) para o estado 3s do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando  $N_e = 5$ .

$r_c$	Goldman e Joslin <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup>	Aquino <sup>c</sup>
0,5	170,5852	170,585164188	
1,0	40,86312	40,8631246010	
2,0	9,314150	9,31415043540	9,31415043551
4,0	1,872702	1,87270206562	
7,0		0,39224114311	0,39224114311
8,0		0,24649197699	0,24649197699
10,0	0,09142232	0,09142232241	0,09142232240
14,0		-0,01606557645	-0,01606557644
17,0		-0,04045674564	-0,04045674563
20,0		-0,04991804760	

<sup>a</sup> Ref. [31]; <sup>b</sup> presentes [36]; <sup>c</sup> ref. [8].

do presente método para obter as energias do átomo de hidrogênio confinado para os estados fundamental e excitados para diferentes valores do momento angular, associado ao número quântico  $l$ , até mesmo usando um número pequeno de bases.

Pode-se notar claramente nas tabelas alguns efeitos sobre o espectro de energia devido ao confinamento espacial. Um deles é o aumento dos valores da energia quando da diminuição da região de confinamento. Uma vez que o raio da esfera confinante fica menor que um raio crítico no qual a energia é zero (veja, por exemplo, a referência [100]), o valor esperado da energia cinética, devido ao impulso da parede da esfera confinante sobre o elétron, supera o efeito do potencial coulombiano de ligação, fazendo com que a energia total seja positiva, isto é, acima do limiar de ionização do átomo livre; neste caso o elétron torna-se não ligado ao átomo e seu comportamento assemelha-se ao de uma

Tabela 4.8: Autovalor de energia (em hartree) para o estado 3p do átomo de hidrogênio comprimido em função do raio de confinamento (em bohr); os resultados da p-MEF são calculados usando  $N_e = 5$ .

$r_c$	Goldman e Joslin <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup>
0,5	114,6436	114,643552519
1,0	27,47400	27,4739953025
2,0	6,269003	6,26900279199
4,0	1,261521	1,26152121488
7,0		0,25780061693
8,0		0,15736819744
10,0	0,04919076	0,04919076059
14,0		-0,02726848249
20,0		-0,05161141976

<sup>a</sup> Ref. [31]; <sup>b</sup> presentes [36].

partícula em uma caixa esférica impenetrável. Outro efeito interessante é a quebra de degenerescência dos níveis  $nl$ , com  $0 \neq l \leq n - 1$ , devido à compressão isotrópica. Para mostrar isto representamos na figura 4.1 os estados de energia 2s, 2p, 3s, 3p e 3d como função do raio de confinamento,  $r_c$ . Podemos verificar nesta figura que a separação entre os níveis de energia  $nl$  aumenta quando o raio de confinamento diminui.

Por outro lado, podemos notar que o confinamento pode causar degenerescências acidentais entre estados com momentos angulares diferentes e inversão dos valores de energia, como pode ser observado, também nas tabelas 4.5 e 4.6, com os estados 2s e 3d para  $r_c = 2,0$  bohr. Este fenômeno, quando descrito pelo formalismo do vetor de Lenz, pode ser visto como uma simetria escondida [78, 79]. Além disso, Connerade *et al* [16, 17] têm demonstrado que esta inversão entre os níveis de energia  $ns$  e  $np$  é um comportamento geral de átomos multieletrônicos sujeitos a pressões extremamente altas; mostra-se em alguns exemplos que a competição s-p desaparece sob altas pressões ocorrendo uma mudança na ordem de preenchimento das camadas eletrônicas, este fenômeno é conhecido como *colapso orbital*.

## Outras propriedades

É bem conhecido que nem sempre um método útil para computar o espectro de energia é capaz de reproduzir outras propriedades eletrônicas. Afim de examinar a eficiência da p-MEF no cálculo de tais propriedades, determinamos a polarizabilidade ( $\alpha$ ) e a pressão efetiva ( $P$ ) para o átomo

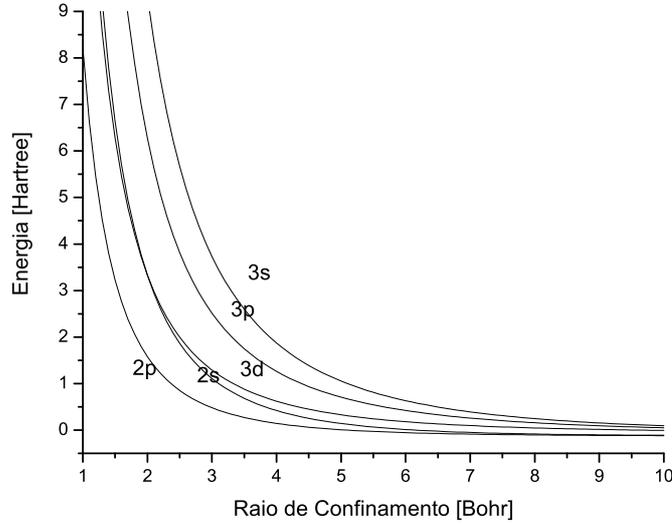


Figura 4.1: Valores da energia (em hartree) em função do raio de confinamento (em bohr) para os estados 2s, 2p, 3s, 3p e 3d do átomo de hidrogênio. Os resultados foram calculados usando a p-MEF com  $N_e = 5$  e  $k = 5$ . Observe na figura a degenerescência acidental entre os estados 2s e 3d.

de hidrogênio confinado no estado 1s. A polarizabilidade de dipolo é uma importante quantidade na descrição de interações interatômicas e espalhamento elétron-átomo (veja, por exemplo, as referências [25, 28] e outras lá citadas). Para obter valores acurados de  $\alpha$ , é necessário conhecer o comportamento da função de onda de estados excitados sobre todo o espaço confinante. Por outro lado, a estimativa da pressão efetiva para um dado raio de confinamento é importante para entender o interior de planetas como Júpiter e Saturno [34]. Em ambos os casos,  $N_e = 6$  e  $k = 6$  foram utilizados nos cálculos com base na p-MEF enquanto que para o cálculo da pressão efetiva também  $N_e = 10$  e  $k = 10$  foram usados para investigar a convergência dos resultados. Esta definição dos parâmetros da base da p-MEF assegura uma excelente precisão dos resultados.

A polarizabilidade de dipolo descreve a resposta de segunda ordem de um sistema a um campo elétrico externo. Ela pode ser calculada pelo uso do método de perturbação a partir do seu segundo termo. A polarizabilidade de dipolo para o estado 1s assume então a seguinte expressão [15]:

$$\alpha = 2 \sum_{n \geq 2} \frac{|\langle \Psi_{np}(\mathbf{r}) | r \cos \theta | \Psi_{1s}(\mathbf{r}) \rangle|^2}{(E_{np} - E_{1s})},$$

onde  $\Psi_{np}$  e  $E_{np}$  são a função de onda e a energia do estado  $np$ , respectivamente; e a soma é sobre

Tabela 4.9: Polarizabilidade  $\alpha$  (em unidades atômicas) para o estado 1s do átomo de hidrogênio confinado em função do raio de confinamento  $r_c$ ; os resultados da p-MEF são calculados usando  $N_e = 6$  e  $k = 6$ .

$r_c$	Dutt <i>et al.</i> <sup>a</sup>	Banerjee <i>et al.</i> <sup>b</sup>	Saha <i>et al.</i> <sup>c</sup>	Laughlin <sup>d</sup>	Laughlin <sup>e</sup>	p-MEF <sup>f</sup>
0,4	0,00085					0,000853148792
1,0	0,02868	0,03	0,0291			0,0287920226
1,4	0,09857					0,0990912992
2,0	0,34016	0,35	0,3344	0,342558	0,342558	0,342558109
2,5	0,69490					0,700675176
3,0	1,02432	1,20				1,19170606
4,0	2,35782	2,39		2,336311498	2,377982333	2,37798233
5,0	3,40294	3,43	3,2176	3,402946464	3,422454224	3,42245422
7,0	3,51298	4,35	3,8079	4,346176702	4,347638027	4,34763803
9,0		4,49		4,487342421	4,487413391	4,48741338
12,0				4,499827685	4,499828228	4,49982819

<sup>a</sup> Ref. [25]; <sup>b</sup> ref. [10]; <sup>c</sup> ref. [84]; <sup>d</sup> valores aproximados de [49];

<sup>e</sup> valores numéricos precisos de [49]; <sup>f</sup> presentes [36].

todos os estados eletrônicos com  $l = 1$ .

Na tabela 4.9 e na figura 4.2, mostramos os resultados obtidos a partir da p-MEF para vários raios de confinamento. Eles são comparados na tabela 4.9 com os valores computados por Dutt *et al* [25], provenientes de uma fórmula aproximada sugerida por Buckingham [14] usando um cálculo numérico exato; com valores calculados por Banerjee *et al* [10] que utilizou o procedimento de perturbação variacional; com os valores calculados por Saha *et al* [84] que também utilizou cálculos perturbativos de variação; com valores obtidos por Laughlin [49] que utilizou um método seguido por Dalgarno e Lews [21]; e com valores numéricos precisos extraídos do mesmo artigo do Laughlin. Note que nossos resultados são idênticos aos valores numéricos precisos de Laughlin, que indica que a função de onda obtida com a p-MEF é bastante acurada. Além disso, podemos notar na figura 4.2 que com o decréscimo do raio de confinamento (ou seja, com o aumento da pressão sobre o átomo) a polarizabilidade diminui tendendo a zero. De fato, abaixo de um dado raio crítico os estados passam a ser não ligados e a polarizabilidade perde o seu significado.

Como último teste da p-MEF, calculamos a pressão efetiva ( $P$ ) para o estado 1s do átomo de hidrogênio confinado. A pressão pode ser definida considerando uma mudança no valor esperado do volume,  $V$ , ocupado pelo átomo e a mudança na energia,  $E$ , de seu estado fundamental sob compressão, e então usamos diretamente a expressão  $\delta E = P\delta V$ . Assim, a pressão efetiva é proporcional à variação

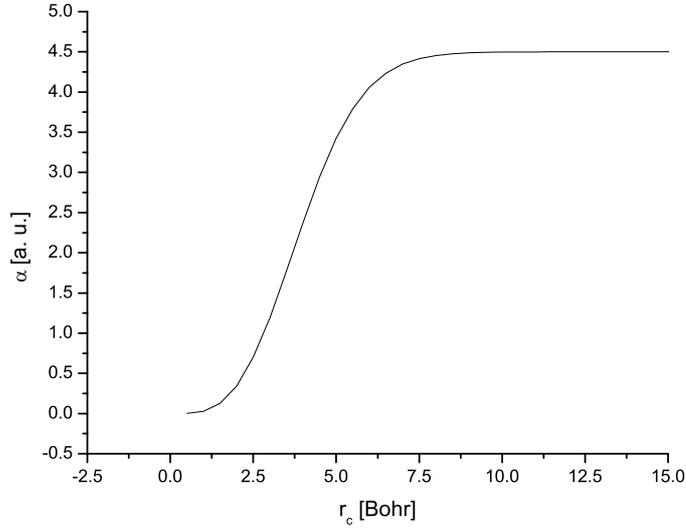


Figura 4.2: Polarização (em unidades atômicas) do estado 1s do átomo de hidrogênio comprimido como função do raio de confinamento (em bohr). Os resultados obtidos a partir da p-MEF foram calculados com  $N_e = 6$  e  $k = 6$ .

da energia em função do raio de confinamento como podemos ver na seguinte expressão [61]:

$$P(r_c) = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dE_{1s}}{dr_c}, \quad (4.1)$$

onde  $E_{1s}$  é a energia do estado 1s. Já que não temos uma expressão analítica para  $E_{1s}$ , é necessário reescrever a equação (4.1) da seguinte forma aproximada:

$$P(r_c) \approx -\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{E_{1s}(r_c + h) - E_{1s}(r_c - h)}{2h}.$$

Na tabela 4.10 são exibidos três conjuntos de resultados para  $P$  usando a p-MEF: primeiro com  $N_e = 6$ ,  $k = 6$  e  $h = 10^{-2}$ ; outro com  $N_e = 6$ ,  $k = 6$  e  $h = 10^{-5}$ ; e o último com  $N_e = 10$ ,  $k = 10$  e  $h = 10^{-5}$ . Além disso, resultados obtidos por Banerjee et al [10] são também mostrados para comparação. Podemos notar que os resultados usando a p-MEF com  $N_e = 6$  e  $k = 6$  são sensíveis a uma mudança de  $h = 10^{-2}$  para  $h = 10^{-5}$ . Os últimos são mais próximos com os valores obtidos por Banerjee *et al*, enquanto que os primeiros diferem um pouco, principalmente para pequenos valores de  $r_c$ . Assim, nossa expectativa é que os resultados com a base  $N_e = 10$  e  $k = 10$  tenham valores mais acurados para a pressão efetiva.

Tabela 4.10: Pressão efetiva  $P$  (em  $10^8$  atm) para o estado  $1s$  em função do raio de confinamento (em bohr).

$r_c$	Banerjee <i>et al.</i> <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup> ( $h = 10^{-2}$ )	p-MEF <sup>b</sup> ( $h = 10^{-5}$ )	p-MEF <sup>c</sup> ( $h = 10^{-5}$ )
1,0	5,9262368E-1	5,9276127E-1	5,9262356E-1	5,9262358E-1
2,0	1,2783740E-2	1,2784664E-2	1,2783740E-2	1,2783740E-2
3,0	1,0259727E-3	1,0260178E-3	1,0259727E-3	1,0259728E-3
4,0	1,263271E-4	1,263318E-4	1,263271E-4	1,2632707E-4
5,0	1,79001E-5	1,79002E-5	1,79001E-5	1,7900090E-5
6,0	2,6079E-6	2,6072E-6	2,6071E-6	2,6070534E-6
7,0	3,763E-7	3,763E-7	3,763E-7	3,7629083E-7

<sup>a</sup> Ref. [10]; <sup>b</sup> presentes [36] com  $N_e = 6$  e  $k = 6$ ;

<sup>c</sup> Presentes resultados [36] com  $N_e = 10$  e  $k = 10$ .

### 4.1.2 Átomo de hélio artificial

Resolvemos o problema de autovalor-autovetor generalizado dado pela equação (1.63) com a expansão (3.1) e computamos os valores da energia relativa,  $E_{rel}$ , obtidos da solução da equação associada ao movimento relativo de dois elétrons em um ponto quântico — conforme discutido na seção 1.4 — para diferentes valores dos parâmetros ( $\omega_\perp$ ,  $\omega_z$  e  $\omega_c$ ) do potencial harmônico anisotrópico confinante dado pela expressão (1.50) e do campo magnético externo na direção- $z$  dado por  $B = \omega_c m_e^* c / e$ . A energia total,  $E$ , pode ser facilmente calculada a partir das expressões (1.56) e (1.57), ficando:

$$E = E_{cm} + E_{rel} + E_{spin} .$$

Utilizamos aqui uma nomenclatura baseada na solução analítica do problema sem considerar a interação coulombiana entre os elétrons. Sendo assim, a solução analítica do problema nos fornece as autoenergias:

$$E_{rel} = (2n + |m| + 1)\Omega_{ef} + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\omega_z + \frac{1}{2}\omega_c m , \quad (4.2)$$

onde  $n$  e  $m$  são respectivamente os números quânticos radial e azimutal associados ao oscilador harmônico no plano- $xy$  com frequência angular  $\Omega_{ef} = \sqrt{\omega_\perp^2 + \omega_c^2/4}$ , e  $n_z$  é o número quântico associado ao oscilador harmônico na direção- $z$  com frequência angular  $\omega_z$ .

### Caso isotrópico

Inicialmente examinamos a situação isotrópica ( $\omega_{\perp} = \omega_z$ ) na ausência do campo magnético ( $\omega_c = 0$ ). Neste caso a expressão (4.2) assume a seguinte forma:

$$E_{rel} = \left(2n + l + \frac{3}{2}\right) \omega \quad , \quad (4.3)$$

onde  $\omega = \omega_{\perp} = \omega_z$  e  $l = |m| + n_z$  é o número quântico associado ao momento angular total do movimento relativo que nesta situação é desacoplado em  $l$ , pois  $\Delta\omega = 0$  [veja a equação (1.59)].

Na tabela 4.11 apresentamos o espectro de energia para os seguintes valores dos parâmetros do potencial:  $\omega = 0.1, 0.5, 4, 0$ . Comparamos os resultados obtidos usando a p-MEF com os obtidos usando o método da representação da variável discreta (RVD) calculados por Prudente, Costa e Vianna [75]. O cálculo das energias  $E_{rel}$  a partir da p-MEF é realizado efetuando uma discretização equidistante da malha, adotando  $N_e = 20$ ,  $k = 5$  e usando 6 termos na expansão da função  $\Psi_{rel}(\mathbf{r})$  em harmônicos esféricos [veja a equação (1.58)] com uma particular simetria ( $l$  par ou ímpar). Todos os nossos valores de energia estão bastante próximos dos obtidos pela RVD, sendo assim, consideramos que os nossos resultados são bons, atentando ao fato de que a nossa matriz tem dimensão  $594 \times 594$ , permitindo um tempo de computação razoavelmente rápido, ao passo que a RVD utilizou 100 funções de base e 30 harmônicos esféricos obtendo uma matriz de dimensão  $3000 \times 3000$ .

Na tabela 4.12 novamente mostramos alguns valores de energia obtidos a partir da p-MEF escolhendo a mesma malha e parâmetros da base que os da tabela anterior. Comparamos nossos resultados com os obtidos por Pino e Villalba [71] que determinaram as energias resolvendo as equações de Schrödinger (exato), Hartree-Fock (HF) e Kohn-Sham (KS) aplicando o método da expansão  $1/N^1$  e uma técnica numérica acurada. Também estão contidos na tabela os valores de energia calculados por Patil e Varshni [68] que usaram uma solução numérica acurada e um método baseado numa função de onda modelo. A comparação entre os resultados indica que a p-MEF fornece valores compatíveis com o presente na literatura.

---

<sup>1</sup>Em inglês “shifted  $1/N$  expansion”

Tabela 4.11: Energias  $E_{rel}$ , em unidades atômicas efetivas, de alguns estados  $(n, l)$  do átomo de hélio artificial para o caso isotrópico ( $\omega = \omega_z = \omega_{\perp}$ ) e sem campo ( $\omega_c = 0$ ). Os resultados com a p-MEF usam  $N_e = 20$ ,  $k = 5$  e 6 harmônicos esféricos.

$n$	$l$	$\omega = 0, 1$		$\omega = 0, 5$		$\omega = 4, 0$	
		RVD <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b1</sup>	RVD <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b2</sup>	RVD <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b2</sup>
0	0	0,35000	0,35000	1,25000	1,25000	7,52321	7,52322
0	1	0,40317	0,40317	1,60967	1,60966	11,04681	11,04653
0	2	0,47766	0,47766	2,04361	2,04361	14,84358	14,84359
0	3	0,56141	0,56141	2,50384	2,50384	18,72534	18,72535
0	4	0,65000	0,65000	2,97666	2,97666	22,64581	22,64582
2	0	0,71942	0,71942	3,15053	3,15053	23,16595	23,16628
2	1	0,78339	0,78339	3,55631	3,55627	26,87990	26,87872
1	4	0,84588	0,84588	3,96681	3,96681	30,61697	30,61699
3	0	0,90919	0,90919	4,12176	4,12176	31,07409	31,07498
2	3	0,95152	0,95152	4,47983	4,47983	34,65435	34,65475
1	6	1,03209	1,03209	4,93487	4,93488	38,52490	38,52494
1	7	1,12710	1,12709	5,42342	5,42342	42,49207	42,49212
3	3	1,14775	1,14775	5,47088	5,47088	42,62821	42,62987
0	10	1,21767	1,21767	5,90195	5,90195	46,43074	46,43075
0	11	1,31479	1,31479	6,39541	6,39541	50,41208	50,41208

<sup>a</sup> Referência [75]

<sup>b1</sup> Presentes resultados (malha= 40 Bohr)

<sup>b2</sup> Presentes resultados (malha= 15 Bohr)

Tabela 4.12: Energias relativas  $E_{rel}$ , em unidades atômicas efetivas, de alguns estados  $(n, l)$  do átomo de hélio artificial esférico. Os resultados com a p-MEF usam  $N_e = 20$ ,  $k = 5$  e 6 harmônicos esféricos.

$\omega$	$(n, l)$	HF-1/N <sup>a</sup>	KS-1/N <sup>a</sup>	HF-num <sup>a</sup>	KS-num <sup>a</sup>	Patil e	
						Varshni <sup>b</sup>	p-MEF <sup>c</sup>
0.05	(0,0)					0,214	0.207490281
						(0,2075) <sup>f</sup>	
	(0,1)					0,237	0.229831182
						(0,230) <sup>f</sup>	
	(0,2)					0,2665	0.263503844
0.25	(1,0)					(0,2635) <sup>f</sup>	
						0,314	0.297788553
						(0,298) <sup>f</sup>	
	(0,0)	0,7413	0,7894	0,7491	0,7992		0.714262058
		(0,7108) <sup>d</sup>		(0,71426) <sup>e</sup>			
0.5	(0,0)					1,25	1,25
						(1,25) <sup>f</sup>	
	(0,1)					1,584	1.60965706
						(1,6095) <sup>f</sup>	
	(0,2)					2,0385	2.0436139
1.0	(1,0)					(2,0445) <sup>f</sup>	
						2,25	2.19011692
						(2,19) <sup>f</sup>	
	(0,0)	2,2673	2,3711	2,2717	2,3791		2.23012095
		(2,2217) <sup>d</sup>		(2,23012) <sup>e</sup>			
4.0	(0,0)	7,5693	7,7902	7,5693	7,7928		7.52322002
		(7,5057) <sup>d</sup>		(7,5232) <sup>e</sup>			

<sup>a</sup> Ref. [71]; <sup>b</sup> ref. [68]; <sup>c</sup> presentes;

<sup>d</sup> Valor numérico acurado usando o método da expansão  $1/N$  [71];

<sup>e</sup> Valor numérico acurado usando método numérico de Schwartz [71];

<sup>f</sup> Valor numérico acurado [68].

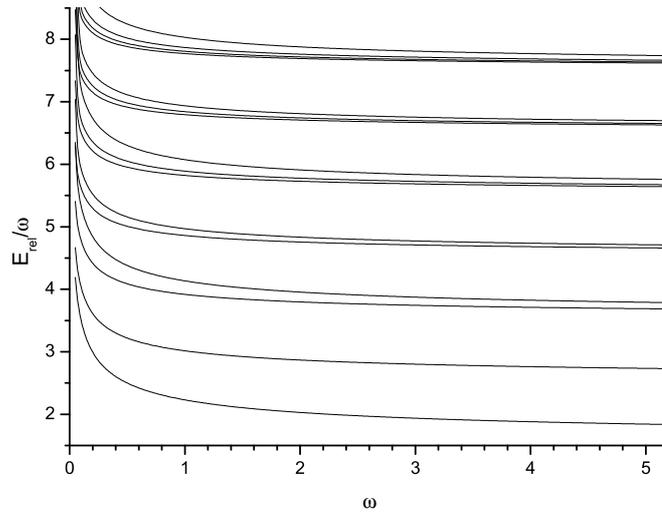


Figura 4.3: Espectro de energia relativa por frequência angular,  $E_{rel}/\omega$ , em função da frequência angular,  $\omega$ , do átomo de hélio artificial para o caso isotrópico sem campo. Os valores são dados em unidades atômicas efetivas.

Além disso, mostramos na figura 4.3 o espectro de energia por frequência angular,  $E_{rel}/\omega$ , em função da frequência angular,  $\omega$ . Nesta figura pode ser observado claramente que a estrutura em bandas finas aparece quando  $\omega$  aumenta de valor e torna-se mais evidente à medida que o confinamento vai ficando mais forte. De fato, para grandes valores de  $\omega$  a influência da correlação coulombiana de repulsão sobre os elétrons é menor e seus movimentos passam a ser principalmente governados pelo potencial harmônico de confinamento cujo espectro de energia associado possui degenerescências para alguns valores de  $n$  e  $l$ , como visto na expressão (4.3).

### Caso anisotrópico

Agora examinamos a situação anisotrópica ( $\omega_{\perp} \neq \omega_z$ ) considerando novamente o campo magnético nulo ( $\omega_c = 0$ ). Neste caso a expressão (4.2) assume a seguinte forma

$$E_{rel} = (2n + |m| + 1)\omega_{\perp} + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\omega_z .$$

Na tabela 4.13 apresentamos o espectro de energia do movimento relativo ( $E_{rel}$ ) associado aos números quânticos  $n$ ,  $m$  e  $n_z$  para os seguintes valores dos parâmetros do potencial de confinamento:

Tabela 4.13: Energias  $E_{rel}$ , em unidades atômicas efetivas, de alguns estados  $(n, m, n_z)$  do átomo de hélio artificial para o caso anisotrópico para cada valor de  $\omega_z$ , com  $\omega_{\perp} = 0,5$  e  $\omega_c = 0$ . Os resultados com a p-MEF usam  $N_e = 20$ ,  $k = 5, 6$  harmônicos esféricos e malha de 15 Bohr.

			$\omega_z = 0,25$					$\omega_z = 1,0$	
$n$	$m$	$n_z$	RVD <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup>	$n$	$m$	$n_z$	RVD <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup>
0	0	0	1,046978	1,046978	0	0	0	1,553151	1,553151
0	0	1	1,156472	1,156468	0	1	0	1,880816	1,880805
0	0	2	1,410785	1,410792	0	2	0	2,305474	2,305474
0	1	0	1,452050	1,452042	1	0	0	2,434862	2,434863
0	0	3	1,610223	1,610227	0	0	1	2,434888	2,434869
0	1	1	1,620164	1,620164	0	3	0	2,761631	2,761631
0	0	4	1,843295	1,843464	0	1	1	2,833564	2,833564
0	1	2	1,852083	1,852093	1	1	0	2,833591	2,833570
0	2	0	1,899628	1,899628	0	4	0	3,232266	3,232266
1	0	0	1,981385	1,981472	1	2	0	3,279371	3,279371
0	0	5	2,073775	2,073935	0	2	1	3,279371	3,279379
0	1	3	2,078237	2,078266	2	0	0	3,332921	3,332991
0	2	1	2,094963	2,094963	1	0	1	3,332951	3,332945
1	0	1	2,118335	2,118443	0	0	2	3,446825	3,446939
0	0	6	2,310391	2,311267	0	5	0	3,710894	3,710894

<sup>a</sup> Ref. [75]; <sup>b</sup> Presentes

$\omega_z = 0,25$  e  $1,0$  com  $\omega_{\perp} = 0,5$ . Mais uma vez comparamos os nossos resultados obtidos com auxílio da p-MEF com os obtidos por meio da RVD. Ambos os procedimentos usam os mesmos parâmetros da base que no caso anterior. Notemos que os resultados dos dois métodos são bastante próximos concordando em quase todos os casos até a quarta casa decimal. Salientamos que nossas matrizes têm dimensões menores e podemos aumentar a precisão dos nossos resultados aumentando o número de elementos da malha, a ordem dos polinômios em cada elemento e o número de termos da expansão em harmônicos esféricos.

Na tabela 4.14 mostramos os valores de energia,  $E_{rel}$ , calculados considerando a situação dos elétrons confinados em um disco no plano- $xy$  ( $\omega_z = 0$ ). Os resultados obtidos a partir da p-MEF são comparados com as energias calculadas por Patil e Varshni [68] que usaram uma solução numérica acurada e uma função de onda modelada. Patil e Varshni analisaram a relação interdimensional entre as soluções em três e duas dimensões e usaram a solução radial tridimensional para o caso isotrópico a fim de obter os estados do problema bidimensional. Um procedimento análogo é feito fazendo  $\Delta\omega^2 = 0$  e  $l = m - 1/2$  na equação (1.59). A comparação entre os resultados indica que as energias calculadas com a p-MEF estão mais próximas da solução acurada do que o outro método.

Tabela 4.14: Energias  $E_{rel}$ , em unidades atômicas efetivas, de alguns estados  $(n, m)$  do átomo de hélio artificial em forma de disco. Os resultados com a p-MEF usam  $Ne = 10$ ,  $k = 5$  e 6 harmônicos esféricos.

$4\omega_{\perp}^2$	(0,0)		(0,1)		(0,2)	
	Patil e Varshni <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup>	Patil e Varshni <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup>	Patil e Varshni <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup>
0,01	0,22 (0,204) <sup>c</sup>	0.20406508	0,229 (0,2165) <sup>c</sup>	0.216656529	0,25 (0,2455) <sup>c</sup>	0.24572668
0,1	0,4915 (0,4805) <sup>c</sup>	0.481049398	0,546 (0,5385) <sup>c</sup>	0.538568332	0,652 (0,651) <sup>c</sup>	0.651149949
0,5	0,8915 (0,887) <sup>c</sup>	0.890813806	1,0505 (1,051) <sup>c</sup>	1.05114753	1,3265 (1,3295) <sup>c</sup>	1.32970755
1,0	1,162 (1,16) <sup>c</sup>	1.1678742	1,408 (1,414) <sup>c</sup>	1.41394877	1,816 (1,822) <sup>c</sup>	1.82181125
5,0	2,186 (2,186) <sup>c</sup>	2.22455814	2,8465 (2,8685) <sup>c</sup>	2.86849593	3,827 (3,8405) <sup>c</sup>	3.84033467

<sup>a</sup> Ref. [68]; <sup>b</sup> Presentes; <sup>c</sup> valor numérico acurado.

Também apresentamos na figura 4.4 o gráfico das energias  $E_{rel}$  em função do parâmetro  $\omega_z$  com  $\omega_{\perp} = 0,5$ . Neste gráfico investigamos o comportamento do espectro do sistema quando a componente- $z$  do momento angular tem número quântico  $m = 0$ . Diferentemente do caso isotrópico, observa-se na figura diversos cruzamentos entre os níveis de energia com o aumento do confinamento vertical. Contudo, nota-se que o estado singleto  $n = n_z = m = 0$  permanece como fundamental independentemente do valor de  $\omega_z$ . Um gráfico bastante parecido com o apresentado pode ser observado para outros valores de  $m$ , porém os níveis estarão aproximadamente deslocados. Consequentemente concluímos que, até em um confinamento vertical realístico, não deverão haver cruzamentos entre níveis com diferentes valores de  $m$  e com iguais valores de  $n$  e  $n_z$ , e o estado fundamental permanecerá sendo  $n = n_z = m = 0$ .

### Inclusão do campo magnético

Por último, examinamos a situação do ponto quântico na presença de um campo magnético externo na direção- $z$  ( $\omega_c \neq 0$ ). Sob a influência desse campo os elétrons ficam sujeitos a uma compressão adicional no plano perpendicular ao campo devido ao acréscimo no valor da frequência angular do oscilador no plano- $xy$ . A expressão geral da energia devido ao movimento relativo dos elétrons sem considerar a interação coulombiana entre eles é dada pela expressão (4.2).

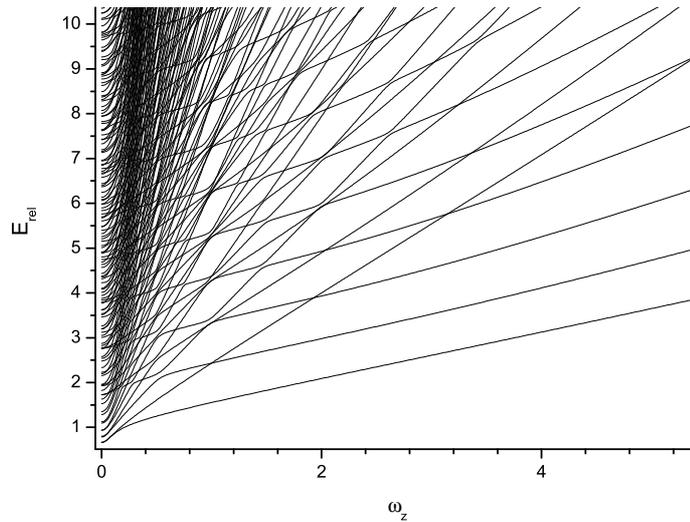


Figura 4.4: Espectro de energia relativa,  $E_{rel}$ , em função de  $\omega_z$  com  $\omega_{\perp} = 0,5$  para o átomo de hélio artificial. Os valores são dados em unidades atômicas efetivas.

Nas figuras 4.5 e 4.6 investigamos o comportamento do estado fundamental como função do campo magnético (ou seja, de  $\omega_c$ ). Nos gráficos apresentamos as energias devido a interação elétron-elétron,  $E_{rel}$ , com os seguintes números quânticos:  $n = n_z = 0$  e  $m = 0, -1, \dots, -5$ . Em ambas as figuras foi considerado  $\omega_{\perp} = 0,454$  e  $\omega_z = 2,466$ ; esses valores foram utilizados por Lin e Jiang [55] para comparar seus dados teóricos com os experimentais. Na primeira figura negligenciamos o fator giromagnético efetivo de spin ( $g^* = 0$ ) enquanto que na segunda consideramos  $g^* = 0,44$  e massa efetiva  $m^* = 0,067m_e$ .

Nota-se na figura 4.5 que sem o campo magnético o estado fundamental é o estado singlete com  $m = 0$  e o primeiro estado excitado é o estado tripleto degenerado com  $m = -1$ . Contudo, quando o campo magnético é aplicado o estado  $m = 0$  permanece como fundamental somente para um campo pequeno e cresce em energia à medida que o campo aumenta enquanto que os estados  $m = -1, -2, \dots, -5$  diminuem em energia, produzindo, assim, uma seqüência alternada de estados fundamentais singlete e tripleto. Por outro lado, nota-se na figura 4.6 que para um fator  $g^*$  diferente de zero os estados tripletos dividem-se e mudam suas energias com o aumento do campo magnético enquanto que o estado singlete, que tem spin zero, muda mais lentamente a sua energia com relação

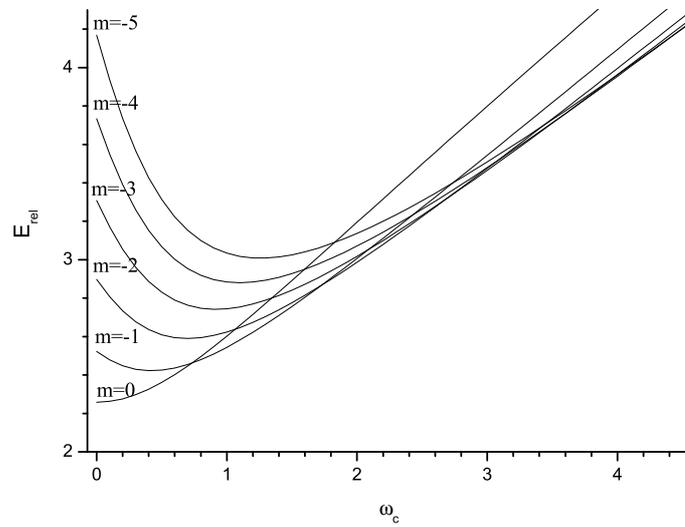


Figura 4.5: Energia relativa,  $E_{rel}$ , do estado fundamental em função da frequência de ciclotron  $\omega_c$  (i. e., do campo magnético) para o átomo de hélio artificial com fator  $g^* = 0$ . Consideramos  $\omega_{\perp} = 0,454$  e  $\omega_z = 2,466$  em unidades atômicas efetivas.

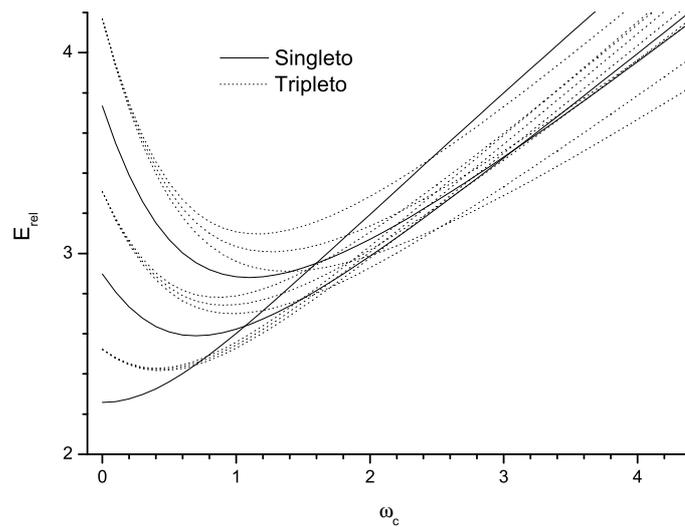


Figura 4.6: Energia relativa,  $E_{rel}$ , do estado fundamental em função da frequência de ciclotron  $\omega_c$  (i. e., do campo magnético) para o átomo de hélio artificial com fator  $g^* = 0,44$ . Consideramos  $\omega_{\perp} = 0,454$  e  $\omega_z = 2,466$  em unidades atômicas efetivas.

a um dos estados tripletos; assim, ocorre, para um certo valor do campo, uma troca de papéis entre os dois estado. Para campos magnéticos fortes todos os estados singletos serão suprimidos e haverá somente uma sequência de estados fundamentais tripletos. O mesmo comportamento também é visto para o caso de dois elétrons confinados em um disco circular (veja as referências [102, 70]).

## 4.2 Processos de espalhamento quântico

Nesta seção apresentamos os resultados para dois processos de espalhamento quântico estudados no capítulo 2. O primeiro deles é o espalhamento elástico de uma partícula por um potencial central, onde calculamos o deslocamento de fase (ou “phase shift”) e sua tangente em função da energia para alguns tipos de potenciais modelos. O outro processo é um modelo colinear para o espalhamento de um átomo por um diátomo, onde calculamos as probabilidades de transição reativa e inelástica do sistema  $H + HD$  além dos níveis de energia vibracional das moléculas  $H_2$  e  $HD$ . Todos os cálculos foram realizados por meio de uma implementação computacional (em FORTRAN 77) baseado no formalismo variacional da matriz  $R$  e na versão-p do método do elemento finito (p-MEF) apresentados nas seções 2.2 e 3.2, respectivamente. Salvo se diga o contrário, empregamos unidades atômicas e usamos polinômios de mesma ordem para todos os elementos da malha ( $k_i = k, \forall i$ ).

### 4.2.1 Espalhamento elástico por um potencial central

Nesta subseção utilizamos o procedimento mecânico quântico (PMQ) auto-consistente para otimização da malha ao potencial, conforme descrito na seção 3.3, no problema de espalhamento elástico por um potencial do tipo central. O PMQ já foi utilizado por Prudente e Soares Neto [76] no estudo de alguns sistemas unidimensionais e foi bem sucedido no cálculo dos autovalores de energia desses sistemas. Nosso objetivo é testar a eficácia do PMQ auto-consistente no estudo de processos de espalhamento quântico, comparando os resultados obtidos por meio dele com os obtidos fazendo uso de uma malha equidistante.

Entretanto, como uma demonstração da eficiência do PMQ auto-consistente no estudo de

Tabela 4.15: Níveis de energia (em hartree) para o átomo de hidrogênio livre em função do número de elementos  $N_e$  da malha num intervalo  $[0, 150]$  bohr, usando polinômios de ordem 5.

Nível $n$	Exato	Malha uniforme			Malha não uniforme		
		$N_e = 5$	$N_e = 10$	$N_e = 15$	$N_e = 5$	$N_e = 10$	$N_e = 15$
1	-0,50000	-0,25818	-0,39818	-0,46238	-0,49999	-0,49999	-0,49999
2	-0,12500	-0,07642	-0,11039	-0,12154	-0,12500	-0,12500	-0,12500
3	-0,05555	-0,03683	-0,05082	-0,05465	-0,05547	-0,05555	-0,05555
4	-0,03125	-0,02195	-0,02912	-0,03089	-0,03104	-0,03125	-0,03125
5	-0,02000	-0,01471	-0,01886	-0,01982	-0,01956	-0,02000	-0,02000
6	-0,01389	-0,01060	-0,01321	-0,01378	-0,01256	-0,01389	-0,01389

sistemas ligados, inicialmente calculamos alguns níveis de energia para o átomo de hidrogênio livre, cujo hamiltoniano é dado pela expressão (1.12) com  $V_{conf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ . Para isso, resolvemos a equação (1.39) empregando a p-MEF, com discretizações uniforme e não uniforme da malha, e variamos o número de elementos,  $N_e$ , usando polinômios de ordem 5. Os resultados são mostrados na tabela 4.15, onde são comparados com os valores exatos. Note na tabela que os resultados obtidos com a malha não uniforme convergem mais rapidamente para o valor exato do que os obtidos com a malha uniforme. Por exemplo, com  $N_e = 10$  praticamente todos os níveis já convergiram para o valor exato com a malha otimizada enquanto que com a malha equidistante mesmo com  $N_e = 15$  nenhuma nível alcança o valor exato. Logo, a utilização de elementos otimizados ao potencial permitiu a obtenção de resultados acurados mesmo com um número pequeno de funções de base.

Agora consideramos o problema de espalhamento elástico de uma partícula por um potencial do tipo central para três casos representativos, sendo um potencial puramente repulsivo, um puramente atrativo e um que contém ressonâncias. A equação de Schrödinger do problema é a da expressão (2.16), cujo os potenciais considerados são os seguintes:

- Potencial atrativo (caso **I**)

$$V(r) = -e^{-r} ,$$

- Potencial repulsivo (caso **II**)

$$V(r) = e^{-r}$$

- Potencial de Hazi e Taylor [38] (caso **III**)

$$V(r) = \begin{cases} \frac{1}{2}(r - r_e)^2 & , r \leq r_e \\ \frac{1}{2}(r - r_e)^2 e^{-\gamma(r-r_e)^2} & , r > r_e \end{cases} ,$$

com  $\gamma = 0,225$ .

Para uma onda parcial com  $l = 0$ , resolvemos o problema de inversão de matriz dado pela equação (2.30) encontrando a matriz  $R$  para essa onda parcial, e calculamos o deslocamento de fase  $\delta_0$  e sua tangente por meio da equação (2.31). O mesmo problema também foi tratado por Prudente e Soares Neto [77] utilizando o mesmo formalismo que o nosso e empregando a p-MEF com uma malha de elementos de mesmo tamanho. Os resultados obtidos por eles para o deslocamento de fase e sua tangente estão em excelente concordância com os obtidos por outros autores que usaram diferentes metodologias.

Nas tabelas 4.16 e 4.17 mostramos os valores dos erros fracionais de  $tg(\delta_0)$  para o número de onda  $k = 0,15$  e  $0,55$ , respectivamente, usando o potencial do caso **I**. Os resultados foram obtidos empregando a p-MEF variando o número de elementos e a ordem dos polinômios. Na tabela 4.16 estão apenas os nossos resultados obtidos usando malhas uniforme e não uniforme, enquanto que, na tabela 4.17 comparamos nossos resultados obtidos com malha não uniforme com os calculados por Prudente e Soares Neto [77] usando uma malha uniforme. Notamos nas tabelas que, fixando um número de elementos da malha e ordem dos polinômios, o erro fracional é um pouco menor quando é utilizada a malha não uniforme e polinômios de menor ordem, enquanto que, quando usamos polinômios de ordem maior, não há diferença entre os resultados obtidos com as duas malhas.

Por sua vez, os valores para os erros fracionais em  $tg(\delta_0)$  para o número de onda  $k = 0,15$  e  $0,55$ , usando o potencial do caso **II**, são mostrados na tabela 4.18. Novamente empregamos a p-MEF usando os mesmos parâmetros anteriores e comparamos nossos resultados, calculados usando uma malha não uniforme de elementos, com os calculados por Prudente e Soares Neto empregando uma malha uniforme. Notamos que, neste caso, na maioria das vezes a malha não uniforme fornece

Tabela 4.16: Erros fracionais em  $tg(\delta_0)$  com  $k = 0, 15$  para o espalhamento elástico por um potencial central usando o potencial do caso **I** em função do número de elementos  $N_e$  da malha e ordem dos polinômios, num intervalo  $[0, 20]$  bohr. O resultado exato é  $tg(\delta_0) = -1,7449393$ .

$N_e$	Malha uniforme			Malha não uniforme		
	5 <sup>a</sup> ordem	8 <sup>a</sup> ordem	11 <sup>a</sup> ordem	5 <sup>a</sup> ordem	8 <sup>a</sup> ordem	11 <sup>a</sup> ordem
2	2(-2)	2(-3)	1(-6)	7(-3)	3(-6)	8(-8)
4	6(-3)	1(-6)	7(-8)	6(-4)	1(-7)	6(-8)
5	2(-3)	1(-7)	6(-8)	2(-4)	7(-8)	6(-8)
6	6(-4)	1(-7)	6(-8)	6(-5)	6(-8)	6(-8)
8	7(-5)	6(-8)	6(-8)	7(-6)	6(-8)	6(-8)
10	1(-5)	6(-8)	6(-8)	10(-7)	6(-8)	6(-8)
15	2(-7)	6(-8)	6(-8)	9(-8)	6(-8)	6(-8)

Tabela 4.17: Erros fracionais em  $tg(\delta_0)$  com  $k = 0, 55$  para o espalhamento elástico por um potencial central usando o potencial do caso **I** em função do número de elementos  $N_e$  da malha e da ordem dos polinômios, num intervalo  $[0, 20]$  bohr. O resultado exato é  $tg(\delta_0) = 2,2003837$ .

$N_e$	Malha uniforme <sup>a</sup>			Malha não uniforme		
	5 <sup>a</sup> ordem	8 <sup>a</sup> ordem	11 <sup>a</sup> ordem	5 <sup>a</sup> ordem	8 <sup>a</sup> ordem	11 <sup>a</sup> ordem
2	-2(-1)	-8(-3)	-4(-5)	-3(-1)	-7(-5)	-7(-8)
4	-1(-2)	-2(-5)	-1(-7)	-1(-3)	-9(-8)	< -1(-8)
5	-6(-3)	-6(-7)	< -1(-8)	-2(-4)	-2(-8)	< -1(-8)
6	-3(-3)	-2(-7)	< -1(-8)	-5(-5)	< -1(-8)	< -1(-8)
8	-4(-4)	-5(-8)	< -1(-8)	-5(-6)	< -1(-8)	< -1(-8)
10	-7(-5)	< -1(-8)	< -1(-8)	-7(-7)	< 1(-8)	< -1(-8)
15	-1(-6)	< -1(-8)	< -1(-8)	-2(-8)	< -1(-8)	< -1(-8)

<sup>a</sup> Ref. [77]

resultados menos acurados ou iguais aos da malha uniforme equivalente (ou seja, mesmo número de elementos e ordem do polinômios).

Por fim, na tabela 4.19 são apresentados valores do deslocamento de fase  $\delta_0$  em função da energia, usando o potencial do caso **III** com  $r_e = 6,0$  bohr. Mais uma vez foi empregado a p-MEF com diferentes números de elementos da malha e usando polinômios de ordem 5. Comparamos nossos resultados com os calculados por Prudente e Soares Neto e com os valores exatos de Hazi e Taylor [38]. Novamente notamos que os resultados obtidos usando uma malha não uniforme são menos acurados do que os resultados obtidos usando uma malha equidistante.

Desta forma, verificamos que o PMQ não se mostrou tão eficiente quando é aplicado ao estudo de processos de espalhamento quântico como quando é aplicado no cálculo de estados ligados de sistemas quânticos. Esta ineficiência pode decorrer do fato de que o PMQ auto-consistente concentra mais pontos nas regiões de mínimo do potencial e menos pontos nas regiões onde o potencial assume o valor máximo, como mostramos na figura 4.7 para o potencial do caso **III**. Assim, como uma

Tabela 4.18: Erros fracionais em  $tg(\delta_0)$  com  $k = 0, 15$  e  $0, 55$  para o espalhamento elástico por um potencial central usando o potencial do caso **II** em função do número de elementos  $N_e$  da malha e da ordem dos polinômios, num intervalo  $[0, 20]$  bohr. O resultado exato é  $tg(\delta_0) = -0,27689624$  ( $k = 0, 15$ ) e  $tg(\delta_0) = -0,8436219$  ( $k = 0, 55$ ).

$k$	$N_e$	Malha uniforme <sup>a</sup>			Malha não uniforme		
		5 <sup>a</sup> ordem	8 <sup>a</sup> ordem	11 <sup>a</sup> ordem	5 <sup>a</sup> ordem	8 <sup>a</sup> ordem	11 <sup>a</sup> ordem
0,15	2	4(-2)	8(-7)	< 1(-8)	3(-3)	3(-5)	8(-8)
	5	2(-6)	2(-8)	< 1(-8)	1(-5)	3(-8)	1(-8)
	6	6(-7)	< 1(-8)	< 1(-8)	2(-6)	2(-8)	1(-8)
	10	3(-8)	< 1(-8)		6(-8)	1(-8)	
0,55	2	1(-3)	< 1(-7)	5(-8)	9(-2)	4(-5)	7(-7)
	5	1(-5)	< 1(-8)	< 1(-8)	1(-4)	5(-8)	< 1(-8)
	6	2(-6)	< 1(-8)	< 1(-8)	1(-5)	1(-8)	< -1(-8)
	10	7(-8)	< 1(-8)		1(-7)	< -1(-8)	

<sup>a</sup> Ref. [77]

Tabela 4.19: Deslocamento de fase  $\delta_0$  em função da energia para o espalhamento elástico por um potencial central usando o potencial do caso **III** com  $r_e = 6, 0$ , para alguns elementos  $N_e$  da malha num intervalo  $[0, 26]$  bohr, usando polinômios de ordem 5.

Energia	Exato <sup>b</sup>	Malha uniforme <sup>a</sup>			Malha não uniforme		
		$N_e = 10$	$N_e = 20$	$N_e = 40$	$N_e = 10$	$N_e = 20$	$N_e = 40$
0,1829543	1,16758	1,16758	1,16759	1,16759	1,16754	1,16759	1,16759
0,3903266	0,52853	0,52851	0,52853	0,52853	0,52358	0,52850	0,52853
0,4242980	0,61987	0,61968	0,61987	0,61987	0,57097	0,61949	0,61987
0,4356381	1,00578	1,00461	1,00578	1,00579	2,32052	1,00316	1,00579
0,4388743	1,40092	1,39851	1,40090	1,40092	0,89033	1,39542	1,40092
0,4394626	1,50580	1,50312	1,50578	1,50581	0,92655	1,49967	1,50581
0,4400106	-1,52886	-1,53177	-1,52888	-1,52886	-2,17717	-1,53554	-1,52886
0,4405336	-1,41997	-1,42305	-1,42000	-1,41997	-2,13674	-1,42706	-1,41997
0,4410453	-1,30911	-1,31229	-1,30913	-1,30911	-2,09259	-1,31645	-1,30910
0,4415584	-1,19638	-1,19952	-1,19634	-1,19631	-2,04314	-1,20373	-1,19631
0,4508920	-0,13489	-0,13554	-0,13490	-0,13489	-0,50155	-0,13643	-0,13489
0,4737665	0,12241	0,12231	0,12241	0,12241	0,08900	0,12219	0,12241
0,5338320	0,10886	0,10881	0,10887	0,10887	0,10242	0,10880	0,10887
0,6209181	0,01976	0,01971	0,01976	0,01976	0,01601	0,01971	0,01976
0,7886753	-0,06279	-0,06300	-0,06279	-0,06279	-0,06828	-0,06291	-0,06278

<sup>a</sup> Ref. [77]; <sup>b</sup> ref. [38].

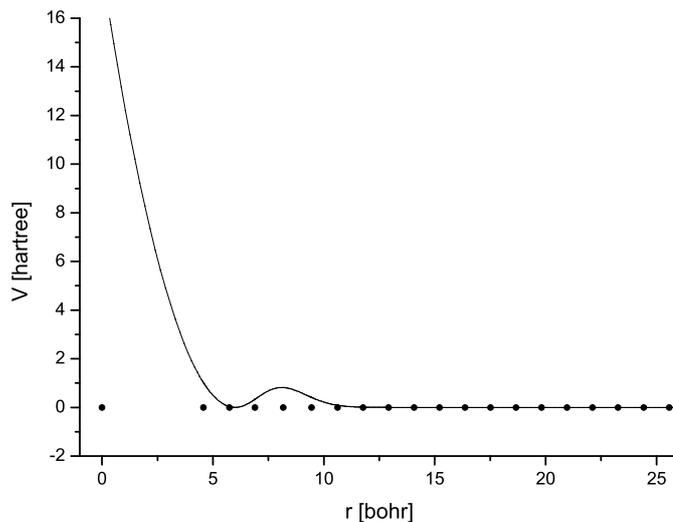


Figura 4.7: Potencial de Hazi-Taylor e os pontos da malha “otimizada” a este potencial usando o PMQ auto-consistente.

característica básica das colisões é a existência de um potencial repulsivo, é possível que durante o processo de otimização da malha os elementos fiquem concentrados na região assintótica do potencial e mais esparsos na região de forte interação, piorando a descrição do problema. Assim, a malha de elementos uniforme, por descrever igualmente todas as regiões, produz então melhores resultados. Estudos neste sentido estão sendo realizados para o melhor entendimento do método.

#### 4.2.2 Espalhamento colinear de um átomo por um diátomo

Em princípio, o método exposto na seção 2.5 para obtenção da matriz  $S$  é aplicável a qualquer processo de espalhamento colinear de um átomo por um diátomo. A fim de escolher um sistema adequado ao nosso interesse, examinamos diversos fatores. Primeiro, o sistema deve possuir um número pequeno de estados ligados associados ao poço potencial diatômico, do contrário, o sistema pode requerer um número excessivo de funções de base para atingir a convergência, aumentando, assim, o custo computacional. Segundo, devemos escolher um sistema no qual estejam disponíveis resultados prévios de outros autores para que possamos compará-los com os nossos. Finalmente, embora não seja essencial, é útil que o sistema possua uma superfície de energia potencial realística, pois os resultados

Tabela 4.20: Parâmetros utilizados na superfície de energia potencial LEPS para o sistema  $H + HD$ .

Energias de dissociação	Distâncias de equilíbrio	Expoentes de Morse	Parâmetros de Sato
$D_{AB} = 0,06496$ hartree	$r_{e_{AB}} = 1,402$ bohr	$\beta_{AB} = 1,6828$ bohr $^{-1}$	$s_{AB} = 0,04$
$D_{BC} = 0,06496$ hartree	$r_{e_{BC}} = 1,402$ bohr	$\beta_{BC} = 1,6828$ bohr $^{-1}$	$s_{BC} = 0,04$
$D_{AC} = 0,04718$ hartree	$r_{e_{AC}} = 1,402$ bohr	$\beta_{AC} = 1,6828$ bohr $^{-1}$	$s_{AC} = 0,04$

terão algum significado físico. Sendo assim, escolhemos o sistema  $H + HD$  pois atende a todos os critérios acima com o adicional de que as pequenas massas envolvidas acentuam os efeitos quânticos.

Para o sistema em questão, vários exemplos de superfícies de energia potencial estão disponíveis. Um exemplo de superfície bastante acurada é a fornecida por Liu e Siegbahn, e ajustada por Truhlar e Horowitz [97], conhecida como LSTH. Porém, a fim de compararmos nossos resultados com outros previamente publicados, escolhemos a superfície semi-empírica Londo-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) para modelar o sistema cuja forma funcional é dada por [46]:

$$V(r_{AB}, r_{BC}, r_{AC}) = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (J_{AB} - J_{BC})^2 + (J_{BC} - J_{AC})^2 + (J_{AC} - J_{AB})^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

onde

$$Q_{AB} = D_{AB} \cdot x_{AB} \frac{(s_{AB} + 3)x_{AB} - 6(s_{AB} + \frac{1}{3})}{4(s_{AB} + 1)}$$

e

$$J_{AB} = D_{AB} \cdot x_{AB} \frac{3(s_{AB} + \frac{1}{3})x_{AB} - 2(s_{AB} + 3)}{4(s_{AB} + 1)},$$

sendo

$$x_{AB} = \exp[\beta_{AB}(r_{e_{AB}} - r_{AB})],$$

com expressões similares para  $Q_{BC}$ ,  $Q_{AC}$ ,  $J_{BC}$ ,  $J_{AC}$ ,  $x_{BC}$  e  $x_{AC}$  bastando substituir os índices nas expressões acima. Os parâmetros desta superfície foram modificados por Leforestier [50] para diminuir a energia de dissociação para 1,77 eV, e conseqüentemente o número de estados ligados nos diátomos. Seus valores são mostrados na tabela 4.20. Assim, neste modelo as moléculas  $H_2$  e  $HD$  têm, respectivamente, seis e sete estados ligados.

Antes de apresentarmos os resultados para o sistema em questão vamos relembrar resumidamente o procedimento adotado para obtenção da matriz  $S$  de espalhamento. Começamos por reescrever a equação de Schrödinger em coordenadas de Jacobi que conduziu às coordenadas hiperesféricas. A formulação do problema em coordenadas hiperesféricas permitiu então a realização dos cálculos em dois passos separados. O primeiro foi um problema de diagonalização de matriz a fim de encontrar os autovalores e autofunções da equação hiperangular (2.38) parametrizada no hiperraio. Para isso empregamos a p-MEF com uma malha não uniforme obtida usando o PMQ auto-consistente. O segundo passo foi a obtenção da matriz  $R$  em coordenadas hiperesféricas [vide equação (2.46)] usando o potencial efetivo e os termos de acoplamento obtidos do problema hiperangular. Para tal, empregamos a p-MEF com discretização equidistante da malha, visto que, como vimos na subseção anterior, o PMQ não é adequado ao estudo de processos de espalhamento. Também utilizamos o procedimento de inversão por blocos apresentado na seção 3.4. Em seguida realizamos a projeção hiperesférica para obtenção da matriz  $R$  em coordenadas de Jacobi requerendo que a função de onda assintótica, e sua derivada, em coordenadas hiperesféricas e em coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa concorrem em uma superfície  $R_\lambda = R_\lambda^\infty$ . Para isso os estados vibracionais dos diátomos, soluções da equação (2.35), foram calculados usando a p-MEF com malha otimizada considerando a seguinte extensão para as coordenadas de Jacobi ponderadas pela massa:

$$R_\lambda^\infty = \sqrt{\rho_{máx}^2 - r_{e_\lambda}^2} \quad , \quad \lambda = \alpha, \beta$$

e

$$r_\beta^\infty = r_\alpha^\infty = R_\alpha^\infty \cdot \operatorname{tg} \left( \frac{\theta_{máx}}{2} \right)$$

onde  $r_{e_\lambda}$  é a distância de equilíbrio do diátomo. Os valores de energia vibracional estão na tabela 4.21 juntamente com os valores calculados por Leforestier [51]. Nos cálculos a seguir utilizamos apenas esses 13 estados ligados para expandir a função de onda total. Finalmente, a matriz  $S$  foi encontrada usando a fórmula (2.54) que a conecta com a matriz  $R$ . A partir do conhecimento da matriz  $S$  podemos então obter as quantidades assintóticas de interesse como, por exemplo, as probabilidades de transição

Tabela 4.21: Níveis de energia (em eV) das moléculas  $H_2$  e  $HD$  usando a superfície modelo LEPS com parâmetros modificados. Os resultados obtidos com a p-MEF usam malha otimizada com  $N_e = 30$  e  $k = 10$ .

Nível de energia	$H_2$		$HD$	
	Leforestier <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup>	Leforestier <sup>a</sup>	p-MEF <sup>b</sup>
$\nu = 0$	0,262	0,26187647	0,228	0,22798336
$\nu = 1$	0,723	0,72268000	0,637	0,63675010
$\nu = 2$	1,100	1,09954931	0,983	0,98258498
$\nu = 3$	1,392	1,39248158	1,266	1,26548424
$\nu = 4$	1,601	1,60147704	1,486	1,48544214
$\nu = 5$	1,727	1,72653676	1,643	1,64245683
$\nu = 6$			1,737	1,73653011

<sup>a</sup> Ref. [51]; <sup>b</sup> presentes

no nível estado para estado que são relacionadas com os elementos da matriz  $S$  pela expressão (2.10).

Nas figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 mostramos as formas do potencial para diversos valores do hiperradio. O potencial varia gradativamente de um mínimo simples na região de interação para um duplo poço potencial na região assintótica. Algumas correspondentes autofunções hiperangulares também são traçadas nas mesmas figuras. Nota-se que à medida que  $\rho$  cresce as soluções associadas aos estados ligados das moléculas diatômicas passam a se localizar nas regiões em torno de  $\theta \approx 0$  ou  $\theta_{max}$ . Além disso, na figura 4.12, mostramos os autovalores obtidos da solução da equação hiperangular (2.38). Assintoticamente, as primeiras autoenergias  $\varepsilon_i(\rho)$  podem ser associadas aos reagentes ou produtos pela localização da função hiperangular no vale do reagente ou produto, respectivamente, enquanto que, as outras autoenergias, que possuem valores maiores, estarão associadas ao canal dissociativo, que não consideramos na presente dissertação. Por exemplo, na reação  $H + HD \longrightarrow H_2 + D$  temos que  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são identificadas assintoticamente com os canais  $HD(\nu_F = 0)$  e  $H_2(\nu_I = 0)$ , respectivamente. Por causa da assimetria dos canais essas energias não degeneram na região assintótica como ocorreria com o sistema  $H + H_2$ .

Na tabela 4.22 mostramos as probabilidades de transição  $P_{00}(E)$  reativa e inelástica, adotando  $E = 0,5$  eV e  $E = 1,4$  eV, respectivamente, para o sistema  $H + HD$ , aumentando proporcionalmente os valores de  $\rho_{max}$  e do número de elementos da malha,  $N_e$ , e mantendo o número de funções de base,  $k$ , fixo em cada elemento, visto que um aumento em  $k$  aumenta significativamente o tempo computacional. Notamos na tabela que, dado um valor de  $N_e$ , as probabilidades de transição

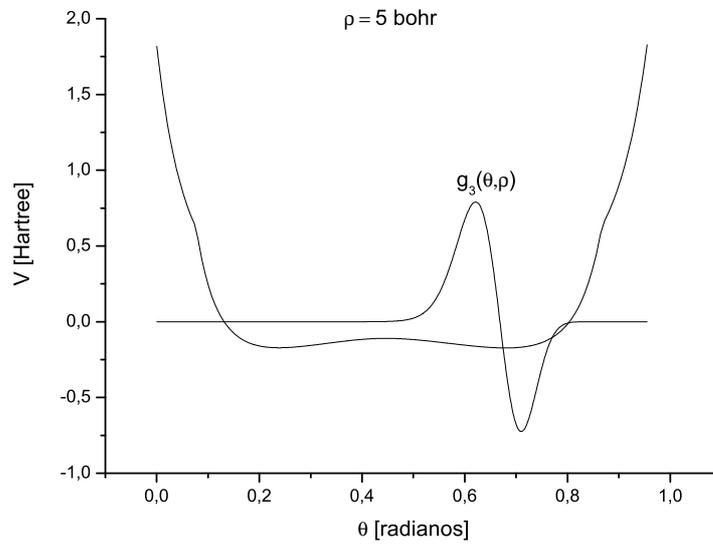


Figura 4.8: Forma da superfície de energia potencial e a autofunção hiperangular  $g_3(\theta, \rho)$  com  $\rho = 5$  bohr para o sistema  $H + HD$ .

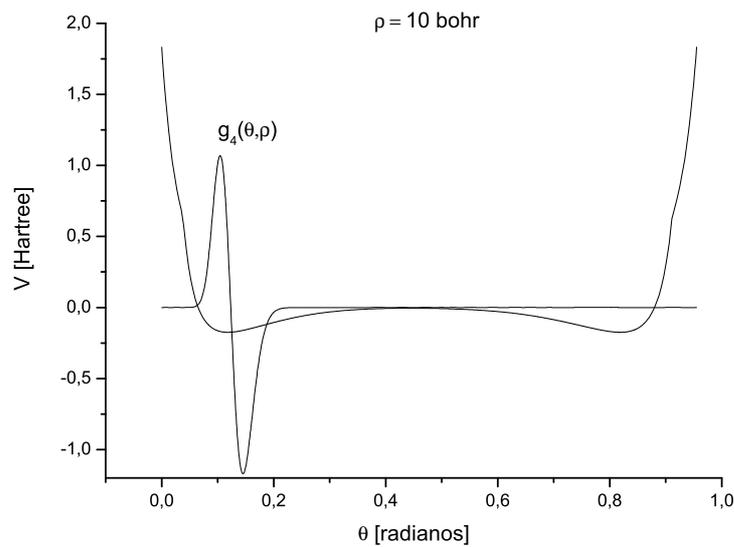


Figura 4.9: Forma da superfície de energia potencial e a autofunção hiperangular  $g_4(\theta, \rho)$  com  $\rho = 10$  bohr para o sistema  $H + HD$ .

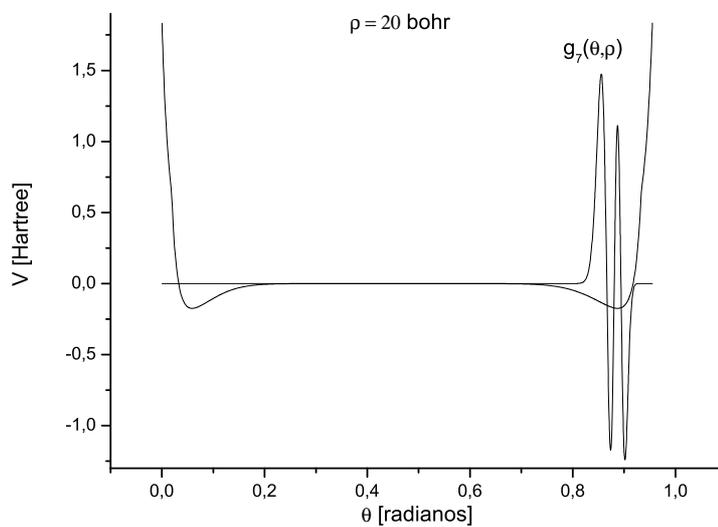


Figura 4.10: Forma da superfície de energia potencial e a autofunção hiperangular  $g_7(\theta, \rho)$  com  $\rho = 20$  bohr para o sistema  $H + HD$ .

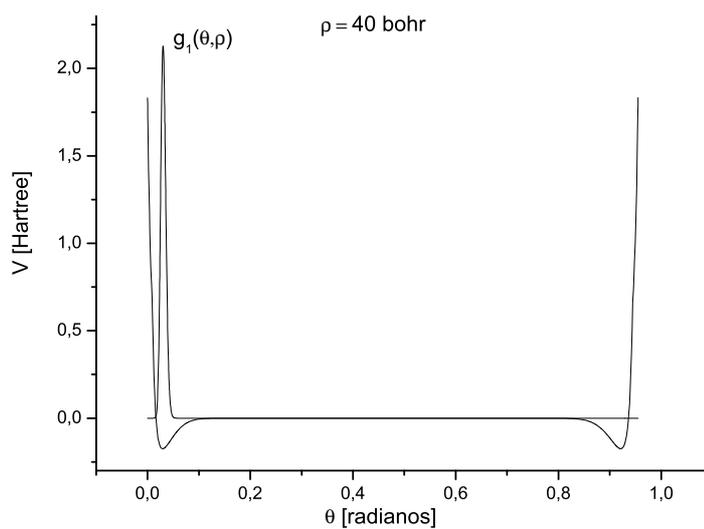


Figura 4.11: Forma da superfície de energia potencial e a autofunção hiperangular  $g_1(\theta, \rho)$  com  $\rho = 40$  bohr para o sistema  $H + HD$ .

Tabela 4.22: Probabilidade de transição  $P_{00}(E)$  nas energias  $E = 0,5$  e  $1,4$  eV para  $H + HD$  em função de  $\rho_{m\acute{a}x}$  (em bohr) e  $N_e$ , com  $k = 6$ .

$\rho_{m\acute{a}x}$	$N_e$	$P_{00}(E)$	
		Reativo <sup>†</sup>	Inelástico <sup>‡</sup>
15,0	75	0,535836890576521	0,883299004121584
	113	0,535836623628951	0,883298915333938
	150	0,535836394976122	0,883298822706706
20,0	100	0,535151641157662	0,882976783091226
	150	0,535151393905935	0,882976674307849
	200	0,535151202618934	0,882976602042652
25,0	125	0,535029021807520	0,882844817179216
	188	0,535028906372132	0,882844723009111
	250	0,535028762990821	0,882844650225687
40,0	400	0,535063484440316	0,882965764129688

<sup>†</sup>  $E = 0,5$  eV; <sup>‡</sup>  $E = 1,4$  eV

convergem para um dado valor quando  $\rho_{m\acute{a}x}$  aumenta. Em vista disso, tentando um meio termo entre acurácia e menor custo computacional, escolhemos  $\rho_{m\acute{a}x} = 20$  bohr com os parâmetros  $N_e = 200$  e  $k = 6$  para os próximos cálculos apresentados.

Para verificar a acurácia de nossa metodologia, mostramos na tabela 4.23 algumas probabilidades de transição inelástica e reativa com canal de entrada  $H + HD$  numa energia de  $1,4$  eV, e comparamos com as obtidas por Sakimoto e Onda [85], que desenvolveram um método independente do tempo utilizando coordenadas hiperesféricas e a representação da variável discreta. Também são

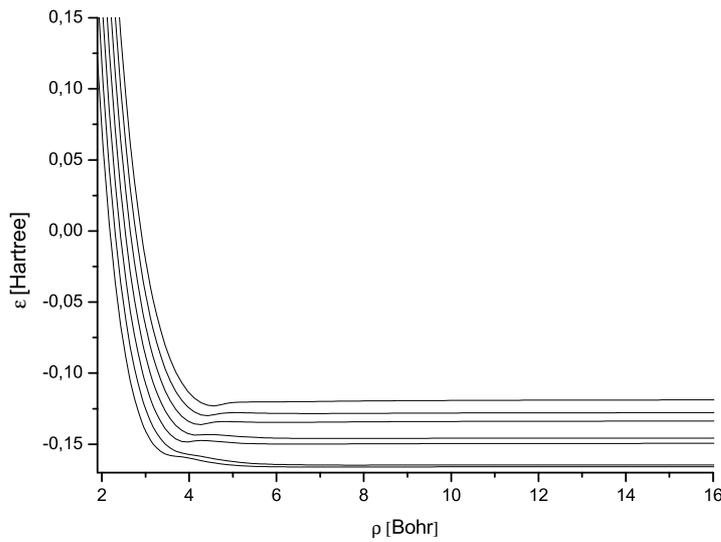


Figura 4.12: Sete primeiros autovalores obtidos da solução da equação hiperangular (2.38) em função do hiperraio  $\rho$ .

Tabela 4.23: Comparação das probabilidades de transição de estado para estado ( $\nu_I \rightarrow \nu_F$ ) numa energia  $E = 1,4$  eV para o sistema  $H + HD$ . Os resultados obtidos com a p-MEF usam  $\rho_{m\acute{a}x} = 20$  bohr,  $N_e = 200$  e  $k = 6$ .

Transição		Leforestier <sup>a</sup>	Sakimoto e Onda <sup>b</sup>	p-MEF <sup>c</sup>
Inelástico	$0 \rightarrow 0$	0,889	0,8924	0,8830
	$0 \rightarrow 3$	0,0004	0,0004	0,0005
	$0 \rightarrow todos$	0,993	0,9975	0,9955
Reativo	$0 \rightarrow 1$	0,0011	0,0012	0,0019
	$0 \rightarrow 3$	0,0002	0,0002	0,0002
	$0 \rightarrow todos$	0,0023	0,0026	0,0045

<sup>a</sup> Ref. [50]; <sup>b</sup> ref. [85]; <sup>c</sup> presentes.

apresentados na tabela outros resultados extraídos do mesmo artigo, porém, calculados por Leforestier [50], que usou um método de pacote de onda dependente do tempo. Notamos uma boa concordância dos nossos resultados com os dos outros dois métodos, o que demonstra viabilidade da nossa metodologia.

Finalmente, nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 mostramos as probabilidades de transição reativa, com canal de entrada  $H + HD$ , nos estados vibracionais  $\nu_I = 0$  para  $\nu_F = 0$ ,  $\nu_I = 1$  para  $\nu_F = 0, 1$  e  $\nu_I = 2$  para  $\nu_F = 0, 1, 2$ , como função da energia total,  $E$ , que varia numa extensão de 0,2 até 1,77 eV. Observa-se nas figuras que a reação de troca, com energia abaixo do limiar de dissociação, é bastante rica em ressonâncias. Salientamos que Sakimoto e Onda fizeram gráficos das probabilidades totais de reação e notamos que nossas figuras concordam com as deles para os mesmos estados vibracionais iniciais o que valida nossos resultados.

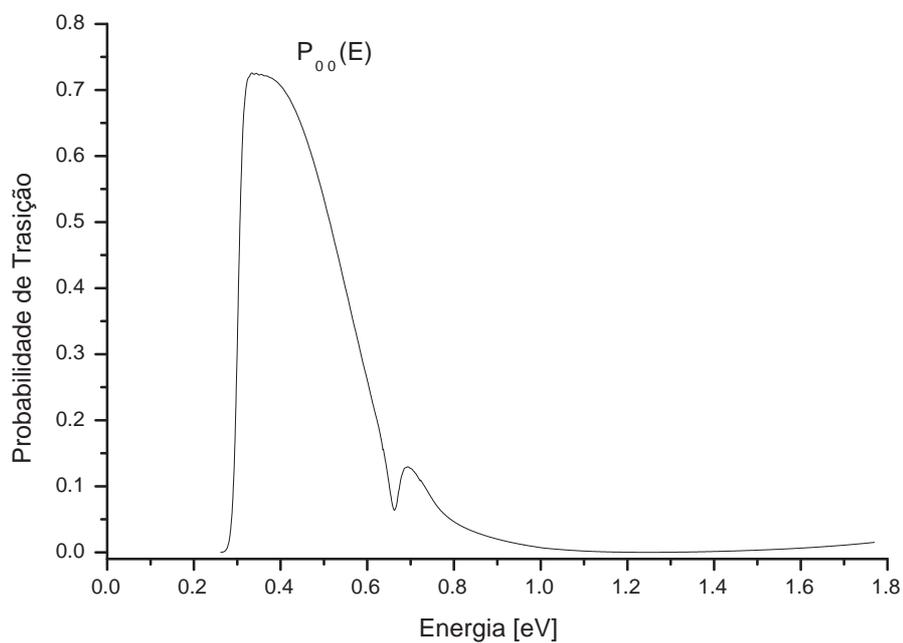


Figura 4.13: Probabilidade de transição  $P_{00}$  para a reação  $H + HD \longrightarrow H_2 + D$  em função da energia total  $E$ .

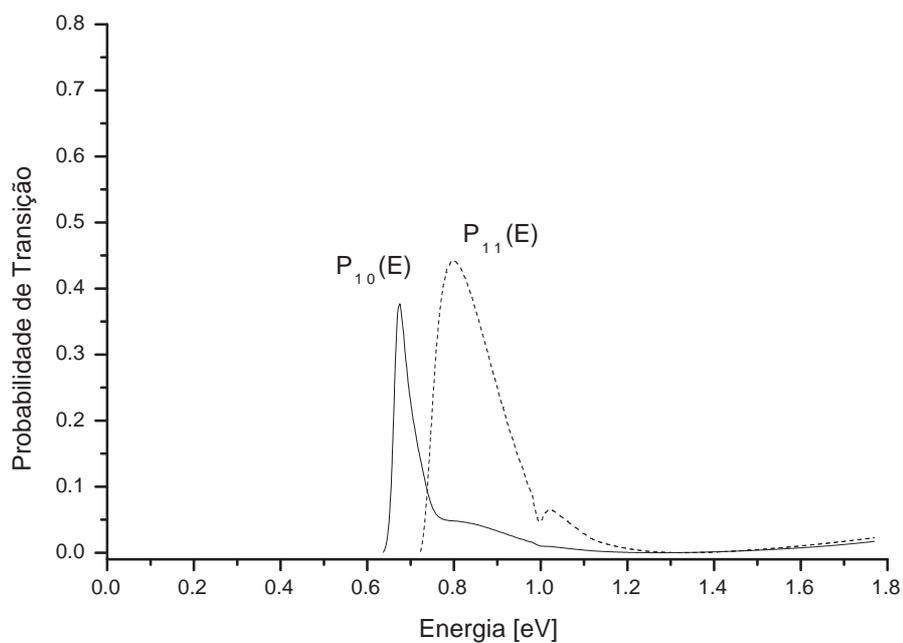


Figura 4.14: Probabilidades de transição  $P_{10}$  e  $P_{11}$  para a reação  $H + HD \longrightarrow H_2 + D$  em função da energia total  $E$ .

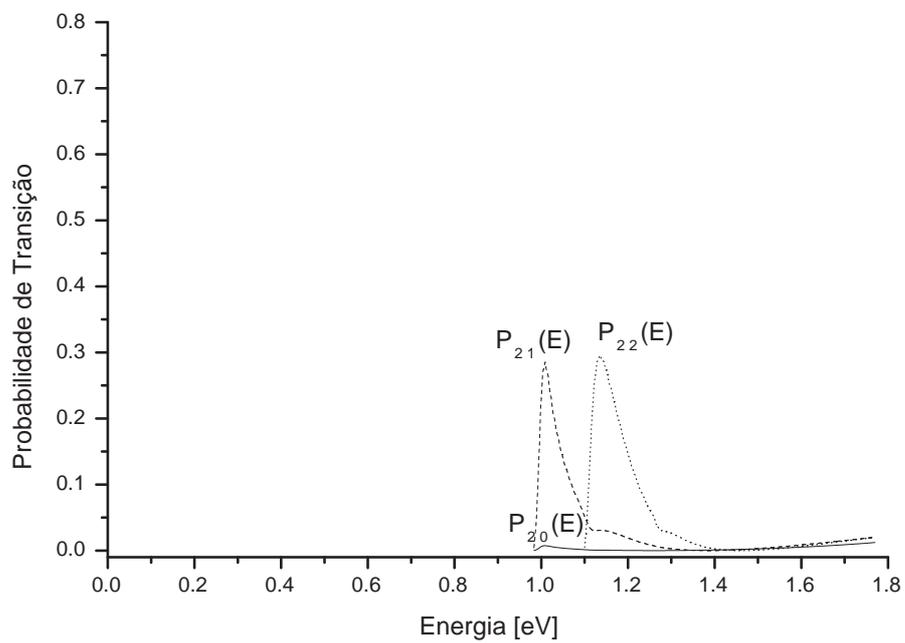


Figura 4.15: Probabilidades de transição  $P_{20}$ ,  $P_{21}$  e  $P_{22}$  para a reação  $H + HD \rightarrow H_2 + D$  em função da energia total  $E$ .



## Capítulo 5

# Conclusão

Nesta dissertação desenvolvemos e implementamos computacionalmente uma nova metodologia numérica para determinar algumas propriedades de sistemas quânticos confinados e processos de espalhamento quântico. Foram estudados o átomo de hidrogênio confinado por uma barreira potencial esférica infinita, o átomo de hélio artificial (ou ponto quântico com dois elétrons) na presença de um campo magnético, o espalhamento elástico de uma partícula por um potencial central e o espalhamento colinear átomo-diátomo. O procedimento utilizado foi baseado no princípio variacional empregando a versão-p do método do elemento finito (p-MEF) para expandir a parte radial (ou hiperradial) da função de onda em um conjunto finito de funções de base. Observamos, de modo geral, que nossos resultados concordaram com outros bastante precisos previamente publicados.

Com respeito ao estudo dos sistemas confinados apontamos alguns aspectos importantes considerando os resultados da seção 4.1. Primeiro pudemos verificar que a presente metodologia fornece todos os níveis de energia (dentro de um limite de funções de bases infinito), enquanto que alguns dos métodos usuais são restritos a poucos estados, como, por exemplo, os métodos com função de onda modelada propostos por Marin-Cruz [58, 59], e, Varshni e Patil [99, 68]. Segundo, o procedimento variacional utilizando a p-MEF é suficientemente acurado para toda a extensão do raio de confinamento; por exemplo, o método proposto por Laughlin [49] para obtenção da polarizabilidade do átomo de hidrogênio confinado é satisfatório somente para raios de confinamento grandes. Terceiro,

o número de funções de base necessário para atingir a convergência dos resultados é relativamente pequeno; por exemplo, com o conjunto base  $N_e = 5$  e  $k$  até 9 (que representa até 44 funções de base), os resultados estão próximos daqueles obtidos por Aquino [8] para todos os raios de confinamento e estados eletrônicos estudados do átomo de hidrogênio; por sua vez, no estudo do átomo de hélio artificial usamos 594 funções de base obtendo resultados compatíveis com os obtidos com a RVD [75] que empregou 3000 funções de base. Chamamos também atenção para o fato de que usando a p-MEF em um problema de confinamento a imposição da condição de contorno pode ser feita diretamente sobre a função de onda, sendo suficiente remover uma função de base local da expansão da função de onda.

Com relação ao estudo dos processos de espalhamento também apontamos alguns aspectos importantes considerando os resultados da seção 4.2. Primeiro notamos que o procedimento mecânico quântico (PMQ) auto-consistente utilizado para obtenção da malha não foi tão eficiente para o estudo de processos de espalhamento como o é para o tratamento de estados ligados. Por outro lado, para as reações colineares, o PMQ é bastante eficiente na resolução da parte hiperangular do problema, pois concentra os elementos em cada canal do potencial. Segundo, a nossa metodologia permite obter todas as probabilidades de transição reativa e inelástica, dada a energia total, e uma característica vantajosa do formalismo da matriz  $R$  é que as matrizes utilizadas para obtenção da mesma só precisam ser construídas uma vez e guardadas na memória RAM ou no disco rígido do computador; depois podem ser utilizadas para calcular as informações de espalhamento em várias energias. Além disso, a aplicação da p-MEF em problemas de espalhamento permite desenvolver um algoritmo de inversão para obtenção da matriz  $R$  que reduz bastante o tempo computacional. Por último, ressaltamos que resultados mais próximos dos valores reais para o sistema estudado  $H + HD$  podem ser obtidos utilizando outras superfícies de energia potencial mais acuradas disponíveis na literatura, como, por exemplo, a superfície LSTH.

Uma outra consideração é que muitos métodos usam funções de bases teste modeladas para descrever problemas específicos e tais funções têm que ser modificadas se desejamos estudar um sistema

diferente ou mais complexo. Contudo, a p-MEF pode ser aplicada a uma variedade de sistemas sem a necessidade de novas funções de base teste. Vale também ressaltar que as matrizes da p-MEF são esparsas e concentradas na diagonal e utilizamos rotina computacional otimizada para calcular as integrais dos polinômios de Legendre.

Por fim, concluímos que o procedimento apresentado foi em geral bastante eficiente e acreditamos ter demonstrado a viabilidade da aplicação dele no estudo tanto de sistemas quânticos confinados como de processos de espalhamento quântico. Ressaltamos que pretendemos usar o procedimento já implementado para estudar as reações colineares para sistemas do tipo massivo-leve-massivo como, por exemplo, a reação  $Cl + HCl \rightarrow ClH + Cl$ . Destacamos também que uma perspectiva para o procedimento desenvolvido nesta dissertação é a extensão dele para o estudo de problemas multidimensionais tal como o cálculo de estados rovibracionais de moléculas poliatômicas e o estudo de reações bimoleculares multidimensionais. Para esses problemas é necessário desenvolver uma forma eficiente de tratar a parte envolvendo os ângulos que definem a orientação de um ponto na hipersuperfície do problema em coordenadas hiperesféricas. Neste sentido uma das possibilidades é uma combinação do nosso procedimento com o algoritmo de hiperquantização que tem sido utilizado no estudo de reações químicas por Aquilanti *et al* [6, 7]. Esse algoritmo pode ser utilizado para o estudo da parte angular enquanto a p-MEF pode ser usada para tratar a parte radial do problema.



## Apêndice A

# Algoritmo do *Maple* para o átomo de hidrogênio

Mostramos abaixo o algoritmo desenvolvido empregando o programa de computação algébrica *Maple 7* para a obtenção dos níveis de energia,  $E$ , do átomo de hidrogênio confinado por uma barreira de potencial esférica impenetrável. Como descrito na subseção 1.3.2, este algoritmo pesquisa as raízes das funções hipergeométricas confluentes, dadas pela equação (1.29), para um dado raio de confinamento  $r_c$  e número quântico  $l$ :

---

Definição do momento angular  $l$ , raio confinante  $rc$  e maior grau dos polinômios da função hipergeométrica confluyente

```
> l := 0; rc := 2; grau := 4;
```

```
l := 0
```

```
rc := 2
```

```
grau := 4
```

Obtenção da função hipergeométrica confluyente

```
> hipergeom := expand(sum('product((1 + 1 - x + k)/(2 * 1 + 2 + k),
    k = 0..j - 1) * ((2 * rc)/x)^j)/j!, 'j' = 0..grau));
```

$$\text{hipergeom} := -\frac{1}{45} - \frac{2}{9} \frac{1}{x} + \frac{8}{9} \frac{1}{x^2} - \frac{16}{9} \frac{1}{x^3} + \frac{32}{15} \frac{1}{x^4}$$

Obtenção das raízes da função hipergeométrica

```
> f := expand(x^grau * hipergeom) = 0;
```

$$f := -\frac{1}{45}x^4 - \frac{2}{9}x^3 + \frac{8}{9}x^2 - \frac{16}{9}x + \frac{32}{15} = 0$$

```
> sols := fsolve(f, x, complex);
```

$$\text{sols} : = -13.45436881, .7271844067 - 1.743220366I, \\ .7271844067 + 1.743220366I, 2.000000000$$

```
> x := sols[4];
```

$$x := 2.000000000$$

Determinação da energia

```
> E := -1/(2 * (x^2));
```

$$E := -.1250000000$$

---

Como sabemos, as funções hipergeométricas possuem um número infinito de termos, entretanto, por questões didáticas, no algoritmo acima a aproximamos em um polinômio de grau igual a 4. Na prática o maior número de termos que conseguimos com o *Maple* foi até o grau 80, de modo que o erro devido ao truncamento das funções hipergeométricas confluentes foi bem pequeno. De fato, notamos que para número de termos maiores que 50 os valores de energia atingiram a convergência dentro do número de casas decimais considerado, como é mostrado na tabela A.1. Na tabela A.2 mostramos os valores das energias dos seis primeiros estados para diferentes raios de confinamento e para o sistema livre. Salientamos que o resultado pode ser considerado exato considerando o número de casas decimais apresentado.

Tabela A.1: Convergência dos valores de energia para diferentes estados do átomo de hidrogênio confinado com o aumento do número de termos no truncamento da função hipergeométrica confluyente. Energia em hartree e raio  $r_c$  em bohr.

Nº de termos	Estado					
	2s <sup>†</sup>	2s <sup>*</sup>	2p <sup>‡</sup>	3s <sup>*</sup>	3d <sup>†</sup>	3d <sup>*</sup>
10	3.089	0.1142	0.7925	-0.223	3.804	0.2180
20	9.049	0.4156	1.574	0.391	11.71	0.5903
30	16.72	0.4202	1.576	1.126	14.97	0.6214
40	16.57	0.4202	1.576	1.898	14.97	0.6214
50	16.57	0.4202	1.576	1.873	14.97	0.6214
60	16.57	0.4202	1.576	1.873	14.97	0.6214
70	16.57	0.4202	1.576	1.873	14.97	0.6214
80	16.57	0.4202	1.576	1.873	14.97	0.6214

<sup>†</sup>  $r_c = 1.0$  bohr; <sup>‡</sup>  $r_c = 2.0$  bohr; <sup>\*</sup>  $r_c = 4.0$  bohr

Tabela A.2: Níveis de energia para o átomo de hidrogênio confinado. Energia em hartree e raio  $r_c$  em bohr.

$r_c$	Estado					
	1s	2s	2p	3s	3p	3d
0,5	14,75	72,67	36,66	170,5	114,6	63,16
1,0	2,374	16,57	8,223	40,86	27,47	14,97
1,5	0,4370	6,644	3,231	17,36	11,68	6,285
2,0	-0,1250	3,327	1,576	9,314	6,269	3,327
3,0	-0,4240	1,112	0,4812	3,735	2,512	1,293
4,0	-0,4833	0,4202	0,1435	1,873	1,261	0,6214
6,0	-0,4993	0,0127	-0,0556	0,6317	0,4215	0,1803
9,0	-0,5000	-0,1028	-0,1137	0,1533	0,0926	0,0140
15,0	-0,5000	-0,1245	-0,1248	-0,0269	-0,0350	-0,0466
$\infty$	-0,5000	-0,1250	-0,1250	-0,0556	-0,0556	-0,0556



## Apêndice B

# Aproximação Born-Oppenheimer

No estudo teórico de moléculas e reações químicas é indispensável a realização de algumas aproximações de forma a resolver a equação de Schrödinger do sistema. Sob esse ponto vista, o *modelo adiabático* de uma molécula assume um importante papel [60]. Esse modelo baseia-se na idéia de que os elétrons, sendo menos massivos e rápidos, ajustariam quase instantaneamente sua distribuição à mudança de posição dos núcleos. Por outro lado, os núcleos, sendo mais massivos e lentos, sentiriam, além de suas repulsões mútuas, apenas um potencial médio devido aos elétrons. Tal aproximação, permite a separação dos movimentos eletrônico e nuclear originando o conceito de *superfície de energia potencial*.

O operador hamiltoniano não-relativístico para uma molécula poliatômica na ausência de campos externos composta de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é dado, em unidades atômicas, por

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i>1}^N \sum_{A>j}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (\text{B.1})$$

onde o primeiro termo é o operador energia cinética dos núcleos sendo  $M_A$  a massa do  $A$ -ésimo núcleo; o segundo termo é o operador energia cinética dos elétrons; o terceiro termo é a energia potencial de repulsão entre os núcleos sendo  $Z_A$  e  $Z_B$  as cargas dos  $A$ -ésimo e  $B$ -ésimo núcleos, e  $R_{AB}$  a distância entre eles; o quarto termo é a energia potencial de repulsão entre os elétrons sendo  $r_{ij}$  a distância entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo elétron; e o último termo é a energia potencial de atração entre elétrons e

núcleos sendo  $r_{iA}$  a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $A$ -ésimo núcleo.

A dita separação do movimentos eletrônico e nuclear é realizada considerando que a função de onda molecular pode ser expandida numa base de funções de onda eletrônicas,

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{k'} \chi_{k'}(\mathbf{R}) \phi_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (\text{B.2})$$

onde  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. A função de onda eletrônica  $\phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é autofunção da seguinte equação de Schrödinger para os elétrons

$$\left[ -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon_k(\mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

onde  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a soma das energia potencial de repulsão entre os elétrons e a energia potencial de atração entre elétrons e núcleos. Substituindo a expansão (B.2) na equação de Schrödinger independente do tempo associada ao hamiltoniano (B.1), multiplicando a esquerda por  $\phi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , integrando sobre as coordenadas eletrônicas e usando a ortogonalidade das funções de onda eletrônica, obtemos

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V_k(\mathbf{R}) - E \right] \chi_k(\mathbf{R}) = \sum_{k'} \left[ \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left( 2X_{k,k'}^{(A)}(\mathbf{R}) \nabla_A + Y_{k,k'}^{(A)}(\mathbf{R}) \right) \right] \chi_{k'}(\mathbf{R}), \quad (\text{B.3})$$

onde  $V_k(\mathbf{R}) = \varepsilon_k(\mathbf{R}) + \sum_{A>B}^M Z_A Z_B / R_{AB}$  é a superfície de energia potencial associada ao  $k$ -ésimo estado eletrônico e,

$$X_{k,k'}^{(A)}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A \phi_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \text{e} \quad Y_{k,k'}^{(A)}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_A^2 \phi_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

são chamados de termos de acoplamento não-adiabáticos; se  $k = k'$ , então os  $X_{k,k}^{(A)}$  são nulos para funções eletrônicas reais e os  $Y_{k,k}^{(A)}$  são denominados termos adiabáticos.

A aproximação adiabática, conhecida também como aproximação de um estado, assume o total desacoplamento dos estados eletrônicos, significando que os termos não-adiabáticos desaparecem da equação (B.3). Já a aproximação Born-Oppenheimer<sup>1</sup> assume que a variação da função de onda eletrônica em relação às coordenadas nucleares seja pequena, significando que também os termos

<sup>1</sup>Em seu trabalho original Born e Oppenheimer fizeram uma abordagem perturbativa [12], enquanto que a abordagem variacional com a expansão da função de onda molecular em funções de base foi feita por Born e Huang [11].

adiabáticos devem ser nulos. Assim a equação de Schrödinger para o movimento nuclear da molécula fica dada por

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V_k(\mathbf{R}) \right] \chi_k(\mathbf{R}) = E \chi_k(\mathbf{R}) .$$

Note que a aproximação adiabática tem validade desde que o acoplamento entre diferentes estados eletrônicos não seja considerável. Cruzamentos entre curvas de energia potencial em moléculas diatômicas é uma situação típica em que tal aproximação falha completamente. Outro problema é que na aproximação de Born-Oppenheimer os pontos da superfície de energia potencial são obtidos para um conjunto de coordenadas nucleares fixas, ou seja, considera-se massas infinitas para os núcleos, logo os efeitos das massas finitas dos núcleos sobre a distribuição eletrônica não podem ser avaliados. Por essas e outras razões alguns estudos consideram a possibilidade de ir além dessa aproximação – veja maiores detalhes na referência [62].



## Referências Bibliográficas

- [1] Abramowitz M. e Stegun I. A., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, Canada (1965).
- [2] Adhikari S. K., *Variational Principles and the Numerical Solution of Scattering Problems*, Willey, New York (1998).
- [3] Almeida M. M., Guimarães M. N. e Prudente F. V., *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **27** (2005) 395.
- [4] Aquilanti V., Capecchi G. e Cavalli S., *Adv. Quantum Chem.*, **36** (1999) 341.
- [5] Aquilanti V. e Cavalli S., *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 1355.
- [6] Aquilanti V., Cavalli S., De Fazio D. e Volpi A., *Adv. Quantum Chem.*, **39** (2001) 103.
- [7] Aquilanti V., Cavalli S., Monnerville M., in *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation*, Kluwer Academic, Netherlands (1993).
- [8] Aquino N., *Int. J. Quantum Chem.*, **54** (1995) 107.
- [9] Arfken G. B. e Weber H. J., *Mathematical Methods for Physicist*, 4<sup>o</sup> edição, Academic Press, New York (1995).
- [10] Banerjee A., Sen K. D., Garza J. e Vargas R., *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 4054.
- [11] Born M. e Huang K., *Dynamical Theory of Cristal Lattices*, Oxford University Press, New York (1954)
- [12] Born M. e Oppenheimer J. R., *Ann. Phys.*, **84** (1927) 457.

- [13] Buchachenko A. L., *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 5839.
- [14] Buckingham R. A., *Proc. R. Soc. A*, **160** (1937) 94.
- [15] Cohen-Tannoudji C., Diu B. e Laloe F., *Quantum Mechanics Vol. 2*, Wiley, New York (1977).
- [16] Connerade J.-P e Dolmatov V. K., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31** (1998) 3557.
- [17] Connerade J.-P, Dolmatov V. K. e Lakshmi P. A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33** (2000) 251.
- [18] Connerade J.-P. e Kengkan P., *Idea-Finding Symposium Frankfurt Institute for Studies*, (2003) 35.
- [19] Costa L. S. e Prudente F. V., *Simulação Computacional em Gases, in IX Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*, ed. Vianna J. D. M., Livraria de Física, São Paulo (2007).
- [20] Costa L. S., Prudente F. V., Acioli P. H., Neto J. J. e Vianna J. D. M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32** (1999) 2461.
- [21] Dalgarno A. e Lewis J. T., *Proc. R. Soc. A*, **233** (1955) 70.
- [22] De Groot S. R. e Ten Seldan C. A., *Physica*, **12** (1946) 669.
- [23] Diercksen G. H. F., Huebner W. F. e Langhoff P. W., eds., *Molecular Astrophysics: State of the Art and Future Directions*, D. Reidel, Dordrecht (1985).
- [24] Dolmatov V. K., Baltentkov A. S., Connerade J.-P. e Manson S.T., *Rad. Phys. and Chem.*, **70** (2004) 417.
- [25] Dutt R., Mujherjee A. e Varshni Y. P., *Phys. Lett. A*, **280** (2001) 318.
- [26] Dwyer J. P., *A Theoretical Study of Collinear Scattering. A New Method to Calculate Reactive and Dissociative Cross Section of Atom Plus Diatom Systems. A Reexamination of the Collinear*

- Inelastic Collision of Two Diatomics*, Tese de Mestrado, California Institute of Technology, Pasadena (1976).
- [27] Farina J. E. G., *Quantum Theory of Scattering Processes*, Pergamon Press, Oxford (1973).
- [28] Fowler P. W., *Mol. Phys.*, **53** (1984) 865.
- [29] Fröberg C.-E., *Introduction to Numerical Analysis*, Addison-Wesley, Massachusetts (1965).
- [30] Gelfand I. M. e Fomin S. V., *Calculus of Variations*, Dover, New York (2000).
- [31] Goldman S. e Joslin C., *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 6021.
- [32] Goldstein H., *Classical Mechanics*, 2<sup>o</sup> Edição, Addison-Wesley, Massachusetts (1980).
- [33] Goodfriend P. L., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23** (1990) 1373.
- [34] Guillot T., *Space Sci.*, **47** (1999) 1183.
- [35] Guillot T., *Annu. Rev. Earth Planet Sci.*, **33** (2005) 493.
- [36] Guimarães M. N. e Prudente F. V., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38** (2005) 2811.
- [37] Hall G. G., *Matrices and Tensors*, Pergamon Press, Oxford (1963).
- [38] Hazi A. U. e Taylor H. S., *Phys. Rev. A*, **1** (1970) 1109.
- [39] Hildebrand F. B., *Introduction to Numerical Analysis*, McGraw-Hill (1956).
- [40] Jacak L., Hawrylak P. e Wójs A., *Quantum Dots*, Springer (1998).
- [41] Jaquet R. e Schnupf U., *Chem. Phys.*, **165** (1992) 287.
- [42] Jaskólski W., *Phys. Rep.*, **271** (1996) 1.
- [43] Jin J., *The Finite Element Method in Electromagnetics*, John Wiley, New York (1993).
- [44] Kaplan W., *Advanced Calculus*, 4<sup>o</sup> edição, Addison-Wesley (1991).

- [45] Kaye J. A. e Kuppermann A., *Chem. Phys. Lett.*, **78** (1981) 546.
- [46] Kellerhals G. E., Sathyamurthy N. e Raff L. M., *J. Chem. Phys.*, **64** (1976) 818.
- [47] Kohn W., *Phys. Rev.*, **74** (1948) 1763.
- [48] Kuppermann A., Kaye J. A. e Dwyer J. P., *Chem. Phys. Lett.*, **74** (1980) 257.
- [49] Laughlin C., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37** (2004) 4085.
- [50] Leforestier C., *Chem. Phys.*, **87** (1984) 241.
- [51] Leforestier C., *Chem. Phys. Lett.*, **125** (1986) 373.
- [52] Leforestier C., Bisseling R. H., Cerjan C., Feit M. D., Friesner R., Guldberg A., Hammerich A., Jolicard G., Karrlein W., Meyer H.-D., Lipkin N., Roncero O. e Kosloff R., *J. Comput. Phys.*, **94** (1991) 59.
- [53] Le Rouzo H., *Am. J. Phys.*, **71** (3) 273.
- [54] Light J. C., in *Theory of Chemical Reactions Dynamics*, ed. Clary D. C., D. Reidel, Dordrecht, (1986) p. 215.
- [55] Lin J. T. e Jiang T. F., *Phys. Rev. B*, **64** (2001) art. n. 195323.
- [56] Linderberg J., Padkjær S. B., Öhrn Y. e Vessal B., *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 6254.
- [57] Manz J. e Röhmelt J., *Chem. Phys. Lett.*, **77** (1981) 172.
- [58] Marin J. L. e Cruz S. A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **24** (1991) 2899.
- [59] Marin J. L. e Cruz S. A., *Am. J. Phys.*, **59** (1991) 931.
- [60] Messiah A., *Quantum Mechanics Two Volumes Bound as One*, Dover, New York (1999).
- [61] Michels A., de Boer J. e Bijl A., *Physica*, **4** (1937) 981.

- [62] Mohallem J. R. e Prudente F. V., *Métodos Além da Aproximação de Born-Oppenheimer*, in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, ed. Morgon N. H. e Coutinho K., Livraria de Física, São Paulo (2007).
- [63] Nakamura H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **48** (1997) 299.
- [64] Nyman G. e Yu H.-G., *Rep. Prog. Phys.*, **60** (2000) 1001.
- [65] Oliveira E. C., *Funções Especiais com Aplicações*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2005).
- [66] Palma A. e Campoy G., *Phys. Lett. A*, **121** (1987) 221.
- [67] Pask J. E., Klein B. M., Sterne P. A. e Fong C. Y., *Comput. Phys. Commun.*, 135 (2001) 1.
- [68] Patil S. H. e Varshni Y. P., *Can. J. Phys.*, **84** (2006) 181.
- [69] Pauling L. e Wilson E. B., *Introduction to Quantum Mechanics - With Applications to Chemistry*, McGraw-Hill Book Company (1935).
- [70] Pfannkuche D., Gudmundsson V. e Maksym P. A., *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 2244.
- [71] Pino R. e Villalba V. M., *J. Phys.: Condens. Matter*, **13** (2001) 11651.
- [72] Plummer M. e Noble C. J., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32** (1999) L345.
- [73] Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. e Flannery B. P., *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, 2<sup>o</sup> edição, Cambridge University Press, New York. (1992).
- [74] Prudente F. V., *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de Brasília (1999).
- [75] Prudente F. V., Costa L. S. e Vianna J. D. M., *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) art. n. 227401.
- [76] Prudente F. V. e Soares Neto J. J., *Chem. Phys. Lett.*, **302** (1999) 43.
- [77] Prudente F. V. e Soares Neto J. J., *Chem. Phys. Lett.*, **309** (1999) 471.

- [78] Pupyshev V. I. e Scherbinin A. V., *Chem. Phys. Lett.*, **295** (1998) 217.
- [79] Pupyshev V. I. e Scherbinin A. V., *Phys. Lett. A*, **299** (2002) 371.
- [80] Ragni M., Bitencourt A. C. P. e Aquilant V., *Prog. Theor. Chem. Phys.*, **16** (2007) 133.
- [81] Ram-Moham L. R., *Finite Element and Boundary Element Applications in Quantum Mechanics*, Oxford University Press, New York (2002).
- [82] Rivelino R. e Vianna J. D. M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34** (2001) L645.
- [83] Römelt J., *Chem. Phys. Lett.*, **74** (1980) 263.
- [84] Saha B., Mukherjee P. K. e Dierksen G. H. F., *Astron. Astrophys.*, **396** (2002) 337.
- [85] Sakimoto K. e Onda K., *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 1171.
- [86] Sako T. e Dierksen G. H. F., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36** (2003) 1681.
- [87] Schwinger J., *Phys. Rev.*, **72** (1947) 742.
- [88] Shull H. e Hall G. G., *Nature*, **184** (1959) 1559.
- [89] Smith F. T., *J. Chem. Phys.*, **31** (1959) 1352.
- [90] Soares Neto J. J. e Costa L. S., *Braz. J. Phys.*, **28** (1998) 1.
- [91] Soares Neto J. J. e Linderberg J., *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 8022.
- [92] Soares Neto J. J. e Prudente F. V., *Theor. Chim. Acta*, **89** (1994) 415.
- [93] Sommerfeld A. e Welker H., *Ann. Phys.*, **32** (1938) 56.
- [94] Sudarshan E. C. G. e Mukunda N., *Classical Dynamics: A Modern Perspective*, John Wiley & Sons (1974).
- [95] Tabbert B., Günther H. e Zu Putlitz G., *J. Low Temp. Phys.*, **109** (1997) 653.

- [96] Taylor J. R., *Scattering Theory: The Quantum Theory on Nonrelativistic Collisions*, John Wiley & Sons (1972).
- [97] Thuhlar D. G. e Horowitz C. J., *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 2466.
- [98] Tuvi I. e Band Y. B., *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 9079.
- [99] Varshini Y. P., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30** (1997) L589.
- [100] Varshini Y. P., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31** (1998) 2849.
- [101] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, Livraria de Física, São Paulo (2004).
- [102] Wagner M., Merkt U. e Chaplik A. V., *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 1951.
- [103] Walker R. B. e Haynes E. F., in *Theory of Chemical Reactions Dynamics*, ed. Clary D. C., D. Reidel, Dordrecht, (1986) p. 105.
- [104] Wigner E. P. e Eisenburg L., *Phys. Rev.*, **72** (1947) 29.
- [105] Wu T. Y. e Ohmura T., *Quantum Theory of Scattering*, Prentice-Hall, (1962).
- [106] Wyatt R. E. e Zhang J. Z. H., eds., *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, Dekker, New York (1996).
- [107] Zhu W. e Trickey S. B., *Phys. Rev. A*, **72** (2005) art. n. 022501.
- [108] Zicovich-Wilson C, Jaskóski W. e Planelles J., *Int. J. Quantum Chem.*, **54** (1995) 61.
- [109] Zienkiewicz O. C., *The Finite Element Method in Engineering Science*, McGraw-Hill, New York (1971).