



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

Dissertação de Mestrado

**Estudo de Sistemas Atômicos Confinados Usando o  
Potencial de Yukawa**

Leandro Cerqueira Santos

2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo de Sistemas Atômicos Confinados Usando o  
Potencial de Yukawa**

Leandro Cerqueira Santos

**Orientador:** Prof. Dr. José David M Vianna

**Co-orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria das Graças R Martins

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

Salvador - 2009

S237 Santos, Leandro Cerqueira

Estudo de Sistemas Atômicos Confinados Usando o Potencial de Yukawa/Leandro Cerqueira Santos. – 2009.  
94 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. José David M Vianna.  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria das Graças R Martins.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia.  
Instituto de Física, 2009.

1. Mecânica Quântica 2. Potencial de Yukawa 3. Estrutura Eletrônica. I. Vianna, José David M. II. Martins, Maria das Graças III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física. IV. Título.

CDD - 530.12  
CDU - 530.145

Aos Meus Pais José Manoel e Terezinha

# Agradecimentos

Agradeço a Deus, sem O qual nada disso seria possível.

Agradeço aos meus pais pela dedicação, amor e companheirismo, me dando forças para nunca desistir desta longa caminhada.

Agradeço aos meus irmãos: Ricardo, Patrícia, Rosana e Elaine.

Agradeço aos meus sobrinhos: Osmarzinho, Clara, Lulu, Biel, Miminha e Gil, pelos momentos de descontração que me proporcionaram.

Agradeço aos meus Amigos e Companheiros de grupo João Cláudio e Mabele.

Agradeço aos meus Amigos: Cassio, Marcela, Manuela e Rafael.

Agradeço a todos os amigos e companheiros da pós-graduação e da graduação em física.

Agradeço ao Professor José David e a Professora Maria das Graças pela confiança e por todos esses anos de orientação.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

"Tão fácil parece, depois de encontrado,  
o que oculto, para a maioria,  
parecia impossível"

(John Milton)

## Resumo

Neste trabalho apresentamos um método analítico para estudar o átomo de Hélio e íons de dois elétrons confinados. O potencial de Yukawa é utilizado como um potencial confinante. Usamos pela primeira vez, como função base, um produto de soluções analíticas aproximadas do estado fundamental e do estado excitado do Hidrogênio de Yukawa. O princípio variacional é usado e a energia do estado fundamental de sistemas confinados de dois elétrons, com  $Z$  variando de 2 a 18, é determinada. Este estudo permite analisar o comportamento dos níveis de energia e outras propriedades de sistemas atômicos imersos em um meio material neutro, que pode ser tratado como um plasma. Uma discussão sobre a carga dual e outras propriedades do sistema estudado é realizada para diferentes parâmetros de blindagem correspondendo a diferentes confinamentos do tipo plasma.



## **Abstract**

In this work we present an analytical method to study confined Helium atom and atomic ions with two electrons. The Yukawa potential is employed as a confinement potential. We used for the first time as a trial function a product of analytical-approximate solution for the ground state and excited state of the Yukawa Hydrogen. The variational principle is used and the ground-state-energy values of confined two-electron isoelectronic series from  $Z=2$  to  $Z=18$  are presented. This study allows analyzing the behavior of the energy levels and other properties of foreign two-electron atomic systems embedded in an overall neutral environment which can be treated like plasma. A discussion on the dual charge and other properties of the systems studied is realized for different screening parameters corresponding to different confinement plasma-type.



# Conteúdo

<b>Lista de Tabelas</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>iv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Sistemas Confinados por um Meio Material</b>	<b>4</b>
2.1 Introdução à Física dos Plasmas . . . . .	4
2.1.1 Quase-Neutralidade num Plasma . . . . .	5
2.1.2 Oscilações num Plasma . . . . .	5
2.1.3 Efeito de Blindagem em um Meio Neutro . . . . .	7
2.2 Sistemas Confinados por um Plasma . . . . .	9
2.2.1 Métodos para Descrever os Sistemas Confinados . . . . .	10
<b>3 Sistema Mono-Eletrônico Confinado: Soluções para o Potencial Tipo Yukawa</b>	<b>15</b>
3.1 Estado Fundamental . . . . .	15
3.1.1 Função de Onda Tipo 1s . . . . .	15
3.1.2 Energia do Estado 1s . . . . .	19
3.2 Estados Excitados . . . . .	21
3.2.1 Função de Onda 2s . . . . .	22
3.2.2 Energia dos Estados Excitados . . . . .	25
3.2.3 Energia do Estado 2s . . . . .	27
<b>4 Sistemas com 2 Elétrons sob a Ação de um Potencial Tipo Yukawa</b>	<b>30</b>
4.1 Funcional Energia para Sistemas de 2 Elétrons . . . . .	31
4.2 Estado Fundamental: $1s^2$ . . . . .	34
4.2.1 Uma Análise Matemática do Funcional Energia para Sistemas com Dois Elétrons . . . . .	38
4.2.2 Simetria de Cargas e Carga Média . . . . .	40
4.3 Primeiro Estado Excitado: $1s2s$ . . . . .	42

<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>47</b>
5.1	Minimização da Energia: Estado $1s^2$ . . . . .	47
5.2	O Átomo de Hélio Confinado . . . . .	49
5.2.1	Discussão da Energia . . . . .	49
5.2.2	Energia de Ionização . . . . .	53
5.3	Íons de dois Elétrons Confinados . . . . .	55
5.4	Quebra Espontânea da Simetria das Cargas em Sistemas Confinados com Dois Elétrons . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>62</b>
<b>A</b>	<b>Princípio Variacional de Rayleigh-Ritz</b>	<b>65</b>
<b>B</b>	<b>Método de Hylleraas</b>	<b>67</b>
<b>C</b>	<b>Transição de Fase Contínua</b>	<b>70</b>
<b>D</b>	<b>Integral do Tipo <math>1/r</math> para Funções Esféricas Tipo <math>s</math></b>	<b>73</b>
<b>E</b>	<b>Integral J com Interação via Potencial Tipo Yukawa</b>	<b>77</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>80</b>

## Lista de Tabelas

5.1	Energia do Estado Fundamental para o átomo de Hélio . . . . .	51
5.2	Analogia entre a blindagem e o raio de confinamento . . . . .	51
5.3	Energias de Ionização do Hélio de Yukawa . . . . .	53
5.4	Energia do estado fundamental para íons de Yukawa de dois elétrons com $Z = 3-10$ . . . . .	57
5.5	Energia do estado fundamental para íons de Yukawa de dois elétrons com $Z = 11-18$ . . . . .	58

# Lista de Figuras

3.1	Energia do estado fundamental do Hidrogênio de Yukawa . . . . .	20
4.1	Comparação entre a função logarítmica e a expansão utilizada neste trabalho . . . . .	39
4.2	$\alpha$ e $\gamma$ em função de $\lambda$ . . . . .	41
5.1	Comparação entre as energias dadas pela Eq.(4.28) e Eq.(5.8) . . . . .	52
5.2	O parâmetro $\lambda$ , a carga nuclear efetiva $\alpha$ , e a carga dual $\gamma$ em função de $q$ . . . . .	52
5.3	Nossos resultados para $E_{He}$ , $E_{He^+}$ e $\Delta E$ , em função de $q$ . . . . .	54
5.4	Energia de ionização $\Delta E$ em função de $q$ . . . . .	54
5.5	Energia para os íons de Yukawa com dois elétrons ( $Z=2-18$ ); funções de Slater . . . . .	55
5.6	Energia para os íons de Yukawa com dois elétrons ( $Z=2-18$ ); funções de Yukawa . . . . .	56
5.7	Energia do Hélio de Yukawa em função de $\lambda$ para diferentes valores de $q$ . . . . .	60
5.8	Valores críticos $q'$ da blindagem do potencial $q$ , para íons com diferentes números atômicos $Z = 2 - 18$ . . . . .	61
C.1	Energia livre em função do parâmetro de ordem . . . . .	72

# Capítulo 1

## Introdução

O problema de descrever sistemas quânticos confinados está presente em diversas situações da física. Na realidade, diversos problemas na física podem ser tratados como um sistema confinado [1, 2]. Este confinamento pode se dar pela ação de um potencial que limita uma determinada região permitida para o sistema em questão ou pela interação com outros átomos ou íons que compõem um meio onde o sistema se encontra. Os estudos do confinamento sob diferentes potenciais têm recebido muita atenção desde o início da teoria quântica, podendo-se citar como trabalhos primeiros os estudos feitos por Fock, em 1928 [3], sobre o comportamento de um sistema monoelétrônico em um campo elétrico uniforme confinado por um potencial tipo oscilador harmônico, tendo sido esse mesmo sistema abordado dois anos mais tarde por Darwin [4]. Em 1940, Schrödinger estudou o comportamento de um átomo hidrogenóide confinado por um potencial cotangente [5].

Nos últimos anos o desenvolvimento de novas técnicas experimentais [6, 7, 8] e de novas tecnologias tem desencadeado grande interesse em estudos teóricos de modelagem de sistemas quânticos confinados espacialmente [9, 10, 11, 12, 13]. Sistemas de interesse tecnológico podem ser obtidos, por exemplo, por confinamentos de átomos, moléculas ou outras estruturas. Especificamente o interesse pelo estudo de propriedades físicas desses sistemas encontra-se no campo do confinamento em meios

materiais ou em nano-cavidades como, por exemplo, em fulerenos [14], em nanobolhas que são formadas em meios neutros, como o Hélio líquido [15], ou ainda na blindagem que surge num meio plasmático devido à inserção de uma impureza, isto é, átomos, íons, moléculas, etc.

O confinamento devido a um meio neutro vem sendo descrito por diversos autores de diferentes formas, podendo-se destacar aquelas que simulam a interação com o meio via potenciais modelo e outras que simulam esta interação por modificações na função de onda, abrindo um grande leque de possibilidades [16, 17, 18, 19, 20]. Nesta área, de modo geral, os métodos analíticos restringem-se a sistemas mono-eletrônicos, sendo os sistemas multieletrônicos abordados por métodos numéricos e perturbativos. A determinação de soluções analíticas para tais sistemas permite-nos, no entanto, entender de forma mais precisa como determinadas propriedades comportam-se quando sujeitas a limitações espaciais. São poucos, entretanto, os potenciais modelo que possibilitam essa determinação; entre esses, devido a resultados recentes para o átomo de Hidrogênio [21], encontra-se o potencial de Yukawa [22].

Este trabalho, para melhor entendimento, é dividido nas seguintes secções: no Capítulo 2, fundamentaremos nosso estudo com uma breve introdução à Física dos Plasmas, descrevendo algumas propriedades importantes, com o intuito de contextualizar o problema de sistemas confinados por meios materiais neutros. Apresentaremos algumas formas utilizadas para tratar sistemas confinados, dando particular atenção à introdução de um potencial modelo tipo Yukawa para descrever as interações com o meio material. No Capítulo 3, apresentaremos um método para encontrar soluções analíticas aproximadas para o potencial tipo Yukawa para um sistema mono-eletrônico. Este método surgiu como uma nova forma de abordar o fenômeno de blindagem, para o átomo de Hidrogênio. Interessantes fenômenos podem ser analisados utilizando este formalismo, tais como o desdobramento da carga nuclear  $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$ , caracterizando uma quebra na simetria da carga do sistema; este fenômeno não é encontrado ao utilizar métodos convencionais para tratar sistemas

confinados. No Capítulo 4, apresentaremos nossa descrição para sistemas blindados com dois elétrons, usando como funções base as soluções para o potencial de Yukawa, obtidas no Capítulo 3. Mostraremos a forma para o funcional energia dos estados  $1s^2$  e  $1s2s$  em função dos parâmetros variacionais  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\lambda$ . Para resolver, analiticamente, a minimização do funcional energia, introduziremos um método no qual define-se uma carga média  $\sigma$  no sistema, permanecendo esta constante.

No Capítulo 5, partindo do funcional energia em termos da carga média  $\sigma$  e da blindagem da função de onda,  $\lambda$ , faremos uso do método variacional para encontrar a forma da energia em função do parâmetro de blindagem do potencial  $q$ , que dá o alcance da blindagem. Estudaremos o comportamento da energia, assim como o comportamento da energia de ionização. Discutiremos com mais detalhes o Hélio ( $Z=2$ ) confinado, estendendo os resultados para os íons positivos com dois elétrons ( $Z=3-18$ ) e analisaremos os resultados, comparando-os com os de outros autores, e dados experimentais, onde possível.

## Capítulo 2

# Sistemas Confinados por um Meio Material

Neste Capítulo será apresentada, de forma breve, a teoria que envolve os sistemas quânticos confinados; em particular, abordar-se-ão sistemas cujo confinamento se dá devido à presença de um meio material neutro (plasmas, hélio líquido, p. ex). Os elétrons do sistema confinado em questão irão sentir, no caso de átomos e moléculas, além do potencial nuclear, um potencial de blindagem devido à interação com os átomos que constituem o meio. Mostraremos como é natural simular esta interação usando um potencial modelo tipo Yukawa. Será feita, para contextualizar o problema, uma breve discussão sobre meios plasmáticos [23], analisando efeitos devido à inserção de uma carga neste meio justificando, assim, o interesse em estudar as propriedades de potenciais tipo Yukawa na simulação de sistemas confinados em meios neutros.

### 2.1 Introdução à Física dos Plasmas

Um plasma pode ser entendido, conceituando de forma simples, como um quarto estado da matéria, obtido a partir da ionização de um gás tendo-se, então a seqüência:

Sólido  $\rightarrow$  Líquido  $\rightarrow$  Gasoso  $\rightarrow$  Gás de íons

No entanto, nem todo gás ionizado é um plasma; o gás de íons tem que satisfazer algumas propriedades para ser denominado plasma. Um fator importante é que um plasma tem que ser constituído necessariamente por partículas carregadas positivamente (íons), partículas carregadas negativamente (elétrons) e partículas neutras de forma que, macroscopicamente, o sistema mantém-se neutro, isto é,  $n_e = n_i = n$ , onde  $n_e$  e  $n_i$  são, respectivamente, a densidade de elétrons e a densidade de íons, sendo  $n$  denominado densidade de plasma. Outra característica fundamental do plasma é o comportamento coletivo, ou seja, suas propriedades não dependem apenas das condições locais, mas sim do plasma como um todo. Estas propriedades ficarão mais claras no item seguinte, onde discutiremos a quase-neutralidade e as oscilações num plasma.

### 2.1.1 Quase-Neutralidade num Plasma

De maneira geral, o plasma é um fluido parcialmente ou totalmente ionizado. No processo de formação do plasma surgem pares elétrons-íon de forma que podemos esperar que, macroscopicamente, ele seja neutro. Nada impede, porém, que para um plasma real de volume finito haja perdas de cargas por processos difusivos, de maneira distinta para os elétrons e íons não havendo, portanto, nenhuma razão para que o plasma permaneça no estado denominado quase-neutro. A razão pela qual a maioria dos plasmas mantém-se quase-neutro é que qualquer desvio da quase-neutralidade produz campos elétricos que tendem a restaurar o sistema, mantendo a relação de igualdade entre as densidades de íons e elétrons.

### 2.1.2 Oscilações num Plasma

Um efeito interessante que surge como consequência da quase-neutralidade são as oscilações num plasma. Estas oscilações surgem devido ao aparecimento de um campo elétrico ao perturbar-se o sistema de forma que a densidade de íons se diferencie da

densidade de elétrons. Consideremos um plasma quase-neutro, de volume  $V$ , que é perturbado retirando-se uma faixa plana, de espessura  $x$  e volume  $dV$ , contendo um dos portadores de cargas (por exemplo elétrons) mantendo os íons em suas posições originais. O campo elétrico que surge na faixa e cujo fluxo se dá através da superfície  $S$  deve-se ao excesso de cargas positivas e pode ser determinado usando a lei de Gauss,

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q}{\epsilon_0} = \frac{neS}{\epsilon_0}x. \quad (2.1)$$

Tomando por hipótese que a distribuição de íons é uniforme e que o campo fora da faixa, isto é, no plasma, é nulo, temos que o campo será perpendicular à superfície  $S$ , de forma que o módulo do campo fica escrito como:

$$E = \frac{ne}{\epsilon_0}x, \quad (2.2)$$

em que  $\epsilon_0$  é a permissividade eletrostática no vácuo, e  $e$  é a carga elementar. Devido a este campo, cada elétron estará sujeito a uma força atrativa de módulo:

$$F = \frac{ne^2}{\epsilon_0}x. \quad (2.3)$$

Esta força para um plasma de fusão, por exemplo, cuja densidade  $n$  (partícula por volume) é da ordem de  $10^{20} \text{ m}^{-3}$ , para um deslocamento de  $1 \text{ mm}$ , será aproximadamente  $3,2 \times 10^{-10} \text{ N}$ , o que causa uma aceleração num elétron da ordem de  $3 \times 10^{20} \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$ ; portanto, qualquer desvio da quase-neutralidade faz surgir uma intensa força restauradora que induz novamente a neutralidade. A equação de movimento para um elétron, na presença desta força restauradora, fica dada por:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{ne^2}{m_e\epsilon_0}x, \quad (2.4)$$

em que  $m_e$  é a massa do elétron. Esta é uma equação do tipo oscilador harmônico cuja frequência de oscilação é dada por:

$$\omega = \left( \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2}. \quad (2.5)$$

Apesar da equação (2.4) ter sido obtida aqui de forma simples, as oscilações num plasma podem ser deduzidas de forma mais rigorosa a partir de uma descrição do plasma como um fluido. Estas oscilações causadas por perturbações aleatórias ocorrem naturalmente; com isto os elétrons num plasma, até mesmo os de baixa temperatura, continuam oscilando com suas frequências características de plasma, que são da ordem de 40 vezes maiores que as frequências dos íons, devido à grande diferença entre suas massas.

### 2.1.3 Efeito de Blindagem em um Meio Neutro

A análise dos campos elétricos que surgem num plasma, ao perturbar-se o sistema modificando localmente a distribuição de cargas, mostra um interessante efeito de blindagem. Consideremos um sistema composto por um plasma quase-neutro, onde insere-se uma carga teste,  $q_t$ , esféricamente simétrica. Caso esta carga seja positiva haverá uma redistribuição de cargas no plasma, afastando os íons e atraindo os elétrons da região onde foi inserida a carga teste – o contrário ocorre caso a carga  $q_t$  seja negativa – modificando localmente o potencial eletrostático e a distribuição de cargas em torno de  $q_t$ . Contudo, a distribuição final de cargas não é estática, devido à agitação térmica dos elétrons e íons, e assim a configuração final dependerá, portanto, da temperatura do plasma.

Considerando que a carga teste  $q_t$  esteja na origem do sistema de referência, devido à simetria do problema o potencial e o campo eletrostático deverão ser radiais, isto é:  $\vec{E} = \vec{E}(r)$  e  $\phi = \phi(r)$ . Para pontos suficientemente afastados espera-se que o efeito da carga teste seja atenuado de forma que  $\phi(r) \rightarrow 0$  quando  $r \rightarrow \infty$ ; porém, ao aproximar-se da carga teste, o efeito desta é dominante sobre as cargas do plasma de forma que podemos impor que  $\phi \rightarrow \frac{q_t}{r}$  para  $r \rightarrow 0$ . Pode-se perceber que o plasma

continua macroscopicamente quase-neutro mas, na vizinhança da carga teste, caso esta seja positiva, espera-se que a densidade de elétrons seja maior que a densidade de íons, ou seja  $n_e \neq n_i$ . Esta diferença na distribuição de cargas é a responsável pelo aparecimento do potencial, que satisfaz a equação de Poisson:

$$\nabla^2 \phi = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (2.6)$$

onde

$$\rho = e(n_i - n_e), \quad (2.7)$$

sendo  $\rho$  a densidade de carga responsável pelo surgimento do campo elétrico. O plasma, macroscopicamente, continua quase-neutro o que implica em  $n_i = n$ ; porém, nas proximidades da carga teste a densidade de elétrons é alterada. Considerando que, em princípio, o sistema está em equilíbrio térmico, as cargas são distribuídas segundo o fator exponencial de Maxwell-Boltzmann e, para uma dada temperatura  $T_e$ , tem-se que a densidade de elétrons fica dada por:

$$n_e = n e^{\left(-\frac{e\phi}{\kappa_B T_e}\right)}. \quad (2.8)$$

Com isto, a equação (2.6) torna-se:

$$\nabla^2 \phi = \frac{ne}{\epsilon_0} \left(1 - e^{-\frac{e\phi}{\kappa_B T_e}}\right). \quad (2.9)$$

Esta equação pode ser simplificada considerando que a energia potencial dentro do plasma, na vizinhança da carga teste, é pequena em relação ao termo da energia térmica,  $\kappa_B T_e$ , isto é:  $\frac{e\phi}{\kappa_B T_e} \ll 1$ . Isto justifica o uso da expansão em série de Taylor da exponencial, mantendo os termos de primeira ordem, ou seja:

$$e^{-\frac{e\phi}{\kappa_B T_e}} \approx 1 - \frac{e\phi}{\kappa_B T_e}, \quad (2.10)$$

o que nos leva a:

$$\nabla^2 \phi = \frac{ne^2}{\epsilon_0 \kappa_B T_e} \phi = \frac{1}{\lambda_D^2} \phi, \quad (2.11)$$

em que  $\lambda_D$  é conhecido como comprimento de Debye:

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 \kappa_B T_e}{ne^2} \right)^{1/2}. \quad (2.12)$$

É importante ressaltar que o comprimento de Debye fornece uma medida da distância na qual a influência do campo gerado pela carga teste é sentida no interior do plasma. Podemos perceber que  $\lambda_D$  cresce à medida que a temperatura dos elétrons aumenta e decresce para plasmas mais densos. A solução da equação de Poisson para este sistema fica, então, dada por:

$$\phi = \phi_0 \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right). \quad (2.13)$$

Este resultado representa um potencial coulombiano modificado, diz-se blindado, conhecido em Física de Plasma como potencial de Debye-Huckel, que se origina pela presença da carga teste e em que o fator  $\phi_0$  é o potencial coulombiano sem blindagem. Um potencial do tipo (2.13) foi proposto por Yukawa para estudar a interação de curto alcance em problemas de Física Nuclear [22].

## 2.2 Sistemas Confinados por um Plasma

Do ponto vista da Física Atômica e Molecular, uma impureza (átomo, íon, moléculas) inserida em um meio plasmático pode ser estudada como um sistema confinado, cujo confinamento se dá pela presença de átomos vizinhos que constituem o meio.

A interação com o meio pode ser simulada fazendo uso de um potencial modelo e diversos autores têm trabalhado no intuito de obter uma melhor forma de descrever o problema. Como vimos na seção anterior, o potencial tipo Yukawa surge naturalmente ao analisar uma carga "confinada" em um meio material neutro, fato que tem motivado autores [16, 18] a usar tal potencial em sistemas atômicos sujeitos a confinamentos.

De forma geral, o potencial tipo Yukawa apresenta-se na forma:

$$V(r) = -\frac{A}{r}e^{-qr}, \quad (2.14)$$

com  $A$  e  $\frac{1}{q}$  relacionados, respectivamente, à intensidade e ao alcance da interação. Proposto em Física Nuclear para descrever interações entre os nucleons, encontra inúmeras aplicações em áreas da Física, sendo em Física de Plasma conhecido como potencial de Debye-Huckel [24] e em Física da Matéria Condensada conhecido como potencial de Thomas-Fermi ou simplesmente *Screened Coulomb Potential*; esse potencial é usado para descrever de forma aproximada íons em um metal e para estudar problemas de transição de fase metal-isolante [25]. Em Física Atômica e Molecular, ele tem sido usado em sistemas mono-eletrônicos para o estudo de alguns fenômenos interessantes: deslocamento do espectro de energia, estabilidade de sistemas atômicos e moleculares, processos de ionização [19], quebra espontânea de simetria das cargas [26, 27], estados ligados e comportamento crítico [28]. Neste trabalho, o usaremos para o estudo de sistemas atômicos com dois elétrons confinados.

Deve-se observar que para  $q \rightarrow 0$  o potencial tipo Yukawa reduz-se ao potencial de Coulomb, que tem propriedades bem definidas e encontra-se bem explorado em Física Atômica e Molecular; para  $q \rightarrow \infty$  o termo exponencial anula-se, representando o sistema em um estado sem interação, ou seja, descreve o sistema atômico ou molecular em um estado não ligado e, para  $q \neq 0$  e finito, o potencial tipo Yukawa tem características bem diferentes do potencial de Coulomb, o que justifica o interesse em seu estudo.

### 2.2.1 Métodos para Descrever os Sistemas Confinados

Em problemas da mecânica quântica em geral tem-se como interesse, basicamente, encontrar o conjunto de auto-valores ( $E$ ) e auto-funções ( $\psi$ ) que satisfazem a equação de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.15)$$

para um dado Hamiltoniano  $\hat{H}$ . Para um sistema confinado as soluções para a Eq.(2.15) diferem daquelas obtidas para um sistema livre. Do ponto de vista físico, entre os objetivos para se estudar os sistemas confinados encontra-se o interesse em determinar o comportamento de átomos ou moléculas sob pressão [29] bem como a obtenção de propriedades espectrais e óticas de materiais [30], por exemplo; do ponto de vista matemático é determinar métodos que propiciem sua análise a partir das auto-funções e auto-valores da equação de Schrödinger. Diversos autores [10, 13] vêm trabalhando neste tema buscando sempre uma melhor descrição, utilizando diferentes métodos, dos quais apresentaremos alguns.

Um método para introduzir o confinamento na Eq.(2.15), é adicionar ao Hamiltoniano para o sistema livre  $\hat{H}_0$ , o potencial de confinamento  $V_{conf}$  [31], ou seja, considerar:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V_{conf}. \quad (2.16)$$

Para resolver a Eq.(2.15), com o hamiltoniano (2.16), faz-se uso de métodos como teoria de perturbação ou cálculo variacional; em geral, soluções analíticas restringem-se a sistemas mono-eletrônicos, ficando as soluções para sistemas multi-eletrônicos restritas a métodos numéricos.

Uma outra linha de pesquisa utiliza um método em que considera-se  $\hat{H} = \hat{H}_0$  e insere-se a informação do confinamento nas auto-funções. Este método sugere dois desenvolvimentos: um, usando para  $\psi$  uma expansão em termos de funções base  $\varphi_i$ , escolhe-se essas funções satisfazendo as condições de confinamento e escreve-se:

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i, \quad (2.17)$$

com  $\varphi_i = 0$  nas fronteiras do confinamento, e  $c_i$  coeficientes a determinar. Um outro

desenvolvimento, proposto por Goodfriend [32], faz uso de funções-base gerais, ou seja, funções  $\varphi_i$  que são soluções do sistema livre, impondo as condições de confinamento na combinação  $\psi$ , isto é:

$$\psi(r = R) = \sum_i c_i \varphi_i = 0. \quad (2.18)$$

Com isto, sendo  $\hat{H} = \hat{H}_0$  o Hamiltoniano para o sistema livre, tem-se:

$$\hat{H}_0 \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (2.19)$$

em que os  $\epsilon_i$  são os auto-valores correspondentes às auto-funções do sistema sem confinamento. Considera-se, então, o funcional energia

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (2.20)$$

com a função (2.18) e sua complexa conjugada incluídas como vínculos nesse funcional. Este método tem como vantagem o fato que as integrais se reduzem a integrais de sobreposição e foi estendido, para o uso de funções CI (*Configuration Interaction*), por Rivelino e Vianna [13].

Outra maneira de introduzir o confinamento é modificando o potencial no Hamiltoniano. Por exemplo, no caso de uma partícula sob um potencial coulombiano,  $\hat{H}$  em unidades atômicas dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}, \quad (2.21)$$

seria alterado para

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c, \quad (2.22)$$

onde  $V_c$  é o potencial de Coulomb modificado de alguma forma (produtos de  $\frac{1}{r}$  com exponenciais, séries de potências, funções trigonométricas, etc).

Com o potencial modificado, utiliza-se para a expansão  $\psi$  funções base conhecidas do sistema livre, com parâmetros a determinar por métodos variacionais ou perturbativos, ou seja, para o Hamiltoniano (2.22) procura-se resolver:

$$\hat{H}'\psi = E\psi, \quad (2.23)$$

com

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i, \quad (2.24)$$

sendo  $\varphi_i$  orbitais atômicos do tipo Slater, por exemplo, e os coeficientes  $c_i$  determinados considerando o funcional

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (2.25)$$

Este método, a depender do potencial utilizado, possibilita o estudo de sistemas confinados em meios materiais neutros, ou de átomos sob pressão, como mostrado em alguns trabalhos [16, 18, 33]. Um ponto desfavorável neste método é que, como se utilizam para base funções que são soluções para o potencial de Coulomb  $\frac{1}{r}$ , é necessário o uso de muitos coeficientes  $c_i$  a determinar. Por exemplo, no trabalho proposto por Saha et al [16], para se ter resultados satisfatórios na descrição do átomo de Hélio confinado num meio material, usando para  $V_c$  o potencial tipo Yukawa, foram utilizados 75 parâmetros otimizados pelo cálculo variacional.

Neste trabalho propomos o estudo de sistemas com dois elétrons (átomos e íons), sujeitos a um potencial de Coulomb modificado, ou seja, o potencial tipo Yukawa, mas considerando como base na expansão (2.24) funções  $\varphi_i$  soluções da equação:

$$\hat{H}'\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \quad (2.26)$$

com

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(r), \quad (2.27)$$

sendo  $V_c(r)$  dado por (2.14). Desta forma nosso desenvolvimento, diferentemente de outros autores, já inclui nas funções-base  $\varphi_i$  efeitos do confinamento.

Para nosso objetivo usaremos como funções mono-eletrônicas aquelas obtidas pelo método proposto por Garavelli e Oliveira [21], no caso do estado  $1s$ , e estendido por Diniz [27], para demais estados. Este método tem como ponto de partida a transformada de Fourier da equação de Schrödinger (2.26), levando a uma relação de recorrência para a função de onda no espaço dos momenta, que possibilita obter uma solução analítico-aproximada  $\varphi_{(Yukawa)}$  para o Hamiltoniano  $\hat{H}'$  ou seja, uma solução para:

$$\hat{H}'\varphi_{(Yukawa)} = E\varphi_{(Yukawa)}. \quad (2.28)$$

Assim, é possível determinar todo o espectro para o átomo de Hidrogênio com o potencial de Coulomb modificado para um potencial tipo Yukawa, o que possibilita usar as funções  $\{\varphi_{(Yukawa)}\}$  como um conjunto base no estudo de sistemas multi-eletrônicos confinados em um meio neutro. Em particular, neste trabalho, nosso interesse é estudar o confinamento de átomos e íons com dois elétrons já que, para esses sistemas, há resultados teóricos [16, 19] na literatura obtidos com outros métodos, o que viabiliza comparações.

## Capítulo 3

# Sistema Mono-Eletrônico Confinado: Soluções para o Potencial Tipo Yukawa

Neste capítulo será apresentado o método utilizado para obter os auto-valores e os auto-estados da equação de Schrödinger, para o Hamiltoniano de uma partícula sujeita ao potencial tipo Yukawa. Mostra-se-á como obter as funções para o estado fundamental  $1s$  e o primeiro estado excitado  $2s$ , assim como suas respectivas energias. Os efeitos da blindagem, tanto na função de onda como na expressão da energia, serão discutidos apresentando o fenômeno da quebra de simetria das cargas.

### 3.1 Estado Fundamental

#### 3.1.1 Função de Onda Tipo $1s$

O ponto de partida para o estudo da influência do meio material sobre um átomo mono-eletrônico nele confinado é a escolha do potencial modelo para descrever as interações átomo-meio. Neste estudo faremos o uso do potencial tipo Yukawa (2.14)

para descrever esta interação. Assim, consideramos a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.1)$$

onde  $\hat{H}$  representa o Hamiltoniano do sistema e, em unidades atômicas, é dado por;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r), \quad (3.2)$$

em que o potencial modelo,  $V(r)$ , nestas unidades, será escrito de forma geral como:

$$V(r) = -\frac{1}{r}e^{-qr}, \quad (3.3)$$

com  $q$  o inverso do comprimento de Debye, associado ao alcance da blindagem. Pelo método proposto por Garavelli e Oliveira [21] é possível obter uma solução analítica aproximada para um elétron sujeito a um potencial tipo Yukawa, tomando como partida a equação de Schrödinger (3.2) reescrita no espaço dos *momenta*:

$$\tilde{\psi}_{k+1}(p) = \frac{2}{(p^2 - 2E_{k+1})} \int \tilde{V}(p' - p)\tilde{\psi}_k(p')d^3p', \quad (3.4)$$

onde  $\tilde{\psi}$  e  $\tilde{V}$ , são, respectivamente, as transformadas de Fourier da função de onda e do potencial de Yukawa, e  $k$  é a ordem da iteração. A solução é obtida a partir de um processo iterativo analítico no qual o potencial  $\tilde{V}$  é fixado enquanto a função de onda  $\tilde{\psi}$  muda a cada iteração. A função usada como partida no processo iterativo satisfaz o sistema sem blindagem, ou seja, é a solução do estado fundamental  $1s$  para o átomo de Hidrogênio com o potencial de Coulomb:

$$\psi(r) = Ne^{-\alpha r}, \quad (3.5)$$

sendo  $N$  uma constante. No espaço dos momenta a Eq.(3.5) é escrita como:

$$\tilde{\psi}_0(p) = \frac{B_0}{(p^2 - \alpha_0^2)^2}, \quad (3.6)$$

em que  $B_0$  é uma constante. Para o sistema blindado é razoável admitir que a energia  $E_k$  esteja associada à carga nuclear efetiva  $\alpha_k$ , para qualquer ordem de iteração  $k$ , tal como no sistema não blindado, de forma que se impõe:

$$\alpha_k^2 = -2E_k. \quad (3.7)$$

Utilizando a função (3.6) na expressão (3.4) para dar início ao processo iterativo, obtém-se:

$$\tilde{\psi}_1(p) = \frac{B_1}{(p^2 + \alpha_1^2)(p^2 + \gamma_1^2)}, \quad (3.8)$$

com  $\gamma_1 = \alpha_0 + q$ . Agora, utilizando a função (3.8) na expressão (3.4), calcula-se o novo  $\tilde{\psi}$  e, com isto, mostra-se que após fazer  $k$  iterações obtém-se:

$$\tilde{\psi}_{k+1}(p) = \frac{B_k}{(p^2 + \alpha_k^2)(p^2 + \gamma_k^2)}, \quad (3.9)$$

com

$$\gamma_{k+1}^2 = (\gamma_k + q)(\alpha_k + q). \quad (3.10)$$

Analisando que a energia e os parâmetros melhoram a cada iteração conclui-se que, para um número grande de iteração,  $k \rightarrow \infty$ , pode-se escrever a equação (3.9) como

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{B}{(p^2 + \alpha^2)(p^2 + \gamma^2)}. \quad (3.11)$$

Este método, apesar de ser trabalhoso pois requer integrações não triviais, após muitas iterações resulta em duas relações algébricas, de recorrência, dadas pelas equações (3.7) e (3.10). Com isto a solução para o sistema blindado, após realizada a transformada inversa de Fourier, fica dada por:

$$\psi(r) = \frac{e^{-\alpha r} - e^{-\gamma r}}{(\gamma - \alpha)r} = e^{-\alpha r} \phi(\lambda r), \quad (3.12)$$

onde

$$\phi(\lambda r) = \left( \frac{1 - e^{-\lambda r}}{\lambda r} \right), \quad (3.13)$$

em que:

$$\lambda = \gamma - \alpha, \quad (3.14)$$

A variável  $\lambda$ , aqui introduzida, contém informações implícitas sobre a blindagem  $q$  do potencial. Podemos perceber que a função para o sistema blindado é escrita como o produto da função do estado fundamental sem blindagem por uma função  $\phi$  que, através da variável  $\lambda$ , contém informações sobre a blindagem. Nós a designaremos blindagem da função de onda para diferenciar do parâmetro  $q$ , a blindagem do potencial, embora  $\lambda$  e  $q$  estejam relacionados já que  $\alpha$  e  $\gamma$  satisfazem a relação (3.10).

Uma análise dos polos das equações (3.6) e (3.9) possibilita algumas considerações de interesse: a Eq.(3.6), que é a solução para o potencial de Coulomb sem blindagem, apresenta um polo físico, ou seja,  $p = i\alpha$ . Já a Eq.(3.11), que é a solução correspondente ao potencial tipo Yukawa, exhibe dois polos físicos, isto é,  $p = i\alpha$  e  $p = i\gamma$ . Isto mostra que a presença do parâmetro  $q \neq 0$  conduz ao que se denomina quebra de simetria das cargas, já que a função de onda do sistema, em lugar de depender apenas da carga  $\alpha$ , depende também da carga  $\gamma$  que tem sido denominada de carga dual [26, 27]. Percebe-se, então, que o caso sem a blindagem,  $q = 0$ , corresponde a uma simetria no sistema, isto é,  $\alpha = \gamma$ , o que não ocorre se  $q \neq 0$  (caso com blindagem do potencial). Este fato pode ser interpretado como a indicação de que um átomo confinado por meio material sente a ação de um campo que quebra a simetria das cargas, o que pode ser analisado pelo "parâmetro de ordem"  $\lambda$ .

Como era de se esperar, no limite de  $\gamma \rightarrow \alpha$  temos que a expressão (3.12) reproduz a função do estado fundamental sem a blindagem. Quando  $q \neq 0$  temos que  $\gamma \neq \alpha$ , e pode-se dizer que o elétron sente a influência de duas cargas efetivas com diferentes valores numéricos: uma devido à interação com o núcleo, e outra devido à interação com o meio. Neste sentido temos que a carga  $\alpha$  está diretamente relacionada com a energia de ligação do elétron-núcleo, enquanto a carga dual  $\gamma$  é responsável pela blindagem na função de onda devido à influência do meio.

### 3.1.2 Energia do Estado 1s

Tendo determinado a função de onda, o passo seguinte é estudar o comportamento da energia. Consideremos o funcional

$$E[\alpha, \lambda] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (3.15)$$

utilizando a função de onda, não normalizada, para o estado 1s encontrada pelo processo iterativo mostrado no item anterior e dada por:

$$\psi = e^{-\alpha r} \left( \frac{1 - e^{-\lambda r}}{\lambda r} \right). \quad (3.16)$$

A integral do denominador da eq (3.15), pode ser escrita como:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 4\pi \int |\psi(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int P(r) dr \quad (3.17)$$

onde  $P(r)$  é a densidade radial. Resolvendo a expressão (3.17), tem-se:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 4\pi \frac{1}{2\alpha(2\alpha + \lambda)(2\alpha + 2\lambda)} \quad (3.18)$$

e, separando o numerador da expressão (3.15) em duas partes, uma referente à energia cinética e outra referente ao termo do potencial de Yukawa, obtém-se

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = -\frac{1}{2} \langle \psi | \nabla^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \frac{e^{-qr}}{r} | \psi \rangle, \quad (3.19)$$

onde o termo da energia cinética integrado fica

$$\langle \psi | \nabla^2 | \psi \rangle = -\frac{4\pi}{(4\alpha + 2\lambda)}, \quad (3.20)$$

e o termo do potencial resulta em

$$\langle \psi | \frac{e^{-qr}}{r} | \psi \rangle = -\frac{4\pi}{\lambda^2} \ln \left[ \frac{(2\alpha + q)(2\alpha + 2\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right]. \quad (3.21)$$

Nesta última expressão foi utilizado o conceito da integral incompleta da função gama:

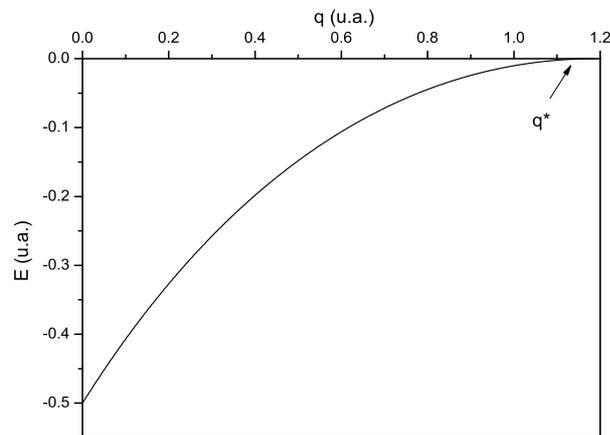
$$I(\beta, m) = \int_0^\infty \frac{(1 - e^{-bx})^m}{x} e^{-\beta x} dx = \sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu+1} \binom{m}{\mu} \ln(\beta + \mu b). \quad (3.22)$$

Juntando estes resultados encontra-se a forma do funcional energia em função dos parâmetros  $\alpha$  e  $\lambda$ , ou seja:

$$E[\alpha, \lambda] = \frac{\alpha(\alpha + \lambda)}{2} \left\{ 1 + \frac{4(2\alpha + \lambda)}{\lambda^2} \ln \left[ \frac{(2\alpha + q)(2\alpha + 2\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right] \right\}. \quad (3.23)$$

Este funcional evolui com os parâmetros  $\alpha$  e  $\lambda$  que, por sua vez, dependem do parâmetro  $q$ . A minimização deste funcional em relação aos seus parâmetros nos leva a uma expressão para a energia do estado 1s de um elétron sujeito ao potencial tipo Yukawa em função do parâmetro  $q$ , possibilitando uma análise do comportamento da energia  $E(q)$  com a variação das propriedades do meio no qual o átomo está confinado, como mostra a Fig.(3.1).

Figura 3.1: Energia do estado fundamental para o átomo de Hidrogênio de Yukawa



Pode-se perceber que a energia do sistema vai diminuindo (em módulo) continuamente até anular-se, à medida que o parâmetro de blindagem aumenta, tendo um valor crítico em  $q^* \simeq 1,19$  u.a. para o qual o sistema deixa de ter estados ligados.

## 3.2 Estados Excitados

Para o estudo dos estados excitados [26] faremos algumas generalizações das relações de recorrência (3.7 e 3.10) para o estado fundamental; na realidade, para a extensão dos resultados, faz-se necessário agora considerar três índices [27], ou seja:

$$\begin{aligned} n &\rightarrow \text{nível de energia,} \\ l &\rightarrow \text{número quântico secundário,} \\ k &\rightarrow \text{ordem da iteração.} \end{aligned}$$

A primeira hipótese a ser utilizada vem da relação entre a carga nuclear efetiva e a energia que supõe-se manter a forma (3.7) para iterações consecutivas, ou seja:

$$\alpha_{n,l,k+1}^2 = -2E_{n,l,k}. \quad (3.24)$$

Estas quantidades formam uma relação de recorrência fechada e cada nível terá sua própria energia e carga efetiva.

A segunda hipótese considera que, para o átomo de Hidrogênio blindado, da mesma forma que o não blindado, tem-se para cada estado excitado  $n > 1$  as relações:

$$\alpha_{n,l,k} \rightarrow \frac{\alpha_{n,l,k}}{n} \quad (3.25)$$

e

$$\gamma_{n,l,k} \rightarrow \frac{\gamma_{n,l,k}}{n} \quad (3.26)$$

na função de onda. Isto nos leva à extensão da expressão (3.10), que envolve a relação entre a carga efetiva e a carga dual, ou seja:

$$\gamma_{n,l,k+1}^2 = (\gamma_{n,l,k+1} + nq)(\alpha_{n,l,k+1} + nq). \quad (3.27)$$

Desta expressão pode-se ver que, para o caso sem blindagem, isto é,  $q = 0$ , tem-se:

$$\gamma_{n,l,k} = \alpha_{n,l,k}, \quad (3.28)$$

como era de se esperar. Para  $q \neq 0$  tem-se a quebra de simetria de cargas, que é relacionada com um parâmetro de blindagem, também generalizado, isto é:

$$\lambda_{n,l,k} = \gamma_{n,l,k} - \alpha_{n,l,k}. \quad (3.29)$$

Essas relações são admitidas válidas para todos os níveis de energia, possibilitando estudar aspectos do sistema, tais como comportamento da energia, processos de ionização, estabilidade e quebra espontânea de simetria, devido à blindagem.

### 3.2.1 Função de Onda 2s

Para construir as funções de onda para o estado 2s, isto é, para  $n = 2$  e  $l = 0$ , parte-se da forma geral da solução para o átomo de Hidrogênio sem blindagem,

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \Phi_{n,l,m}(r) R_{n,l,m}(r) \Upsilon_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (3.30)$$

onde  $\Phi$ ,  $R$  e  $\Upsilon$ , são, respectivamente, funções tipo Slater, polinômios de Laguerre e os harmônicos esféricos. A extensão para o caso com blindagem é feita modificando a função  $\Phi$  e os polinômios de Laguerre. Para modificar a função  $\Phi_{n,l,m}(r)$  usa-se uma extensão da expressão (3.12) que descreve o estado fundamental blindado, ou seja, usando (3.25) e (3.29) escreve-se:

$$\Phi_{n,l,m}(r) = n A_{n,l,m} e^{-\frac{\alpha_{n,l}}{n} r} \phi\left(\frac{\lambda_{n,l}}{n}, r\right), \quad (3.31)$$

sendo  $A_{n,l,m}$  uma constante de normalização, e  $\phi(\lambda, \frac{r}{n})$  a função de blindagem. Para a segunda modificação assume-se a hipótese de que, para o sistema blindado, pode-se escrever os polinômios de Laguerre como:

$$L_{n-l-1}^{2l+1} = \sum_{i=0}^{n-l-1} (-1)^i g_{i+1}(\alpha_1, \dots, \alpha_{n,l}; \gamma_1, \dots, \gamma_{n,l}) \binom{n+l}{n-l-i-1} \frac{r^i}{i!}, \quad (3.32)$$

em que

$$\binom{a}{b} = \frac{a!}{b!(a-b)!} \quad (3.33)$$

é denominado número binomial e  $g_i(\alpha, \gamma)$  é o coeficiente de blindagem, obtido a partir da ortogonalização de Gram-Schmidt, isto é:

$$\langle \psi_{n,l,m} | \psi_{n',l,m} \rangle = \delta_{n,n'}. \quad (3.34)$$

Para  $n \neq n'$  pode-se desenvolver analiticamente a expressão (3.34), escrevendo-a na forma:

$$\langle \psi_{n,l,m} | \psi_{n',l,m} \rangle = M_{l,m} \int \Phi_n \Phi_{n'} L_{n-l-1}^{2l+1}(r) L_{n'-l-1}^{2l+1}(r) r^{2l+2} dr = 0, \quad (3.35)$$

em que

$$M_{l,m} = \int \Upsilon_{l,m}^* \Upsilon_{l,m} d\Omega, \quad (3.36)$$

onde os harmônicos esféricos são dados para  $m \geq 0$  pela expressão:

$$\Upsilon_{l,m} = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{l,m}(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (3.37)$$

e para  $m \leq 0$  por:

$$\Upsilon_{l,m} = (-1)^{|m|} \Upsilon_{l,|m|}. \quad (3.38)$$

Os polinômios de Legendre associados  $P_{l,m}(\cos(\theta))$  são dados, para  $m \geq 0$ , por

$$P_{l,m} = (1 - \cos^2 \theta)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{d(\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta),$$

onde

$$P_l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos \theta)^l} (1 - \cos^2 \theta)^l.$$

Substituindo na expressão (3.35) as expressões (3.31) e (3.32), e dividindo-a por  $M_{l,m}$ , obtém-se;

$$\sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{j=0}^{n'-l-1} C_{i,j} R_{i,j} = 0, \quad (3.39)$$

onde

$$C_{i,j} = \frac{(-1)^{i+j}}{i!j!} \binom{n+l}{n-l-i-1} \binom{n'+l}{n'-l-j-1} g_{i+1}(\alpha, \gamma) g_{j+1}(\alpha, \gamma) \quad (3.40)$$

e

$$R_{i,j} = \int \Phi_n \Phi_{n'} r^{2l+i+j+2} dr. \quad (3.41)$$

Assim, considerando  $n' = n + 1$ , com  $n \geq 1$ , obtém-se uma relação entre dois estados consecutivos; a partir da expressão (3.39) pode-se determinar analiticamente os coeficientes de blindagem  $g_{i,j}$ . Com efeito, este procedimento leva a uma dependência hierárquica dos coeficientes de blindagem, para estados com a mesma simetria angular [27], isto é, os coeficientes de blindagem  $g_{i+1}$  dependem iterativamente de todos os coeficientes anteriores  $g_i$ , o que permite escrever:

$$g_{i+1} = g_{i+1}(\alpha_i, \gamma_i, \alpha_{i+1}, \gamma_{i+1}, g_1, \dots, g_i), \quad (3.42)$$

resultando numa dependência de cada estado com as cargas dos estados anteriores, quando são considerados os mesmos números quânticos angulares. Especificamente com  $g_1 = 1$  tem-se  $g_2 = g_2(\alpha_1, \gamma_1, \alpha_2, \gamma_2, g_1)$ ,  $g_3 = g_3(\alpha_2, \gamma_2, \alpha_3, \gamma_3, g_1, g_2)$ , e assim sucessivamente.

Para o estado  $2s$ , onde  $n = 2$  e  $l = 0$ , a parte radial da função de onda não normalizada fica escrita como:

$$\psi_{2s}(r) = e^{-\frac{1}{2}\alpha_2 r} (2 - g_2 r) \left( \frac{1 - e^{-\frac{1}{2}\lambda_2 r}}{\frac{1}{2}\lambda_2 r} \right). \quad (3.43)$$

Usando a relação de ortogonalização (3.34) temos que  $\langle \psi_{1,s} | \psi_{2,s} \rangle = 0$  e, para o coeficiente de blindagem,  $g_2(\alpha, \lambda)$ , considerando  $g_1 = 1$ , obtém-se:

$$g_2 = \frac{1}{2} \frac{G'}{G}, \quad (3.44)$$

em que:

$$G' = (2\alpha_{1,s} + \gamma_{2,s} + \alpha_{2,s} + 2\gamma_{1,s})(2\alpha_{1,s} + \alpha_{2,s})(2\alpha_{1,s} + \gamma_{2,s})(\alpha_{2,s} + 2\gamma_{1,s})(2\gamma_{1,s} + \alpha_{2,s})$$

e

$$G = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5,$$

com:

$$\begin{aligned}
G_1 &= 4\alpha_{1,s}^2\alpha_{2,s}^2 + \alpha_{1,s}\alpha_{2,s}^3 + 4\alpha_{1,s}^3\alpha_{2,s} + 20\gamma_{1,s}^2\alpha_{1,s}\gamma_{2,s} + 5\alpha_{1,s}\alpha_{2,s}\gamma_{2,s}^2 + 5\alpha_{2,s}^2\alpha_{1,s}\gamma_{2,s} \\
G_2 &= 8\alpha_{1,s}^2\alpha_{2,s}\gamma_{2,s} + 4\gamma_{1,s}^3\gamma_{2,s} + 20\alpha_{2,s}\gamma_{1,s}\alpha_{1,s}^2 + 8\alpha_{1,s}\alpha_{2,s}^2\gamma_{1,s} + 20\alpha_{1,s}\alpha_{2,s}\gamma_{1,s}^2 + 16\gamma_{1,s}^3\alpha_{1,s} \\
G_3 &= 16\gamma_{1,s}\alpha_{1,s}^3 + \alpha_{2,s}^3\gamma_{1,s} + 4\alpha_{2,s}^2\gamma_{1,s}^2 + 5\alpha_{2,s}\gamma_{1,s}\gamma_{2,s}^2 + 8\gamma_{1,s}\alpha_{1,s}\gamma_{2,s}^2 + 20\gamma_{1,s}\alpha_{1,s}^2\gamma_{2,s} \\
G_4 &= 16\gamma_{1,s}^2\alpha_{1,s}^2 + 4\gamma_{1,s}^2\gamma_{2,s}^2 + 4\alpha_{1,s}^3\gamma_{2,s} + 4\alpha_{1,s}^2\gamma_{2,s}^2 + 4\alpha_{2,s}\gamma_{1,s}^3 + 24\alpha_{2,s}\gamma_{1,s}\alpha_{1,s}\gamma_{2,s} + 8\gamma_{1,s}^2\alpha_{2,s}\gamma_{2,s} \\
G_5 &= \gamma_{1,s}\gamma_{2,s}^3 + 5\gamma_{1,s}\alpha_{2,s}^2\gamma_{2,s} + \alpha_{2,s}^3\gamma_{2,s} + \alpha_{1,s}\gamma_{2,s}^3 + \alpha_{2,s}\gamma_{2,s}^3 + \alpha_{2,s}^2\gamma_{2,s}^2.
\end{aligned}$$

Para o caso em que não há blindagem, isto é, para  $q = 0$ , tem-se  $\alpha_{1,s}(q) = \gamma_{1,s}(q)$  e  $\alpha_{2,s}(q) = \gamma_{2,s}(q)$ ; com isto, a expressão (3.43) recai na função de onda do estado 2s do sistema não confinado, com  $g_2$  obtido da relação (3.44) sendo igual a 1.

### 3.2.2 Energia dos Estados Excitados

Partindo do Hamiltoniano (3.2), o funcional energia para os estados excitados, considerando a generalização desenvolvida na secção (3.2.1), fica dado na forma;

$$E(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, q) = \frac{\langle \psi(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r, \theta, \varphi) | \hat{H} | \psi(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r, \theta, \varphi) \rangle}{\langle \psi(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r, \theta, \varphi) | \psi(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r, \theta, \varphi) \rangle}. \quad (3.45)$$

Por simplicidade, separamos a expressão (3.45) em dois termos, um referente à energia cinética:

$$K_{n,l} = \langle \psi_{n,l,m}(r) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_{n,l,m}(r) \rangle, \quad (3.46)$$

e outro referente à energia potencial:

$$U_{n,l} = \langle \psi_{n,l,m}(r) | \frac{e^{-qr}}{r} | \psi_{n,l,m}(r) \rangle. \quad (3.47)$$

Usando, inicialmente, a função (3.31) na expressão (3.46) chega-se, após desenvolvimento algébrico a:

$$K_{n,l} = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} C_{i,j}(g_{i+1}, g_{j+1}) F_{i,j}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}), \quad (3.48)$$

em que

$$C_{i,j} = \frac{(-1)^{i+j}}{i!j!} \binom{n+l}{n-l-i-1} \binom{n+l}{n-l-j-1} g_{i+1}g_{j+1} \quad (3.49)$$

e

$$F_{i,j} = \kappa_n(\beta - 1) [2^{\beta-2} [A - B] - C], \quad (3.50)$$

com

$$A = \beta(\beta - 1)(\gamma^2 + \alpha^2)(\gamma + \alpha)^{-(\beta+1)},$$

$$B = \left[ \frac{(\beta^2 - \delta^2)}{2} + 2l(l+1) \right] (\gamma + \alpha)^{1-\beta},$$

$$C = \frac{1}{8}\beta - \delta^2 + 4l(l+1)(\gamma^{1-\beta} + \alpha^{1-\beta}),$$

$$\kappa_n(x) = 2^{-x} n^x \frac{\Gamma(x)}{(\gamma - \alpha)^2},$$

$$\beta = i + j + 2l,$$

$$\delta = i - j.$$

Usando o mesmo procedimento para a energia potencial (3.47), obtém-se:

$$U_{n,l} = \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{j=0}^{n-l-1} C_{i,j}(g_{i+1}, g_{j+1}) G_{i,j}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r), \quad (3.51)$$

em que

$$G_{i,j} = 2^\beta \kappa_n(\beta) [(2\alpha_n + nq)^{-\beta} - 2(\alpha_n + \gamma_n + nq)^{-\beta} + (2\gamma_n + nq)^{-\beta}]. \quad (3.52)$$

Com as expressões (3.48) e (3.52) obtemos o funcional energia em função das cargas  $\alpha$  e  $\gamma$ , ou seja:

$$E_{n,l} = \frac{1}{S_{n,l}}(K_{n,l} + U_{n,l}). \quad (3.53)$$

O termo  $S_{n,l}$  é determinado usando a normalização dada pela equação (3.34), tendo sua forma analítica dada por:

$$S_{n,l} = \sum_{j=0}^{n-l-1} \sum_{i=0}^{n-l-1} C_{i,j}(g_{i+1}, g_{j+1}) H_{i,j}(\alpha_n, \gamma_n), \quad (3.54)$$

em que

$$H_{i,j} = \kappa_n(\beta + 1)[\alpha_n^{-(\beta+1)} - 2^{\beta+2}(\alpha_n + \gamma_n)^{-(\beta+1)} + \gamma_n^{-(\beta+1)}]. \quad (3.55)$$

### 3.2.3 Energia do Estado 2s

Para obter a expressão da energia para o estado 2s faz-se uso das relações (3.48) e (3.52) em (3.53), tomando  $n = 2$  e  $l = 0$ , isto é:

$$E_{2,0} = \frac{1}{S_{2,0}}(K_{2,0} + U_{2,0}), \quad (3.56)$$

em que a normalização é dada por:

$$S_{2,0} = \frac{S}{S'}, \quad (3.57)$$

com

$$\begin{aligned} S = & -2\gamma_{2s}^4 g_2 \alpha_{2s} + \gamma_{2s}^4 g_2^2 + 2\gamma_{2s}^4 \alpha_{2s}^2 - 10\gamma_{2s}^3 g_1 \alpha_{2s}^2 + 5\gamma_{2s}^3 g_2^2 \alpha_{2s} + \gamma_{2s}^3 \alpha_{2s}^3 \\ & + 2\gamma_{2s}^2 \alpha_{2s}^4 + 12\gamma_{2s}^2 g_2^2 \alpha_{2s}^2 - 10\gamma_{2s}^2 g_2 \alpha_{2s}^3 - 2\gamma_{2s} g_2 \alpha_{2s}^4 + 5\gamma_{2s} g_2^2 \alpha_{2s}^3 + g_2^2 \alpha_{2s}^4, \end{aligned} \quad (3.58)$$

e

$$S' = \frac{1}{2} \gamma_{2s}^3 (\gamma_{2s} + \alpha_{2s})^3 \alpha_{2s}^3 \quad (3.59)$$

Para o estudo dos orbitais esféricos ( $l = 0$ ), as expressões para energia cinética e potencial apresentam singularidades no termo

$$\kappa_n(x) = 2^{-x} n^x \frac{\Gamma(x)}{(\gamma - \alpha)^2}, \quad (3.60)$$

com:

$$x = \begin{cases} \beta \\ \beta + 1 \end{cases}.$$

De fato, expandindo a expressão (3.48) nota-se que os termos  $F_{00}$  e  $F_{01}$  apresentam singularidades em  $\beta = 0$  e  $\beta = 1$ , respectivamente. Analisando então o limite para estes valores de  $\beta$ , tem-se [27]:

$$F_{00} = \lim_{\beta \rightarrow 0} F(\beta, \alpha, \gamma) = \frac{1}{4(\alpha_{2,0} - \gamma_{2,0})} \quad (3.61)$$

e

$$F_{01} = \lim_{\beta \rightarrow 1} F(\beta, \alpha, \gamma) = \frac{1}{2(\alpha_{2,0} - \gamma_{2,0})^2}. \quad (3.62)$$

A partir destes resultados, juntamente com a expressão (3.49), obtém-se o termo da energia cinética:

$$K_{2,0} = \frac{1}{2(\gamma_{2s} + \alpha_{2s})} - \frac{g_2}{(\gamma_{2s} + \alpha_{2s})^2} + \frac{(\gamma_{2s}^2 + 6\gamma_{2s}\alpha_{2s} + \alpha_{2s}^2)g_2^2}{4\gamma_{2s}\alpha_{2s}(\gamma_{2s} + \alpha_{2s})^3}. \quad (3.63)$$

De forma análoga, procede-se para o termo da energia potencial. Da expressão (3.52) nota-se que existe uma singularidade no termo  $G_{00}$ , para  $\beta \rightarrow 0$ ; com isto, fazendo a análise do limite, encontra-se:

$$G_{00} = \lim_{\beta \rightarrow 0} G(\beta, \alpha, \gamma) = -\ln \left[ \frac{(2\alpha_{2,0} + 2q)(2\gamma_{2,0} + 2q)}{(\alpha_{2,0} + \gamma_{2,0} + 2q)^2} \right], \quad (3.64)$$

e assim, usando a relação (3.49), encontra-se:

$$\begin{aligned} U_{2,0} &= \frac{4}{(\gamma_{2s} - \alpha_{2s})^2} \ln \left[ \frac{(2\alpha_{2s} + 2q)(2\gamma_{2s} + 2q)}{(\gamma_{2s} + \alpha_{2s} + 2q)^2} \right] + \frac{4g_2}{(\alpha_{2s} + q)(\alpha_{2s} + \gamma_{2s} + 2q)(\gamma_{2s} + q)} \\ &+ \frac{(\alpha_{2s}^2 + 4\gamma_{2s}\alpha_{2s} + 6\alpha_{2s}q + 6q + \gamma_{2s}^2 + 6\gamma_{2s}q)g_2^2}{(\alpha_{2s} + q)(\alpha_{2s} + \gamma_{2s} + 2q)(\gamma_{2s} + q)}. \end{aligned} \quad (3.65)$$

Então pode-se escrever de (3.56), que

$$E_{2,0}[\alpha, \lambda] = \frac{1}{S_{2,0}}(K_{2,0} + U_{2,0}) = \frac{S'}{S}(K_{2,0} + U_{2,0}), \quad (3.66)$$

onde  $S$  é dado por (3.58),  $S'$  por (3.59),  $K_{2,0}$  por (3.63) e  $U_{2,0}$  por (3.65).

As expressões gerais aqui apresentadas para as funções de estado e o funcional energia possibilitam, em princípio, a análise dos efeitos da blindagem para todos os estados excitados de um sistema mono-eletrônico [26], permitindo também que se faça uma análise da degenerescência de carga  $\alpha_{n,l} \rightarrow (\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l})$  para diferentes valores do fator de blindagem, que tem relação com o tipo de meio material confinante.

Nosso interesse neste trabalho é o estudo de átomos e íons atômicos confinados com dois elétrons. Assim, faremos a extensão do desenvolvimento realizado neste capítulo usando, pela primeira vez, uma abordagem analítica para o problema, com as funções de onda (3.16) e (3.43) que são autofunções para Hamiltoniano com o potencial tipo Yukawa.

## Capítulo 4

# Sistemas com 2 Elétrons sob a Ação de um Potencial Tipo Yukawa

Como discutimos no Capítulo 2, o potencial tipo Yukawa aparece de forma natural na análise de uma carga colocada em um meio quase-neutro. Por outro lado, no Capítulo 3 mostramos que é possível determinar um conjunto completo de funções que descrevem um elétron sujeito a um potencial tipo Yukawa (o átomo de Hidrogênio de Yukawa).

Neste Capítulo, partindo desses resultados, apresentaremos um tratamento para estudar sistemas com dois elétrons sob a influência do potencial tipo Yukawa, simulando um meio material que confina o sistema. Embora o potencial tipo Yukawa já tenha sido usado por outros autores [16, 17, 19, 34] para descrever tais sistemas o nosso desenvolvimento é, até onde sabemos, o primeiro que usa explicitamente as funções do átomo de Hidrogênio de Yukawa para compor as funções de onda dos sistemas. Em consequência, o funcional energia passa a depender dos parâmetros  $\alpha$  e  $\lambda$  o que exige, para aplicá-lo a casos específicos, que adotemos uma carga média constante obtida pelo método variacional para o sistema sem confinamento. Mostraremos nosso desenvolvimento para o estado fundamental ( $1s^2$ ) e o primeiro estado excitado ( $1s2s$ ) explicitando as funções de onda e o funcional energia em função do parâmetro

de blindagem  $q$ , o que permite a análise de alguns efeitos sobre o sistema de dois elétrons devido à blindagem.

## 4.1 Funcional Energia para Sistemas de 2 Elétrons

Uma descrição precisa de sistemas com dois elétrons, confinados ou não, é de grande interesse desde o início da mecânica quântica e vem sendo tema de muitos trabalhos [13, 16, 18, 34]. No entanto, em sua maioria, os trabalhos envolvendo o tema têm se restringido a descrições numéricas e perturbativas. Neste capítulo nós vamos desenvolver um método analítico para o estudo de tais sistemas sob a influência do potencial tipo Yukawa, que possibilita simular um sistema confinado devido à presença de um meio material (plasma, hélio líquido).

Para situar o problema e estabelecer possíveis diferenças nos enfoques adotados, consideremos o Hamiltoniano eletrônico não relativístico em unidades atômicas para sistemas com dois elétrons e carga nuclear  $Z$ . Tem-se:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Z \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}}, \quad (4.1)$$

em que os índices 1 e 2 referem-se aos dois elétrons do sistema em estudo e o termo  $r_{12} = |r_2 - r_1|$  é a distância entre os elétrons. A função de onda do sistema, proposta por Hylleraas [35] é dada na forma:

$$\psi = \varphi(r_1, r_2) \chi(r_1, r_2, r_{12}) \quad (4.2)$$

em que a função  $\chi$  é incluída para tratar a correlação entre os elétrons. Neste enfoque (sem confinamento) muitos trabalhos têm sido realizados com o objetivo de encontrar-se a melhor expressão para  $\chi$ , sendo algumas delas dadas por:

$$\chi = \begin{cases} e^{br_{12}} \\ 1 + br_{12} \\ 1 + br_{12} + c(r_1 - r_2)^2 \\ 1 - be^{-cr_{12}} \end{cases} \quad (4.3)$$

em que  $c$  e  $b$  são parâmetros a determinar.

Nas coordenadas  $(r_1, r_2, r_{12})$  o Hamiltoniano eletrônico fica escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12} + \hat{H}'_{12} \quad (4.4)$$

com:

$$H_j = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_j^2} + \frac{2}{r_j} \frac{\partial}{\partial r_j} \right) - \frac{2}{r_j} \quad (4.5)$$

$$H_{12} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) - \frac{2}{r_{12}} \quad (4.6)$$

$$\hat{H}'_{12} = - \left( \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{2r_1 r_2} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{2r_1 r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \right) \frac{\partial}{\partial r_{12}} \quad (4.7)$$

onde foi usado o operador nabla:

$$\nabla_j^2 = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r_j} + \hat{r}_{12} \frac{\partial}{\partial r_{12}}. \quad (4.8)$$

Uma das consequências da proposta de Hylleraas é que o problema antes dependente de seis coordenadas, a saber  $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ , é escrito em função de três coordenadas correlacionadas, num sistema pseudo-elíptico, ou seja:

$$\begin{aligned} s &= r_1 + r_2 \\ t &= -r_1 + r_2 \\ u &= r_{12}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Com isto, tem-se que a função de onda é escrita como

$$\psi = \psi(s, t, u) \quad (4.10)$$

e, com o uso do cálculo variacional, a partir da equação de Schrödinger do sistema, monta-se o funcional energia:

$$E = -\frac{1}{N} \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u \Psi^*(s, t, u) (\hat{T} + \hat{V}) \Psi(s, t, u) (s^2 - t^2) dt \quad (4.11)$$

com  $\hat{T}$  o operador da energia cinética, dado por:

$$\begin{aligned} \hat{T} = & u \left[ \left( \frac{\partial}{\partial s} \right)^2 + \left( \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 + \left( \frac{\partial}{\partial u} \right)^2 \right] \\ & + \frac{2}{(s^2 - t^2)} \frac{\partial}{\partial u} \left[ s(u^2 - t^2) \frac{\partial}{\partial s} + t(s^2 - u^2) \frac{\partial}{\partial t} \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

e o termo da energia potencial  $\hat{V}$ , nestas coordenadas, dado por:

$$\hat{V} = \frac{-4suZ + s^2 - t^2}{u(s^2 - t^2)} \quad (4.13)$$

sendo a normalização expressa como:

$$N = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u |\psi(s, t, u)|^2 u (s^2 - t^2) dt. \quad (4.14)$$

Para estender esse tratamento a sistemas confinados é preciso impor condições de contorno apropriadas à função  $\psi$  havendo, como explicamos no Capítulo 2, dois desenvolvimentos: aquele que mantém  $\varphi(r_1, r_2)$  e  $\chi(r_1, r_2, r_{12})$  como no caso sem confinamento, impondo as condições de confinamento sobre a função total  $\psi$ , e aquele em que  $\varphi(r_1, r_2)$  e  $\chi(r_1, r_2, r_{12})$  já contêm a condição de confinamento implícita.

Um outro desenvolvimento, como também expresso no Capítulo 2, é alterar o Hamiltoniano  $\hat{H}$  modificando o potencial. Nesse caso, o uso de potencial tipo Yukawa, por exemplo leva, em unidades atômicas, a:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Z \left( \frac{e^{-qr_1}}{r_1} + \frac{e^{-qr_2}}{r_2} \right) + \frac{e^{-qr_{12}}}{r_{12}} \quad (4.15)$$

onde  $q$  é o fator de blindagem característico do meio confinante.

Com o Hamiltoniano (4.15), uma forma encontrada na literatura para analisar o sistema de dois elétrons, é considerar a função  $\psi$  como:

$$\psi = \sum_{i,j} c_{i,j} \phi_i(r_1, r_2) \chi_j(r_1, r_2, r_{12}) \eta, \quad (4.16)$$

onde cada  $\phi_i(r_1, r_2)$  é um determinante  $2 \times 2$ , formado por funções a uma partícula  $\xi(r)$  do tipo Slater,  $\chi_j(r_{12})$  é uma função de correlação a escolher e  $\eta$  corresponde à parte spinorial de forma a que  $\psi$  seja totalmente anti-simétrica. Um fato a notar com este desenvolvimento é que há a necessidade de um número grande de coeficientes  $c_{i,j}$  a determinar para que se obtenha resultados qualitativamente corretos [16].

Nosso tratamento parte do Hamiltoniano (4.15) mas usa para compor  $\phi(r_1, r_2)$ , em lugar de funções  $\xi(r)$  tipo Slater, as auto-funções  $\varphi$  do átomo de Hidrogênio de Yukawa; em consequência, parte da blindagem sentida pelo sistema já se encontra na expressão de  $\phi(r_1, r_2)$ , os parâmetros não lineares das funções  $\varphi$  são otimizados e isto, como veremos, resulta em um método que, com uma única parcela em (4.16) e  $\chi_j(r_1, r_2, r_{12}) = 1$ , determina valores de energia do estado fundamental compatíveis com aqueles de outros autores. Além disso, a expressão obtida para o funcional energia possibilita a análise de efeitos do confinamento que não podem ser discutidos com o tratamento usual.

## 4.2 Estado Fundamental: $1s^2$

Em nosso desenvolvimento escreveremos a função de onda para um sistema com dois elétrons no estado  $1s^2$  como o produto anti-simetrizado de funções solução para o átomo de hidrogênio blindado, multiplicado por um termo adicional contendo a correlação o que resulta, para a parte radial com a proposta (4.16), em:

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = \prod_i^2 \left( e^{-\alpha r_i} \frac{(1 - e^{-\lambda r_i})}{\lambda r_i} \right) \chi(r_{12}),$$

sendo  $\alpha$  a carga efetiva para o estado fundamental e  $\lambda$  o parâmetro de blindagem definido no Capítulo 3 pela Eq.(3.14). Para uma primeira análise do efeito da blindagem no sistema em estudo, consideraremos a função de correlação  $\chi = 1$ , o que nos leva a algumas simplificações. Uma delas é imediata, pois a função para o sistema no estado  $1s^2$  fica escrita como:

$$\psi(r_1, r_2) = N \frac{e^{-\alpha(r_1+r_2)}}{\lambda^2 r_1 r_2} (1 - e^{-\lambda r_1})(1 - e^{-\lambda r_2}), \quad (4.17)$$

em que N é a constante de normalização, e é determinada a partir da expressão

$$\langle \psi | \psi \rangle = 16\pi^2 \frac{N^2}{[2\alpha(2\alpha + \lambda)(\alpha + \lambda)]^2} = 1. \quad (4.18)$$

O Hamiltoniano (4.4) pode ser reescrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Y1} + H_{Y2} + (1 - Z) \left( \frac{e^{-qr_1}}{r_1} + \frac{e^{-qr_2}}{r_2} \right) + \frac{e^{-qr_{12}}}{r_{12}}, \quad (4.19)$$

em que  $H_{Yi}$  ( $i = 1, 2$ ) refere-se ao Hamiltoniano para o átomo de Hidrogênio de Yukawa. Com isto, usando a função (4.17) e a normalização (4.18) determinamos o funcional energia:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (4.20)$$

obtendo para o valor médio do Hamiltoniano

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 2E_{Hy} + \frac{2(1 - Z)}{\langle \psi | \psi \rangle} \langle \psi | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} \psi \rangle + \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \langle \psi | \frac{e^{-qr_{12}}}{r_{12}} \psi \rangle, \quad (4.21)$$

em que  $E_{Hy}$  é a energia obtida para o átomo de Hidrogênio de Yukawa. A interação elétron-núcleo via potencial de Yukawa é dada por:

$$\langle \psi | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \psi \rangle = -\frac{16\pi^2}{\lambda^2} \frac{1}{2\alpha(2\alpha + \lambda)(\alpha + \lambda)} \ln \left[ \frac{(2\alpha + q)(2\alpha + 2\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right], \quad (4.22)$$

e a interação elétron-elétron, após extenso desenvolvimento algébrico (Apêndice D), fica dada por:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \frac{e^{-qr_{12}}}{r_{12}} | \psi \rangle &= -\frac{16\pi^2}{\lambda^2} \frac{1}{\alpha(2\alpha + \lambda)(\alpha + \lambda)} \ln \left[ \frac{(2\alpha + q)(2\alpha + 2\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right] + \\ &+ \frac{16\pi^2}{\lambda^4} \left\{ \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \frac{(4\alpha + q)(4\alpha + 2\lambda + q)}{(4\alpha + 2\lambda + q)^2} \right] - \right. \\ &- \frac{4}{(2\alpha + \lambda)} \ln \left[ \frac{(4\alpha + \lambda + q)(4\alpha + 3\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right] + \\ &\left. + \frac{1}{(\alpha + \lambda)} \ln \left[ \frac{(4\alpha + 2\lambda + q)(4\alpha + 4\lambda + q)}{(4\alpha + 3\lambda + q)^2} \right] \right\}. \quad (4.23) \end{aligned}$$

Com estes resultados obtemos para o funcional<sup>1</sup>, a expressão:

$$\begin{aligned} E[\alpha, \lambda] &= \alpha(\alpha + \lambda) \left\{ 1 + \right. \\ &+ \frac{4(Z - 1)(2\alpha + \lambda)}{\lambda^2} \ln \left[ \frac{(2\alpha + q)(2\alpha + 2\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right] + \\ &+ \frac{4(2\alpha + \lambda)^2(\alpha + \lambda)}{\lambda^4} \ln \left[ \frac{(4\alpha + q)(4\alpha + 2\lambda + q)}{(4\alpha + 2\lambda + q)^2} \right] - \\ &- \frac{16\alpha(2\alpha + \lambda)(\alpha + \lambda)}{\lambda^4} \ln \left[ \frac{(4\alpha + \lambda + q)(4\alpha + 3\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right] + \\ &\left. + \frac{4\alpha(2\alpha + \lambda)^2}{\lambda^4} \ln \left[ \frac{(4\alpha + 2\lambda + q)(4\alpha + 4\lambda + q)}{(4\alpha + 3\lambda + q)^2} \right] \right\}, \quad (4.24) \end{aligned}$$

Nesta última relação, a blindagem da função de onda  $\lambda$  e a carga nuclear efetiva  $\alpha$  são os parâmetros variacionais. Assim, para se obter o mínimo de  $E[\alpha, \lambda]$

<sup>1</sup>Embora a expressão final seja uma função dos parâmetros, continuaremos a nos referir a  $E[\sigma, \lambda]$  como funcional.

deve-se calcular as derivadas em relação a  $\alpha$  e  $\lambda$  e impor que essas derivadas sejam nulas; no entanto, este procedimento leva a duas equações transcendentais acopladas, não tratáveis analiticamente. Considerando que  $\alpha$  e  $\lambda$  dependem do parâmetro de blindagem  $q$  de forma não trivial, um modo de tratar a expressão (4.24) e suas derivadas é impondo alguma condição adicional. Um resultado do caso do Hidrogênio blindado é que é possível definir uma carga média em termos de  $\alpha$  e  $\gamma$  [27]; estendendo esse conceito ao caso do sistema com dois elétrons temos, então, denominando a carga média de  $\sigma$ , que:

$$\sigma = \frac{1}{2}(\alpha + \gamma). \quad (4.25)$$

Daí, assumiremos por hipótese que esta carga permanece constante, e com:

$$\gamma = \lambda + \alpha, \quad (4.26)$$

a expressão (4.24) torna-se:

$$\begin{aligned} E[\sigma, \lambda] = & \left(\sigma^2 - \frac{\lambda^2}{4}\right) \left\{1 + \right. \\ & \frac{8(Z-1)}{\lambda^2} \ln \left[ \frac{(2\sigma - \lambda + q)(2\sigma + \lambda + q)}{(2\sigma + q)^2} \right] + \\ & \frac{16\sigma^2}{\lambda^4} \left(\sigma + \frac{\lambda}{2}\right) \ln \left[ \frac{(4\sigma - 2\lambda + q)(4\sigma + q)}{(4\sigma - \lambda + q)^2} \right] - \\ & \frac{32\sigma}{\lambda^4} \left(\sigma^2 - \frac{\lambda^2}{4}\right) \ln \left[ \frac{(4\sigma - \lambda + q)(4\sigma + \lambda + q)}{(4\sigma + q)^2} \right] + \\ & \left. \frac{16\sigma^2}{\lambda^4} \left(\sigma - \frac{\lambda}{2}\right) \ln \left[ \frac{(4\sigma + 2\lambda + q)(4\sigma + q)}{(4\sigma + \lambda + q)^2} \right] \right\}. \quad (4.27) \end{aligned}$$

ou seja, podemos determinar o  $\lambda$  que torne  $E[\sigma, \lambda]$  mínimo e então analisar a energia em termos do parâmetro de blindagem do potencial, isto é,  $E[q]$ .

### 4.2.1 Uma Análise Matemática do Funcional Energia para Sistemas com Dois Elétrons

A expressão (4.27) para o funcional energia do estado  $1s^2$ , obtida para descrever um sistema de dois elétrons sob influência do potencial de Yukawa, apresenta uma singularidade em  $\lambda = 0$ . Podemos fazer uma análise deste funcional, expandindo em série de Taylor os termos logaritmos em torno de  $\lambda = 0$  e, com isto, obter:

$$\begin{aligned}
E[\sigma, \lambda] = & \sigma^2 - \frac{8\sigma^3 Z}{(2\sigma + q)^2} + \frac{8\sigma^3}{(2\sigma + q)^2} - \frac{8\sigma^3}{(4\sigma + q)^2} - \frac{32\sigma^4}{(4\sigma + q)^3} - \frac{96\sigma^5}{(4\sigma + q)^4} \\
& + \left( \frac{4\sigma^3}{(2\sigma + q)^4} - \frac{4\sigma^3 Z}{(2\sigma + q)^4} + \frac{2\sigma Z}{(2\sigma + q)^2} + \frac{2\sigma}{(4\sigma + q)^2} + \right. \\
& + \left. \frac{8\sigma^2}{(4\sigma + q)^3} + \frac{20\sigma^3}{(4\sigma + q)^4} - \frac{96\sigma}{(4\sigma + q)^5} - \frac{1}{4} \right) \lambda^2 + \\
& + \left( \frac{\sigma Z}{(2\sigma + q)^4} - \frac{\sigma}{(2\sigma + q)^4} + \frac{\sigma}{(4\sigma + q)^4} + \frac{24\sigma^2}{(4\sigma + q)^5} \right) \lambda^4
\end{aligned} \tag{4.28}$$

O comportamento do primeiro termo logarítmico da expressão (4.27) e de sua expansão em torno de  $\lambda = 0$  encontra-se na Fig.(4.1), onde foram utilizados os parâmetros referentes ao Hélio. Nota-se boa concordância entre a função e sua expansão; um comportamento similar é obtido para os outros termos, o que justifica o uso (4.28) de na análise do problema em estudo.

A expressão (4.28) apresenta grande semelhança com a energia livre no modelo de Transição de Fase Contínua de Landau [43] (apêndice C), ou seja, o nosso funcional energia tem a forma:

$$E(\sigma, \lambda) = E_0 + A\lambda^2 + B\lambda^4. \tag{4.29}$$

com:

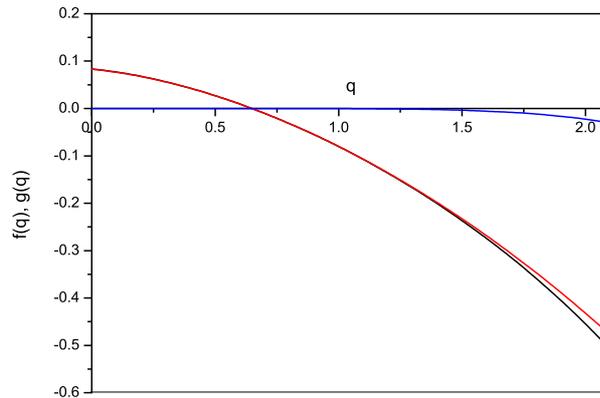
$$E_0 = \sigma^2 - \frac{8\sigma^3 Z}{(2\sigma + q)^2} + \frac{8\sigma^3}{(2\sigma + q)^2} - \frac{8\sigma^3}{(4\sigma + q)^2} - \frac{32\sigma^4}{(4\sigma + q)^3} - \frac{96\sigma^5}{(4\sigma + q)^4}, \tag{4.30}$$

$$\begin{aligned}
A = & \frac{4\sigma^3}{(2\sigma + q)^4} - \frac{4\sigma^3 Z}{(2\sigma + q)^4} + \frac{2\sigma Z}{(2\sigma + q)^2} \\
& + \frac{2\sigma}{(4\sigma + q)^2} + \frac{8\sigma^2}{(4\sigma + q)^3} + \frac{20\sigma^3}{(4\sigma + q)^4} - \frac{96\sigma}{(4\sigma + q)^5} - \frac{1}{4}
\end{aligned} \quad (4.31)$$

e

$$B = \frac{\sigma Z}{(2\sigma + q)^4} - \frac{\sigma}{(2\sigma + q)^4} + \frac{\sigma}{(4\sigma + q)^4} + \frac{24\sigma^2}{(4\sigma + q)^5} \quad (4.32)$$

Figura 4.1: Comparação entre a função logarítmica  $f(q)$ , em preto, e a expansão  $g(q)$ , em vermelho, utilizada neste trabalho; em azul encontra-se a diferença entre as duas expressões.



É fácil perceber que a expressão (4.30) pode ser obtida utilizando a função de onda sem blindagem, isto é:

$$\psi = Ne^{-\sigma(r_1+r_2)}, \quad (4.33)$$

sendo  $N$  uma constante de normalização, com o Hamiltoniano dado por (4.19).

Algumas propriedades podem ser estudadas a partir da análise do coeficiente  $A$  da expressão (4.29). Em analogia com a teoria de Landau (vide Apêndice C) temos

então que, quando  $A > 0$ , o sistema encontra-se na fase mais simétrica; quando este coeficiente se anula o sistema passa por uma drástica mudança em suas características, isto é, inicia-se uma "transição de fase" e, quando  $A < 0$ , o sistema encontra-se na fase em que há uma perda de simetria. Em nosso modelo esta quebra na simetria apresenta-se para um dado valor  $q = q'$ , para o qual as cargas  $\alpha$  e  $\gamma$  começam a distinguir-se levando a uma blindagem não nula, isto é  $\lambda \neq 0$ . Voltaremos a discutir este aspecto no Capítulo 5.

### 4.2.2 Simetria de Cargas e Carga Média

Como foi discutido na secção 3.1.1, referente a átomos mono-eletrônicos, a presença do parâmetro  $q \neq 0$  conduz ao que se denomina quebra de simetria de cargas; essa denominação é justificada porque com  $q \neq 0$  a função de onda do sistema, em lugar de depender apenas da carga  $\alpha$  (que aparece no caso sem blindagem), depende também do parâmetro  $\gamma$ , denominado carga dual, sendo  $\alpha \neq \gamma$ . Já se  $q = 0$ , obtém-se  $\alpha = \gamma$ , ou seja, tem-se uma simetria entre essas cargas. Nota-se ainda que a análise desse fato pode ser realizada considerando o parâmetro  $\lambda$  definido por (3.14). Pelas expressões (4.17) e (4.24) observa-se que um fenômeno equivalente ocorre no caso de sistemas com dois elétrons; com efeito, se  $\lambda \rightarrow 0$ , tem-se  $\alpha = \gamma$  e a função de onda (4.17) torna-se:

$$\psi = Ne^{-\alpha(r_1+r_2)}, \quad (4.34)$$

sendo  $N$  uma constante de normalização, e esta função depende apenas da carga efetiva  $\alpha$ , ou seja, o sistema não apresenta quebra na simetria de carga. Para  $\lambda \neq 0$ , o sistema perde a simetria de carga, isto é,  $\alpha \neq \gamma$  e o funcional energia é dado por (4.24); há também valores de  $\alpha$  e  $\gamma$ , denominados críticos, para os quais a energia se anula e os elétrons encontram-se em um estado não ligado. Esses valores são obtidos para um dado  $q = q^*$ , tal que:

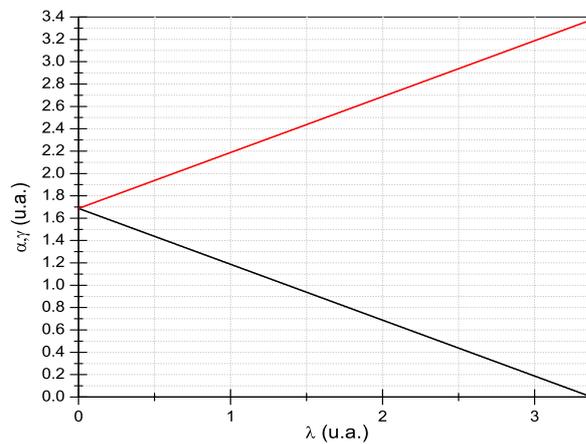
$$\alpha(q^*) = \alpha^* = 0 \quad (4.35)$$

e

$$\gamma(q^*) = \gamma^* = \lambda^*. \quad (4.36)$$

Concluindo esta secção, observamos que o conceito de carga média (4.25) baseia-se no fato que, à medida que o parâmetro de blindagem  $q$  aumenta, há um decréscimo na carga  $\alpha$  e um acréscimo na carga  $\gamma$  como mostra a Fig.(4.2) e que, para  $q = 0$  tem-se  $\sigma = \alpha = \gamma$  e  $\lambda = 0$ .

Figura 4.2: As cargas nuclear  $\alpha$  (em preto) e dual  $\gamma$  (vermelho) em função do parâmetro  $\lambda$



Assim, torna-se natural para determinar o valor de  $\sigma$ , considerar a expressão (4.28) para  $q = 0$  e  $\sigma = \alpha = \gamma$ , ou seja:

$$E_0[\sigma] = \sigma^2 + \frac{5}{8}\sigma - 2\sigma Z, \quad (4.37)$$

da qual se obtém para determinar o valor mínimo de  $E_0[\sigma]$  a relação:

$$\frac{\partial E_0}{\partial \sigma} = 2\sigma + \frac{5}{8} - 2Z = 0, \quad (4.38)$$

e daí:

$$\sigma = \frac{1}{2}\left(2Z - \frac{5}{8}\right). \quad (4.39)$$

### 4.3 Primeiro Estado Excitado: 1s2s

Embora nosso objetivo, neste texto, seja estudar o estado fundamental, por uma questão de completeza iremos deduzir aqui a expressão do funcional energia para o primeiro estado excitado, 1s2s. Para tal estudo, o problema apresenta algumas diferenças devido à existência de diferentes configurações espinoriais possíveis. Na realidade, ao considerar o estado 1s2s para o sistema, podemos ter duas configurações com propriedades distintas: o estado singlete  $^1S$  e o estado tripleto  $^3S$ . Isto se deve às diferentes formas  $(I_1, I_2, I_3, I_4)$  que podemos orientar os spins de dois elétrons nos orbitais 1s e 2s, a saber:

$$\begin{array}{cccc} 2s & (\uparrow) & (\downarrow) & (\uparrow) & (\downarrow) \\ 1s & (\uparrow) & (\downarrow) & (\downarrow) & (\uparrow) \\ & I_1 & I_2 & I_3 & I_4 \end{array}$$

A partir destas configurações de spins podemos identificar os estados pertencentes ao tripleto, com  $S = 1$  e  $M_s = 1, 0, -1$ , como:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1) & \varphi_{1s}(2) \\ \varphi_{2s}(1) & \varphi_{2s}(2) \end{vmatrix} (\uparrow)_{(1)}(\uparrow)_{(2)} \quad (4.40)$$

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1) & \varphi_{1s}(2) \\ \varphi_{2s}(1) & \varphi_{2s}(2) \end{vmatrix} \{(\uparrow)_{(1)}(\downarrow)_{(2)} + (\downarrow)_{(1)}(\uparrow)_{(2)}\} \quad (4.41)$$

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1) & \varphi_{1s}(2) \\ \varphi_{2s}(1) & \varphi_{2s}(2) \end{vmatrix} (\downarrow)_{(1)}(\downarrow)_{(2)}, \quad (4.42)$$

enquanto, para o estado singlete,  $S = 0$  e  $M_s = 0$ , obtemos:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) + \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow)_{(1)}(\downarrow)_{(2)} - (\downarrow)_{(1)}(\uparrow)_{(2)}]. \quad (4.43)$$

Nas expressões (4.40)-(4.43) as funções  $\varphi_{1s}$  e  $\varphi_{2s}$  usadas são as encontradas para o átomo de Hidrogênio de Yukawa, a saber:

$$\varphi_{1s}(r) = A_{1s} e^{-\alpha_{1s} r} \left( \frac{1 - e^{-\lambda_{1s} r}}{\lambda_{1s} r} \right) \quad (4.44)$$

e

$$\varphi_{2s}(r) = A_{2s} e^{-\frac{\alpha_{2s}}{2} r} (2 - g_2 r) \left( \frac{1 - e^{-\frac{\lambda_{2s}}{2} r}}{\frac{\lambda_{2s}}{2} r} \right) \quad (4.45)$$

em que  $A_{1s}$  e  $A_{2s}$  são as constantes de normalização, e  $g_2$  é dada por (3.10). Estas funções obedecem a relação de ortogonalização (3.34), ou seja:

$$\langle \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle = 0, \quad (4.46)$$

$$\langle \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle = 4\pi \frac{1}{2\alpha_1(2\alpha_1 + \lambda_1)(2\alpha_1 + 2\lambda_1)}, \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \rangle = & \frac{16\pi}{\lambda_2^2} \left[ \frac{4\lambda_2^2}{\alpha_2(2\alpha_2 + \lambda_2)(\alpha_2 + \lambda_2)} - 2g_2\lambda_2^2 \frac{(6\alpha_2^2 + 6\alpha_2\lambda_2 + \lambda_2^2)}{\alpha_2^2(2\alpha_2 + \lambda_2)^2(\alpha_2 + \lambda_2)^2} \right. \\ & \left. + 2g_2^2 \frac{(8\alpha_2^6 + 24\alpha_2^5\lambda_2 + 48\alpha_2^4\lambda_2^2 + 56\alpha_2^3\lambda_2^3 + 33\alpha_2^2\lambda_2^4 + 9\alpha_2\lambda_2^5 + \lambda_2^6)}{\alpha_2^3(2\alpha_2 + \lambda_2)^3(\alpha_2 + \lambda_2)^3} \right]. \end{aligned} \quad (4.48)$$

O funcional energia para o sistema fica então escrito como:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \left\{ \langle \psi | \hat{H}_{Y1} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}_{Y2} | \psi \rangle + 2(1 - Z) \langle \psi | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{e^{-qr_{12}}}{r_{12}} | \psi \rangle \right\}, \end{aligned} \quad (4.49)$$

com  $|\psi\rangle$  a função que representa o estado singlete ou tripleto, e o Hamiltoniano  $\hat{H}$

dado pela expressão (4.19). Após integração na parte espinorial, o termo no denominador da expressão (4.49) fica dado por;

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \rangle, \quad (4.50)$$

e os dois primeiros termos deste funcional podem ser expressos por:

$$\langle \psi | \hat{H}_{Yi} | \psi \rangle = \langle \varphi_{1s}(1) \varphi_{2s}(2) \pm \varphi_{1s}(2) \varphi_{2s}(1) | \hat{H}_{Yi} | \varphi_{1s}(1) \varphi_{2s}(2) \pm \varphi_{1s}(2) \varphi_{2s}(1) \rangle, \quad (4.51)$$

em que os sinais + e - representam os estados singleto e tripleto, respectivamente. Considerando a ortogonalidade das funções dada por (4.46), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H}_{Yi} | \psi \rangle &= \langle \varphi_{1s}(1) \varphi_{2s}(2) | \hat{H}_{Yi} | \varphi_{1s}(1) \varphi_{2s}(2) \rangle + \langle \varphi_{1s}(2) \varphi_{2s}(1) | \hat{H}_{Yi} | \varphi_{1s}(2) \varphi_{2s}(1) \rangle \\ &= E_{1s} \langle \psi | \psi \rangle + E_{2s} \langle \psi | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (4.52)$$

para o estado singleto e para o estado tripleto, em que  $E_{1s}$  e  $E_{2s}$  são os auto-valores obtidos no Capítulo 3 para os estados 1s e 2s, respectivamente.

Para a interação elétron-núcleo, obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \psi \rangle &= \langle \varphi_{1s}(1) \varphi_{2s}(2) | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \varphi_{1s}(1) \varphi_{2s}(2) \rangle + \langle \varphi_{1s}(2) \varphi_{2s}(1) | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \varphi_{1s}(2) \varphi_{2s}(1) \rangle \\ &= \langle \varphi_{1s}(1) | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \varphi_{1s}(1) \rangle \langle \varphi_{2s}(2) | \varphi_{2s}(2) \rangle + \\ &\quad + \langle \varphi_{2s}(1) | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \varphi_{2s}(1) \rangle \langle \varphi_{1s}(2) | \varphi_{1s}(2) \rangle, \end{aligned} \quad (4.53)$$

em que,

$$\langle \varphi_{1s}(1) | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \varphi_{1s}(1) \rangle = \frac{4\pi}{\lambda_{1s}^2} \ln \left[ \frac{(2\alpha_{1s} + q)(2\alpha_{1s} + 2\lambda_{1s} + q)}{(2\alpha_{1s} + \lambda_{1s} + q)^2} \right] \quad (4.54)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2s}(1) | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \varphi_{2s}(1) \rangle &= -\frac{32\pi}{\lambda_{2s}^2} \ln \left[ \frac{(\alpha_{2s} + q)(\alpha_{2s} + \lambda_{2s} + q)}{(\alpha_{2s} + \frac{\lambda_{2s}}{2} + q)^2} \right] \\ &\quad - \frac{16\pi g_2}{\lambda_{2s}^2} \left[ \frac{1}{(\alpha_{2s} + q)} - \frac{4}{(2\alpha_{2s} + \lambda_{2s} + 2q)} + \frac{1}{(\alpha_{2s} + \lambda_{2s} + q)} \right] \end{aligned} \quad (4.55)$$

Desenvolvendo o termo de interação elétron-elétron obtemos:

$$\langle \psi | \frac{e^{-qr_{12}}}{r_{12}} | \psi \rangle = \begin{cases} J + K \rightarrow \text{para o estado singlete} \\ J - K \rightarrow \text{para o estado tripleto} \end{cases} \quad (4.56)$$

em que:

$$J = \langle \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) | \frac{e^{-qr_{12}}}{r_{12}} | \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) \rangle \quad (4.57)$$

e

$$K = \langle \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) | \frac{e^{-qr_{12}}}{r_{12}} | \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1) \rangle. \quad (4.58)$$

Para as funções (4.44) e (4.45) obtemos:

$$J = \frac{64\pi^2}{\lambda_1^2\lambda_2^2}(J_1 + J_2 + J_3 + J_4), \quad (4.59)$$

onde  $J_1, J_2, J_3$  e  $J_4$  são mostrados no Apêndice E, e

$$\begin{aligned} K = & \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \left( \frac{2}{\lambda_1\lambda_2\beta_i} \left( 2 - \frac{g_2}{\beta_j} \right) \ln \left[ \frac{\beta_i + \beta_j + q}{\beta_i + q} \right] + \frac{4}{\lambda_1\lambda_2\beta_i} \ln \left[ \frac{\beta_i + \beta_j + q}{\beta_j + q} \right] \right. \\ & \left. - \frac{2g_2}{\lambda_1\lambda_2\beta_j} \frac{(2\beta_j + q)}{(\beta_j + q)} \frac{1}{(\beta_i + \beta_j + q)} \right) \end{aligned} \quad (4.60)$$

em que:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \alpha_1 + \frac{1}{2}\alpha_2, \\ \beta_2 &= \alpha_1 + \frac{1}{2}\alpha_2 + \frac{1}{2}\lambda_2, \\ \beta_3 &= \alpha_1 + \frac{1}{2}\alpha_2 + \lambda_1, \\ \beta_4 &= \alpha_1 + \frac{1}{2}\alpha_2 + \lambda_1 + \frac{1}{2}\lambda_2. \end{aligned}$$

Assim, a partir dos resultados (4.50 - 4.60), o funcional energia fica dado por:

$$\begin{aligned}
E[\alpha_1, \lambda_1, \alpha_2, \lambda_2] = & 2(E_{1s} + E_{2s}) + 2(1 - Z) \left\{ \frac{\langle \varphi_{1s} | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \varphi_{1s} \rangle}{\langle \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle} + \frac{\langle \varphi_{2s} | \frac{e^{-qr_1}}{r_1} | \varphi_{2s} \rangle}{\langle \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \rangle} \right\} \\
& + \frac{1}{\langle \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \rangle} (J \pm K) \tag{4.61}
\end{aligned}$$

O significado físico da integral  $J$  está relacionado com a integral Coulombiana que dá a interação entre as distribuições de carga dos elétrons; neste trabalho essa interação se dá via potencial de Yukawa. A integral  $K$  não tem uma interpretação imediata; chamada de integral de troca, pode ser interpretada como a medida da frequência com a qual os elétrons trocam seus estados quânticos [41], mas outras interpretações podem ser encontradas na literatura [38, 42].

Em uma análise das expressões (E.2) e (4.60) espera-se que, para cada valor da blindagem do potencial  $q$ , os valores de  $J$  e  $K$  sejam positivos ou nulo como ocorre para  $q = 0$ , o caso do Hélio livre, em que o estado tripleto é energeticamente mais baixo que o estado singleto; esta análise, no entanto, não é objetivo do presente trabalho.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

Neste capítulo analisaremos o comportamento do funcional encontrado para o estado fundamental do sistema com dois elétrons, discutindo o método para obter sua minimização e analisando os resultados encontrados para a energia. Discutiremos os valores encontrados para os parâmetros críticos assim como possíveis interpretações físicas. Faremos a variação do parâmetro de blindagem para diferentes valores de  $Z$  (número atômico) com o objetivo de comparar nossos resultados com outros autores.

### 5.1 Minimização da Energia: Estado $1s^2$

Como deduzimos no Capítulo 4, a energia para um sistema com dois elétrons e número atômico  $Z$ , sob a influência do potencial de Yukawa, é dada por:

$$\begin{aligned}
 E[\sigma, \lambda] = & \sigma^2 - \frac{8\sigma^3 Z}{(2\sigma + q)^2} + \frac{8\sigma^3}{(2\sigma + q)^2} - \frac{8\sigma^3}{(4\sigma + q)^2} - \frac{32\sigma^4}{(4\sigma + q)^3} - \frac{96\sigma^5}{(4\sigma + q)^4} \\
 & \left( \frac{4\sigma^3}{(2\sigma + q)^4} - \frac{4\sigma^3 Z}{(2\sigma + q)^4} + \frac{2\sigma Z}{(2\sigma + q)^2} + \frac{2\sigma}{(4\sigma + q)^2} + \right. \\
 & \left. \frac{8\sigma^2}{(4\sigma + q)^3} + \frac{20\sigma^3}{(4\sigma + q)^4} - \frac{96\sigma}{(4\sigma + q)^5} - \frac{1}{4} \right) \lambda^2 + \\
 & \left( \frac{\sigma Z}{(2\sigma + q)^4} - \frac{\sigma}{(2\sigma + q)^4} + \frac{\sigma}{(4\sigma + q)^4} + \frac{24\sigma^2}{(4\sigma + q)^5} \right) \lambda^4
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Como vimos, ao introduzir o parâmetro  $\sigma$  definido como:

$$\sigma = \frac{1}{2}(\alpha + \gamma), \quad (5.2)$$

esta expressão fica com dependência somente com o parâmetro variacional  $\lambda$ , podendo ser escrita na forma:

$$E[\lambda] = E_0 + A\lambda^2 + B\lambda^4, \quad (5.3)$$

onde  $E_0$ ,  $A$  e  $B$  são dados por (4.30), (4.31) e (4.32), respectivamente. A condição de extremo para a expressão (5.1) em relação a  $\lambda$  é dada, então, por:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 2A\lambda + 4B\lambda^3 = 0, \quad (5.4)$$

e com isto teremos que os valores extremos são dados por:

$$\lambda_1 = 0 \quad (5.5)$$

e

$$\lambda_2 = \pm \sqrt{-\frac{1}{2} \frac{\left( -\frac{4\sigma^3(Z-1)}{(2\sigma+q)^4} + \frac{2\sigma Z}{(2\sigma+q)^2} + \frac{2\sigma}{(4\sigma+q)^2} + \frac{8\sigma^2}{(4\sigma+q)^3} + \frac{20\sigma^3}{(4\sigma+q)^4} - \frac{96\sigma}{(4\sigma+q)^5} - \frac{1}{4} \right)}{\left( \frac{\sigma(Z-1)}{(2\sigma+q)^4} + \frac{\sigma}{(4\sigma+q)^4} + \frac{24\sigma^2}{(4\sigma+q)^5} \right)}}. \quad (5.6)$$

A condição de mínimo é obtida analisando o sinal da segunda variação, ou seja, a expressão da energia será mínima se:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} = 2A + 12B\lambda^2 > 0. \quad (5.7)$$

Como  $Z$  é inteiro e  $\sigma > 0$  teremos que, como vê-se pela expressão (4.32),  $B > 0$ ,  $\forall q > 0$ ; logo, o sinal da Eq.(5.7) dependerá dos valores que  $A$  possa assumir para cada valor de  $q$ : se  $A > 0$  teremos um único mínimo em  $\lambda = 0$ , isto é,  $E_{min} = E(\lambda_1)$  e, para  $A < 0$  teremos dois mínimos simétricos:  $E_{min} = E(+\lambda_2) = E(-\lambda_2)$ . A mudança no sinal de  $A$  se dá para um dado valor crítico  $q = q'$  que discutiremos na secção (5.4).

Tendo definido o valor de  $\lambda$  que torna o funcional energia um mínimo teremos, então, uma expressão da energia para o estado fundamental de um sistema com dois

elétrons confinado em um meio neutro, simulado via potencial de Yukawa, em termos do parâmetro de blindagem  $q$ , isto é,  $E(q)$ . A carga média  $\sigma$  definida a partir das equações (4.37) e (4.38) dependerá, como mostrado na seção (4.2.1), do sistema atômico de interesse, ou seja, do número atômico  $Z = 2, 3, 4, 5, \dots, N$ .

## 5.2 O Átomo de Hélio Confinado

### 5.2.1 Discussão da Energia

Analisaremos agora o comportamento da expressão (5.1) para o átomo de Hélio, isto é, para  $Z = 2$ . Temos que, na ausência da blindagem ( $\lambda = 0$ ), a energia é dada por:

$$E[\sigma, \lambda] = \left( \sigma^2 - \frac{8\sigma^3 Z}{(2\sigma + q)^2} + \frac{8\sigma^3}{(2\sigma + q)^2} - \frac{8\sigma^3}{(4\sigma + q)^2} - \frac{32\sigma^4}{(4\sigma + q)^3} - \frac{96\sigma^5}{(4\sigma + q)^4} \right) \quad (5.8)$$

que, para  $q = 0$ , reproduz a expressão para o Hélio livre, isto é:

$$E = \sigma^2 - \frac{27}{8}\sigma, \quad (5.9)$$

o que indica que nosso desenvolvimento é correto. O átomo de Hélio foi um dos primeiros sistemas a ser resolvido com o método variacional de Ritz [41], e que leva a valores para a carga efetiva nuclear e para a energia, em unidades atômicas, respectivamente, 1,68750 u.a. e 2,84766 u.a.

Em nosso estudo para o átomo de Hélio de Yukawa utilizamos a carga média constante,  $\sigma = 1,6875$  u.a., e a blindagem  $\lambda$  dada pelas equações (5.5) e (5.6). Os valores da energia para diferentes valores do parâmetro  $q$  são apresentados na Tab.(5.1) onde também estão os resultados apresentados nas referências [16] e [34], obtidos com outros métodos. A comparação entre nossos resultados e aqueles das referências mostra uma concordância satisfatória, devendo-se ressaltar que usamos um número bem menor de funções base e parâmetros. O comportamento para a energia  $E(q)$

pode ser visto na Fig.(5.1), onde estão traçadas as curvas para a expressão (5.1) e para a expressão (5.8), com  $Z = 2$ .

Uma outra análise pode ser feita, para ilustrar este confinamento, comparando nossos resultados com os obtidos na referência [13] em que a energia foi calculada para diferentes raios de confinamento usando um método CI (Interação de Configurações). Esta comparação, Tab.(5.2), permite estabelecer uma correspondência entre o parâmetro  $q$ , que dá o alcance da blindagem do potencial, com o raio de confinamento; por exemplo, para  $q = 0$  temos  $R \rightarrow \infty$ , como era de se esperar para o sistema livre; à medida que aumentamos o parâmetro  $q$ , o raio de confinamento diminui [vide Tab.(5.2)]. Esta análise indica que é possível, com nosso desenvolvimento, estudar sistemas sob alta pressão.

Lembrando que a blindagem da função de onda e a carga média são definidas, respectivamente, em termos das cargas nuclear e dual pelas equações:

$$\lambda = \gamma - \alpha \quad (5.10)$$

e

$$\sigma = \frac{1}{2}(\alpha + \gamma), \quad (5.11)$$

conhecidas a forma funcional  $\lambda(q)$  e a constante  $\sigma$ , podemos escrever a carga nuclear como:

$$\alpha = \sigma - \frac{\lambda}{2}, \quad (5.12)$$

e a carga dual como:

$$\gamma = \sigma + \frac{\lambda}{2}. \quad (5.13)$$

O comportamento destes parâmetros em termos de  $q$  está mostrado na Fig.(5.2), onde podemos perceber uma região abaixo do valor  $q = q' = 0,64856$  u.a., para a qual a blindagem da função de onda não é efetiva; em outras palavras, para valores de  $q < q'$  o sistema pode ser descrito tanto pelo funcional (5.8) quanto pela expressão (5.1), pois  $\lambda = 0$ ; para valores a partir de  $q'$ , isto é, para  $\lambda \neq 0$ , temos que os valores obtidos

para a expressão (5.1) começam a diferir dos obtidos pela expressão (5.8), mostrando o deslocamento do espectro da energia devido à blindagem.

Tabela 5.1: Energia do Estado Fundamental para o Átomo de Hélio com diferentes valores de  $q$ :  $E_1$  - nosso resultado usando a função com blindagem;  $E_2$  - nosso resultado para a função sem blindagem;  $E_3$  - resultados de Saha et al [16] e  $E_4$  - resultados de Lam and Varshni [19].

$q$ (u.a.)	$E_1$ (u.a.)	$E_2$ (u.a.)	$E_3$ (u.a.) [16]	$E_4$ (u.a.) [19]
0,00	-2,865998641	-2,847656247	-2,9037162	-2,90243
0,01	-2,835895710	-2,817775263	-2,8738306	-2,87255
0,50	-1,602311393	-1,600381169	-1,6552679	-1,65253
1,00	-0,738892824	-0,722489668	-0,8159995	-0,80851
1,58	-0,154432380	0,006053768		
2,00	-0,002527532		0,012209	-0,00630
2,06	-0,000000524			
2,1				0,02010

Tabela 5.2: Comparação entre nossos resultados ( $E_a$ ) para diferentes  $q$  com os obtidos por Rivelino e Vianna [13] com o confinamento espacial para diferentes raios

$q$ (u.a.)	$E_a$ (u.a.)	$E_b$ (u.a.) [13]	R (u.a.)
0,00	-2,865998641	-2,8764	$\infty$
0,01	-2,835895710	-2,8684	3,0
0,06	-2,688714554	-2,6947	2,2
0,13	-2,491625808	-2,5028	2,0
0,40	-1,819403530	-1,8250	1,6
0,47	-1,665757028	-1,6914	1,5
0,50	-1,602311393	-1,6011	1,4
0,53	-1,540273688	-1,5495	1,3

Figura 5.1:  $E(q)$  usando uma função sem blindagem (preto) e usando a função com blindagem (vermelho).

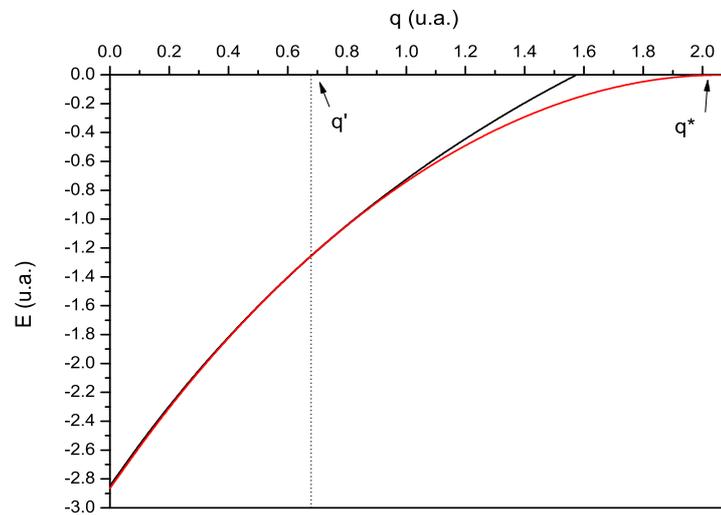
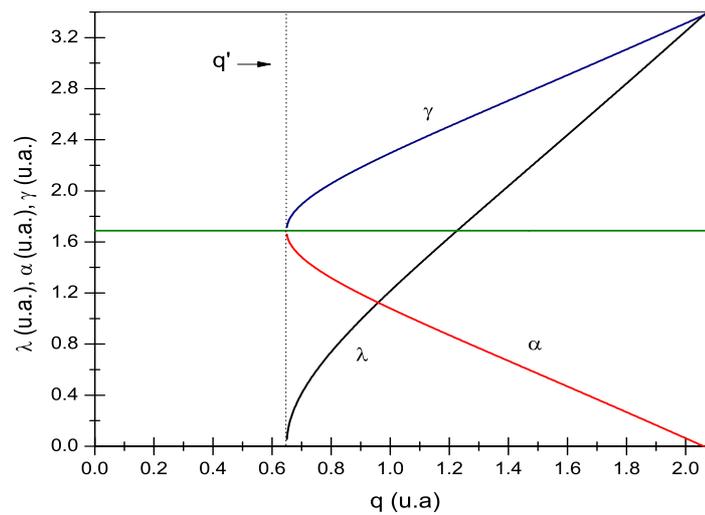


Figura 5.2: O parâmetro  $\lambda$  (preto), a carga nuclear efetiva  $\alpha$  (vermelho) e a carga dual  $\gamma$  (azul) em função da blindagem do potencial  $q$



## 5.2.2 Energia de Ionização

A energia de ionização para um átomo de Hélio, em função da blindagem, pode ser obtida a partir da diferença entre a energia para o átomo de Hélio neutro de Yukawa e a energia para o íon  $He^+$  de Yukawa, isto é:

$$\Delta E = E_{He^+} - E_{He}. \quad (5.14)$$

Nessa relação,  $E_{He}$  foi obtida na secção anterior e  $E_{He^+}$  pode ser calculada usando uma generalização da energia (3.23) para o átomo de Hidrogênio blindado dada por:

$$E[\alpha, \lambda] = \frac{\alpha(\alpha + \lambda)}{2} \left\{ 1 + \frac{4Z(2\alpha + \lambda)}{\lambda^2} \ln \left[ \frac{(2\alpha + q)(2\alpha + 2\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right] \right\}. \quad (5.15)$$

Na Tabela (5.3) mostramos nossos resultados da energia de ionização do Hélio de Yukawa para diferentes valores do parâmetro de blindagem do potencial  $q$ , e os resultados obtidos por Lam e Varshni [19]. Vale ressaltar que utilizamos funções de onda que não contêm a função  $\chi$  relacionada com a correlação entre os elétrons, o que foi utilizado por Lam e Varshni.

Tabela 5.3:  $E_{He}$  e  $E_{He^+}$ , nossos resultados para o átomo e o íon de Hélio de Yukawa;  $\Delta E_a$  nosso resultado para a energia de ionização;  $\Delta E_b$  resultados obtidos por Lam e Varshni [19]

q (u.a)	$E_{He}$ (u.a)	$E_{He^+}$ (u.a)	$\Delta E_a$ (u.a)	$\Delta E_b$ (u.a) [19]
0,00	-2,865998641	-2,000000000	0,86599864	0,90243
0,01	-2,835895710	-1,98007475	0,85582095	0,89248
0,50	-1,602311393	-1,16204777	0,44026362	0,48885
1,00	-0,738892824	-0,58050312	0,15838969	0,21604
1,58	-0,154432378	-0,16122284	-0,00679046	
1,80				-0,00950

O bom comportamento de nossos resultados, tanto para a energia do íon  $He^+$  quanto para a energia de ionização  $\Delta E$  pode ser visto nas figuras (5.3) e (5.4). Podemos ainda identificar o parâmetro crítico  $q^* = 1,58$  (u.a.) para o qual a energia de ionização se anula, sendo ele menor do que o daqueles autores [19].

Figura 5.3: Nossos resultados para a energias em função da blindagem do potencial

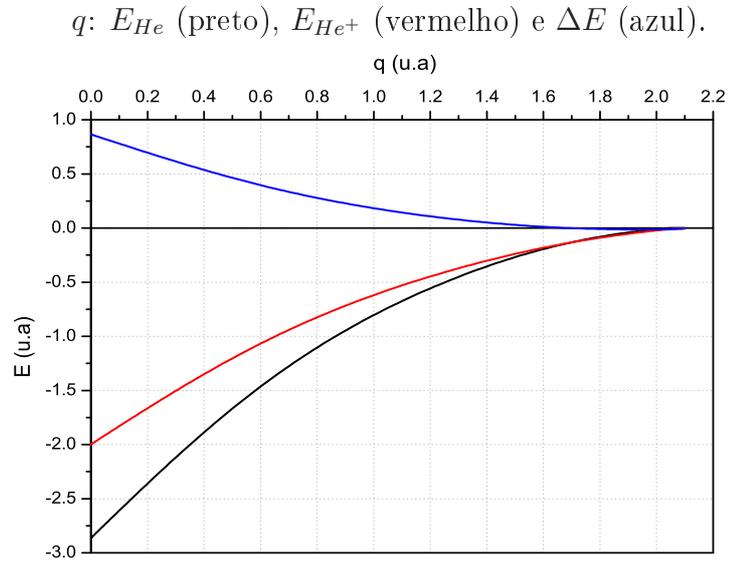
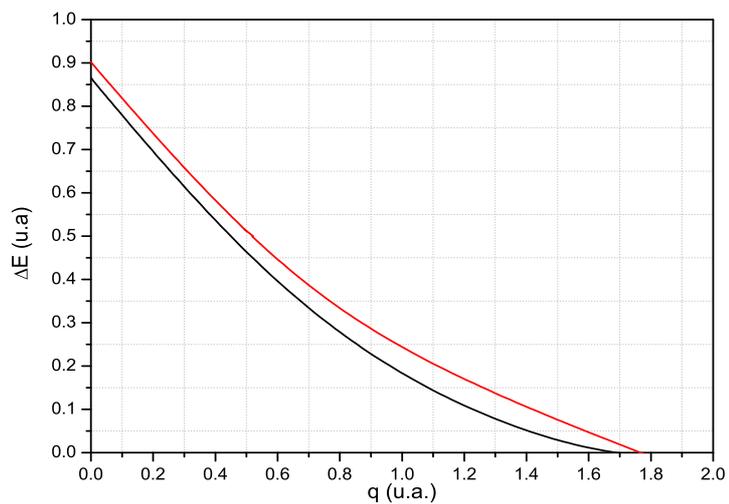


Figura 5.4: Energia de ionização  $\Delta E$  em função da blindagem do potencial  $q$ : em preto, nossos resultados; em vermelho os resultados obtidos por Lam e Varshni [19]



### 5.3 Íons de dois Elétrons Confinados

Os resultados por nós obtidos para a energia do estado fundamental, de íons de dois elétrons com o número atômico  $Z$  variando de 3 até 18, estão mostrados nas Tabelas (5.4) e (5.5) comparando-os com os obtidos por Saha et al [16]. Nossos valores para pequenos  $q$  mostram uma boa concordância com os obtidos por Saha et al, enquanto que, para uma faixa de valores de  $q \rightarrow q^*$ , isto é, próximos à vizinhança em que a energia se anula, nossos resultados variam mais lentamente. Em consequência, pelo nosso desenvolvimento, há necessidade de um  $q$  maior para atingir o estado em que a energia se anula ( $q = q^*$ ), isto é, o estado em que o íon passa do estado ligado para um estado não ligado demonstrando, portanto, ser nosso modelo mais estável. Nas figuras(5.5) e (5.6) podemos ver como o termo de blindagem da função de onda interfere no comportamento da energia, para íons com dois elétrons e número atômico  $Z$  variando de 2 a 18.

Figura 5.5: Energia do estado fundamental para os íons de Yukawa ( $Z=2-18$ ) de dois elétrons, em função de  $q$ , usando como função base orbitais do tipo Slater

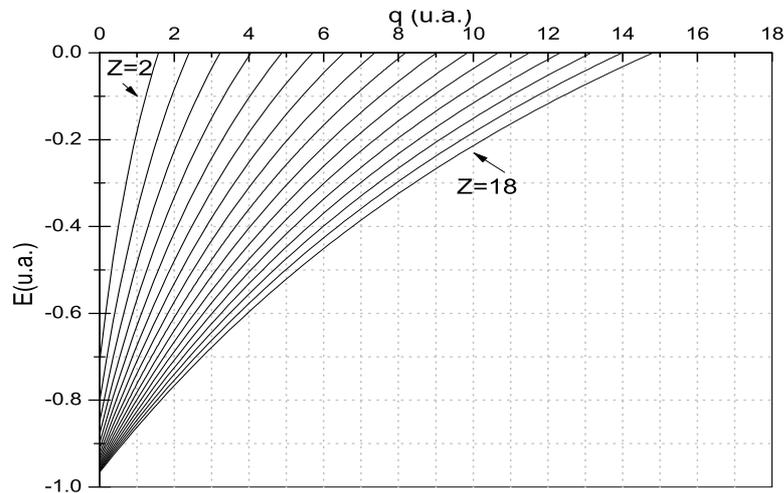


Figura 5.6: Energia do estado fundamental para os íons de Yukawa ( $Z=2-18$ ) de dois elétrons, em função de  $q$ , usando como função base orbitais do Hidrogênio de

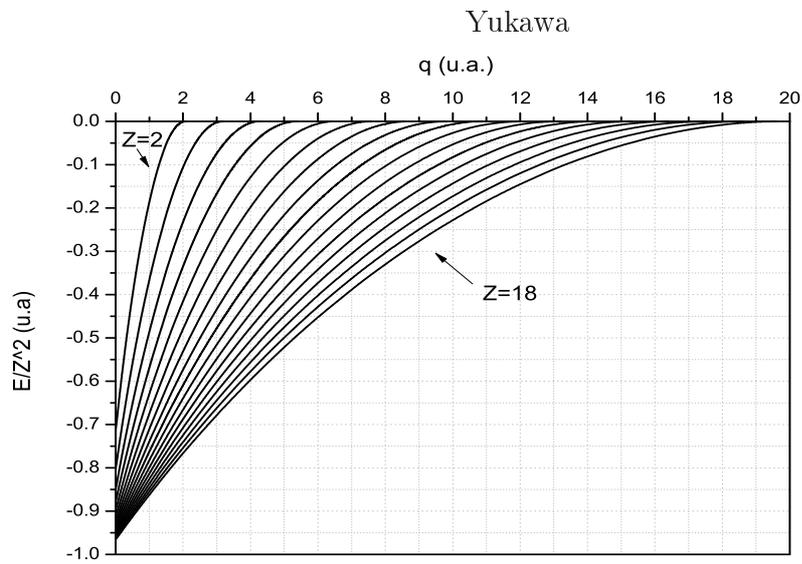


Tabela 5.4: Energia do estado fundamental para íons de Yukawa de dois elétrons com  $Z = 3-10$ , para diferentes valores da blindagem do potencial  $q$ :  $E_a$ , nossos resultados;  $E_b$  resultados obtidos por Saha et al [16].

	q(u.a.)	$E_a$ ( u.a.)	$E_b$ (u.a.)[16]		q(u.a.)	$E_a$ (u.a.)	$E_b$ (u.a.)[16]
$Li^+$	0,00	-7,239883815	-7,2798191	$N^{+5}$	0,00	-44,722656250	-44,7811410
	0,01	-7,189889012	-7,2299475		0,10	-43,436747240	-43,4951930
	0,10	-6,751066569	-6,7924170		1,00	-33,018117130	-33,0836690
	1,00	-3,282091673	-3,3612769		3,00	-15,795433910	-16,0728510
	2,00	-0,956991843	-1,0911718		5,00	-5,086033819	-5,4897864
	3,00	-0,019461100	0,0760120		7,00	-0,270279725	0,5619190
	3,16	-0,000008292	-		7,59	-0,000002010	-
$Be^{+2}$	0,00	-13,597656250	-13,6555510	$O^{+6}$	0,00	-59,09765625	-59,1562220
	0,01	-13,527792040	-13,5856860		0,01	-58,94779936	-59,0063650
	0,10	-12,911024530	-12,9688070		0,10	-57,61186414	-57,6704000
	1,00	-7,754478108	-7,8295851		1,00	-45,41742241	-45,4816060
	2,00	-3,723643808	-3,8955804		3,00	-24,49102615	-24,7554970
	4,00	-0,054251711	0,0487819		5,00	-10,36905349	-10,8928660
	4,27	-0,000001520	-		8,00	-0,37987940	0,7822730
$B^{+3}$	0,00	-21,972656270	-22,0308750	$F^{+7}$	0,00	-75,47265625	-75,5314010
	0,50	-17,797590170	-17,8556070		0,01	-75,30280023	-75,3615450
	1,00	-14,192623130	-14,2631260		0,10	-73,78695453	-73,8456740
	2,00	-8,378603256	-8,5425180		1,00	-59,81156757	-59,8748150
	3,00	-4,168989280	-4,4433146		2,00	-46,48228110	-46,6052850
	5,00	-0,107532295	0,1874330		4,00	-25,53372301	-25,9662680
	5,37	-0,000017730	-		9,00	-0,50833549	0,8907578
$C^{+4}$	0,00	-32,347656220	-32,4060700	9,80	-0,00000586	-	
	0,10	-31,261589770	-31,3199510	$Ne^{+8}$	0,00	-93,86369517	-93,9064520
	1,00	-22,611243750	-22,6787910		0,01	-93,67380888	-93,7165960
	3,00	-9,029409591	-9,3165517		1,00	-76,20657218	-76,2645470
	5,00	-1,669509812	-1,8544507		5,00	-26,60642416	-27,2232990
	6,00	-0,179512004	0,3338110		8,00	-6,56552572	-6,9726818
	6,48	-0,000001670	-		10,00	-0,65566234	1,1547080
			10,91		-0,00000003	-	

Tabela 5.5: Energia do estado fundamental para íons de Yukawa de dois elétrons com  $Z = 11-18$ , para diferentes valores da blindagem do potencial  $q$ :  $E_a$ , nossos resultados;  $E_b$  resultados obtidos por Saha et al [16].

	q(u.a.)	$E_a$ (u.a.)	$E_b$ (u.a.)[16]		q(u.a.)	E(u.a.)	$E_b$ (u.a.)[16]
$Na^{+9}$	0,00	-114,2226564	-114,281650	$P^{+13}$	0,00	-215,72265640	-215,781910
	0,10	-112,1370850	-112,196060		0,10	-212,83723950	-212,896490
	1,00	-94,5897977	-94,651808		1,00	-188,12428240	-188,185080
	4,00	-49,0904874	-49,499513		4,00	-119,69557760	-120,030580
	8,00	-12,4744598	-13,377533		8,00	-53,21019951	-56,468339
	11,00	-0,8218694	1,131968		12,00	-15,49748318	-16,700352
	12,02	-0,0000059	-		15,00	-1,67559520	1,699222
					16,45	-0,00000770	-
$Mg^{+10}$	0,00	-136,5976561	-136,656720	$S^{+4}$	0,00	-246,09765620	-246,156970
	0,10	-134,3121333	-134,371180		1,00	-216,50527740	-216,565910
	1,00	-114,9755021	-115,037090		4,00	-142,27728970	-142,595950
	4,00	-63,7937690	-64,183923		8,00	-70,38670492	-71,890273
	8,00	-20,2630038	-21,421294		10,00	-44,21768486	-46,245436
	12,00	-1,0069624	1,294859		14,00	-9,98526987	-10,210540
	13,12	-0,0000175	-		16,00	-1,93626495	1,784575
					17,55	-0,00001530	-
$Al^{+11}$	0,00	-160,9726563	-161,031800	$Cl^{+15}$	0,00	-278,47265630	-278,532010
	0,10	-158,4871743	-158,546310		0,10	-275,18728930	-275,246630
	1,00	-137,3596109	-137,420880		1,00	-246,88558380	-246,946080
	4,00	-80,4583759	-80,830182		4,00	-166,83907840	-167,141900
	8,00	-29,9391395	-31,269331		8,00	-87,70539462	-89,205294
	13,00	-1,2109460	1,408049		10,00	-58,09380829	-60,245752
	14,23	-0,0000035	-		17,00	-2,21583312	1,959357
					18,66	-0,00000260	-
$Si^{+12}$	0,00	-187,3476563	-187,406870	$Ar^{+16}$	0,00	-312,84765630	-312,907040
	0,10	-184,6622093	-184,721400		0,10	-309,36230990	-309,421680
	1,00	-161,7424555	-161,803470		1,00	-279,26531380	-279,325690
	4,00	-99,0906295	-99,443822		4,00	-193,38366250	-193,671960
	8,00	-41,5122273	-42,940599		8,00	-106,95531200	-108,440230
	10,00	-22,1536855	-23,674964		12,00	-46,98789343	-49,610085
	14,00	-1,4338228	1,540684		18,00	-2,51430064	2,102091
	15,34	-0,0000003	-		19,77	-0,00000060	-

## 5.4 Quebra Espontânea da Simetria das Cargas em Sistemas Confinados com Dois Elétrons

No tratamento do átomo de Hélio (dois elétrons interagindo com o núcleo e entre si via potencial de Coulomb) com o método variacional resulta que a função de onda do estado fundamental é dada por:

$$\psi_{1s} = Ne^{-\alpha(r_1+r_2)}, \quad (5.16)$$

sendo  $N$  uma constante de normalização e  $\alpha$  relacionado com a carga nuclear efetiva. No tratamento do mesmo átomo com dois elétrons, interagindo com o núcleo e entre si via potencial de Yukawa, mostramos que a função de onda do estado fundamental é dada por:

$$\varphi_{1s} = n \frac{e^{-\alpha(r_1+r_2)}}{\lambda^2 r_1 r_2} (1 - e^{-\lambda r_1} - e^{-\lambda r_2} + e^{-\lambda(r_1+r_2)}), \quad (5.17)$$

onde  $\lambda = \gamma - \alpha$ , sendo  $\gamma$  uma carga denominada carga dual. Observa-se então que se  $\lambda$  for nulo, ter-se-á  $\gamma = \alpha$ , ou seja, as cargas são iguais e assim podemos falar de degenerescência de cargas ou de simetria de cargas, dizendo-se em conseqüência que, quando  $\lambda \neq 0$ , há uma quebra de simetria de cargas. Além disso, como vimos no Capítulo 4, ao determinar o funcional energia para a função (5.17) obtemos uma expressão que, após algumas considerações (vide secção 4.2.1), pode ser escrita como:

$$E[\sigma, \lambda] = E_0 + A\lambda^2 + B\lambda^4. \quad (5.18)$$

Essa relação assemelha-se à expressão de Landau para o estudo de transição de fase (vide Apêndice C) se considerarmos  $\lambda$  como parâmetro de ordem, sendo os coeficientes  $A$  e  $B$  dependentes de  $q$ , que aqui substitui a temperatura. De fato, pela figura (5.7) podemos observar que há um valor de  $q$ , ou seja,  $q' = 0,64856$  u.a. que atua como uma temperatura crítica na transição de fase. Chamando  $q'$  de valor crítico da blindagem do potencial tem-se que, para  $q < q'$ ,  $\lambda = 0$  e tem-se um único mínimo para a energia, sendo o valor  $E[\sigma, \lambda]$  o mesmo quando usamos as expressões (5.1) ou (5.8); para  $q \geq q'$  a blindagem passa a ser efetiva, isto é, não nula, e o funcional apresenta dois mínimos.

Comportamento semelhante ao acima exposto tem sido apresentado para o estudo do íon molecular  $H_2^+$  [26] usando o potencial de Yukawa. Nosso resultado, no entanto, é o primeiro para sistemas com dois elétrons blindados e pode indicar que este efeito é característico de sistemas eletrônicos interagindo via potencial de Yukawa. A Fig.(5.8) mostra como o parâmetro crítico varia com o valor do número atômico  $Z$ .

Um outro ponto importante a discutir está relacionado com a passagem do sistema de um estado ligado para um estado não ligado; isto ocorre para um dado valor do parâmetro  $q = q^*$ , para o qual a energia se anula assim como a carga nuclear efetiva. Podemos entender isto, do ponto de vista da física do confinamento em um meio neutro, como tendo o meio uma densidade tal que a interação dos elétrons com o núcleo torna-se muito fraca de forma que a ligação elétron-núcleo é quebrada. Neste ponto temos uma transição de fase ligado-não ligado no sistema imerso em um meio material neutro (plasma, hélio líquido, etc).

Figura 5.7: Energia do Hélio de Yukawa em função de  $\lambda$  para diferentes valores de  $q$

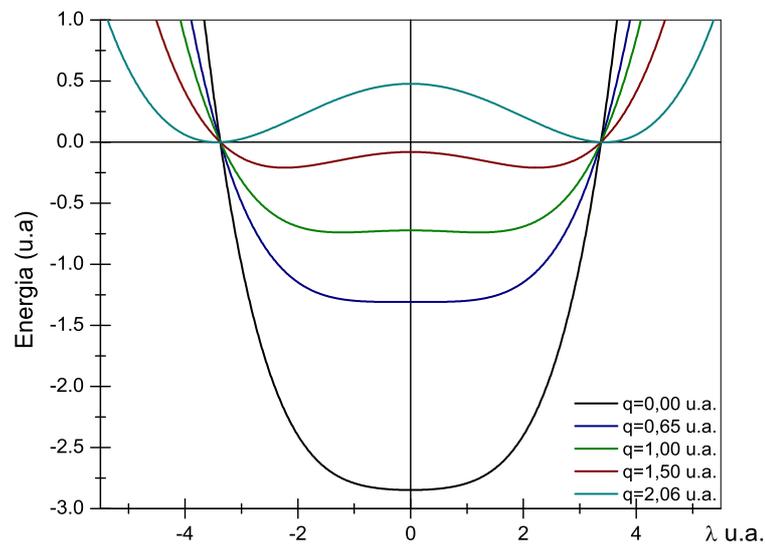
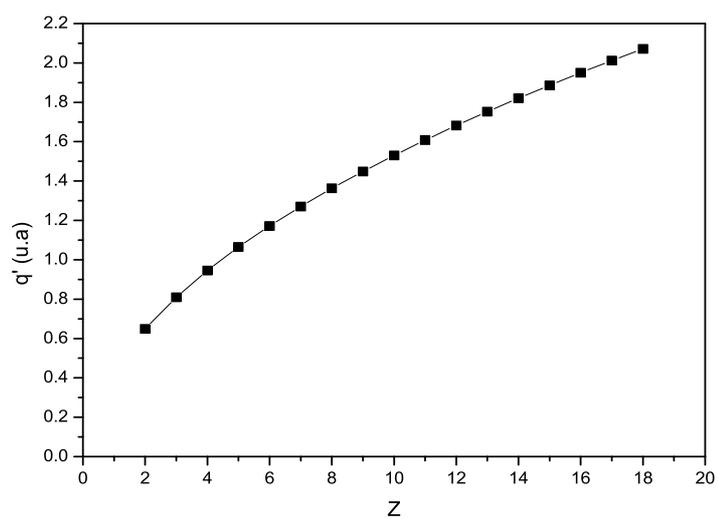


Figura 5.8: Valores críticos  $q'$  da blindagem do potencial  $q$ , para íons com diferentes números atômicos  $Z = 2 - 18$



## Capítulo 6

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho estudamos um sistema formado por dois elétrons interagindo com um núcleo de carga  $Z$  e entre si via potencial de Yukawa (o átomo de Hélio de Yukawa para  $Z = 2$ ). A motivação para a análise de propriedades desse problema é que nesta década o potencial de Yukawa vem sendo usado para simular o comportamento de átomos e íons confinados por um meio neutro, sendo o sistema com dois elétrons o mais simples a incluir a interação entre os elétrons.

Em nosso desenvolvimento, diferentemente de outros autores, usamos como funções base no método variacional combinações de funções mono-eletrônicas do átomo de Hidrogênio de Yukawa. Como consequência, nosso tratamento emprega um número menor de parâmetros a otimizar, e otimiza parâmetros não lineares como a blindagem  $\lambda$  da função de onda.

Com nosso método determinamos o valor da energia do estado fundamental e a energia de ionização do átomo de Hélio confinado para diferentes valores do parâmetro de blindagem do potencial  $q$ , e realizamos cálculos de energia para íons com diferentes  $Z$ .

Embora o número de trabalhos na literatura para sistemas com dois elétrons confinados seja bem menor que para sistemas mono-eletrônicos, foi possível comparar nossos resultados com aqueles obtidos por outros autores. Mostramos que, apesar de

utilizar uma função simples e sem incluir funções dependentes de  $r_{12}$ , nossos resultados são comparáveis a aqueles obtidos por outros autores, utilizando diferentes métodos. Esta análise mostra que, para pequenos valores de  $q$ , nossos resultados apresentam uma boa concordância com os obtidos por outros autores e, para  $q$  maiores, próximos dos valores de transição dos estados ligado-não ligado a energia, em nosso modelo, anula-se de forma mais suave, demonstrando ser esse modelo mais estável.

Nosso tratamento possibilitou também estender a tais sistemas a análise conhecida para o íon  $H_2^+$ , ou seja, que é possível realizar uma análise do funcional  $E[\sigma, \lambda]$  semelhante àquela proposta por Landau na transição de fase contínua; para essa análise  $\lambda$  é considerado um parâmetro de ordem capaz de "quebrar" a simetria das cargas e o parâmetro  $q$  tem um papel correspondente à temperatura no modelo de Landau, sendo inclusive possível determinar um valor crítico  $q = q'$  com o sistema apresentando comportamentos distintos para  $q \geq q'$  e  $q < q'$ .

Neste trabalho nos restringimos ao estudo do estado fundamental  $1s^2$  mas, como mostramos, é possível estender o tratamento para estados excitados; neste sentido apresentamos no Capítulo 4 a expressão do funcional  $E[\alpha_1, \alpha_2, \lambda_1, \lambda_2]$  para o estado  $1s2s$ , explicitando as expressões analíticas para o estado singleto e para o estado tripleto. Uma análise numérica será motivo de seqüência do projeto. No contexto de perspectivas do trabalho podemos também citar a inclusão na função de onda, seguindo Hylleraas, do termo  $\chi(r_1, r_2, r_{12})$  o que propiciará uma análise explícita dos efeitos de correlação eletrônica. Outro sistema que pode ser abordado é o íon  $H^-$ ; este sistema é de grande interesse, em especial na astrofísica, e vem sendo explorado na literatura [33] por suas peculiaridades.

Nosso método pode ser estendido ao estudo de sistemas moleculares simples com dois elétrons, como por exemplo  $(H_2, HeH^+)$ . Campos elétricos e magnéticos aplicados sobre o sistema, isto é, análises do efeito Stark e do efeito Zeeman, podem ser feitas utilizando a abordagem aqui apresentada.

A extensão a sistemas com mais elétrons também é possível. Um cálculo auto-

consistente tipo Hartree-Fock pode ser desenvolvido, haja vista que o método de obtenção das funções base, abordado no Capítulo 3, permite obter todo o espectro para o átomo de Hidrogênio possibilitando, assim, construir uma base composta por soluções do potencial tipo Yukawa. Esta base serviria como alicerce para a construção de um novo formalismo para estudo de sistemas confinados com muitos elétrons, onde poderemos analisar de forma completa os efeitos de blindagem devido ao confinamento em um meio neutro.

## Apêndice A

# Princípio Variacional de Rayleigh-Ritz

De maneira geral, a base do método variacional é o fato que o valor esperado do Hamiltoniano para um estado qualquer  $|\Psi\rangle$  deve satisfazer:

$$\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle \geq E_0, \quad (\text{A.1})$$

onde  $E_0$  representa a energia do estado fundamental, se assumirmos que os estados são normalizados, isto é:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1. \quad (\text{A.2})$$

O princípio variacional denominado de Rayleigh-Ritz surge como um método que serve de base para determinar, de forma aproximada, o espectro de um dado Hamiltoniano  $\hat{H}$ , ou seja, determinar de forma aproximada a energia. Para isto, parte-se de um conjunto de funções tentativa, dependentes de  $n$  parâmetros  $\chi$  variacionais, na forma:

$$\Psi = \Psi(\chi_1, \dots, \chi_n) \quad (\text{A.3})$$

de modo que podemos escrever o funcional

$$E[\chi_1, \dots, \chi_n] = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}, \quad (\text{A.4})$$

e estimar a energia do estado fundamental minimizando o funcional em relação aos parâmetros  $\chi$ , ou seja:

$$\frac{\partial E}{\partial \chi_i} = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{A.5})$$

Em geral a qualidade dos resultados depende da classe de funções usadas. Tais funções devem ser escolhidas a partir do conhecimento prévio do sistema e de algumas propriedades gerais.

Podemos mostrar ainda que, para estados estacionários, a equação de Schrödinger é decorrente da condição de extremo do funcional energia:

$$E[\psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{A.6})$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano do sistema físico. Tem-se assim:

$$\begin{aligned} E[\Psi] + \delta E[\Psi] &= \frac{\langle \Psi + \delta\Psi | \hat{H} | \Psi + \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi + \delta\Psi | \Psi + \delta\Psi \rangle} \\ &= \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \delta\Psi \rangle} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

ou seja,

$$\delta E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle - E \langle \delta\Psi | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \delta\Psi \rangle}. \quad (\text{A.8})$$

Impondo a condição de extremo

$$\delta E = 0, \quad (\text{A.9})$$

e como as variações  $\delta\Psi$  são arbitrárias, tem-se:

$$(\hat{H} - E)|\Psi\rangle = 0, \quad (\text{A.10})$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo, como queríamos demonstrar.

# Apêndice B

## Método de Hylleraas

O método variacional de Hylleraas tem como objetivo incluir a correlação eletrônica na determinação de propriedades atômicas de sistemas com mais de um elétron, tendo sido o primeiro método bem sucedido utilizado para descrever o estado fundamental do átomo de Hélio [35]. Este método, apesar de proposto no início da teoria quântica, continua sendo utilizado em trabalhos atuais.

No método parte-se do pressuposto de que a função de onda do sistema pode ser aproximada incluindo uma coordenada que descreva a correlação do movimento dos elétrons diretamente, por exemplo, uma coordenada que descreva a distância entre os elétrons,  $r_{12}$ . Uma boa justificativa para a inclusão desta coordenada na função de onda do sistema é obtida analisando algumas propriedades físicas como o momento angular, por exemplo. Consideremos, então, os operadores momento angular,  $L_z$  e  $L^2$ , pois sabemos que eles atuam diretamente nos orbitais  $\varphi$ , de forma que:

$$L_z \varphi = m_l \varphi \quad (\text{B.1})$$

e

$$L^2 \varphi = l(l+1) \varphi. \quad (\text{B.2})$$

Em particular, para o estado fundamental  $1s$  do átomo de Hélio, temos:

$$L_z \varphi_{1s} = 0, \quad (\text{B.3})$$

em que

$$L_Z = -i\left(\frac{\partial}{\partial\phi_1} - \frac{\partial}{\partial\phi_2}\right), \quad (\text{B.4})$$

sendo os  $\phi_i$  os ângulos dos vetores posição  $r_i$ , dos elétrons, com  $i = 1, 2$ . Isto significa que a função de onda depende da quantidade  $\phi_{12} = \phi_1 - \phi_2$  e não de  $\phi_1$  e  $\phi_2$  separadamente; em outras palavras, a função de onda depende do ângulo entre os vetores  $r_1$  e  $r_2$ . Logo, um conjunto de coordenadas necessário para descrever este sistema é  $(r_1, r_2, \phi_{12})$ , ou alternativamente  $(r_1, r_2, r_{12})$ .

Neste contexto, uma forma de incluir a correlação é escrever a função de onda  $\Psi$  como uma expansão em série de potências em  $r_1$ ,  $r_2$  e  $r_{12}$ . Desta forma Hylleraas propõe [35] um conjunto de coordenadas pseudo-elípticas

$$\begin{aligned} s &= r_1 + r_2 \\ t &= -r_1 + r_2 \\ u &= r_{12}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

e escreve a função de onda como:

$$\Psi(1, 2) = \varphi_1\varphi_2 \sum_{i,j,k} C_{ijk} s^i t^j u^k \eta, \quad (\text{B.6})$$

onde  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  são funções de uma partícula. Na função (B.6) a correlação do spin também é incluída no termo  $\eta$ , de modo a satisfazer o princípio de exclusão de Pauli. Os coeficientes  $C_{ijk}$  são determinados fazendo-se uso do método variacional, minimizando o funcional

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (\text{B.7})$$

No sistema de coordenadas (B.5), as integrais ficam escritas, de forma geral, como:

$$\int f(s, t, u) d\tau = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u f(s, t, u) (s^2 - t^2) dt, \quad (\text{B.8})$$

onde  $f$  pode ser qualquer função das coordenadas  $(s, t, u)$ . Para o átomo de Hélio, usando uma função do tipo (B.6),

$$\varphi_1\varphi_2 = e^{-\alpha(r_1+r_2)} = e^{-\alpha s}, \quad (\text{B.9})$$

Hylleraas, após usar expansões com diferente número de termos, encontrou que alguns eram mais importantes que outros de forma que, desprezando alguns, verificou que uma expansão com apenas seis termos conduz a resultados satisfatórios. A função de onda de Hylleraas para o átomo de Hélio, expandida com seis termos, fica escrita como:

$$\psi(s, t, u) = e^{-1.82s} (1 - 0,100828s + 0,353808u + 0,033124s^2 + 0,128521t^2 - 0,031799u^2), \quad (\text{B.10})$$

e a energia associada a esta função é de  $-2,90324$ , com um erro de  $0,016\%$ . Em outras palavras, a precisão dos resultados melhora consideravelmente usando o termo de correlação introduzido na função de onda.

## Apêndice C

### Transição de Fase Contínua

Proposta na década de 30, por Ginzburg e Landau [43], a teoria de Transição de Fase Contínua dá uma formulação desse fenômeno aplicável para uma larga variedade de sistemas. O desenvolvimento considera um sistema com volume e temperatura constantes, e o fato que a energia livre tem mínimos estáveis. A grande questão é com relação a que variável este mínimo irá existir, e em princípio, não seria nada útil considerar todas as possíveis variáveis. A proposta de Landau é que este mínimo ocorra em relação a um único parâmetro de ordem,  $\eta$ , que é tratado de forma geral, tendo seu significado definido a depender do sistema em estudo. Outra hipótese é que a energia seja uma função analítica em  $\eta$  de forma que possamos expressá-la como uma expansão em potências de  $\eta$ :

$$F = F_0 + a_2\eta^2 + a_4\eta^4 + \dots \quad (\text{C.1})$$

Deve-se notar que os termos ímpares são omitidos para garantir que a energia seja uma função par no parâmetro de ordem.

Na expressão (C.1) os coeficientes contêm a dependência com a temperatura. Um simples exemplo de transição de fase ocorre quando o coeficiente  $a_2$  muda de sinal para uma dada temperatura  $T_c$ , denominada temperatura crítica, com  $a_4$  positivo e

todas as potências de ordem superior negligenciadas. Desta forma podemos escrever:

$$a_2 = a_0(T - T_c) \quad (\text{C.2})$$

onde  $a_0$  é uma constante positiva, e a energia (C.1) torna-se:

$$F = F_0 + a_0(T - T_c)\eta^2 + a_4\eta^4 \quad (\text{C.3})$$

A condição de mínimo de (C.3) ocorre quando:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2a_0(T - T_c)\eta + 4a_4\eta^3 = 0 \quad (\text{C.4})$$

e

$$\frac{d^2 F}{d\eta^2} = 2a_0(T - T_c) + 12a_4\eta^2 \geq 0 \quad (\text{C.5})$$

sendo (C.5) a condição de estabilidade. Logo, para garantir que a expansão (C.1) tenha mínimos estáveis, teremos que ter:

$$a_4 \geq 0, \quad (\text{C.6})$$

e, da eq (C.4), podemos tirar as raízes;

$$\eta = 0 \quad (\text{C.7})$$

e

$$\eta^2 = -\frac{a_0}{2a_4}(T - T_c). \quad (\text{C.8})$$

A energia livre então pode ser analisada para cada um desses valores encontrados, como mostra a figura (C.1): para a raiz  $\eta = 0$  temos um único mínimo e este será estável para  $T \geq T_c$ , enquanto que as raízes apresentadas em (C.8) serão estáveis para  $T \leq T_c$  e estes representam dois mínimos simétricos. Desta forma, a energia livre do sistema exibe dois valores:

$$F = \begin{cases} F_0 & \rightarrow \text{para } T > T_c \\ F_0 - \frac{a_0^2}{2a_4}(T - T_c)^2 & \rightarrow \text{para } T < T_c. \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

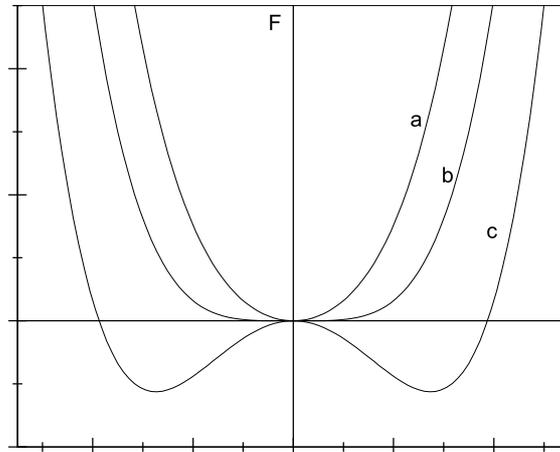


Figura C.1: Comportamento da Energia Livre em função do parâmetro de ordem para Transição de Fase Contínua: a)  $T < T_c$ ; b)  $T = T_c$  e c)  $T > T_c$

Este modelo mostra que abaixo do valor da temperatura crítica o sistema muda suas características. Esta teoria para Transição de Fase Contínua pode ser vista como uma teoria de "quebra espontânea de simetria", isto é, para um valor da temperatura  $T < T_c$ , o sistema se encontra no estado mais desordenado (maior simetria), passando por um valor  $T = T_c$  onde se dá a transição de fase, estando o sistema em sua fase mais ordenada (menor simetria) para  $T > T_c$ . Em cada tipo de problema o parâmetro de ordem aparece para "quebrar" a simetria, levando-o de uma fase simétrica a uma menos simétrica. A forma do parâmetro de ordem depende da simetria que será quebrada podendo ser um escalar, um vetor, um tensor, um número complexo, ou qualquer outra quantidade matemática conveniente.

## Apêndice D

### Integral do Tipo $1/r$ para Funções Esféricas Tipo s

No tratamento de sistemas utilizando o método variacional ou perturbações nos deparamos com a seguinte integral:

$$\begin{aligned} I &= \int \int \phi_1^*(1) \phi_2^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(1) \phi_2(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int |\phi_1(1)|^2 \left[ \int |\phi_2(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] d\tau_1 \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

Esta integral, para o caso em que  $\phi$  é do tipo s, é interpretada como a energia eletrostática mútua de duas distribuições esféricas de carga elétrica, cujas densidades são dadas por

$$\rho_i = |\phi_s(i)|^2, \quad (\text{D.2})$$

e com isto teremos:

$$I = \int |\phi_{1s}(1)|^2 V(1) d\tau_1, \quad (\text{D.3})$$

onde

$$V(1) = \int |\phi_{1s}(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \quad (\text{D.4})$$

é o potencial que atua sobre a distribuição  $|\phi_{1s}(1)|^2$  devido ao elétron 2. Para o cálculo desta integral, utilizamos uma analogia com a teoria eletrostática segundo a qual, se considerarmos uma distribuição esférica de carga de raio  $R$ , o potencial num ponto  $P$  qualquer dependerá se este ponto está interior ou exterior à esfera. Com isto, se  $P$  é um ponto no interior da esfera, o potencial é constante em todo volume, e  $\frac{1}{r_{12}} \rightarrow \frac{1}{R}$ . No entanto, se  $P$  é um ponto externo à esfera, o potencial é o mesmo como se a carga estivesse localizada no centro da esfera, e  $\frac{1}{r_{12}} \rightarrow \frac{1}{r_P}$ . Desta forma, para resolver a integral (D.4) pode-se dividir o intervalo de integração de  $r_2$  em duas regiões:

$$0 < r_2 \leq r_1$$

e

$$r_1 < r_2 < \infty. \quad (\text{D.5})$$

e desta forma, teremos:

$$\begin{aligned} V(1) &= 4\pi \int_0^{r_1} \frac{|\phi_{1s}(2)|^2}{r_1} dr_2 + 4\pi \int_{r_1}^{\infty} \frac{|\phi_{1s}(2)|^2}{r_2} dr_2 \\ &= V_a + V_b \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

Na primeira integral o ponto  $r_1$  é exterior à distribuição de cargas e, na segunda,  $r_1$  é um ponto interior à distribuição. Tanto  $V_a$  quanto  $V_b$  dependem agora somente da coordenada  $r_1$ , e a integração em (D.3) é direta.

Neste trabalho nos deparamos com uma integral semelhante, na qual aparece o potencial tipo Yukawa em lugar do potencial de Coulomb na expressão (D.1), isto é:

$$\begin{aligned} I &= \int \int \phi_{1s}^*(1) \phi_{1s}^*(2) \frac{e^{-r_{12}}}{r_{12}} \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int |\phi_{1s}(1)|^2 \left[ \int |\phi_{1s}(2)|^2 \frac{e^{-r_{12}}}{r_{12}} d\tau_2 \right] d\tau_1. \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Com as funções de onda de Yukawa, podemos escrever:

$$|\phi_1(2)|^2 = e^{-2\alpha r_2} \frac{(1 - e^{-\lambda r_2})^2}{\lambda^2 r_2^2}. \quad (\text{D.8})$$

Resolvendo a expressão (D.4) para o potencial tipo Yukawa, e usando a expressão (D.8), obtemos

$$\begin{aligned}
V(1) &= 4\pi \int_0^{r_1} |\phi_{1s}(2)|^2 \frac{e^{qr_1}}{r_1} r_2^2 dr_2 + 4\pi \int_{r_1}^{\infty} |\phi_{1s}(2)|^2 \frac{e^{qr_2}}{r_2} r_2^2 dr_2 \\
&= \frac{4\pi}{\lambda^2} \int_0^{r_1} e^{-2\alpha r_2} (1 - e^{-\lambda r_2}) \frac{e^{qr_1}}{r_1} dr_2 + \frac{4\pi}{\lambda^2} \int_{r_1}^{\infty} e^{-2\alpha r_1} (1 - e^{-\lambda r_1})^2 \frac{e^{qr_2}}{r_2} dr_2 \\
&= \frac{4\pi}{\lambda^2} (I_1 + I_2) \tag{D.9}
\end{aligned}$$

Resolvendo as integrais  $I_1$  e  $I_2$ , teremos:

$$\begin{aligned}
I_1 &= \int_0^{r_1} e^{-2\alpha r_2} (1 - e^{-\lambda r_2}) \frac{e^{qr_1}}{r_1} dr_2 \\
&= \frac{e^{qr_1}}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2\alpha r_2} (1 - e^{-\lambda r_2}) dr_2 \\
&= \frac{e^{qr_1}}{r_1} \left( \frac{(1 - e^{2\alpha r_1})}{2\alpha} - 2 \frac{(1 - e^{(2\alpha + \lambda)r_1})}{2\alpha + \lambda} + \frac{(1 - e^{(2\alpha + 2\lambda)r_1})}{2\alpha + 2\lambda} \right) \tag{D.10}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
I_2 &= \int_{r_1}^{\infty} e^{-2\alpha r_2} (1 - e^{-\lambda r_1})^2 \frac{e^{qr_2}}{r_2} dr_2 \\
&= \int_{r_1}^{\infty} \frac{e^{-(2\alpha + q)r_2}}{r_2} (1 - 2e^{-\lambda r_2} + e^{-2\lambda r_2})^2 dr_2 \\
&= E_1[(2\alpha + q)r_1] - 2E_1[(2\alpha + \lambda + q)r_1] + E_1[(2\alpha + 2\lambda + q)r_1] \tag{D.11}
\end{aligned}$$

onde  $E_1(x)$  é conhecida como função integral da exponencial, definida como:

$$E_1(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^t}{t} dt. \tag{D.12}$$

Com os resultados (D.10) e (D.11) monta-se o termo  $V(1)$ . Levando este resultado na expressão (D.3), teremos:

$$\begin{aligned} I &= \int |\phi_{1s}(1)|^2 V(1) d\tau_1 \\ &= \frac{4\pi}{\lambda^2} \int_0^\infty e^{-2\alpha r_1} (1 - e^{-\lambda r_1})^2 V(1) dr_1 \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

Na resolução da integral (D.13) usamos a definição da função Gama Incompleta, ou seja:

$$I(\beta, m) = \int_0^\infty \frac{(1 - e^{-bx})^m}{x} e^{\beta x} dx = \sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu+1} \binom{m}{\mu} \ln(\beta + \mu b) \quad (\text{D.14})$$

e a propriedade da função integral da exponencial:

$$\int_0^\infty e^{-at} E_1(bt) dt = \frac{1}{a} \ln \left( 1 + \frac{a}{b} \right). \quad (\text{D.15})$$

Assim, a integral (D.13) fica:

$$\begin{aligned} I &= -\frac{16\pi^2}{\lambda^2} \frac{1}{\alpha(2\alpha + \lambda)(\alpha + \lambda)} \ln \left[ \frac{(2\alpha + q)(2\alpha + 2\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right] + \\ &+ \frac{16\pi^2}{\lambda^4} \left\{ \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \frac{(4\alpha + q)(4\alpha + 2\lambda + q)}{(4\alpha + 2\lambda + q)^2} \right] - \right. \\ &- \frac{4}{(2\alpha + \lambda)} \ln \left[ \frac{(4\alpha + \lambda + q)(4\alpha + 3\lambda + q)}{(2\alpha + \lambda + q)^2} \right] + \\ &\left. + \frac{1}{(\alpha + \lambda)} \ln \left[ \frac{(4\alpha + 2\lambda + q)(4\alpha + 4\lambda + q)}{(4\alpha + 3\lambda + q)^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

## Apêndice E

# Integral J com Interação via Potencial Tipo Yukawa

O termo  $J$  que aparece no Capítulo 4, que descreve a interação entre os elétrons, via potencial de Yukawa, dado por:

$$J = \langle \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) | \frac{e^{-qr_{12}}}{r_{12}} | \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) \rangle, \quad (\text{E.1})$$

pode ser escrito, resolvendo as integrais, na forma:

$$J = \frac{64\pi^2}{\lambda_1^2\lambda_2^2}(J_1 + J_2 + J_3 + J_4) \quad (\text{E.2})$$

em que:

$$\begin{aligned}
J_1 = & \ln \left[ \frac{(2\alpha_1 + q)(2\alpha_1 + 2\lambda_1 + q)}{(2\alpha_1 + \lambda_1 + q)^2} \right] \left[ \left( \frac{4}{\alpha_2} - \frac{16}{2\alpha_2 + \lambda_2} + \frac{4}{\alpha_2 + \lambda_2} \right) + 4g_2 \left( \frac{1}{\alpha_2^2} - \frac{8}{(2\alpha_2 + \lambda_2)^2} + \frac{4}{(\alpha_2 + \lambda_2)^2} \right) \right. \\
& \left. - g_2^2 \left( \frac{4}{\alpha_2^3} - \frac{16}{(2\alpha_2 + \lambda_2)^3} + \frac{4}{(\alpha_2 + \lambda_2)^3} \right) \right]
\end{aligned} \tag{E.3}$$

$$\begin{aligned}
J_2 = & \left( \frac{4}{\alpha_2} - \frac{4g_2}{\alpha_2^2} + \frac{g_2^2}{\alpha_2^3} \right) \ln \left[ \frac{(2\alpha_1 + \alpha_2 + q)(2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\lambda_1 + q)}{(2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_1 + q)^2} \right] \\
& - \left( \frac{16}{2\alpha_2 + \lambda_2} - \frac{32g_2}{(2\alpha_2 + \lambda_2)^2} + \frac{8g_2^2}{(2\alpha_2 + \lambda_2)^3} \right) \ln \left[ \frac{(2\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{\lambda_2}{2} + q)(2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{2} + q)}{(2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_1 + \frac{\lambda_2}{2} + q)^2} \right] \\
& + \left( \frac{4}{\alpha_2 + \lambda_2} - \frac{4g_2}{(\alpha_2 + \lambda_2)^2} + \frac{g_2^2}{(\alpha_2 + \lambda_2)^3} \right) \ln \left[ \frac{(2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_2 + q)(2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\lambda_1 + \lambda_2 + q)}{(2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_1 + \lambda_2 + q)^2} \right]
\end{aligned} \tag{E.4}$$

$$\begin{aligned}
J_3 = & \left( -\frac{4g_2}{\alpha_2 + q} + \frac{g_2^2}{(\alpha_2 + q)^2} \right) \left( \frac{1}{2\alpha_1 + \alpha_2 + q} - \frac{2}{2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_1 + q} + \frac{1}{2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\lambda_1 + q} \right) \\
& - \left( -\frac{4g_2}{\alpha_2 + \frac{\lambda_2}{2} + q} + \frac{g_2^2}{(\alpha_2 + \frac{\lambda_2}{2} + q)^2} \right) \left( \frac{1}{2\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{\lambda_2}{2} + q} - \frac{2}{2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_1 + \frac{\lambda_2}{2} + q} + \frac{1}{2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{2} + q} \right) \\
& + \left( -\frac{4g_2}{\alpha_2 + \lambda_2 + q} + \frac{g_2^2}{(\alpha_2 + \lambda_2 + q)^2} \right) \left( \frac{1}{2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_2 + q} - \frac{2}{2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_1 + \lambda_2 + q} + \frac{1}{2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\lambda_1 + \lambda_2 + q} \right) \quad (\text{E.5})
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
J_4 = & \left( \frac{1}{2\alpha_1} - \frac{4}{2\alpha_1 + \lambda_1} + \frac{1}{2(\alpha_1 + 2\lambda_1)} \right) \ln \left[ \frac{(\alpha_2 + q)(\alpha_2 + \lambda_2 + q)}{(\alpha_2 + \frac{\lambda_2}{2} + q)^2} \right] + \frac{1}{2\alpha_1} \ln \left[ \frac{(2\alpha_1 + \alpha_2 + q)(2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_2 + q)}{(2\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{\lambda_2}{2} + q)^2} \right] \\
& - \frac{4}{2\alpha_1 + \lambda_1} \ln \left[ \frac{(2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_1 + q)(2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_1 + \lambda_2 + q)}{(2\alpha_1 + \alpha_2 + \lambda_1 + \frac{\lambda_2}{2} + q)^2} \right] \\
& + \frac{1}{2(\alpha_1 + \lambda_1)} \ln \left[ \frac{(2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\lambda_1 + \lambda_2 + q)(2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\lambda_1 + \lambda_2 + q)}{(2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{2} + q)^2} \right] \quad (\text{E.6})
\end{aligned}$$

# Bibliografia

- [1] Cecil Laughlin et Shih-I Chu, (2009) *J. Phys. A: Math. Theor.* **42** 265004.
- [2] E Rasanen, H Saarikoski, M J Puska et R M Nieminen (2009) *Phys. Scr.* **79** 035501.
- [3] V Fock, (1928) *Z Phys* **47**, 446.
- [4] C G Darwin, (1930) *Proc Camb Phil Soc* **27** 86.
- [5] E Schrödinger, (1940) *Proc Irish Acad A* **46**, 183.
- [6] Y Takahashi, K Sano, T Kinoshita, et T Yabuzaki, (1993) *Phys Rev Lett* **71**, 780.
- [7] K Ishikawa, A Hatakeyama, G Gosyono, S Wada, Y Takahashi et T Yabuzaki, (1997) *Phys Rev B* **56**, 780.
- [8] M Takami, (1996) *Commun At Mol Phys* **32**, 219.
- [9] W Jaskolski,(1996) *Phys Rep* **271**, 1.
- [10] J P Connerade, V K Dolmatov et P A Lakshmi,(2000) *J Phys B: At Mol Opt Phys* **33**, 251.
- [11] G H F Dierksen, J Karwowski et D Bielinsk-Was, (2001) *J Phys B: At Mol opt Phys* **34**, 1987.
- [12] S Kang, Q Liu, H Y Meng et T Y Shi (2007) *Phys Lett A* **360**, 608.
- [13] R Rivelino et J D M Vianna, (2001) *J Phys B: At Mol Opt Phys* **34** L645–L650.
- [14] A S Baltenkov (1999) *J Phys B: At Mol Phys* **32**, 2745.
- [15] J Peter Toennies et Andrei F Vilesov (1998) *Annu Rev Phys Chem* **49**, 1.
- [16] B. Saha, T.K. Mukherjee, P.K. Mukherjee et G H F Diercksen, (2002) *Theor Chem Acc* **108**, 305-310.

- [17] S Bhattacharyya, A N Sil, S Fritzsche et P K mukherjee, (2008) Eur Phys Journal D **46** 1.
- [18] P K Mukherjee, S Fritzsche et B Fricke, (2006) Phys Lett A **360**, 287.
- [19] C S Lam et Y P Varshni,(1983) Phys Rev A **27**, 418.
- [20] O A Gomes, H Charcham et J R Mohallem, (1994) Phys Rev A **50**, 228.
- [21] S L Garavelli et F A Oliveira, (1991) Phys Rev Lett. **66**, 1310.
- [22] H Yukawa, (1935) Proc Phys Math Soc Jpn **17**, 48; (1937) **19**, 1084.
- [23] Francis F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, Volume 1: Plasma Physics*, Springer-Verlag, New York (1985)
- [24] P Debye et E Hückel, (1923) Phys Z **24** 185.
- [25] M Holtzmann, D M Ceperley, C Pierleoni et K Ester (2003) Phys Rev E **68**, 046707.
- [26] J B Diniz, A L A Penna, S L Garavelli et F A Oliveira,(2008) Solid State Comm **146**, 169-174.
- [27] J B Diniz, *Quebra de Simetria de Cargas em Estruturas Eletrônicas Blindadas – Tese de Doutorado – Instituto de Física, UnB, (2008).*
- [28] Li Yongyao, Luo Xiangqian et H Kroger, (2006) Science in China: Series G Physics, Mechanics and Astronomy vol **49**, N1 60-71.
- [29] B. Saha, P. K. Mukherjee et G. H. F. Dierksen (2002) A & A **396**, 337.
- [30] J. Adamoswski, S. Bednarek et B. Szafran (2001) Acta Physica Polonica A **100**, 145.
- [31] J D M Vianna, F V Prudente, L S Costa, P H Acioli et J J Soares Neto, (1999) J Phys B : At Mol Opt Phys **32**, 2461.
- [32] P L Goodfriend, (1990) J Phys B: At Mol Opt Phys **23**, 1373.
- [33] P Winkler, (1996) Phys Rev E **53**, 5517.
- [34] Song-Tao Daí, A Solovyova et P Winkler,(2001) Phys Rev E **64**, 1.
- [35] E A Hylleraas, (1939) Z Phys **54**, 347.
- [36] D Singh et Y P Varshni,(1984) Phys Rev A **29**, 2895.

- [37] Y P Varshni,(1990) Phys Rev A, **41** 4682.
- [38] J C Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure-II*, McGraw-Hill Book Company Inc, N York (1960).
- [39] J D M Vianna, A Fazio et S Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* , Livraria da Física, S Paulo (2004).
- [40] A V Bunge, *Introdução à Química Quântica*, Edgard Blucher Ltda, S Paulo (1977).
- [41] H A Bethe, E E Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-electrons Atoms*, Springer-Verlag, Berlin (1957).
- [42] A Szabo, N S Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Ed Dover (1999).
- [43] S R A Salinas, *Introdução à Física Estatística* EdUSP, São Paulo(2005).
- [44] G B Arfken and H J Weber *Mathematical Methods for Physicist*, Academic Press, London (1995).