

Rafael Nunes Cordeiro

**Sistemas de Dois Elétrons Confinados  
Harmonicamente Usando Coordenadas  
Hiperesféricas e Método do Elemento Finito.**

Salvador

2022



Rafael Nunes Cordeiro

**Sistemas de Dois Elétrons Confinados Harmonicamente  
Usando Coordenadas Hiperesféricas e Método do  
Elemento Finito.**

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

Universidade Federal da Bahia – UFBA

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Frederico Vasconcellos Prudente

Coorientador: Marcílio Nunes Guimarães

Salvador

2022

Rafael Nunes Cordeiro

Sistemas de Dois Elétrons Confinados Harmonicamente Usando Coordenadas Hiperesféricas e Método do Elemento Finito./ Rafael Nunes Cordeiro. – Salvador, 2022-

85p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Frederico Vasconcellos Prudente

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia – UFBA

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. 2. Palavra-chave3. I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

Rafael Nunes Cordeiro

**Sistemas de Dois Elétrons Confinados Harmonicamente  
Usando Coordenadas Hiperesféricas e Método do  
Elemento Finito.**

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

---

**Frederico Vasconcellos Prudente**  
Orientador

---

**Professor**  
Convidado 1

---

**Professor**  
Convidado 2

Salvador  
2022



# Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos professores Dr. Frederico Prudente e Dr. Marcílio Guimarães por terem aceitado me orientar em primeiro lugar e pela proposta objetiva de trabalho, além, é claro, do acompanhamento e direcionamento.

Agradeço à minha família por me encorajar a tentar, mas me fazer sentir que vai ficar tudo bem se eu não conseguir. Um agradecimento especial ao meu irmão Joel, que me apoiou em vários momentos e de diversas maneiras ao longo da realização deste trabalho.

Finalmente, agradeço a CAPES que apoiou financeiramente uma parte deste trabalho e ao Instituto de Física da UFBA pela oportunidade de contato com esta empolgante atividade humana que é a Ciência.





# Resumo

Neste trabalho, nós calculamos as energias e as autofunções para o estado fundamental e para alguns estados excitados para sistemas com dois elétrons e carga nuclear  $Z = 0, 1, 2, 3$  confinados por um potencial harmônico isotrópico com intensidade de confinamento dada pela frequência angular  $\omega$ . Isto é feito utilizando um conjunto de coordenadas hiperesféricas fixas no espaço, um hiperradio e cinco ângulos. O uso de coordenadas hiperesféricas sugere a separação entre o hiperradio e as coordenadas angulares de modo semelhante à separação adiabática entre coordenadas nucleares e eletrônicas para uma molécula. Isso dá origem a uma equação diferencial nas coordenadas angulares e outra na coordenada radial. Para resolver essas equações utilizamos o Método do Elemento Finito (MEF), um método de resolução de equações diferenciais pertencente à família dos Métodos Variacionais. Além disso, utilizamos as autofunções assim obtidas para calcular a entropia da informação no espaço de posição associada ao estado fundamental e ao primeiro estado excitado dos sistemas mencionados. A variação da entropia com a intensidade do confinamento é analisada. Sempre que possível, nossos resultados são comparados com resultados da literatura.

**Palavras-chave:** Sistemas confinados. MEF. Coordenadas Hiperesféricas. Entropia da Informação.



# Abstract

In this work, we calculate the energies and eigenfunctions for the ground state and for some excited states for systems with two electrons and nuclear charge  $Z = 0, 1, 2, 3$  confined by an isotropic harmonic potential with confinement intensity given by angular frequency  $\omega$ . This is done by using a set of hyperspherical coordinates fixed in space consisting of a hyperradius and five angles. The use of hyperspherical coordinates suggests the separation between the hyperradius and the angular coordinates in a similar way to the adiabatic separation between nuclear and electronic coordinates for a molecule. This gives rise to a differential equation in angular coordinates and another in radial coordinate. To solve these equations we use the Finite Element Method (FEM), a method for solving differential equations belonging to the Variational Methods family. Furthermore, we use the eigenfunctions thus obtained to calculate the information entropy in position space associated with the ground state and the first excited state of the mentioned systems. The variation of entropy with the intensity of the confinement is analyzed. Whenever possible, our results are compared with results in the literature.

**Keywords:** Confined systems. FEM. Hyperspherical Coordinates. Information Entropy.



# Lista de ilustrações

Figura 1 – Convergência da primeira curva de potencial para $L = 0$ com o aumento do grau $k$ das funções de base utilizadas no MEF. . . . .	58
Figura 2 – Convergência da primeira curva de potencial para $L = 0$ com o aumento do número de elementos da malha $n$ utilizada no MEF. . . . .	59
Figura 3 – As 12 primeiras curvas de potencial para $L = 0$ . . . . .	59
Figura 4 – Componente de ordem “0” do autovetor associado à primeira curva de potencial. . . . .	60
Figura 5 – Componente de ordem “7” do autovetor associado à segunda curva de potencial. . . . .	60
Figura 6 – Componente de ordem “3” do autovetor associado à décima quinta curva de potencial. . . . .	61
Figura 7 – Componente de ordem “11” do autovetor associado à quinta curva de potencial. . . . .	61
Figura 8 – Energias Hélio . . . . .	69
Figura 9 – Energias $\text{Li}^+$ . . . . .	70



# Lista de tabelas

Tabela 1	–	Convergência da energia do estado fundamental do átomo de Hélio com o aumento do número de componentes $l$ dos autovetores da parte angular.	62
Tabela 2	–	Convergência da energia do estado fundamental do átomo de Hélio com o aumento do número de curvas de potencial $j$ utilizadas na parte radial.	62
Tabela 3	–	Convergência da energia do primeiro estado excitado para $L = 0$ do átomo de Hélio com o aumento do número de componentes $l$ dos autovetores da parte angular.	63
Tabela 4	–	Convergência da energia do primeiro estado excitado para $L = 0$ do átomo de Hélio com o aumento do número de curvas de potencial $j$ utilizadas na parte radial.	63
Tabela 5	–	Energias dos estado $(N, L)$ do ponto quântico com dois elétrons em um potencial harmônico isotrópico, em que $N$ e $L$ são os números quânticos associados à coordenada radial e ao momento angular orbital, respectivamente, para diferentes intensidades de confinamento $\omega$ .	66
Tabela 6	–	Diferença de energia entre dois estados consecutivos em relação à intensidade de confinamento para diferentes valores de $\omega$ .	67
Tabela 7	–	Diferença entre as energias dos sistemas com e sem interação elétron-elétron em relação à intensidade de confinamento para diferentes valores de $\omega$ .	68
Tabela 8	–	Energias do ânion $H^-$ confinado harmonicamente acompanhadas, na linha imediatamente abaixo, das energias para o sistema correspondente sem a interação elétron-elétron para diferentes intensidades de confinamento $\omega$ .	68
Tabela 9	–	Energias do átomo de Hélio confinado harmonicamente acompanhadas, na linha imediatamente abaixo, das energias para o sistema correspondente sem a interação elétron-elétron para diferentes intensidades de confinamento $\omega$ .	69
Tabela 10	–	Energias do íon $Li^+$ confinado harmonicamente acompanhadas, na linha imediatamente abaixo, das energias para o sistema correspondente sem a interação elétron-elétron para diferentes intensidades de confinamento $\omega$ .	69
Tabela 11	–	Níveis de energia do átomo de hélio, com $L = 0$ , confinado por um potencial harmônico isotrópico com $\omega = 0,1$ e $\omega = 0,5$ obtidos por Guimarães[20] usando o MEF.	70

Tabela 12 – Diferença entre as energias dos sistemas com e sem interação entre as partículas em relação à intensidade de confinamento $\Delta E/\omega$ para os sistemas $H^-$ , He e $Li^+$ . . . . .	71
Tabela 13 – Energias e entropias para os sistemas $H^-$ , He e $Li^+$ livres. Os valores obtidos por nós são comparados com valores encontrados na literatura. Os valores da referência [36] foram obtidos para um raio de confinamento $r = 10 a.u.$ . . . . .	72
Tabela 14 – Entropia para o estado fundamental dos sistemas $2e^-$ (ponto quântico com dois elétrons), $H^-$ , He e $Li^+$ confinados por um potencial harmônico isotrópico em função da intensidade do confinamento $\omega$ . . . . .	73
Tabela 15 – Entropia para o primeiro estado excitado com $L = 0$ dos sistemas $2e^-$ (ponto quântico com dois elétrons), $H^-$ , He e $Li^+$ confinados por um potencial harmônico isotrópico em função da intensidade do confinamento $\omega$ . . . . .	73



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>PROBLEMA ATÔMICO</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Coordenadas Hiperesféricas</b>	<b>19</b>
2.1.1	Operador Momento Angular Generalizado	19
2.1.2	Escolha das Coordenadas Angulares	22
2.1.3	Sistema com $N$ Elétrons Sujeito a um Potencial Externo	24
<b>2.2</b>	<b>Confinamento</b>	<b>28</b>
<b>2.3</b>	<b>Entropia</b>	<b>30</b>
2.3.1	Operador Densidade	30
2.3.2	Entropia da Informação	31
<b>3</b>	<b>MÉTODO DO ELEMENTO FINITO</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Linhas Gerais</b>	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>O Método Variacional</b>	<b>34</b>
<b>3.3</b>	<b>Funções de Base</b>	<b>36</b>
3.3.1	Definição	36
3.3.2	Discretização Uniforme	37
<b>4</b>	<b>SISTEMAS COM DOIS ELÉTRONS</b>	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>Princípio de Exclusão de Pauli</b>	<b>41</b>
<b>4.2</b>	<b>Equação de Schrödinger</b>	<b>42</b>
4.2.1	Equação Angular	44
4.2.2	Equação Radial	50
<b>4.3</b>	<b>Entropia em Coordenadas Hiperesféricas</b>	<b>53</b>
4.3.1	Cálculo de $ \Psi(\mathbf{r}) ^2$	53
4.3.2	Função de Onda no Espaço de Momento	54
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>57</b>
<b>5.1</b>	<b>Energias do Átomo de Hélio Livre <math>L = 0</math></b>	<b>57</b>
<b>5.2</b>	<b>Sistemas Confinados Harmonicamente</b>	<b>64</b>
<b>5.3</b>	<b>Entropia de Shannon</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>77</b>

**APÊNDICES**

**81**

**APÊNDICE A – EXPRESSÕES ENVOLVENDO O PRODUTO DE  
AUTOFUNÇÕES DE MOMENTO ANGULAR ACO-  
PLADO . . . . . 83**

# 1 Introdução

Paul Dirac escreveu a respeito da Mecânica Quântica: “As leis físicas subjacentes necessárias à teoria matemática de grande parte da Física e de toda a Química são agora completamente conhecidas”.<sup>1</sup> No entanto, como Dirac também reconheceu, as equações obtidas a partir da aplicação das leis da mecânica quântica aos sistemas atômicos e moleculares são de difícil resolução. A equação que deve ser resolvida para um sistema de partículas qualquer é a equação de Schrödinger:

em que o operador hamiltoniano,  $H$  é dado por:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.1)$$

com  $V$  igual ao potencial de interação à que as partículas estão sujeitas. A função de onda  $\Psi$  depende, em geral, além do tempo e das posições das partículas  $\mathbf{r}_i$ , também das suas coordenadas de spin e contém toda a informação pertinente ao sistema de partículas.

A partir da equação (1.1) obtemos a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H \psi = E \psi. \quad (1.2)$$

A equação (1.2) é uma equação de autovalor em que os autovalores  $E$  do operador hamiltoniano  $H$  são os valores das energias dos estados ligados do sistema. Nosso objetivo neste trabalho é resolver a equação (1.2) para sistemas com dois elétrons com carga nuclear variável ( $Z = 0, 1, 2, 3$ ) confinados por um potencial do tipo harmônico esféricamente simétrico utilizando coordenadas hiperesféricas e um método de resolução de Equações Diferenciais conhecido como Método do Elemento Finito (MEF). O Método do Elemento Finito pertence à família dos Métodos Variacionais e se diferencia dos métodos usuais pela forma com que as funções de teste, chamadas de funções de base, são definidas. As coordenadas hiperesféricas são introduzidas no capítulo 2.1 enquanto que o Método do Elemento Finito, na forma em que o utilizamos, é apresentado no capítulo 3.

Exemplos de sistemas confinados são sistemas que, além da interação entre as partículas que os compõem, estão sujeitos a algum tipo de interação com o meio externo, o que modifica a função de onda e consequentemente as demais propriedades do sistema. Tais sistemas tem recebido atenção dos pesquisadores desde os primórdios da Mecânica Quântica [17, 11, 33, 44] até os dias atuais [36, 41, 38, 35, 39, 8, 43]. Exemplos de sistemas confinados são átomos ou íons no interior de um plasma, fulerenos endoédricos (fulerenos

---

<sup>1</sup> “The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known”[14]

contendo íons ou átomos em seu interior) e sistemas sujeitos a altas pressões. Conforme foi dito, neste trabalho estudamos os efeitos do confinamento pela introdução de um potencial harmônico com simetria esférica e frequência angular  $\omega$  no hamiltoniano do sistema de partículas.

Uma quantidade que vem recebendo atenção ultimamente no estudo de sistemas atômicos é a entropia da Informação, também chamada entropia de Shannon [12, 34, 35, 36, 37, 26, 39, 29]. A entropia da informação no espaço das posições, junto com a sua contraparte no espaço dos momentos, são consideradas medidas de dispersão da função de onda nos respectivos espaços e, portanto, medidas da incerteza na posição e no momento das partículas. Além disso, tem-se proposto a adoção da entropia como uma alternativa para mensurar a correlação entre as partículas que compõem um sistema [13, 18, 36]. Apresentamos a entropia da Informação na seção 2.3 e derivamos expressões em coordenadas hipersféricas para a entropia da informação no espaço das posições e no espaço dos momentos para os estados com momento angular total  $L = 0$  de sistemas com dois elétrons no final do capítulo 4.

Neste trabalho, resolvemos a equação de Schrödinger para sistemas com dois elétrons sujeitos a um potencial harmônico isotrópico para diferentes intensidades do confinamento observando os efeitos do confinamento sobre os valores de energia e da entropia da informação. O trabalho está organizado da seguinte maneira. No capítulo 2 apresentamos as coordenadas hipersféricas que iremos utilizar e a sua relação com o problema atômico bem como introduzimos os sistemas confinados e o conceito de Entropia da Informação aplicado a problemas atômicos. O capítulo 3 apresenta o Método do Elemento Finito (MEF) na forma em que o utilizaremos para resolver as equações diferenciais que nos interessam neste trabalho. Já o capítulo 4 corresponde a nossa Metodologia. Neste capítulo mostramos como aplicar a teoria desenvolvida nos capítulos anteriores a sistemas de dois elétrons. Por fim, no capítulo 5, nossos resultados são apresentados e discutidos e, quando possível, comparados com resultados da literatura. Ao longo do texto utilizamos unidades atômicas ( $\hbar = e = m_e = 1$ ).

## 2 Problema Atômico

Neste capítulo apresentamos de maneira geral três dos quatro aspectos chave desse trabalho, a saber, coordenadas hiperesféricas aplicadas a problemas atômicos (sec. 2.1), sistemas confinados (sec. 2.2) e o conceito de entropia da informação em sistemas atômicos (sec. 2.3). Estas três seções encerram por assim dizer a teoria Física utilizada aqui. O quarto aspecto chave, o Método do Elemento Finito, corresponde a nossa metodologia numérica e é apresentado no capítulo 3.

### 2.1 Coordenadas Hiperesféricas

Sejam  $(x_1, x_2, \dots, x_d)$  as coordenadas cartesianas de um ponto  $P$  no espaço euclidiano  $d$ -dimensional. Ao ponto  $P$  associamos o vetor  $\mathbf{r}$  de componentes cartesianas  $(x_1, x_2, \dots, x_d)$  e comprimento:

$$r = \left( \sum_{i=1}^d x_i^2 \right)^{1/2}. \quad (2.1)$$

Consideremos agora a hipersuperfície definida por  $r = \text{const.}$  O ponto  $P$  pode ser localizado sobre essa hipersuperfície por meio de  $d - 1$  ângulos  $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{d-1}) \equiv \Omega$ , sendo a escolha destes uma questão de conveniência [31]. O *hiperraio*  $r$  mais o conjunto  $\Omega$  formam um conjunto de *coordenadas hiperesféricas* para o ponto  $P$ . O elemento de volume num tal sistema de coordenadas possui a forma:

$$dv = r^{d-1} dr d\Omega, \quad (2.2)$$

em que  $d\Omega$  é o elemento de ângulo sólido generalizado no espaço com  $d$  dimensões. Obviamente, a forma explícita de  $d\Omega$  depende da escolha do conjunto  $\Omega$ . Mais adiante neste capítulo, faremos uma escolha para as coordenadas angulares  $\Omega$  conveniente para representar sistemas de partículas.

#### 2.1.1 Operador Momento Angular Generalizado

Sejam:

$$\Lambda_{kl} \equiv -i \left( x_k \frac{\partial}{\partial x_l} - x_l \frac{\partial}{\partial x_k} \right), \quad k, l = 1, 2, \dots, d, \quad \text{com } k > l, \quad (2.3)$$

$$\Lambda^2 \equiv \sum_{k>l}^d \Lambda_{kl}^2. \quad (2.4)$$

Os operadores definidos em (2.3) e (2.4) são generalizações dos operadores momento angular e momento angular ao quadrado, respectivamente [4]. Naturalmente, para  $d = 3$ , eles se reduzem aos operadores ordinários.

Aplicando  $\Lambda_{kl}$  a uma função que dependa exclusivamente do hiperraio,  $f(r)$ , obtemos:

$$\begin{aligned}\Lambda_{kl}f(r) &= -i \left( x_k \frac{\partial}{\partial x_l} - x_l \frac{\partial}{\partial x_k} \right) f(r) \\ &= -i \left( x_k f'(r) \frac{x_l}{r} - x_l f'(r) \frac{x_k}{r} \right), \\ &= 0\end{aligned}$$

portanto,  $\Lambda^2 f(r) = 0$ . Segue que:

$$\Lambda^2 [f(r)g(\Omega)] = f(r)\Lambda^2 g(\Omega). \quad (2.5)$$

Se definirmos o operador  $R$ , tal que,  $R\Psi(r, \Omega) = r\Psi(r, \Omega)$ , então a equação (2.5) significa que  $\Lambda^2$  comuta com  $R$  e portanto com qualquer operador  $f(R)$ .

O operador  $\Lambda^2$  permite-nos escrever de maneira concisa o operador laplaciano  $\Delta$  em coordenadas hiperesféricas. Para tanto, calculamos:

$$\begin{aligned}\Lambda_{kl}^2 &= - \left( x_k \frac{\partial}{\partial x_l} - x_l \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \left( x_k \frac{\partial}{\partial x_l} - x_l \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \\ &= -2 \left( \delta_{kl} x_k \frac{\partial}{\partial x_l} \right) - \left( x_k^2 \frac{\partial^2}{\partial x_l^2} + x_l^2 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \right) + \\ &\quad \left( x_k \frac{\partial}{\partial x_k} + x_l \frac{\partial}{\partial x_l} \right) + 2 \left( x_k x_l \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_k} \right). \quad (2.6)\end{aligned}$$

Note-se que todos os termos que aparecem entre parênteses do lado direito da última igualdade são tais que  $a_{kl} = a_{lk}$ . Neste caso, vale a relação:

$$\sum_{k>l} a_{kl} = \frac{1}{2} \left( \sum_{k,l} a_{kl} - \sum_k a_{kk} \right), \quad a_{kl} = a_{lk}. \quad (2.7)$$

Inserindo a (2.6) na (2.4) e utilizando a (2.7), podemos escrever:

$$\Lambda^2 = - \left( \sum_k x_k^2 \right) \left( \sum_l \frac{\partial^2}{\partial x_l^2} \right) + (d-1) \sum_k x_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \sum_{k,l} x_k x_l \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l}.$$

A primeira somatória entre parênteses é simplesmente o hiperraio ao quadrado enquanto que a segunda é, por definição, o operador laplaciano  $\Delta$ . Portanto:

$$\Lambda^2 = -r^2 \Delta + (d-1) \sum_k x_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \sum_{k,l} x_k x_l \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l}. \quad (2.8)$$

A fim de eliminar a referência a coordenadas cartesianas na equação (2.8), consideremos o operador:

$$\mathbf{r} \cdot \nabla = \sum_k x_k \frac{\partial}{\partial x_k},$$

em que  $\nabla$  é o operador gradiente. Em coordenadas hiperesféricas, naturalmente:

$$\mathbf{r} \cdot \nabla = r \frac{\partial}{\partial r}.$$

Donde:

$$\sum_k x_k \frac{\partial}{\partial x_k} = r \frac{\partial}{\partial r}. \quad (2.9)$$

Além disso:

$$\begin{aligned} \left( \sum_k x_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right)^2 &= \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 \\ \sum_{k,l} \left( \delta_{kl} x_k \frac{\partial}{\partial x_l} + x_k x_l \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l} \right) &= r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \\ \sum_{k,l} x_k x_l \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l} &= r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

No último passo utilizamos a (2.9). Inserindo a (2.9) e a (2.10) na (2.8) e rearranjando, obtemos finalmente:

$$\Delta = \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{d-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\Lambda^2}{r^2}. \quad (2.11)$$

O laplaciano  $\Delta$  é então escrito em coordenadas hiperesféricas como a soma de dois operadores. O primeiro termo, entre parênteses, comuta com operadores da forma  $g(\Omega)$  (com  $\Omega$  considerado como um conjunto de operadores), enquanto que o segundo comuta com operadores  $f(\mathbb{R})$ .

No que segue, demonstramos que, cumprindo-se determinada condição, o operador Momento Angular Generalizado ao Quadrado  $\Lambda^2$  é hermitiano com respeito à integração sobre o elemento de ângulo sólido generalizado [5].

Consideremos a Segunda Identidade de Green:

$$\int_V (\psi \Delta \varphi - \varphi \Delta \psi) dv = \oint_S (\psi \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} - \varphi \nabla \psi \cdot \mathbf{n}) da. \quad (2.12)$$

O elemento de superfície  $da$  varia com  $r^{d-1}$ . Contanto que  $\psi \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} - \varphi \nabla \psi \cdot \mathbf{n}$  decresça mais rapidamente que com  $r^{d-1}$ , integrando sobre todo o espaço, podemos escrever:

$$\int_{\text{todo o espaço}} (\psi \Delta \varphi - \varphi \Delta \psi) dv = 0. \quad (2.13)$$

Neste texto, nos restringimos ao espaço  $F$  das funções que satisfazem a equação (2.13).

Agora, escrevemos:

$$\psi = f(r) \overline{h(\Omega)}, \quad (2.14)$$

$$\varphi = f(r) g(\Omega), \quad (2.15)$$

em que a barra em  $\bar{h}$  denota o complexo conjugado. Usando a equação (2.11) para calcular o laplaciano, vem:

$$\psi \Delta \varphi = f g \bar{h} \left( f'' + \frac{d-1}{r} f' \right) - \frac{f^2}{r^2} g \Lambda^2 \bar{h}, \quad (2.16)$$

$$\varphi \Delta \psi = f \bar{h} g \left( f'' + \frac{d-1}{r} f' \right) - \frac{f^2}{r^2} \bar{h} \Lambda^2 g. \quad (2.17)$$

Substituindo (2.16) e (2.17) em (2.13), obtemos:

$$\int r^{d-3} f^2 dr \int (\bar{h} \Lambda^2 g - g \Lambda^2 \bar{h}) d\Omega = 0. \quad (2.18)$$

E como  $f(r)$  é arbitrária:

$$\int \bar{h} \Lambda^2 g d\Omega = \int g \Lambda^2 \bar{h} d\Omega. \quad (2.19)$$

Mas  $\Lambda^2$  é real:

$$\Lambda^2 = \overline{\Lambda^2}, \quad (2.20)$$

donde:

$$\int \bar{h} \Lambda^2 g d\Omega = \int \overline{\Lambda^2 \bar{h}} g d\Omega. \quad (2.21)$$

Que é o resultado desejado.

### 2.1.2 Escolha das Coordenadas Angulares

Consideremos agora o caso de  $N$  partículas movendo-se no espaço tridimensional. As coordenadas da  $i$ -ésima partícula são  $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ . As posições das partículas podem, alternativamente, ser associadas a um ponto no espaço de dimensão  $3N$ . Desejamos descrever esse ponto usando coordenadas hiperesféricas  $(r, \Omega)$ . Para tanto, é necessário estabelecer um conjunto adequado de  $3N - 1$  ângulos. Uma escolha comum consiste em incorporar os  $2N$  ângulos esféricos  $(\theta_i, \varphi_i)$  associados às partículas no espaço tridimensional, e definir os  $N - 1$  ângulos restantes pelas relações [25]:

$$\begin{aligned} r_N &= r \cos \eta_N, \\ r_{N-1} &= r \operatorname{sen} \eta_N \cos \eta_{N-1}, \\ r_{N-2} &= r \operatorname{sen} \eta_N \operatorname{sen} \eta_{N-1} \cos \eta_{N-2}, \\ &\vdots \\ r_2 &= r \operatorname{sen} \eta_N \operatorname{sen} \eta_{N-1} \cdots \operatorname{sen} \eta_3 \cos \eta_2, \\ r_1 &= r \operatorname{sen} \eta_N \operatorname{sen} \eta_{N-1} \cdots \operatorname{sen} \eta_3 \operatorname{sen} \eta_2, \end{aligned} \quad (2.22)$$

com  $0 \leq \eta_i \leq \frac{\pi}{2}$ .

De posse das equações (2.22), podemos calcular o elemento de volume nessas coordenadas. Do Cálculo temos:

$$\int \prod_{i=1}^N dr_i = \int \det J dr \prod_{i=1}^{N-1} d\eta_i, \quad (2.23)$$



em que  $\det J$  é o determinante da matriz jacobiana:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial r_1}{\partial r} & \frac{\partial r_1}{\partial \eta_N} & \cdots & \frac{\partial r_1}{\partial \eta_2} \\ \frac{\partial r_2}{\partial r} & \frac{\partial r_2}{\partial \eta_N} & \cdots & \frac{\partial r_2}{\partial \eta_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial r_N}{\partial r} & \frac{\partial r_N}{\partial \eta_N} & \cdots & \frac{\partial r_N}{\partial \eta_2} \end{bmatrix}.$$

Calculando explicitamente os elementos da matriz  $J$ , encontramos a seguinte relação de recorrência:

$$\det J_N = r \det J_{N-1}. \quad (2.24)$$

O volume no espaço de dimensão  $3N$  pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \int dv &= \int dv_1 dv_2 \cdots dv_N \\ &= \int r_1^2 dr_1 \cdots r_N^2 dr_N \int \sin \varphi_1 \cdots \sin \varphi_N d\varphi_1 d\theta_1 \cdots d\varphi_N d\theta_N. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Com o auxílio das equações (2.22), (2.23), (2.24) e (2.25), obtemos finalmente:

$$dv = r^{3N-1} dr \prod_{j=2}^N \cos^2 \eta_j \sin^{3j-4} \eta_j d\eta_j \prod_{i=1}^N \sin \varphi_i d\varphi_i d\theta_i, \quad (2.26)$$

que deve ser comparada à equação (2.2).

Desejamos agora deduzir uma expressão para o operador momento angular ao quadrado nas coordenadas hiperesféricas que acabamos de definir. Com essa finalidade, vamos estabelecer a seguinte notação:  $r_{(i)}$  denota o hiperradio no espaço de dimensão  $3i$ , enquanto que  $r_i$  denota a coordenada radial no espaço tridimensional da partícula rotulada por  $i$ . De maneira semelhante,  $\Delta_{(i)}$  e  $\Lambda_{(i)}^2$  denotam os operadores laplaciano e momento angular ao quadrado no espaço de dimensão  $3i$  enquanto que  $\Delta_i$  e  $\Lambda_i^2$  denotam esses operadores no espaço tridimensional associado às coordenadas da partícula rotulada por  $i$ .

Da definição do operador laplaciano em coordenadas cartesianas, é óbvio que:

$$\Delta_{(m)} + \Delta_{(n)} = \Delta_{(m+n)},$$

desde que os espaços em que  $\Delta_{(m)}$  e  $\Delta_{(n)}$  são definidos sejam complementos ortogonais um do outro. Podemos então escrever usando a (2.11):

$$\begin{aligned} \Delta_{(N)} &= \Delta_{(N-1)} + \Delta_N \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r_{(N-1)}^2} + \frac{(3N-4)}{r_{(N-1)}} \frac{\partial}{\partial r_{(N-1)}} - \frac{\Lambda_{(N-1)}^2}{r_{(N-1)}^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_N^2} + \frac{2}{r_N} - \frac{\Lambda_N^2}{r_N^2}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Das (2.22) obtemos as seguintes relações:

$$r_{(N)} = \left( r_{(N-1)}^2 + r_N^2 \right)^{1/2}, \quad \eta_N = \arctg \left( \frac{r_{(N-1)}}{r_N} \right). \quad (2.28)$$

Utilizando as equações (2.28), obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial r_N} = -\frac{\text{sen } \eta_N}{r_{(N)}} \frac{\partial}{\partial \eta_N} + \cos \eta_N \frac{\partial}{\partial r_{(N)}}, \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_{(N-1)}} = \frac{\cos \eta_N}{r_{(N)}} \frac{\partial}{\partial \eta_N} + \text{sen } \eta_N \frac{\partial}{\partial r_{(N)}}, \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_N^2} = & \frac{\text{sen}^2 \eta_N}{r_{(N)}} \frac{\partial}{\partial r_{(N)}} - \frac{2 \text{sen } \eta_N \cos \eta_N}{r_{(N)}} \frac{\partial^2}{\partial \eta_N \partial r_{(N)}} \\ & + \frac{2 \text{sen } \eta_N \cos \eta_N}{r_N^2} \frac{\partial}{\partial \eta_N} + \frac{\text{sen}^2 \eta_N}{r_{(N)}^2} \frac{\partial^2}{\partial \eta_N^2} + \cos^2 \eta_N \frac{\partial^2}{\partial r_{(N)}^2}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_{(N-1)}^2} = & \frac{\cos^2 \eta_N}{r_{(N)}} \frac{\partial}{\partial r_{(N)}} + \frac{2 \text{sen } \eta_N \cos \eta_N}{r_{(N)}} \frac{\partial^2}{\partial \eta_N \partial r_{(N)}} \\ & - \frac{2 \text{sen } \eta_N \cos \eta_N}{r_N^2} \frac{\partial}{\partial \eta_N} + \frac{\cos^2 \eta_N}{r_{(N)}^2} \frac{\partial^2}{\partial \eta_N^2} + \text{sen}^2 \eta_N \frac{\partial^2}{\partial r_{(N)}^2}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Multiplicando a (2.27) por  $r_{(N)}^2$  e inserindo as equações (2.29), (2.30), (2.31) e (2.32), obtemos:

$$\begin{aligned} r_{(N)}^2 \Delta_{(N)} = & (3N - 1)r_{(N)} \frac{\partial}{\partial r_{(N)}} + r_{(N)}^2 \frac{\partial^2}{\partial r_{(N)}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_N^2} \\ & + \frac{(3N - 4) \cos^2 \eta_N - 2 \text{sen}^2 \eta_N}{\text{sen } \eta_N \cos \eta_N} \frac{\partial}{\partial \eta_N} - \frac{\Lambda_{(N-1)}^2}{\text{sen}^2 \eta_N} - \frac{\Lambda_N^2}{\cos^2 \eta_N}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Rearranjando e comparando com a equação (2.11), temos finalmente:

$$\Lambda_{(N)}^2 = -\frac{\partial^2}{\partial \eta_N^2} - \frac{(3N - 4) \cos^2 \eta_N - 2 \text{sen}^2 \eta_N}{\text{sen } \eta_N \cos \eta_N} \frac{\partial}{\partial \eta_N} + \frac{\Lambda_{(N-1)}^2}{\text{sen}^2 \eta_N} + \frac{\Lambda_N^2}{\cos^2 \eta_N}. \quad (2.34)$$

A (2.34) é uma fórmula por recorrência e pode ser vista como a definição de  $\Lambda^2$  nas coordenadas hiperesféricas que adotamos [25], desde que façamos  $\Lambda_{(1)}^2 \equiv L^2$ , em que  $L^2$  é o operador momento angular ao quadrado ordinário.

Deste ponto em diante, sempre que nos referirmos a *coordenadas hiperesféricas* neste trabalho, teremos em mente as coordenadas definidas nesta seção.

### 2.1.3 Sistema com $N$ Elétrons Sujeito a um Potencial Externo

Um problema básico em Mecânica Quântica consiste em resolver a equação de Schrödinger para um átomo com  $N$  elétrons e carga nuclear  $Z$ . Neste caso, é comum

considerar-se o núcleo fixo no espaço, devido a sua grande massa em comparação a massa dos elétrons. O operador hamiltoniano (não-relativístico) então adquire a forma:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V_C + V_{ext}, \quad (2.35)$$

em que os operadores potencial coulombiano  $V_C$  e potencial externo  $V_{ext}$  são definidos pelas equações:

$$V_C \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.36)$$

$$V_{ext} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = V_{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.37)$$

Daqui em diante, escreveremos simplesmente:

$$V_C = -\sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.38)$$

$$V_{ext} = V_{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.39)$$

$V_C$  está associado à interação coulombiana, sendo o primeiro termo à direita devido à interação dos elétrons com o núcleo, e o segundo, à interação elétron-elétron, enquanto que  $V_{ext}$  está associado a um potencial externo qualquer a que os elétrons estão sujeitos.

Note-se que o hamiltoniano atua no espaço de dimensão  $3N$ , isto é:

$$\sum_{i=1}^N \Delta_i = \Delta_{(N)}.$$

Podemos, é claro, expressá-lo em coordenadas hiperesféricas. Examinando-se a expressão 2.38, temos que tanto para os termos de interação com o núcleo como para os termos de interação elétron-elétron, a dependência com o hiperraio pode ser colocada em evidência, devido às equações 2.22. Temos:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = -\frac{1}{r} C(\Omega), \quad (2.40)$$

com:

$$C(\Omega) = ZC_{ne}(\Omega) - C_{ee}(\Omega). \quad (2.41)$$

Ou seja, o operador potencial coulombiano em coordenadas hiperesféricas pode ser escrito como o produto de uma função que depende apenas das coordenadas angulares  $C(\Omega)$  por  $r^{-1}$ , sendo  $C_{ne}$  a contribuição da interação núcleo-elétron e  $C_{ee}$ , a contribuição da interação elétron-elétron. Utilizando as equações (2.11), (2.40), (2.38) e (2.39) podemos escrever:

$$H = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{3N-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\Lambda^2}{2r^2} - \frac{C(\Omega)}{r} + V_{ext}(r, \Omega), \quad (2.42)$$

em que  $\Lambda^2$  é dado pela (2.34).

A equação (2.42) constitui uma bela generalização do hamiltoniano do átomo de Hidrogênio:

$$H = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_{ext}(r, \theta, \varphi).$$

É interessante notar, usando a abstração de uma partícula movendo-se no espaço de dimensão  $3N$ , que o potencial coulombiano varia com o inverso de  $r$  em geral. No entanto, para  $N > 1$ , o potencial deixa de ser diretamente proporcional a  $Z$  pois há o surgimento do termo  $C_{ee}$ , que deve ser deduzido do termo  $ZC_{ne}$ . Fisicamente, isso corresponde ao fato de que o efeito da interação de um elétron, em particular, com o núcleo é reduzido devido a presença dos demais elétrons.

É conveniente escrever o hamiltoniano (2.42) como [28, 27, 30, 20]:

$$H = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{3N-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + H_{ad}, \quad (2.43)$$

em que

$$H_{ad} = \frac{\Lambda^2}{2r^2} - \frac{C(\Omega)}{r} + V_{ext}(r, \Omega) \quad (2.44)$$

é a parte do operador hamiltoniano que comuta com o operador  $R^1$ . Isso pode ser facilmente percebido uma vez que  $\Lambda^2$  comuta com  $R$  e os potenciais  $V_C$  e  $V_{ext}$  são operadores cujo efeito é simplesmente a multiplicação por funções reais e portanto comutam com qualquer operador com efeito semelhante. O fato de  $H_{ad}$  comutar com  $R$  equivale ao fato de, ao ser aplicado a uma função da forma  $f(r)g(\Omega)$ , resultar:

$$H_{ad} [f(r)g(\Omega)] = f(r) H_{ad} g(\Omega). \quad (2.45)$$

Expandindo-se as autofunções de  $H_{ad}$  em série de Taylor e utilizando-se a equação (2.45), vê-se que tais autofunções podem ser determinadas para valores fixos do hiperraio  $r$ . Podemos escrever então:

$$H_{ad} \Phi_n(r, \Omega) = u_n(r) \Phi_n(r, \Omega), \quad \text{com } r = \text{const.} \quad (2.46)$$

A dependência das autofunções  $\Phi_n(r, \Omega)$  e dos respectivos autovalores  $u_n(r)$  com relação ao hiperraio é obtida resolvendo-se a equação (2.46) para diferentes valores fixos de  $r$ . As funções  $u_n(r)$  assim obtidas são chamadas de *curvas de potencial adiabáticas* [27, 30, 20].

Podemos escrever a equação de Schrödinger independente do tempo usando a (2.43), como:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{3N-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + H_{ad} \right\} \Psi(r, \Omega) = E \Psi(r, \Omega), \quad (2.47)$$

<sup>1</sup> Também conhecido como Hamiltoniano adiabático, uma vez que é o que se obtêm ao supor que a autofunção  $\Psi$  varia lentamente com o hiperraio de modo que  $\frac{\partial \Psi}{\partial r} \approx 0$  e  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} \approx 0$

em que  $\Psi(r, \Omega)$  é a parte espacial da função de onda. Considerável simplificação na resolução da equação (2.47) é obtida reescrevendo-se  $\Psi(r, \Omega)$ :

$$\Psi(r, \Omega) = r^{-(3N-1)/2} \psi(r, \Omega).$$

Calculando as derivadas de  $\Psi(r, \Omega)$  com relação a  $r$ , obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial r} \Psi(r, \Omega) = -\frac{3N-1}{2} r^{-(3N+1)/2} \psi(r, \Omega) + r^{-(3N-1)/2} \frac{\partial}{\partial r} \psi(r, \Omega), \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Psi(r, \Omega) &= \frac{(3N-1)(3N+1)}{4} r^{-(3N+3)/2} \psi(r, \Omega) \\ &\quad - (3N-1) r^{-(3N+1)/2} \frac{\partial}{\partial r} \psi(r, \Omega) + r^{-(3N-1)/2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi(r, \Omega). \end{aligned} \quad (2.49)$$

Tendo em vista (2.48) e (2.49) e o fato de que  $H_{ad}$  comuta com  $r$  (2.45), a equação de Schrödinger (2.47) se torna:

$$\left\{ \left( -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(3N-1)(3N-3)}{8r^2} \right) + H_{ad} \right\} \psi(r, \Omega) = E \psi(r, \Omega), \quad (2.50)$$

em que nos livramos da derivada de primeira ordem  $\partial/\partial r$ .

Conforme demonstrado na seção (2.1.1), o operador  $\Lambda^2$  é hermitiano com relação à integração sobre o elemento de ângulo sólido generalizado  $d\Omega$ , contanto que as funções do espaço  $F$  com o qual estamos lidando decresçam suficientemente rápido conforme se afastem da origem. Como  $V_C$  e  $V_{ext}$  são operadores cujo o efeito é a multiplicação por funções reais, são também hermitianos. Das duas últimas afirmações segue que  $H_{ad}$  é hermitiano e portanto as autofunções deste operador podem ser escolhidas de modo a formar um conjunto ortogonal. Ou seja, fazendo-se as integrações sobre  $d\Omega$  e assumindo-se que as  $\Phi_n(r, \Omega)$  estão normalizadas, obtêm-se:

$$\langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \delta_{mn}. \quad (2.51)$$

Vamos admitir que as autofunções  $\psi$  em (2.50) possam ser escritas sob a forma:

$$\psi(r, \Omega) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(r) \Phi_n(r, \Omega). \quad (2.52)$$

Substituindo a (2.52) na (2.50) e tomando o produto interno com  $\Phi_m(r, \Omega)$ , obtemos<sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} \sum_{m,n}^{\infty} \left\{ \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{(3N-1)(3N-3)}{8r^2} + u_n(r) - E \right) \delta_{mn} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left( \langle \Phi_m | \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_n \rangle + 2 \langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial r} \Phi_n \rangle \frac{d}{dr} \right) \right\} f_n(r) = 0, \end{aligned} \quad (2.53)$$

<sup>2</sup> Novamente, as integrações são feitas sobre  $d\Omega$

em que fizemos uso da (2.51).

A (2.53) representa um conjunto infinito de equações diferenciais acopladas. Os termos  $\langle \Phi_m | \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_n \rangle$  e  $\langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial r} \Phi_n \rangle$  são os termos de acoplamento, se eles fossem nulos, as equações seriam independentes umas das outras. Que as  $f_n(r)$  sejam soluções das (2.53) é condição suficiente para a existência de soluções da forma (2.52) para a equação de Schrödinger. Uma solução aproximada para a (2.53) pode ser encontrada truncando-se a expansão (2.52), ou seja, restringindo-se a somatória a um número finito de termos e resolvendo-se o sistema de equações resultante. Este método de se resolver a equação de Schrödinger em que se faz a separação parcial entre o hiperraio e as coordenadas angulares é conhecido como Separação Adiabática [27, 5, 30, 20].

## 2.2 Confinamento

Sistema confinado, em oposição a sistema livre, é aquele cujos componentes tem seu movimento restrito devido à interação com o ambiente externo. Exemplos de sistemas confinados são átomos e moléculas sob alta pressão, impurezas em sólidos, reações químicas em peneiras moleculares de zeólitos ou em fulerenos, íons em plasmas, etc [42]. O avanço no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos a partir dos anos 1970 tornou possível o confinamento de elétrons em estruturas bidimensionais, placas de materiais semi-condutores muito finas, os chamados *poços quânticos*<sup>3</sup> e, posteriormente, o confinamento dos elétrons em cavidades criando sistemas semelhantes a átomos que ficaram conhecidos como *átomos artificiais* ou *pontos quânticos*<sup>4</sup> com promissoras aplicações tecnológicas [22, 23].

Considerando um dado sistema livre, é possível, por um lado, construir um modelo para o respectivo sistema confinado por meio da modificação do hamiltoniano do sistema, o que resultará em numa função de onda espacialmente restrita à região confinante ou, por outro lado, modificar diretamente a função de onda de modo a preencher os requisitos do confinamento. Neste último caso, admite-se que a parte radial da função de onda do sistema confinado  $\Psi^c(r)$  satisfaz:

$$\Psi^c(r) = \Psi(r)\Omega(r), \quad (2.54)$$

em que  $\Psi(r)$  é a parte radial da solução da Equação de Schrödinger para o sistema livre e  $\Omega(r)$ , chamada *função de corte*, é responsável por fazer  $\Psi^c(r)$  se anular nas bordas da região de confinamento. Esse método foi utilizado por Nascimento [34] para estudar sistemas confinados com dois elétrons.

No caso da construção de modelos de confinamento pela modificação do hamiltoniano, pode-se optar pela substituição do potencial real por um potencial modelo ou

<sup>3</sup> *Quantum wells* em inglês.

<sup>4</sup> *Quantum dots* em inglês

pela introdução de um potencial que simule a barreira confinante. Diferentes modelos tem sido propostos conforme a situação física de interesse e, de acordo com revisão feita por Guimarães e Prudente [42], tais modelos podem ser classificados em três categorias:

- **Barreira de potencial repulsiva, penetrável ou impenetrável:** Tais modelos são usados para simular ambientes de alta pressão ou o interior de cavidades como zeólitos ou impurezas em sólidos bem como as estruturas semicondutoras que dão origem a átomos artificiais. Dentre estes modelos, o mais simples é possivelmente o da caixa esférica infinita, dada por:

$$V_{conf}(r) = \begin{cases} 0, & \text{se } r < r_c \\ \infty, & \text{se } r \geq r_c, \end{cases} \quad (2.55)$$

em que  $r_c$  é o raio de confinamento. Neste caso, o potencial infinito nas bordas da região de confinamento corresponde ao fato de que a probabilidade de encontrar o objeto fora da cavidade é zero. Isso pode ser traduzido impondo-se à função de onda a condição de que se anule nas bordas da cavidade.

- **Barreira de potencial atrativa, sempre penetrável:** Usados por exemplo para descrever átomos no interior de fulerenos, sendo o exemplo mais simples o da casca esférica atrativa:

$$V_{conf}(r) = \begin{cases} -U_0, & \text{se } r_c \leq r \leq r_c + \delta \\ 0, & \text{outro caso qualquer.} \end{cases} \quad (2.56)$$

- **Átomos em meios neutros:** Nesta categorial se encontram modelos utilizados para descrever átomos no interior de plasmas ou em hélio líquido. Um exemplo desse tipo de potencial é o potencial de Debye para um íon hidrogenoide em um plasma fracamente acoplado [20]:

$$V_{conf}(r) = -Ze^2 \frac{\exp(-\mu r)}{r}, \quad (2.57)$$

em que  $\mu$  é um parâmetro que depende do ambiente do plasma.

Neste trabalho, os efeitos do confinamento são estudados pela introdução de um potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  no hamiltoniano do sistema pertencente à primeira categoria de potenciais descritas acima. Mais especificamente, consideramos um potencial harmônico isotrópico devido a sua forma simples em coordenadas hipersféricas. O potencial harmônico isotrópico para uma partícula de massa  $m_i$  e posição  $\mathbf{r}_i$  é dado por:

$$V_{ext}(r) = \frac{1}{2} m_i \omega^2 r_i^2, \quad (2.58)$$

em que a frequência angular  $\omega$  dá a intensidade do confinamento. Se se tem um sistema composto por  $N$  elétrons ( $m_i = 1, \forall i$ ) sujeito a um confinamento do tipo harmônico esfericamente simétrico com frequência angular  $\omega$ , então:

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \omega^2 r_i^2 = \frac{1}{2} \omega^2 \sum_{i=1}^N r_i^2 = \frac{1}{2} \omega^2 r^2. \quad (2.59)$$

Ou seja, o potencial de confinamento harmônico isotrópico depende apenas do hiperradio  $r$ . Este potencial vêm sendo usado para estudar o sistema conhecido como *ponto quântico* com dois elétrons [41, 38, 43] bem como o átomo de hélio confinado [20, 43, 8] de modo que é um bom candidato para testar a eficiência da metodologia utilizada nesse trabalho.

## 2.3 Entropia

### 2.3.1 Operador Densidade

Em Mecânica Quântica, o estado de um sistema físico é caracterizado pela função de estado  $\Psi(x)$  ou, mais genericamente, por um vetor de estado  $|\Psi\rangle$ . À quantidade física  $a$  é associado o observável  $A$ , um operador, cujo valor esperado é dado por:

$$\langle A \rangle \equiv \langle \Psi | A | \Psi \rangle. \quad (2.60)$$

Alternativamente, o estado do sistema pode ser descrito pelo operador densidade  $\rho$  definido como:

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|. \quad (2.61)$$

De (2.61), é óbvio que  $\rho$  é Hermitiano,  $\rho = \rho^\dagger$ .

Agora, seja  $\{|\psi_i\rangle\}$  uma base ortonormal do espaço de vetores, então:

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle, \quad (2.62)$$

$$A_{ij} = \langle \psi_i | A | \psi_j \rangle \quad (2.63)$$

e:

$$\begin{aligned} \rho_{ij} &= \langle \psi_i | \rho | \psi_j \rangle \\ &= \langle \psi_i | \Psi \rangle \langle \Psi | \psi_j \rangle \\ &= c_i \bar{c}_j. \end{aligned} \quad (2.64)$$

A equação (2.60) pode ser escrita em termos do operador densidade como:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_j \bar{c}_j \langle \psi_j | A \sum_i c_i |\psi_i\rangle \\ &= \sum_{ij} c_i \bar{c}_j A_{ji} \\ &= \sum_{ij} \rho_{ij} A_{ji} \\ &= \text{tr}(\rho A), \end{aligned} \quad (2.65)$$



em que  $\text{tr}$  denota o traço do operador entre parênteses.

Se o conhecimento do estado do sistema for apenas estatístico, isto é, se se souber que a probabilidade de o sistema se encontrar no estado  $\Psi_k$  é  $p_k$  (com  $\sum_k p_k = 1$ )<sup>5</sup>, então:

$$\rho \equiv \sum_k p_k \rho_k, \quad (2.66)$$

em que:

$$\rho_k = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|. \quad (2.67)$$

A descrição do sistema em termos do Operador Densidade é particularmente útil na Mecânica Estatística em que se tem um conjunto extremamente grande de estados possíveis para o sistema (*ensemble*) e uma distribuição das probabilidades de o sistema se encontrar em algum desses estados em particular.

### 2.3.2 Entropia da Informação

Se o estado de um sistema físico é descrito pelo operador densidade  $\rho$ , então a sua entropia  $S(\rho)$  é dada por:<sup>6</sup>

$$S(\rho) = -\text{tr}(\rho \ln \rho). \quad (2.68)$$

O logaritmo de um operador  $A$  é o operador  $B$  definido pela relação:

$$\ln A = B \iff e^B = A.$$

E, naturalmente:

$$e^B = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} B^i.$$

Como  $\rho$  é hermitiano, é sempre possível encontrar uma base em que a representação de  $\rho$  seja diagonal, ou seja:

$$\rho_{ij} = \delta_{ij} q_i. \quad (2.69)$$

Neste caso, é fácil ver que a (2.68) é dada por:

$$S = -\sum_i q_i \ln q_i. \quad (2.70)$$

Cuja forma é igual a da Entropia da Informação, também chamada Entropia de Shannon<sup>7</sup>. Na Teoria da Informação, o conceito de entropia está relacionado à incerteza com relação aos possíveis resultados de uma variável aleatória. Se, por exemplo, o  $i$ -ésimo resultado tiver probabilidade de ocorrência  $q_i = 1$  (neste caso, todos os demais resultados tem probabilidade nula, obviamente), então a entropia do sistema é igual a zero, ou seja, nosso

<sup>5</sup> Situação conhecida como Mistura Estatística

<sup>6</sup> Conhecida como Entropia de von Neumann, esta expressão estende o conceito de entropia de Boltzmann à Mecânica Quântica

<sup>7</sup> Devido ao matemático americano Claude Shannon que introduziu o conceito de entropia da informação em 1948 em um artigo que se tornou célebre intitulado *A Mathematical Theory of Communication*.

conhecimento do sistema é total. No caso da equação (2.68), a entropia representa a incerteza de, ao realizar uma medida sobre o sistema, obter resultados que correspondam a algum dos autoestados do operador  $\rho$ . Podemos então considerar a entropia como uma medida da nossa ignorância sobre um sistema físico descrito pelo operador  $\rho$  [46].

É possível aplicar o raciocínio acima à medida de grandezas específicas como a posição e o momento de um sistema de partículas. De acordo com a interpretação de Born,  $|\Psi(\mathbf{r})|^2 dv$  representa a probabilidade de, ao medir a posição do sistema, obter  $\mathbf{r} \in dv$  e portanto  $|\Psi(\mathbf{r})|^2$  corresponde a uma densidade de probabilidade. De modo inteiramente análogo, se estamos trabalhando no Espaço de Momento,  $|\tilde{\Psi}(\mathbf{p})|^2 dw$  representa a probabilidade de, ao medir o momento linear do sistema, obter  $\mathbf{p} \in dw$ , com  $|\tilde{\Psi}(\mathbf{p})|^2$  correspondendo a uma densidade de probabilidade. Podemos então *definir* a Entropia da Informação no Espaço de Posição associada ao estado  $|\Psi\rangle$  por meio da expressão:

$$S_{\Psi} \equiv - \int dv |\Psi(\mathbf{r})|^2 \ln |\Psi(\mathbf{r})|^2, \quad (2.71)$$

que corresponde à (2.70), com a diferença de que agora temos uma integral em lugar de uma soma discreta. Por sua vez, no Espaço de Momento:

$$S_{\tilde{\Psi}} \equiv - \int dw |\tilde{\Psi}(\mathbf{p})|^2 \ln |\tilde{\Psi}(\mathbf{p})|^2. \quad (2.72)$$

Naturalmente, a relação entre a função de onda no espaço de posição  $\Psi(\mathbf{r})$  e a função de onda no espaço de momento  $\tilde{\Psi}(\mathbf{p})$  é dada pela transformada de Fourier.

As equações (2.71) e (2.72) têm uma interpretação simples de acordo com a teoria da informação. Quanto menor o valor de (2.71), menor a incerteza relacionada a medidas da posição do sistema, isto é, maior a nossa confiança na predição do resultado de uma medida da posição e portanto maior o nosso conhecimento da localização das partículas que compõem o sistema. De maneira semelhante, a (2.72) está relacionada à nossa confiança em prever o resultado de uma medida do momento. A relação de incerteza para a Entropia da Informação de Bialynicki-Birula e Mycielski estabelece um limite inferior para a soma das entropias da informação no espaço de posição e de momento [7]:

$$S_{\Psi} + S_{\tilde{\Psi}} \geq n(1 + \ln \pi) \quad (2.73)$$

Em que  $n$  é a dimensão do espaço. A soma das incertezas na posição e no momento não pode ser menor que o valor do lado direito da (2.73). Além disso, Bialynicki-Birula e Mycielski provaram que a relação de incerteza de Heisenberg pode ser derivada da (2.73), o que coloca o conceito de Entropia da Informação em uma posição de destaque dentro do arcabouço teórico da Física de forma geral. Mais especificamente, no âmbito da Física do Estado Sólido, tem-se sugerido a possibilidade de usar a entropia da informação na definição da correlação eletrônica, quantidade fundamental nos cálculos de estrutura eletrônica [13].

## 3 Método do Elemento Finito

O Método do Elemento Finito (MEF) é um método numérico para resolver equações diferenciais, notadamente utilizado em engenharias [47], e que há alguns anos vem sendo empregado para resolver problemas em Física Atômica e Molecular [40, 19, 21, 20, 12]. No que segue, traçamos em linhas gerais em que consiste o método e de que maneira iremos utilizá-lo neste trabalho.

### 3.1 Linhas Gerais

Seja  $x \equiv (x_1, x_2, \dots, x_n)$ , e seja  $f = f(x)$  uma função de  $\mathbb{R}^n$  em  $\mathbb{R}$ , tal que  $f$  assuma valores diferentes de zero apenas na região  $D \subset \mathbb{R}^n$  e, além disso, satisfaça determinada equação diferencial. Os passos na utilização do MEF podem ser esquematizados como segue. 1) Reescreve-se a equação diferencial na forma de uma equação integral usando-se o Método Variacional (*cf* seção a seguir). 2) Dividi-se a região  $D$  em  $N$  “elementos”  $D_i$  de forma geométrica simples, formando uma *malha*. 3) Aproxima-se  $f$  dentro de cada um desses elementos por uma expansão em um conjunto de  $n_i$  funções polinomiais  $\{u_j^i(x)\}$ , chamadas de *funções de base* de modo que:

$$f(x) \approx \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} c_j^i u_j^i(x), \quad (3.1)$$

em que as  $u_j^i(x)$  são tais que:

$$u_j^i(x) = 0, \quad \text{se } x \notin D_i. \quad (3.2)$$

A substituição da expansão (3.1) na equação integral dá origem a um sistema de  $\sum_{i=1}^N n_i$  equações algébricas nas incógnitas  $c_j^i$  ou, equivalentemente, a um problema de autovetor-autovalor. 4) Resolve-se o problema de autovalor com o auxílio de um computador. Por fim, 5) substitui-se os coeficientes  $c_j^i$  na expansão (3.1) e obtêm-se  $f(x)$ .

A ideia subjacente ao MEF é que em trechos suficientemente pequenos do domínio a função  $f$  pode ser aproximada dentro da precisão desejada por uma expansão finita em polinômios definidos naquele elemento e nulos em outra parte, de modo que, ao se passar ao elemento seguinte, nova expansão é feita e os coeficientes são ajustados ao comportamento da função naquele trecho específico. As alterações do tamanho dos elementos da malha ou do grau das funções polinomiais utilizadas dá origem a duas versões do MEF, a saber, a versão  $h$  e a versão  $p$ , respectivamente. Na versão  $h$ , o grau dos polinômios é fixado e busca-se melhorar a acurácia dos resultados aumentando-se o número e, conseqüentemente, diminuindo-se o tamanho dos elementos. No caso da versão  $p$ , a malha permanece fixa

e os resultados são melhorados variando-se o grau dos polinômios. Essa distinção possui relevância teórica [6], mas não nos preocuparemos com ela neste trabalho.

## 3.2 O Método Variacional

Consideremos o problema de autovalor:

$$A f = \lambda f, \quad (3.3)$$

em que  $A$  é um operador diferencial hermitiano e  $f$  é uma função complexa. A equação de Schrödinger independente do tempo é um exemplo da equação (3.3). Seja o funcional:

$$J[f] \equiv \langle f | (A - \lambda) | f \rangle. \quad (3.4)$$

De acordo com o princípio variacional, as autofunções do operador  $A$  fornecem um extremo para  $J$ , ou seja:

$$\delta J[f] = 0. \quad (3.5)$$

Além disso, qualquer função para qual o funcional (3.4) é estacionário, isto é, satisfaz a equação (3.5), é uma autofunção de  $A$  [32]. Para resolver o problema (3.3) utilizando o Método Variacional, supomos que as autofunções de  $A$  possam ser aproximadas por uma determinada classe de funções dependentes de parâmetros  $c_1, c_2, \dots, c_n, f(c_1, c_2, \dots, c_n)$ , chamadas de *funções teste*. Tal função teste é então substituída no funcional (3.4) e a condição (3.5) é imposta variando-se os parâmetros  $c_1, c_2, \dots, c_n$ . As autofunções assim obtidas serão aproximações das autofunções verdadeiras e os “autovalores” associados às funções “tentativas” serão aproximações para os autovalores verdadeiros  $\lambda$ .

É possível ainda provar que o valor médio da energia de um sistema dinâmico descrito pelo operador hamiltoniano  $H$ ,  $\epsilon = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ , será sempre maior ou igual à energia do estado fundamental,  $\epsilon_o$ , e os valores dos parâmetros  $c_i$  que minimizam o funcional  $E[\Psi] = \langle \Psi | (H - \epsilon) | \Psi \rangle$  correspondem à melhor aproximação possível para as autofunções de  $H$  feita com uma função com a forma da função teste [32].

### Empregando o MEF para construir a função “tentativa”

Se se está empregando o MEF para resolver a equação (3.3), o passo seguinte à construção do funcional (3.4) é realizar a discretização do espaço, isto é, construir a malha de elementos  $D_i$  e definir as funções polinomiais  $\{u_j^i\}$  com a propriedade (3.2). A fim de simplificar a notação, no que segue, fazemos  $u_j^i \equiv v_k$ . Usamos como função teste a função  $f$ , tal que:

$$f = \sum_{k=1}^n c_k v_k, \quad (3.6)$$

em que os coeficientes  $c_k$  são tratados como parâmetros variacionais. Substituindo a expansão (3.6) no funcional (3.4)<sup>1</sup>, obtemos:

$$J[f] = \sum_{k,l}^n \{ \bar{c}_k \langle v_k | A | v_l \rangle c_l - \lambda \bar{c}_k \langle v_k | v_l \rangle c_l \}. \quad (3.7)$$

A equação (3.7) pode ser escrita de maneira concisa utilizando-se notação matricial:

$$\mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{c}^\dagger = \begin{bmatrix} \bar{c}_1 & \bar{c}_2 & \cdots & \bar{c}_n \end{bmatrix},$$

$$A_{kl} = \langle v_k | A | v_l \rangle \quad (3.8)$$

e

$$S_{kl} = \langle v_k | v_l \rangle. \quad (3.9)$$

Logo:

$$J[f] = \mathbf{c}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{c} - \lambda \mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}. \quad (3.10)$$

Devemos agora impor a condição de estacionaridade (3.5) ao funcional (3.10). Como os vetores  $\mathbf{c}$  são complexos, podemos variar  $\mathbf{c}$  ou  $\mathbf{c}^\dagger$  como se eles fossem independentes um do outro [32]. Optando por variar  $\mathbf{c}^\dagger$ , obtemos:

$$\delta \mathbf{c}^\dagger \{ \mathbf{A} \mathbf{c} - \lambda \mathbf{S} \mathbf{c} \} = 0. \quad (3.11)$$

Como as variações são arbitrárias, vem:

$$\mathbf{A} \mathbf{c} = \lambda \mathbf{S} \mathbf{c}. \quad (3.12)$$

Note-se que devido ao fato de  $A$  ser hermitiano, chegaríamos a um resultado equivalente a (3.12) se tivéssemos escolhido variar  $\mathbf{c}$ .

Como o conjunto  $\{u_j^i\}$  não é, em geral, ortonormal, a matriz  $\mathbf{S}$ , chamada de matriz sobreposição, é diferente da matriz identidade. A equação (3.12) constitui portanto um problema de autovetor-autovalor generalizado. No entanto, os elementos de matriz entre duas funções  $u_j^i(x)$  e  $u_{j'}^{i'}(x)$  com  $i \neq i'$  serão todos nulos, o que simplifica os cálculos. Este problema pode ser resolvido em um computador utilizando-se uma rotina de Álgebra Linear de modo a se obter os autovalores  $\lambda$  e os coeficientes  $c_k$ . Inserindo-se os coeficientes na expansão (3.6), obtêm-se uma aproximação para as autofunções de  $A$ . É razoável supor que essa aproximação se torne tanto melhor quanto maior for o número de funções de base  $\{u_j^i\}$  utilizadas. Como veremos mais adiante neste trabalho, os autovalores convergem dentro de boa precisão com um número relativamente pequeno de elementos da base.

<sup>1</sup> Esse método é conhecido como Método Variacional de Ritz

### 3.3 Funções de Base

Nesta seção, nos restringimos a problemas em uma única variável  $x$ . Nesse caso, a região  $D$  corresponde ao intervalo real  $[a, b]$  e, ao aplicar o MEF, escolhemos  $N - 1$  valores de  $x$ , chamados *nós*, tais que  $a = x_0 < x_1 < \dots < x_N = b$ , com o  $i$ -ésimo elemento  $D_i$  correspondendo ao intervalo  $[x_{i-1}, x_i]$ .

#### 3.3.1 Definição

Em cada elemento  $D_i$ , construímos  $k_i + 1$  funções de base, dentre as quais, duas são funções lineares chamadas de *funções interpolantes* enquanto que as  $k_i - 1$  restantes são polinômios de graus  $2, 3, \dots, k_i$ , chamadas de *funções de forma*. As funções interpolantes são [40]:

$$u_0^i(x) = \frac{x_i - x}{x_i - x_{i-1}}, \quad (3.13)$$

$$u_{k_i}^i(x) = \frac{x - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}, \quad \text{com } x \in [x_{i-1}, x_i]. \quad (3.14)$$

Já as funções de forma são [40]:

$$u_j^i(x) = (4j + 2)^{-1/2} [P_{j+1}(y) - P_{j-1}(y)], \quad j = 1, 2, \dots, k_i - 1, \quad (3.15)$$

em que  $P_j$  é o polinômio de Legendre de ordem  $j$  e:

$$y(x) \equiv u_0^i(x) - u_{k_i}^i(x), \quad x \in [x_{i-1}, x_i]. \quad (3.16)$$

Note-se que as funções de forma são sempre nulas nos nós, enquanto que as funções interpolantes verificam:

$$\begin{aligned} u_0^i(x_{i-1}) &= u_{k_i}^i(x_i) = 1, \\ u_0^i(x_i) &= u_{k_i}^i(x_{i-1}) = 0. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Além disso:

$$u_j^i(x) \equiv 0 \quad \text{se } x \notin [x_{i-1}, x_i], \quad (3.18)$$

em conformidade com a equação (3.2).

As derivadas de primeira ordem (únicas de que iremos precisar neste texto) de  $u_j^i(x)$  são:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} u_0^i(x) &= -\frac{1}{x_i - x_{i-1}}, \\ \frac{d}{dx} u_{k_i}^i(x) &= \frac{1}{x_i - x_{i-1}}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\frac{d}{dx} u_j^i(x) = \frac{2j + 1}{\sqrt{(4j + 2)}} P_j(y) \frac{dy}{dx}, \quad (3.20)$$

em que na equação (3.20) utilizamos a seguinte relação satisfeita pelos polinômios de Legendre:

$$(2j + 1)P_j(x) = \frac{d}{dx} [P_{j+1}(x) - P_{j-1}(x)].$$

### 3.3.2 Discretização Uniforme

Consideremos agora que tenhamos  $k_i \equiv p$  e  $x_i - x_{i-1} \equiv h = (b - a)/N$ ,  $\forall i$ . Neste caso, os nós da malha são dados pela expressão:

$$x_i = a + ih, \quad i = 0, 1, \dots, N. \quad (3.21)$$

Agora, seja  $x_M$  o ponto médio intervalo  $[a, b]$ :

$$x_M = \frac{a + b}{2}. \quad (3.22)$$

Denotemos por  $x'$  o simétrico do ponto  $x$  com relação a  $x_M$ . Vê-se facilmente que  $x$  e  $x'$  estão relacionados por:

$$x' = a + b - x. \quad (3.23)$$

De maneira análoga, indiquemos pelo rótulo  $i'$  o simétrico do elemento denotado por  $i$ , com *elementos simétricos* significando que os extremos dos intervalos  $D_i$  e  $D_{i'}$  satisfazem:

$$x_{i-1} = a + b - x'_{i'}, \quad (3.24)$$

$$x_i = a + b - x'_{i'-1}. \quad (3.25)$$

Substituindo as igualdades (3.23), (3.24) e (3.25) nas equações (3.13) e (3.14), obtemos as seguintes relações de simetria para as funções interpolantes:

$$u_0^i(x) = u_p^{i'}(x'), \quad (3.26)$$

$$u_p^i(x) = u_0^{i'}(x'), \quad (3.27)$$

o que conduz a  $y(x) = -y(x')$  e, devido a paridade dos polinômios de Legendre, as funções de forma devem satisfazer:

$$u_j^i(x) = (-1)^{j+1} u_j^{i'}(x'), \quad j = 1, 2, \dots, k - 1. \quad (3.28)$$

Isto é, se a discretização é uniforme, as funções de forma são simétricas ou antissimétricas em relação ao ponto médio do intervalo  $[a, b]$ .

Como já foi notado anteriormente, apenas as funções  $u_p^i(x)$  e  $u_0^{i+1}(x)$  tem imagens diferentes de zero em  $x_i$ , a saber,  $u_p^i(x_i) = u_0^{i+1}(x_i) = 1$ . Espera-se que a função  $f(x)$  em (3.1) seja contínua. A continuidade na fronteira entre dois elementos requer:

$$c_p^i = c_0^{i+1}. \quad (3.29)$$

E, como  $f(x)$  assume valores diferentes de zero apenas no intervalo  $[a, b]$ , a continuidade nos extremos do intervalo requer:

$$c_0^1 = c_p^N = 0. \quad (3.30)$$

Devido à (3.29), as funções  $u_p^i(x)$  e  $u_0^{i+1}(x)$  devem ser consideradas uma única função triangular  $v_i(x)$  assumindo valores não-nulos no intervalo  $[x_{i-1}, x_{i+1}]$ .

$$v_i(x) = \begin{cases} u_p^i(x), & \text{se } x \in [x_{i-1}, x_i], \\ u_0^{i+1}(x), & \text{se } x \in [x_i, x_{i+1}], \\ 0, & \text{outro caso qualquer.} \end{cases} \quad (3.31)$$

Fica claro a partir das equações (3.26) e (3.27) (ou geometricamente) que as funções triangulares são simétricas em relação ao ponto médio de  $[a, b]$ , ou seja:

$$v_i(x) = v_i(x'). \quad (3.32)$$

É útil também rotular os coeficientes das funções de base em diferentes elementos por um mesmo índice. Com esta finalidade, definimos:

$$a_n = c_j^i, \quad \iff \quad n = (i-1)p + j, \quad (3.33)$$

em que:

$$j = \begin{cases} 1, \dots, p, & \text{se } i = 1 \\ 0, \dots, p, & \text{se } i = 2, \dots, N-1 \\ 1, \dots, p-1, & \text{se } i = N. \end{cases}$$

Note-se que pela definição (3.33),  $c_p^i$  e  $c_0^{i+1}$  correspondem ao mesmo coeficiente  $a_{pi}$  e que se tem um total de  $Np - 1$  coeficientes, em conformidade com as equações (3.29) e (3.30). Como exemplo, consideremos o caso com  $N = 3$  e  $p = 3$  em que temos um total de  $3 \times 3 - 1 = 8$  coeficientes:

$$\begin{aligned} c_1^1 &= a_1, \\ c_2^1 &= a_2, \\ c_3^1 = c_0^2 &= a_3, \\ c_1^2 &= a_4, \\ c_2^2 &= a_5, \\ c_3^2 = c_0^3 &= a_6, \\ c_1^3 &= a_7, \\ c_2^3 &= a_8. \end{aligned}$$



A representação matricial  $\mathbf{A}$  de um operador local  $A$  qualquer na base  $\{u_j^i(x)\}$  é dada por:

$$A_{jj'}^i = \int_{x_{i-1}}^{x_i} dx u_j^i(x) A u_{j'}^i(x). \quad (3.34)$$

É importante observar que um elemento qualquer de  $\mathbf{A}$  será não nulo apenas quando o operador  $A$  aparecer entre funções pertencentes a um mesmo elemento da malha. A matriz  $\mathbf{A}$  terá portanto a estrutura em blocos:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{00}^1 & A_{01}^1 & \cdots & A_{0p}^1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ A_{10}^1 & A_{11}^1 & \cdots & A_{1p}^1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{p0}^1 & A_{p1}^1 & \cdots & A_{pp}^1 + A_{00}^2 & A_{01}^2 & \cdots & A_{0p}^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & A_{10}^2 & A_{11}^2 & \cdots & A_{1p}^2 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & A_{p0}^2 & A_{p1}^2 & \cdots & A_{pp}^2 + A_{00}^3 & A_{01}^3 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & A_{10}^3 & A_{11}^3 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & A_{pp}^N \end{pmatrix} \quad (3.35)$$



## 4 Sistemas com Dois Elétrons

Neste capítulo, aplicamos os resultados desenvolvidos nos capítulos anteriores à sistemas com dois elétrons ( $N = 2$ ). A princípio, tudo o que devemos fazer é substituir  $N = 2$  nas equações do seção 2.1 e então aplicar o método de resolução de equações diferenciais estudado no capítulo 3, o MEF, para obter as energias e autofunções do sistema, podendo então calcular a entropia da informação conforme a definição dada na seção 2.3. No entanto, a fim de obter soluções “físicas” para a equação de Schrödinger, é preciso levar em conta as restrições impostas pelo Princípio de Exclusão de Pauli. Veremos como fazer isso a seguir.

### 4.1 Princípio de Exclusão de Pauli

Consideremos um sistema formado por um núcleo de carga nuclear  $Z$  e dois elétrons sujeitos a um potencial de confinamento  $V_{ext}(r)$ , em que  $r = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$  é o hiperraio. Exemplos de tais sistemas são o ponto quântico com dois elétrons ( $Z = 0$ ), ou o átomo de Hélio ( $Z = 2$ ) e sua respectiva série isoeletrônica quando sujeitos a um confinamento harmônico isotrópico. O operador hamiltoniano para tal sistema é dado pela equação (2.35) com  $N = 2$ :

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + V_{ext}(r). \quad (4.1)$$

Como o hamiltoniano atômico é independente do spin, a função de onda total pode ser escrita como o produto de uma função espacial  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , solução da equação (4.1), por uma autofunção simultânea dos operadores de spin  $S^2$  e  $S_z$ ,  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ [9]:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (4.2)$$

O hamiltoniano (4.1) é invariável com relação a troca  $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$ . Isto significa que se  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  for uma autofunção deste operador,  $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$  será uma autofunção com mesmo autovalor. Consideremos o operador permutação P:

$$P \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (4.3)$$

É fácil mostrar que as autofunções de P satisfazem[9]:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (\text{simétricas}), \quad (4.4)$$

$$\text{ou} \quad (4.5)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (\text{antissimétricas}). \quad (4.6)$$

Como  $H$  e  $P$  comutam é possível encontrar um conjunto ortogonal completo de autofunções comuns aos dois operadores. Em outras palavras, podemos escolher autofunções  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de  $H$  que sejam simétricas ou antissimétricas com relação à permutação das coordenadas  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ . Por outro lado, sabemos que as autofunções simultâneas dos operadores  $S^2$  e  $S_z$  para dois elétrons são ou antissimétricas (estado de singlete,  $S = 0$ ) ou simétricas (estados de tripleto,  $S = 1$ ) com relação a troca dos rótulos das partículas 1 e 2. O Princípio de Exclusão de Pauli *requer* que a função de onda total (4.2) para dois elétrons seja *antissimétrica*. Disto concluímos que para sistemas no estado de singlete,  $S = 0$ , a parte espacial  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  deve ser simétrica. Por outro lado, para sistemas em algum dos estados de tripleto,  $S = 1$ , a parte espacial deve ser antissimétrica.

De acordo com o parágrafo anterior, a parte espacial da função de onda para dois elétrons obedece à seguinte equação:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (-1)^S \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad S = 0, 1. \quad (4.7)$$

Daqui em diante nos referiremos a  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  simplesmente como “função de onda”.

## 4.2 Equação de Schrödinger

Desejamos descrever os sistemas com dois elétrons utilizando coordenadas hiperesféricas. De acordo com a seção 2.1.2, as seis coordenadas necessárias nesse caso são dadas pelas coordenadas angulares de cada partícula  $(\theta_1, \varphi_1)$ ,  $(\theta_2, \varphi_2)$ , um “hiperângulo”  $\eta$  mais o hiperradio  $r$ , com:

$$r = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}, \quad \text{e} \quad \eta \equiv \eta_2 = \arctg\left(\frac{r_1}{r_2}\right). \quad (4.8)$$

Substituindo  $N = 2$  na equação (2.26), obtemos o elemento de volume no espaço 6-dimensional:

$$dv = r^5 dr \sin^2 \eta \cos^2 \eta d\eta \prod_{i=1}^2 \sin \varphi_i d\varphi_i d\theta_i. \quad (4.9)$$

O hamiltoniano da equação (2.42) se torna:

$$H = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{5}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\Lambda^2}{2r^2} - \frac{C(\Omega)}{r} + V_{ext}(r, \Omega), \quad (4.10)$$

com o operador momento angular ao quadrado generalizado dado pela (2.34):

$$\Lambda^2 \equiv \Lambda_{(2)}^2 = -\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{2(\cos^2 \eta - \sin^2 \eta)}{\sin \eta \cos \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{L_1^2}{\sin^2 \eta} + \frac{L_2^2}{\cos^2 \eta}, \quad (4.11)$$

em que  $L_1^2$  e  $L_2^2$  são os operadores momento angular orbital ao quadrado individuais dos elétrons. Enquanto que  $C(\Omega)$  é dado por:

$$C(\Omega) = Z \left( \frac{1}{\sin \eta} + \frac{1}{\cos \eta} \right) - \frac{1}{\sqrt{1 - \sin(2\eta) \cos \lambda}}, \quad (4.12)$$

em que  $\cos \lambda = \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos(\theta_2 - \theta_1)$ , com  $\lambda$  sendo o ângulo entre os vetores tridimensionais  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ . A Equação de Schrödinger (2.47) se torna:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{5}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + H_{ad} \right\} \Psi(r, \Omega) = E \Psi(r, \Omega), \quad (4.13)$$

em que  $H_{ad}$  é dado pela equação (2.44):

$$H_{ad} = \frac{\Lambda^2}{2r^2} - \frac{C(\Omega)}{r} + V_{ext}(r, \Omega), \quad (4.14)$$

e:

$$\Psi(r, \Omega) = r^{-5/2} \psi(r, \Omega). \quad (4.15)$$

A equação (2.50) se torna:

$$\left\{ \left( -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{15}{8r^2} \right) + H_{ad} \right\} \psi(r, \Omega) = E \psi(r, \Omega). \quad (4.16)$$

Chamando o operador entre chaves em (4.16) de  $H'$ , vê-se facilmente que:

$$H \Psi(r, \Omega) = r^{-5/2} H' \psi(r, \Omega). \quad (4.17)$$

A função  $\psi(r, \Omega)$  é expandida como:

$$\psi(r; \Omega) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(r) \Phi_n(r; \Omega), \quad (4.18)$$

em que as  $\Phi_n(r; \Omega)$  são autofunções do operador hermitiano  $H_{ad}$ :

$$H_{ad} \Phi_n(r; \Omega) = u_n(r) \Phi_n(r; \Omega). \quad (4.19)$$

A substituição da expansão (4.18) em (4.16) dá origem, de acordo com a equação (2.53), a:

$$\sum_{m,n}^{\infty} \left\{ \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{15}{8r^2} + u_n(r) - E \right) \delta_{mn} - \frac{1}{2} \left( \langle \Phi_m | \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_n \rangle + 2 \langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial r} \Phi_n \rangle \frac{d}{dr} \right) \right\} f_n(r) = 0 \quad (4.20)$$

Portanto, a fim de resolver a equação de Schrödinger para o sistema com dois elétrons (4.13), isto é, determinar a função de onda  $\Psi(r, \Omega)$  e as respectivas energias, devemos resolver a equação (4.19), de agora em diante chamada de “Equação Angular”, de modo a obter as autofunções  $\Phi_n(r, \Omega)$  e as respectivas curvas de potencial  $u_n(r)$ . De posse das  $\Phi_n(r, \Omega)$  e das  $u_n(r)$ , nos voltamos para o sistema de equações diferenciais (4.20), de agora em diante chamadas coletivamente de “Equação Radial”, cujos autovalores são as energias dos estados ligados e cujas autofunções  $f_n(r)$  devem ser substituídas na equação (4.18) de modo a se obter as autofunções do sistema em questão.

### 4.2.1 Equação Angular

Queremos resolver a equação de autovalor:

$$H_{ad} \Phi = u\Phi, \quad (4.21)$$

em que:

$$H_{ad} = \frac{1}{2r^2} \left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{2(\cos^2 \eta - \sin^2 \eta)}{\sin \eta \cos \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{L_1^2}{\sin^2 \eta} + \frac{L_2^2}{\cos^2 \eta} \right\} + V, \quad (4.22)$$

com:

$$V = -\frac{C(\Omega)}{r} + V_{ext}(r), \quad (4.23)$$

e assumindo  $r$  fixo.

De acordo com o Método Variacional (*cf* seção 3.2), isto equivale a encontrar extremos para o funcional:

$$U[\Phi] = \langle \Phi | (H_{ad} - u) \Phi \rangle, \quad (4.24)$$

em que as integrações são feitas sobre o elemento de ângulo sólido generalizado  $d\Omega$ .

Assim como foi feito para a coordenada radial na (4.15), a fim de simplificar as equações, reescrevemos a função angular:

$$\Phi(r; \Omega) = (\sin \eta \cos \eta)^{-1} \phi(r; \Omega). \quad (4.25)$$

Calculando as derivadas de  $\Phi(r; \Omega)$  em relação a  $\eta$ , obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \Phi(r; \Omega) = -(\sin \eta \cos \eta)^{-2} (\cos^2 \eta - \sin^2 \eta) \phi(r; \Omega) + (\sin \eta \cos \eta)^{-1} \frac{\partial}{\partial \eta} \phi(r; \Omega), \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \Phi(r; \Omega) &= 2(\sin \eta \cos \eta)^{-3} (\cos^2 \eta - \sin^2 \eta)^2 \phi(r; \Omega) + 4(\sin \eta \cos \eta)^{-1} \phi(r; \Omega) \\ &\quad - 2(\sin \eta \cos \eta)^{-2} (\cos^2 \eta - \sin^2 \eta) \frac{\partial}{\partial \eta} \phi(r; \Omega) + (\sin \eta \cos \eta)^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \phi(r; \Omega). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Substituindo as derivadas na Equação Angular, ficamos com:

$$\left\{ \frac{1}{2r^2} \left[ -\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{L_1^2}{\sin^2 \eta} + \frac{L_2^2}{\cos^2 \eta} - 4 \right] + V \right\} \phi(r; \Omega) = u(r) \phi(r; \Omega), \quad (4.28)$$

em que a derivada de primeira ordem não está presente e chamando o operador entre chaves de  $H'_{ad}$ , percebe-se que:

$$H_{ad} \Phi(r; \Omega) = (\sin \eta \cos \eta)^{-1} H'_{ad} \phi(r; \Omega). \quad (4.29)$$

Uma vez que estamos interessados em obter funções de onda de dois elétrons que correspondam a estados determinados do momento angular orbital total  $L^2$ , escrevemos  $\phi$  como:[27]

$$\phi(r; \Omega) = \sum_{l_1 l_2} g_{l_1 l_2}(r; \eta) y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2), \quad (4.30)$$

em que  $y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$  é uma autofunção simultânea dos operadores  $L_1^2$ ,  $L_2^2$ ,  $L^2$  e  $L_z$  com autovalores,  $l_1(l_1 + 1)$ ,  $l_2(l_2 + 1)$ ,  $L(L + 1)$  e  $M$ , respectivamente, e  $\hat{\mathbf{r}}_i \equiv (\theta_i, \varphi_i)$ . As funções a serem determinadas  $g_{l_1 l_2}(r; \eta)$  satisfazem à condição de contorno [27]:

$$g_{l_1 l_2}(r; 0) = g_{l_1 l_2}(r; \pi/2) = 0. \quad (4.31)$$

As autofunções do momento angular acoplado de duas partículas  $y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$  são ortonormais com respeito à integração sobre  $d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2 \equiv \prod_{i=1}^2 \sin \varphi_i d\varphi_i d\theta_i$  [3]:

$$\int \overline{y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2 = \delta_{l_1 l_1} \delta_{l_2 l_2}. \quad (4.32)$$

Além disso, podem ser escritas como uma combinação linear de produtos de Harmônicos Esféricos [32]:

$$y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle Y_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{r}}_2), \quad (4.33)$$

em que os índices  $m_i$  assumem valores no intervalo:

$$-l_i \leq m_i \leq l_i \quad (i = 1, 2),$$

e os coeficientes de Clebsch-Gordan  $\langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle$  são diferentes de zero somente se:

$$m_1 + m_2 = M, \quad (4.34)$$

e

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2. \quad (4.35)$$

Desse modo, a soma em (4.33) deve estender-se apenas sobre pares  $(m_1, m_2)$  que satisfaçam à (4.34), enquanto que a soma em (4.30), sobre pares  $(l_1, l_2)$  que satisfaçam à (4.35).

Alternativamente, podemos escrever os coeficientes da expansão (4.30) em termos dos símbolos  $3j$  definidos como:[24]

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \equiv \frac{(-1)^{j_1 - j_2 + M}}{\sqrt{2J + 1}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle, \quad (4.36)$$

bastando identificar  $j_1 = l_1$ ,  $j_2 = l_2$ , e  $J = L$ .

Examinemos agora o que acontece com a função  $\Phi$  dada pela equação (4.30), quando permutamos os índices 1 e 2 que rotulam os elétrons. Ao permutar  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  percebemos através das equações (4.8) que o hiperradio  $r$  permanece inalterado (e portanto também funções  $f = f(r)$ ) enquanto que a tangente do novo ângulo  $\eta$  é igual à cotangente do original, ou seja:

$$\eta \rightarrow \frac{\pi}{2} - \eta.$$

Portanto:

$$g_{l_1 l_2}(r; \eta) \rightarrow g_{l_2 l_1} \left( r; \frac{\pi}{2} - \eta \right).$$

Analisando a equação (4.33), percebemos que com a permutação os Harmônicos Esféricos simplesmente mudam de ordem no produto. A mudança na ordem das entradas dos coeficiente de Clebsch-Gordan correspondem a uma permutação das duas primeiras colunas dos símbolos  $3j$  dados pela equação (4.36). Os símbolos  $3j$  possuem a interessante propriedade de, ao sofrerem uma permutação par de suas colunas, não alterarem seu valor, enquanto que permutações ímpares produzem a multiplicação pelo fator  $(-1)^{j_1+j_2+J}$ . [16] Donde:

$$y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = (-1)^{l_1+l_2+L} y_{l_2 l_1 LM}(\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_1). \quad (4.37)$$

Juntando as duas últimas equações ao Princípio de Exclusão de Pauli expresso pela equação (4.7), obtemos:

$$\sum_{l_1, l_2} g_{l_1 l_2}(r; \eta) y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \sum_{l_1, l_2} (-1)^{l_1+l_2+L+S} g_{l_2 l_1} \left( r; \frac{\pi}{2} - \eta \right) y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2). \quad (4.38)$$

As funções  $g(r; \eta)$  devem então satisfazer à seguinte relação de simetria:

$$g_{l_1 l_2}(r; \eta) = (-1)^{l_1+l_2+L+S} g_{l_2 l_1} \left( r; \frac{\pi}{2} - \eta \right). \quad (4.39)$$

Vê-se que as funções  $g(r; \eta)$  com  $l_1 = l_2 = l$  serão simétricas ou antissimétricas em relação ao ponto médio  $\eta = \pi/4$  do intervalo  $\left[0, \frac{\pi}{2}\right]$  a que pertence  $\eta$ .

Utilizando-se a equação (4.29), torna-se claro que o funcional expresso na (4.24) equivale a:

$$\begin{aligned} U[\Phi] &= \int \bar{\Phi} \{H_{ad} - u\} \Phi (\sin \eta \cos \eta)^2 d\eta d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2 \\ &\quad \int \bar{\phi} \{H'_{ad} - u\} \phi d\eta d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Substituindo as equações (4.30) e (4.28) no funcional (4.40), fazendo a integração sobre  $d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2$ , utilizando a equação (4.32) e o fato de  $y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$  ser uma autofunção simultânea de  $L_1^2$  e  $L_2^2$ , obtemos:

$$\begin{aligned} U[g] &= \sum_{l'_1 l'_2} \sum_{l_1 l_2} \int \overline{g_{l'_1 l'_2}(r; \eta)} \left\{ \left[ \frac{1}{2r^2} \left( -\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{l_1(l_1+1)}{\sin^2 \eta} + \frac{l_2(l_2+1)}{\cos^2 \eta} - 4 \right) - u \right] \delta_{l'_1 l_1} \delta_{l'_2 l_2} \right. \\ &\quad \left. + \langle l'_1 l'_2 LM | V | l_1 l_2 LM \rangle \right\} g_{l_1 l_2}(r; \eta) d\eta, \end{aligned} \quad (4.41)$$

em que:

$$\langle l'_1 l'_2 LM | V | l_1 l_2 LM \rangle \equiv \int \overline{y_{l'_1 l'_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} V(r; \Omega) y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2, \quad (4.42)$$

com  $V(r; \Omega)$  dado pela equação (4.23). Considerando que o potencial de confinamento depende apenas do hiperraio  $r$ ,  $V_{ext} = V_{ext}(r)$ , e levando em conta a equação (4.12) para o potencial coulombiano, a integral acima se torna:

$$\langle l'_1 l'_2 LM | V | l_1 l_2 LM \rangle = \left\{ -\frac{Z}{r} \left( \frac{1}{\sin \eta} + \frac{1}{\cos \eta} \right) + V_{ext}(r) \right\} \delta_{l'_1 l_1} \delta_{l'_2 l_2} + \frac{1}{r} \langle l'_1 l'_2 LM | C_{ee} | l_1 l_2 LM \rangle, \quad (4.43)$$



com:

$$\langle l'_1 l'_2 LM | C_{ee} | l_1 l_2 LM \rangle \equiv \int \overline{y_{l'_1 l'_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \text{sen}(2\eta) \cos \lambda}} \right\} y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2. \quad (4.44)$$

Substituindo a equação (4.43) na equação (4.41), obtemos finalmente:

$$U[g] = \sum_{l'_1 l'_2} \sum_{l_1 l_2} \int \overline{g_{l'_1 l'_2}(r; \eta)} \left\{ \left[ \frac{1}{2r^2} \left( -\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{l_1(l_1 + 1)}{\text{sen}^2 \eta} + \frac{l_2(l_2 + 1)}{\text{cos}^2 \eta} - 4 \right) - \frac{Z}{r} \left( \frac{1}{\text{sen} \eta} + \frac{1}{\text{cos} \eta} \right) + V_{ext}(r) - u \right] \delta_{l'_1 l_1} \delta_{l'_2 l_2} + \frac{1}{r} \langle l'_1 l'_2 LM | C_{ee} | l_1 l_2 LM \rangle \right\} g_{l_1 l_2}(r; \eta) d\eta. \quad (4.45)$$

Chamemos o operador entre chaves, excetuando-se a constante  $u$ , de  $A$  e definamos o elemento de matriz:

$$\langle l'_1 l'_2 | A | l_1 l_2 \rangle \equiv \int \overline{g_{l'_1 l'_2}(r; \eta)} A g_{l_1 l_2}(r; \eta) d\eta. \quad (4.46)$$

Vemos que a presença de elementos de matriz não nulos fora da diagonal é devida exclusivamente ao termo  $\langle l'_1 l'_2 LM | C_{ee} | l_1 l_2 LM \rangle$  originado da interação elétron-elétron. Conforme demonstrado no Apêndice A, este termo pode ser expresso como:

$$\langle l'_1 l'_2 LM | C_{ee} | l_1 l_2 LM \rangle = \begin{cases} \frac{1}{\text{cos} \eta} \sum_k (\text{tg} \eta)^k \langle l'_1 l'_2 | P_k | l_1 l_2 \rangle, & \text{se } 0 \leq \eta \leq \pi/4 \\ \frac{1}{\text{sen} \eta} \sum_k (\text{cotg} \eta)^k \langle l'_1 l'_2 | P_k | l_1 l_2 \rangle, & \text{se } \pi/4 < \eta \leq \pi/2 \end{cases}, \quad (4.47)$$

em que o limite inferior para a soma em  $k$  é o maior entre  $\{|l_1 - l'_1|, |l_2 - l'_2|\}$  e o limite superior é o menor entre  $\{l'_1 + l_1, l'_2 + l_2\}$  e:

$$\langle l'_1 l'_2 | P_k | l_1 l_2 \rangle \equiv (-1)^{l'_1 + l_1 + L} \sqrt{(2l'_1 + 1)(2l_1 + 1)(2l'_2 + 1)(2l_2 + 1)} \times \begin{pmatrix} l'_1 & l_1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l'_1 & k \end{Bmatrix}. \quad (4.48)$$

Os termos entre parênteses são os já mencionados símbolos  $3j$  enquanto que o termo entre chaves é um símbolo  $6j$  cuja definição em termo dos símbolos  $3j$  é dada no Apêndice A. As expressões (4.47) mais as fórmulas explícitas para os símbolos  $3j$  e  $6j$  [32] podem ser utilizadas para escrever algoritmos em um computador para calcular os elementos  $\langle l'_1 l'_2 | A | l_1 l_2 \rangle$  não-diagonais.

Passemos à discretização uniforme do problema (*cf* secção 3.3). Dividimos o intervalo  $\left[0, \frac{\pi}{2}\right]$  em  $N$  elementos de tamanho  $h = \pi/2N$  com nós dados por:

$$\eta_i = ih, \quad \text{com } i = 0, 1, \dots, N, \quad (4.49)$$

e expandimos a função  $g$  em cada um desses elementos por um conjunto de  $p + 1$  funções polinomiais  $u_j^i$ , em que  $p$  é o mais alto grau dos polinômios. A expansão fica:

$$g = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^p c_j^i u_j^i, \quad (4.50)$$

com:

$$u_j^i(\eta) \neq 0, \quad \text{somente se } \eta \in [\eta_{i-1}, \eta_i], \quad (4.51)$$

ou, alternativamente:

$$g = \sum_{n=1}^{Np-1} a_n w_n, \quad (4.52)$$

em que os coeficientes  $a_n$  são dados pela equação (3.33) e  $w_n$  denota as funções de forma e as funções triangulares discutidas na seção 3.3. Substituímos a expansão (4.52) no funcional (4.45) para obter um novo funcional em que os parâmetros variacionais são os coeficientes  $a_n$ . A fim de simplificar a notação, enumeramos os pares ordenados  $(l'_1, l'_2)$  e  $(l_1, l_2)$ , isto é, atribuímo-lhes os índices inteiros  $\mu$  e  $\nu$ , respectivamente:

$$\begin{aligned} U[\mathbf{a}] = \sum_{\mu\nu} \sum_{mn} \overline{a_m^\mu} \left\{ \int w_m^\mu \left\{ \left[ \frac{1}{2r^2} \left( -\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{l_1(l_1+1)}{\sin^2 \eta} + \frac{l_2(l_2+1)}{\cos^2 \eta} - 4 \right) \right. \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{Z}{r} \left( \frac{1}{\sin \eta} + \frac{1}{\cos \eta} \right) + V_{ext}(r) - u \right] \delta_{\mu\nu} \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{r} \langle l'_1 l'_2 LM | C_{ee} | l_1 l_2 LM \rangle \right\} w_n^\nu d\eta \right\} a_n^\nu. \quad (4.53) \end{aligned}$$

Definimos:

$$A_{kl} \equiv \int w_m^\mu A w_n^\nu d\eta, \quad (4.54)$$

$$S_{kl} \equiv \delta_{\mu\nu} \int w_m^\mu w_n^\nu d\eta, \quad (4.55)$$

em que a relação entre os índices  $k$  e  $\mu, m$  ou, equivalentemente, entre  $l$  e  $\nu, n$  deve ser determinada.<sup>1</sup> Por exemplo, se todas as funções  $g_\mu$  forem expandidas com o mesmo número de funções de base  $n_g$ , então:

$$k = (\mu - 1)n_g + m.$$

Fazendo a mudança para o índice  $k$ ,  $a_m^\mu \rightarrow \alpha_k$ , ficamos com:

$$U[\mathbf{a}] = \sum_{kl} \overline{\alpha_k} \{ A_{kl} - u S_{kl} \} \alpha_l. \quad (4.57)$$

<sup>1</sup> Vale a pena notar que se pode evitar as derivadas de segunda ordem na equação (4.53) por meio de uma integração por partes. Tendo em vista a equação (4.31), temos:

$$\int w_m^\mu \frac{d^2 w_n^\nu}{d\eta^2} d\eta = - \int \frac{dw_m^\mu}{d\eta} \frac{dw_n^\nu}{d\eta} d\eta. \quad (4.56)$$

Ao impor a condição de estacionaridade (3.5) ao funcional (4.57), devemos ter em mente que as variações  $\delta\bar{\alpha}_k$  não são todas independentes pois a equação (4.39) impõe relações extras entre os coeficientes  $\bar{\alpha}_k$ . Para melhor avaliar essa situação, consideremos os elementos de matriz (4.46). Se invertemos simultaneamente a ordem dos pares  $(l_1, l_2)$  e  $(l'_1, l'_2)$  na equação (4.46), os elementos permanecem inalterados, isto é: <sup>2</sup>

$$\langle l'_2 l'_1 | A | l_1 l_2 \rangle = \langle l'_1 l'_2 | A | l_2 l_1 \rangle, \quad (4.58)$$

e:

$$\langle l'_1 l'_2 | A | l_1 l_2 \rangle = \langle l'_2 l'_1 | A | l_2 l_1 \rangle. \quad (4.59)$$

Portanto:

$$\langle l'_2 l'_1 | A | l_1 l_2 \rangle + \langle l'_1 l'_2 | A | l_2 l_1 \rangle = \langle l'_1 l'_2 | A | l_1 l_2 \rangle + \langle l'_2 l'_1 | A | l_2 l_1 \rangle. \quad (4.60)$$

Ou seja:

$$U[g] = 2 \sum_{l'_1 > l'_2} \sum_{l_1 l_2} \langle l'_1 l'_2 | A - u | l_1 l_2 \rangle + \sum_{l'} \sum_{l_1 l_2} \langle l' l' | A - u | l_1 l_2 \rangle. \quad (4.61)$$

Isso significa que podemos minimizar o funcional  $U[g]$  minimizando a soma:

$$\sum_{l'_1 \geq l'_2} \sum_{l_1 l_2} \langle l'_1 l'_2 | A - u | l_1 l_2 \rangle. \quad (4.62)$$

Para eliminar os vínculos restantes entre os coeficientes da equação (4.57), consideramos as equações (4.50) e (4.39). Ignorando a dependência em  $r$ , temos:

$$\begin{aligned} g_{l_1 l_2}(\eta) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^p c_j^i u_j^i(\eta) = (-1)^{l_1+l_2+L+S} g_{l_2 l_1} \left( \frac{\pi}{2} - \eta \right) \\ &= (-1)^{l_1+l_2+L+S} \sum_{k=1}^N \sum_{l=0}^p d_l^k u_l^k \left( \frac{\pi}{2} - \eta \right) \\ &= (-1)^{l_1+l_2+L+S} \sum_{k=1}^N \sum_{l=0}^p d_l^k u_l^k(\eta'), \end{aligned}$$

em que  $\eta'$  é o simétrico de  $\eta$  conforme a definição dada na secção 3.3. Agora, suponhamos que na igualdade acima  $\eta$  pertença ao elemento rotulado por  $i$ , então  $\eta'$  pertencerá ao elemento  $k = i'$ . Podemos escrever:

$$\sum_{j=0}^p c_j^i u_j^i(\eta) = (-1)^{l_1+l_2+L+S} \sum_{l=0}^p d_l^{i'} u_l^{i'}(\eta'). \quad (4.63)$$

Levando-se em consideração as equações (3.26), (3.27) e (3.28) e o fato de as funções de base serem linearmente independentes, temos:

$$c_0^i = (-1)^{l_1+l_2+L+S} d_p^{i'}, \quad (4.64)$$

<sup>2</sup> Isto se deve ao fato de o operador  $A$  ser remanescente do operador  $H_{ad}$ , indiferente à troca dos índices 1 e 2

$$c_p^i = (-1)^{l_1+l_2+L+S} d_0^{i'} \quad (4.65)$$

e:

$$c_j^i = (-1)^{l_1+l_2+L+S+j+1} d_j^{i'} \quad j = 1, 2, \dots, p-1. \quad (4.66)$$

Após levar em consideração as equações (4.64), (4.65) e (4.66) o número de coeficientes de  $\alpha_l$  é reduzido à mesma quantidade que o número de coeficientes  $\bar{\alpha}_k$  com a soma sobre  $(l'_1, l'_2)$  restrita a  $l'_1 \geq l'_2$ , uma vez que a soma

$$\langle l'_1 l'_2 | A | l_1 l_2 \rangle + \langle l'_1 l'_2 | A | l_2 l_1 \rangle \quad (4.67)$$

pode ser considerada como um único elemento de matriz. Podemos então variar os  $\bar{\alpha}_k$  para obter:

$$\sum_l \{A_{kl} - uS_{kl}\} \alpha_l = 0. \quad (4.68)$$

Os coeficientes restantes  $\alpha_l$  estão agora relacionados apenas pela equação (4.68) que pode ser escrita como um problema de autovetor-autovalor generalizado:

$$\mathbf{Aa} = u\mathbf{Sa}. \quad (4.69)$$

Após resolver a (4.69), as equações (4.64), (4.65) e (4.66) devem ser utilizadas a fim de se recuperar o conjunto total de funções  $g_\mu$  com a propriedade (4.39) lembrando que cada função  $g_\mu$  é um coeficiente na expansão (4.30).

## 4.2.2 Equação Radial

Agora, queremos resolver:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (4.70)$$

que, como já sabemos, equivale a encontrar extremos para o funcional:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | (H - E) \Psi \rangle. \quad (4.71)$$

Tendo em vista a equação (4.17), temos:

$$E[\Psi] = \int \bar{\Psi} \{H - E\} \Psi r^5 dr d\Omega \quad (4.72)$$

$$= \int \bar{\psi} \{H' - E\} \psi dr d\Omega. \quad (4.73)$$

Substituindo a (4.18) e realizando as integrações em  $d\Omega$ , obtemos:

$$E[\psi] = \sum_{m,n} \int \overline{f_m(r)} \left\{ \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{15}{8r^2} + u_n(r) - E \right) \delta_{mn} - \frac{1}{2} \left( \langle \Phi_m | \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_n \rangle + 2 \langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial r} \Phi_n \rangle \frac{d}{dr} \right) \right\} f_n(r) dr, \quad (4.74)$$

que é a versão integral da equação (4.20). Devido a forma de (4.15), devemos impor  $f(0) = 0$  a fim de evitar que a função de onda se torne infinita na origem. Além disso, consideramos que a função de onda assuma valores não nulos apenas dentro de certa região de hiperraio  $r = r_{max}$ . Desse modo, as condições de contorno para  $f$  se tornam:

$$f(0) = f(r_{max}) = 0. \quad (4.75)$$

Chamamos o operador entre chaves na equação (4.74), excetuando-se a constante  $E$ , de  $B$  e definimos o elemento de matriz:

$$\langle m | B | n \rangle \equiv \int \overline{f_m(r)} B f_n(r) dr. \quad (4.76)$$

A seguir, passamos à discretização uniforme do espaço. Dividimos o intervalo  $[0, r_{max}]$  em  $N$  intervalos de tamanho  $h = r_{max}/N$ , em que os nós são dados por:

$$r_i = ih, \quad \text{com } i = 0, 1, \dots, N.$$

Expandimos as funções  $f$  em um conjunto de funções polinomias de grau igual ou menor que  $p$ :

$$f = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^p d_j^i u_j^i, \quad (4.77)$$

com:

$$u_j^i(r) \neq 0, \quad \text{somente se } r \in [r_{i-1}, r_i] \quad (4.78)$$

ou, alternativamente:

$$f = \sum_{\pi=1}^{Np-1} b_{\pi} w_{\pi}. \quad (4.79)$$

Substituímos a expansão (4.79) no funcional (4.74):

$$E[\mathbf{b}] = \sum_{mn} \sum_{\pi\rho} \overline{b_{\pi}^m} \left\{ \int w_{\pi}^m \left\{ \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{15}{8r^2} + u_n(r) - E \right) \delta_{mn} - \frac{1}{2} \left( \langle \Phi_m | \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_n \rangle + 2 \langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial r} \Phi_n \rangle \frac{d}{dr} \right) \right\} w_{\rho}^n dr \right\} b_{\rho}^n. \quad (4.80)$$

Definimos:

$$B_{kl} \equiv \int w_{\pi}^m B w_{\rho}^n dr, \quad (4.81)$$

e:

$$S_{kl} \equiv \delta_{mm} \int w_{\pi}^m w_{\rho}^n dr. \quad (4.82)$$

Expandindo todas as funções  $f_m$  com o mesmo número de funções de base  $n_f$ , a relação entre os índices  $k$ ,  $m$  e  $\pi$  é:

$$k = (m - 1)n_f + \pi.$$

Fazendo a mudança para o índice  $k$ ,  $b_{\pi}^m \rightarrow \beta_k$ , ficamos com:

$$E[\mathbf{b}] = \sum_{kl} \overline{\beta_k} \{ B_{kl} - E S_{kl} \} \beta_l. \quad (4.83)$$

Distintamente do caso angular, não há agora relações extras a se considerar entre os coeficientes  $\beta$ . Podemos impor já a condição de estacionaridade ao funcional (4.83) para obter o problema de autovetor-autovalor generalizado:

$$\mathbf{Bb} = E\mathbf{Sb}. \quad (4.84)$$

Seria interessante se o cálculo dos elementos de  $\mathbf{B}$  não envolvesse derivadas de segunda ordem, não apenas pela economia de esforço mas também a fim de garantir a precisão nos resultados uma vez que as derivadas de  $g$  com relação a  $r$  serão obtidas numericamente. Podemos escrever para o primeiro termo nos elementos de matriz diagonais  $\langle n | \mathbf{B} | n \rangle$ :

$$\int \bar{f}_n \frac{d^2 f_n}{dr^2} dr = - \int \frac{d\bar{f}_n}{dr} \frac{df_n}{dr} dr, \quad (4.85)$$

em que foi utilizada a (4.75). Utilizando a expansão (4.30), podemos reescrever os termos de acoplamento:

$$\langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial r} \Phi_n \rangle = \int \sum_{\mu} \bar{g}_{\mu}^m \frac{\partial g_{\mu}^n}{\partial r} d\eta, \quad (4.86)$$

$$\langle \Phi_m | \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_n \rangle = \int \sum_{\mu} \bar{g}_{\mu}^m \frac{\partial^2 g_{\mu}^n}{\partial r^2} d\eta. \quad (4.87)$$

Utilizando as equações (4.86) e (4.87), obtemos para os elementos de matriz não diagonais:

$$\begin{aligned} \int \bar{f}_m \left( \langle \Phi_m | \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_n \rangle + 2 \langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial r} \Phi_n \rangle \frac{d}{dr} \right) f_n dr \\ = \int \bar{f}_m \int \sum_{\mu} \bar{g}_{\mu}^m \left( \frac{\partial^2 g_{\mu}^n}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial g_{\mu}^n}{\partial r} \frac{d}{dr} \right) d\eta f_n dr. \end{aligned} \quad (4.88)$$

Como os limites de integração em  $d\eta$  não dependem de  $r$ , podemos trocar a ordem das integrais:

$$\begin{aligned} \int \bar{f}_m \int \sum_{\mu} \bar{g}_{\mu}^m \left( \frac{\partial^2 g_{\mu}^n}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial g_{\mu}^n}{\partial r} \frac{d}{dr} \right) d\eta f_n dr \\ = \sum_{\mu} \int \int \bar{f}_m \left( f_n \bar{g}_{\mu}^m \frac{\partial^2 g_{\mu}^n}{\partial r^2} + 2 \frac{df_n}{dr} \bar{g}_{\mu}^m \frac{\partial g_{\mu}^n}{\partial r} \right) dr d\eta. \end{aligned} \quad (4.89)$$

Agora, consideremos a expressão:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \bar{f}_m f_n \bar{g}_m \frac{\partial g_n}{\partial r} \right) = \frac{d\bar{f}_m}{dr} f_n \bar{g}_m \frac{\partial g_n}{\partial r} + \bar{f}_m \left( \frac{df_n}{dr} \bar{g}_m \frac{\partial g_n}{\partial r} + f_n \frac{\partial \bar{g}_m}{\partial r} \frac{\partial g_n}{\partial r} + f_n \bar{g}_m \frac{\partial^2 g_n}{\partial r^2} \right).$$

Integrando ambos os lados sobre  $dr$  e usando a condição de contorno (4.75), obtemos:

$$\int \left[ \frac{d\bar{f}_m}{dr} f_n \bar{g}_m \frac{\partial g_n}{\partial r} + \bar{f}_m \left( \frac{df_n}{dr} \bar{g}_m \frac{\partial g_n}{\partial r} + f_n \frac{\partial \bar{g}_m}{\partial r} \frac{\partial g_n}{\partial r} + f_n \bar{g}_m \frac{\partial^2 g_n}{\partial r^2} \right) \right] dr = 0,$$

ou:

$$\begin{aligned} & \int \overline{f_m} \left( 2 \frac{df_n}{dr} \overline{g_m} \frac{\partial g_n}{\partial r} + f_n \overline{g_m} \frac{\partial^2 g_n}{\partial r^2} \right) dr \\ & = - \int \left[ \overline{f_m} f_n \frac{\partial \overline{g_m}}{\partial r} \frac{\partial g_n}{\partial r} + \left( -\frac{d\overline{f_m}}{dr} f_n + \overline{f_m} \frac{df_n}{dr} \right) \overline{g_m} \frac{\partial g_n}{\partial r} \right] dr. \end{aligned} \quad (4.90)$$

Comparando as equações (4.90) e (4.89), obtemos finalmente:

$$\begin{aligned} & \int \overline{f_m} \left( \langle \Phi_m | \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_n \rangle + 2 \langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial r} \Phi_n \rangle \frac{d}{dr} \right) f_n dr \\ & = - \int \left[ \overline{f_m} f_n P_{mn} + \left( -\frac{d\overline{f_m}}{dr} f_n + \overline{f_m} \frac{df_n}{dr} \right) Q_{mn} \right] dr, \end{aligned} \quad (4.91)$$

em que:

$$P_{mn} \equiv \int \sum_{\mu} \frac{\partial \overline{g_{\mu}^m}}{\partial r} \frac{\partial g_{\mu}^n}{\partial r} d\eta, \quad (4.92)$$

$$Q_{mn} \equiv \int \sum_{\mu} \overline{g_{\mu}^m} \frac{\partial g_{\mu}^n}{\partial r} d\eta. \quad (4.93)$$

### 4.3 Entropia em Coordenadas Hiperesféricas

Desejamos calcular as Entropias da Informação dadas pelas equações (2.71) e (2.72) para o caso de sistemas com dois elétrons usando coordenadas hiperesféricas. Seguindo os passos descritos na seção anterior para a obtenção da função de onda no espaço de posição  $\Psi(\mathbf{r})$ , podemos calcular a densidade de probabilidades  $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ . O cálculo no espaço de momento é análogo, mas é preciso antes obter  $\tilde{\Psi}(\mathbf{p})$ , a transformada de Fourier de  $\Psi(\mathbf{r})$ .

#### 4.3.1 Cálculo de $|\Psi(\mathbf{r})|^2$

Usando as equações (4.15), (4.18), (4.25) e (4.30), podemos escrever:

$$\begin{aligned} r^5 (\sin \eta \cos \eta)^2 |\Psi(\mathbf{r})|^2 &= \sum_{mn} \overline{f_m(r)} f_n(r) \sum_{l_1 l_2 l'_1 l'_2} \overline{g_{ml_1 l_2}(r, \eta)} g_{nl'_1 l'_2}(r, \eta) \times \\ & \overline{y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} y_{l'_1 l'_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2). \end{aligned} \quad (4.94)$$

As funções  $f(r)$  e  $g(r, \eta)$  são obtidas numericamente utilizando os métodos discutidos na seção anterior. O produto

$$\overline{y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} y_{l'_1 l'_2 LM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$$

não possui uma expressão simples, exceto para o caso  $L = 0$ . Notemos que para  $L = 0$  temos  $M = 0$ ,  $l_1 = l_2 = l$  e  $m_1 = -m_2 = m$  e a somatória da equação (A.10) reduz-se a apenas um termo. Utilizando a fórmula [32]:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j & j & g \\ J & J & 0 \end{array} \right\} = \frac{(-1)^{j+J+g}}{\sqrt{(2j+1)(2J+1)}}. \quad (4.95)$$

Podemos escrever:

$$\overline{y_{l00}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) y_{l'00}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} = \frac{1}{16\pi^2} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \times \sum_k (-1)^k (2k+1) \begin{pmatrix} l & l' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 P_k(\cos \lambda), \quad (4.96)$$

em que  $P_k(\cos \lambda)$  é o polinômio de Legendre de ordem  $k$  e  $\lambda$  é o ângulo entre os vetores  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ . É sempre possível por meio de uma transformação de coordenadas fazer com que um dos vetores  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  esteja alinhado ao eixo  $z$  e  $\lambda$  coincida com o ângulo polar  $\varphi$  do outro vetor de modo que em (2.71) precisamos calcular “apenas” integrais triplas (em  $\lambda, \eta$  e  $r$ ) em vez de sêxtuplas. No capítulo seguinte, apresentamos os resultados da entropia calculados para o estado fundamental e para o primeiro estado excitado, em que  $L = 0$ .

### 4.3.2 Função de Onda no Espaço de Momento

A função de onda no Espaço de Momento  $\tilde{\Psi}(\mathbf{p})$  para o sistema com dois elétrons pode ser obtida a partir da função de onda no Espaço de Posição  $\Psi(\mathbf{r})$  por meio da transformada de Fourier em seis dimensões [5]:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}). \quad (4.97)$$

Sejam  $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  e  $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$  os vetores posição das partículas do sistema em estudo. Conforme discutido na seção 2.1, as posições das partículas podem, alternativamente, ser descritas por um único vetor no espaço com seis dimensões,  $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ . De maneira análoga, no espaço de momento,  $\mathbf{p} = (p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, p_{x2}, p_{y2}, p_{z2})$ , de modo que:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} &= p_{x1}x_1 + p_{y1}y_1 + p_{z1}z_1 + p_{x2}x_2 + p_{y2}y_2 + p_{z2}z_2 \\ &= \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r}_2, \end{aligned}$$

e portanto:

$$e^{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = e^{\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{r}_1} e^{\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r}_2}. \quad (4.98)$$

É um resultado bastante conhecido que uma onda plana  $e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$  em três dimensões pode ser expandida em produtos de Harmônicos Esféricos:

$$e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_m (-i)^l j_l(pr) Y_{lm}(\hat{\mathbf{p}}) \overline{Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})}, \quad (4.99)$$

em que  $j_l$  é a função esférica de Bessel. Além disso, em coordenadas hiperesféricas:

$$\begin{aligned} r_1 &= r \cos \eta & p_1 &= p \cos \eta_p, \\ r_2 &= r \sin \eta & p_2 &= p \sin \eta_p. \end{aligned} \quad (4.100)$$



Substituindo as equações (4.100), (4.98) e (4.99) na equação (4.97), obtemos:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{p}) = \frac{16\pi^2}{8\pi^3} \int d\mathbf{r} \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} (-i)^{l_1+l_2} j_{l_1}(pr \cos \eta \cos \eta_p) j_{l_2}(pr \sin \eta \sin \eta_p) \times \\ \overline{Y_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{r}}_1)} Y_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{p}}_1) \overline{Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{r}}_2)} Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{p}}_2) \Psi(\mathbf{r}), \quad (4.101)$$

com:

$$\Psi(\mathbf{r}) = r^{-5/2} (\cos \eta \sin \eta)^{-1} \sum_{\mu} f_{\mu}(r) \sum_{l_1 l_2} g_{\mu l_1 l_2}(r, \eta) \times \\ \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle Y_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{r}}_2). \quad (4.102)$$

Substituindo a (4.102) na (4.101) e utilizando a ortonormalidade dos Harmônicos Esféricos, temos, finalmente:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{p}) = \frac{2}{\pi} \sum_{\mu} \int dr f_{\mu}(r) \sum_{l_1 l_2} (-i)^{l_1+l_2} \int d\eta g_{\mu l_1 l_2}(r, \eta) \times \\ j_{l_1}(pr \cos \eta \cos \eta_p) j_{l_2}(pr \sin \eta \sin \eta_p) y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2), \quad (4.103)$$

em que:

$$y_{l_1 l_2 LM}(\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2) = \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle Y_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{p}}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{p}}_2). \quad (4.104)$$

No presente trabalho, devido ao esforço computacional exigido, não realizamos cálculos empregando a expressão (4.103). Além disso, devido a dificuldade em obter uma expressão “manejável” para o caso com  $L$  qualquer, apresentamos apenas os resultados obtidos para o cálculo da entropia no espaço de posição para estados com  $L = 0$ .



## 5 Resultados

Neste capítulo, apresentamos os resultados dos cálculos das energias e das entropias para sistemas com dois elétrons utilizando a metodologia descrita no capítulo 4. Os cálculos foram efetuados por códigos escritos por nós em linguagem de programação Fortran 90. Os problemas de autovalor generalizados foram resolvidos utilizando uma rotina do pacote LAPACK (*Linear Algebra Package*), uma biblioteca *online* de *softwares* livres para álgebra linear em Fortran 90[2]. Como discutido anteriormente (*cf* capítulo 4), no método que utilizamos, a equação de Schrödinger é resolvida em duas etapas. Primeiro, devemos resolver o problema de autovalor envolvendo o Hamiltoniano adiabático  $H_{ad}$  para valores fixos do hiperraio  $r$  e, assim, obter as funções de canal e as curvas de potencial. Em seguida, usamos as curvas e as funções obtidas na primeira parte para resolver um novo problema de autovalor na variável  $r$ . Em ambas as partes usamos o Método Variacional com funções “tentativas” dadas pelo Método do Elemento Finito, sendo que, na primeira parte, as integrações são feitas sobre as coordenadas angulares  $\Omega$  apenas e, na segunda, sobre o hiperraio. As integrações foram efetuadas utilizando uma quadratura de Gauss-Legendre. Tendo isto em mente, fizemos os valores de  $r$ , dos quais  $H_{ad}$  depende parametricamente, corresponder às abscissas da quadratura. Nossos códigos permitem o cálculo das energias e das autofunções para sistemas com dois elétrons ( $Z = 0, 1, 2$ , etc.) confinados por um potencial harmônico isotrópico com intensidade de confinamento dada pela frequência  $\omega$ . Os cálculos são feitos para os estados com *spin* total  $S = 0$  (singleto) e momento angular orbital total  $L = 0$  ou  $L = 1$ . Por questões de esforço computacional, apenas a primeira e a segunda energia para cada caso são apresentadas neste trabalho. No caso da entropia, os cálculos são feitos apenas para  $S = 0$  e  $L = 0$  devido à forma pouco “manejável” da expressão para a entropia no caso geral (*cf* capítulo 4). Sempre que possível, nossos resultados são comparados com resultados da literatura.

### 5.1 Energias do Átomo de Hélio Livre $L = 0$

Convém tratarmos com mais detalhe o caso do átomo de Hélio livre, uma vez que as energias para este sistema vêm sendo calculadas por diferentes métodos desde os primórdios da Mecânica Quântica e, como consequência, os resultados para este caso estão solidamente estabelecidos. Deste modo, ao avaliarmos o desempenho dos nossos código em calcular as energias do Hélio livre, teremos um indicativo da confiabilidade dos resultados dos cálculos para o Hélio confinado harmonicamente e para os demais átomos da série isoeletrônica do Hélio.

No caso em que  $L = 0$ , os momentos angulares individuais dos elétrons são

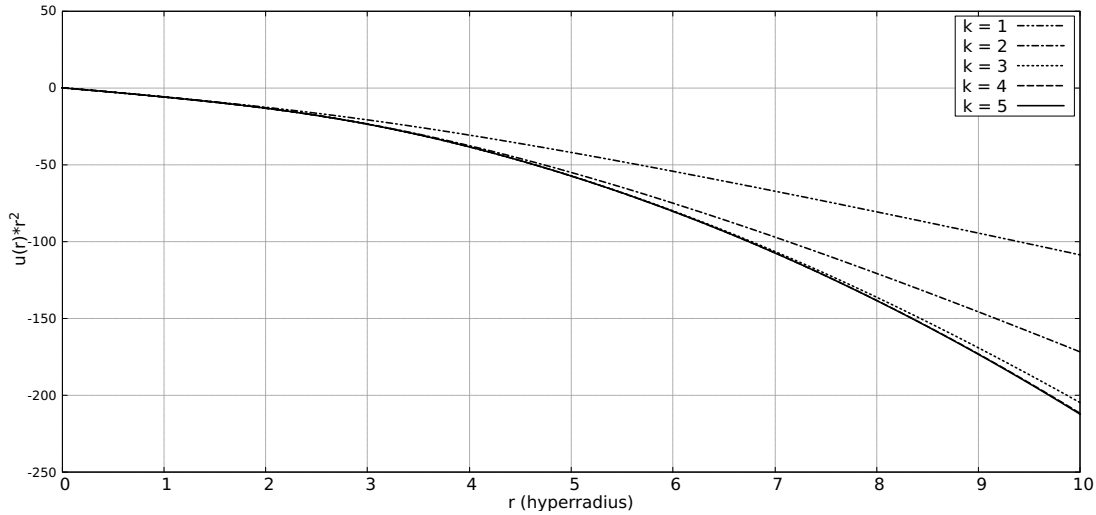


Figura 1 – Convergência da primeira curva de potencial para  $L = 0$  com o aumento do grau  $k$  das funções de base utilizadas no MEF.

$l_1 = l_2 = l = 0, 1, 2, \dots$  e, de acordo com a equação (4.39), as funções angulares  $g$  serão simétricas<sup>1</sup> em relação a  $\eta = \frac{\pi}{4}$ . Sendo assim, só é preciso calcular as funções no intervalo  $[0, \frac{\pi}{4}]$ . A ordem das matrizes hamiltoniana e superposição da parte angular, nesse caso, é igual a

$$d = (l_{m\acute{a}x} + 1) \cdot n \cdot k, \quad (5.1)$$

em que  $l_{m\acute{a}x}$  é o maior valor de momento angular individual empregado,  $n$  é o número de elementos em que dividimos o intervalo  $[0, \frac{\pi}{4}]$  e  $k$  é o maior grau dos polinômios utilizados para expandir a função  $g$ . Utilizamos  $l_{m\acute{a}x} = 12$ ,  $n = 5$  e  $k = 7$  o que dá para as matrizes da primeira parte a ordem  $d = 455$ . Seguindo as referências [30] e [20], admitimos que a função de onda do estado fundamental não assume valores consideráveis para valores do hiperraio maiores que 10 raios de Bohr de modo que utilizamos  $r_{m\acute{a}x} = 10$  u.a. para calcular a energia desse estado. A Equação Angular foi resolvida para 1000 valores distintos de  $r$  pertencentes ao intervalo  $[0, 10]$ . Nas figuras (1) e (2) investigamos a convergência das curvas de potencial com o aumento do grau dos polinômios empregados (mantendo  $n$  fixo e igual a 5) e do número de elementos da malha (mantendo  $k$  fixo e igual a 7), respectivamente. Percebe-se que, em ambos os casos, as curvas convergem rapidamente, mas o aumento do grau  $k$  dos polinômios importa mais para a convergência das curvas. A figura (3) exhibe as doze primeiras curvas de potencial para  $L = 0$ . Por questões de escala, em todos os casos, preferimos traçar  $r^2u(r)$  em vez de  $u(r)$ .

Algumas das funções obtidas na parte angular são mostradas nas figuras (4), (5), (6) e (7). O primeiro índice representa a curva de potencial a que a função está relacionada e o segundo, a autofunção de momento angular acoplado a que ela está associada na expansão (4.30).

<sup>1</sup> Lembrando que tratamos do caso  $S = 0$

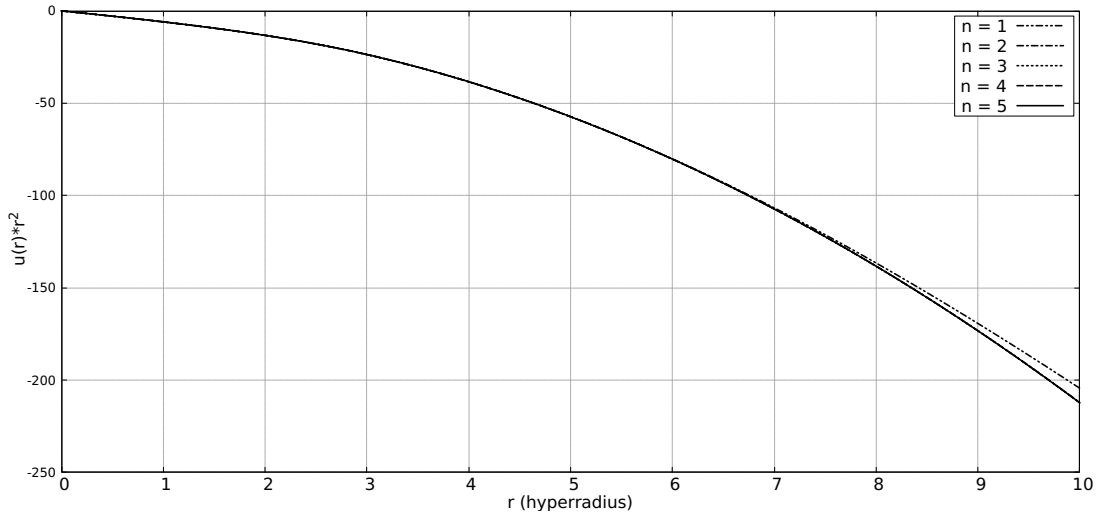


Figura 2 – Convergência da primeira curva de potencial para  $L = 0$  com o aumento do número de elementos da malha  $n$  utilizada no MEF.

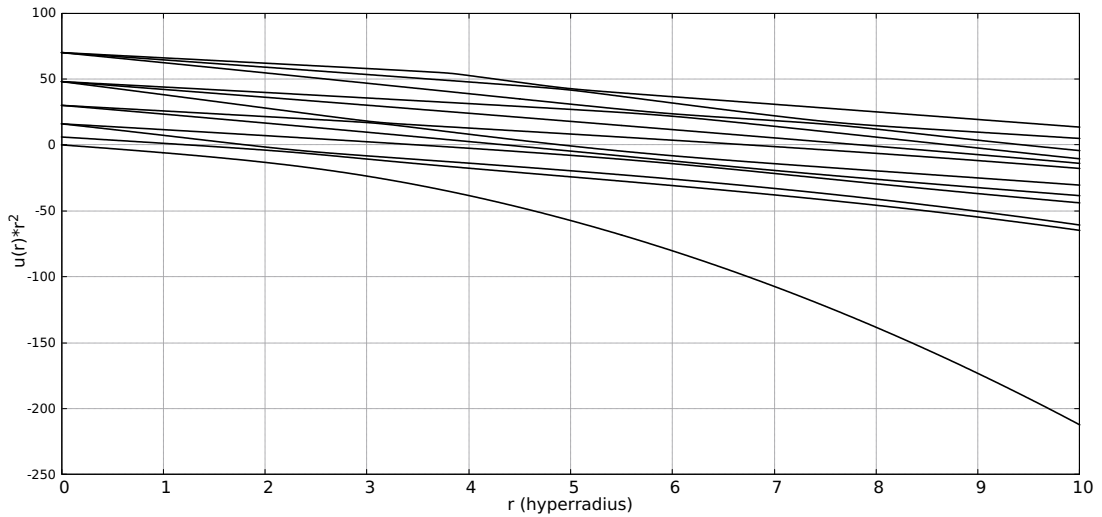


Figura 3 – As 12 primeiras curvas de potencial para  $L = 0$ .

Na parte radial, o tamanho da matriz depende do número de elementos da malha  $m$  utilizados para dividir o domínio do hiperraio, do grau máximo  $p$  das funções de base do MEF utilizadas nessa parte e do número de autofunções da parte angular  $j$  utilizadas para expandir a função de onda na expansão (4.18). Temos para a dimensão da matriz:

$$c = j \cdot (m \cdot p - 1). \quad (5.2)$$

Na tabela 1, mostramos a convergência da energia do estado fundamental com o aumento de  $l_{m\acute{a}x}$ . Quanto maior o valor de  $l_{m\acute{a}x}$ , maior o número de autofunções de momento angular acoplado utilizadas na expansão (4.30). Nestes cálculos, o utilizou-se  $m = 20$ ,  $p = 10$  e  $j = 20$ , o que dá para a matriz da parte radial a dimensão  $c = 3980$ . A convergência é avaliada fazendo-se a diferença  $\Delta E = E(l_{m\acute{a}x}) - E(l_{m\acute{a}x} - 1)$ , em que  $E(l_{m\acute{a}x})$  é o valor da energia calculada com  $l_{m\acute{a}x} + 1$  autofunções de momento angular

91,0

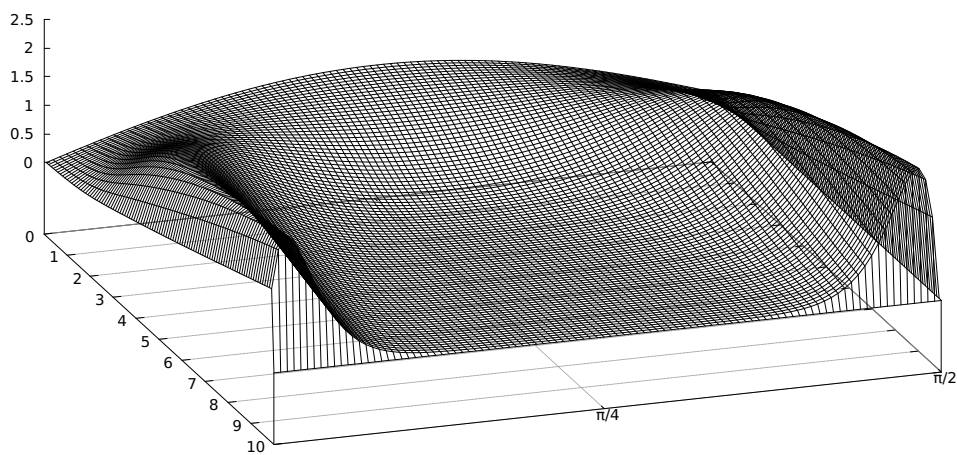


Figura 4 – Componente de ordem “0” do autovetor associado à primeira curva de potencial.

92,7

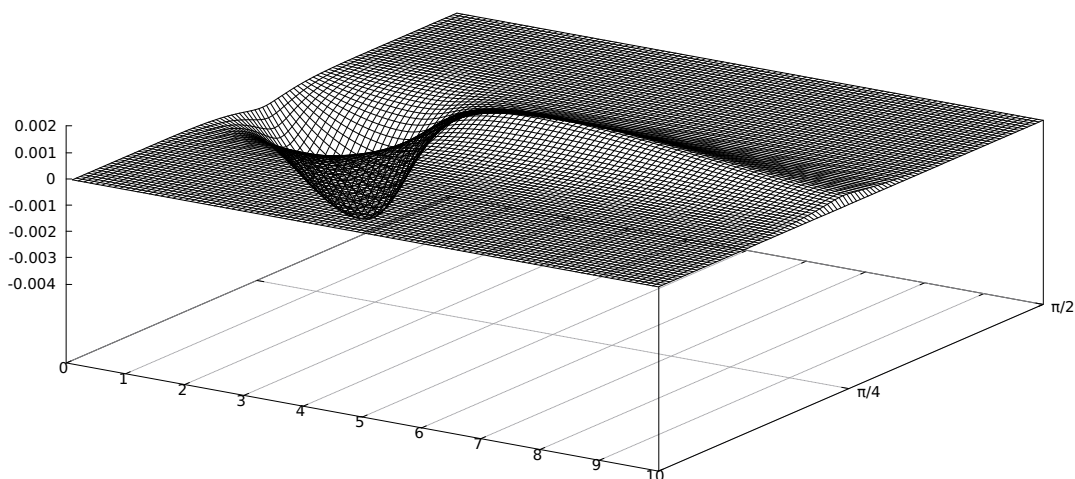


Figura 5 – Componente de ordem “7” do autovetor associado à segunda curva de potencial.

915,3 —

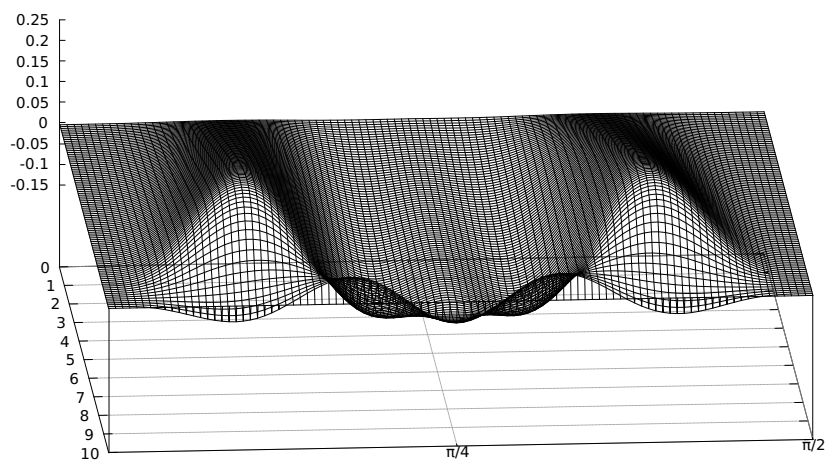


Figura 6 – Componente de ordem “3” do autovetor associado à décima quinta curva de potencial.

95,11 —

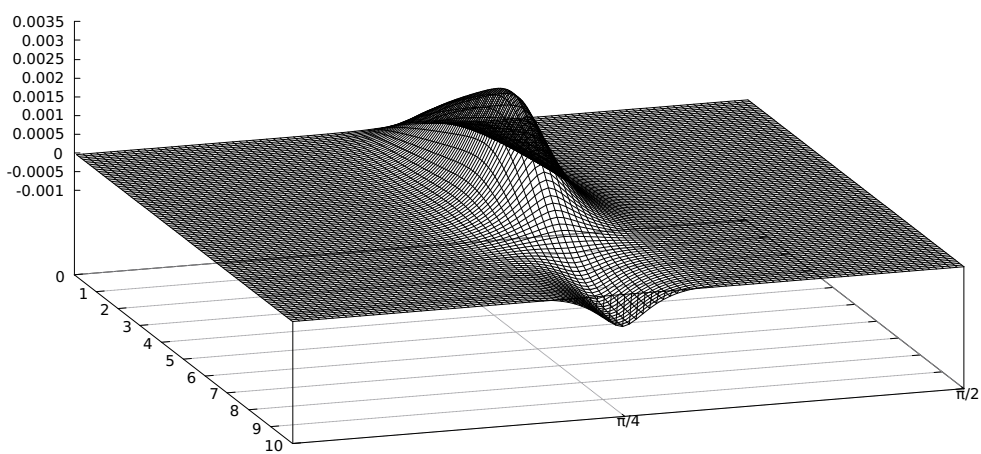


Figura 7 – Componente de ordem “11” do autovetor associado à quinta curva de potencial.

Tabela 1 – Convergência da energia do estado fundamental do átomo de Hélio com o aumento do número de componentes  $l$  dos autovetores da parte angular.

$l$	$\mathcal{E}$	$\Delta\mathcal{E}$
3	-2,90331796	-
4	-2,90351531	-0,00019734
5	-2,90360241	-0,00008711
6	-2,90364659	-0,00004417
7	-2,90367057	-0,00002398
8	-2,90368545	-0,00001489
9	-2,90369495	-0,00000950
10	-2,90370130	-0,00000634
11	-2,90370569	-0,00000439
12	-2,90370883	-0,00000314
Ref. [39]	-2,903724371	
Ref. [15]	-2,9037243770341195	

Tabela 2 – Convergência da energia do estado fundamental do átomo de Hélio com o aumento do número de curvas de potencial  $j$  utilizadas na parte radial.

$j$	$\mathcal{E}$	$\Delta\mathcal{E}$
11	-2,90370305	-0,00000010
12	-2,90370367	-0,00000062
13	-2,90370875	-0,00000508
14	-2,90370876	-0,00000001
15	-2,90370876	0,00000000
16	-2,90370877	-0,00000001
17	-2,90370878	0,00000000
18	-2,90370878	0,00000000
19	-2,90370879	-0,00000001
20	-2,90370883	-0,00000004
Ref. [39]	-2,903724371	
Ref. [15]	-2,9037243770341195	

acoplado (*cf* a eq. 5.1). Utilizando este critério, vê-se que a energia convergiu com uma precisão de cinco casas decimais para  $l_{m\acute{a}x} = 12$ . Já na tabela 2, temos a convergência da energia do estado fundamental com o aumento do número de curvas de potencial  $j$  ou, equivalentemente, o número de autofunções da parte angular utilizadas na parte radial. Desta vez,  $\Delta E = E(j) - E(j - 1)$ . Nestes cálculos,  $l_{m\acute{a}x}$  foi mantido fixo e igual a 12. Vê-se que a partir de  $j = 13$  já temos precisão de 5 casas decimais e aumentar  $j$  além desse valor, mantendo-se  $l_{m\acute{a}x}$  fixo, não melhora muito os resultados neste caso. As tabelas 3 e 4 trazem dados análogos para o primeiro estado excitado para  $L = 0$ . Neste caso, foi necessário utilizar para o hiperrraio o valor máximo de 20 raios de Bohr. Percebe-se a partir das tabelas que para o primeiro estado excitado é necessário utilizar um número de curvas de potencial maior que 18 para obter uma precisão de 5 casas decimais no valor energia, mantendo  $l_{m\acute{a}x}$  fixo e igual a 12.



Tabela 3 – Convergência da energia do primeiro estado excitado para  $L = 0$  do átomo de Hélio com o aumento do número de componentes  $l$  dos autovetores da parte angular.

$l$	$\mathcal{E}$	$\Delta\mathcal{E}$
3	-2,14594555	-
4	-2,14595438	-0,00000883
5	-2,14595950	-0,00000512
6	-2,14596213	-0,00000264
7	-2,14595736	0,00000478
8	-2,14595816	-0,00000080
9	-2,14595871	-0,00000055
10	-2,14595908	-0,00000037
11	-2,14595934	-0,00000026
12	-2,14595953	-0,00000019
Ref. [39]	-2,145974012	
Ref. [15]	-2,145974046054419	

Tabela 4 – Convergência da energia do primeiro estado excitado para  $L = 0$  do átomo de Hélio com o aumento do número de curvas de potencial  $j$  utilizadas na parte radial.

$j$	$\mathcal{E}$	$\Delta\mathcal{E}$
10	-2,14591232	-
11	-2,14592134	-0,00000903
12	-2,14592443	-0,00000309
13	-2,14595418	-0,00002975
14	-2,14595429	-0,00000010
15	-2,14595451	-0,00000023
16	-2,14595495	-0,00000044
17	-2,14595618	-0,00000122
18	-2,14595869	-0,00000251
19	-2,14595929	-0,00000061
20	-2,14595953	-0,00000023
Ref. [39]	-2,145974012	
Ref. [15]	-2,145974046054419	

## 5.2 Sistemas Confinados Harmonicamente

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos por nós para as energias de alguns dos estados estacionários de sistemas com dois elétrons cujo Hamiltoniano é dado por:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta + V_{ne} + V_{ee} + V_{ext}, \quad (5.3)$$

em que  $-\frac{1}{2}\Delta$  é o operador energia cinética das partículas,  $V_{ne}$  é energia potencial de interação dos elétrons com o núcleo,  $V_{ee}$  é a energia de interação elétron-elétron e, por fim,  $V_{ext}$  representa uma restrição externa, no nosso caso, o potencial harmônico isotrópico:

$$V_{ext} = \frac{1}{2}\omega^2 r^2, \quad (5.4)$$

em que a intensidade do confinamento é dada pela frequência angular  $\omega$ .

Resolvendo a equação (5.3) com  $\omega = 0$  obtemos as energias dos estados estacionários para a série isoeletrônica do átomo de Hélio livre. A interação entre o núcleo e os elétrons é dada por:

$$V_{ne} = -\frac{Z}{r} \left( \frac{1}{\sin \eta} + \frac{1}{\cos \eta} \right), \quad (5.5)$$

em que  $Z$  é carga nuclear.

Variando  $Z$  de 0 a 3 obtemos os seguintes sistemas, respectivamente: ponto quântico, Hidrogênio negativo ( $H^-$ ), Hélio, Lítio positivo ( $Li^+$ ). Obviamente, para o ponto quântico ( $Z = 0$ ), devemos ter  $\omega \neq 0$ , caso contrário, os elétrons não permanecem ligados. A fim de avaliar qualitativamente o papel da interação elétron-elétron, resolvemos também a equação (5.3) com  $V_{ee} = 0$ . No caso em que  $V_{ee} = 0$ ,  $\omega = 0$  e  $Z \neq 0$ , a equação de Schrödinger tem solução analítica conhecida, com energias que correspondem a soma das energias de dois hidrogenoides de carga nuclear  $Z$ :

$$E_n = -\frac{Z^2}{2} \left( 1 + \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.6)$$

Já no caso do ponto quântico ( $Z = 0$ ), fazendo  $V_{ee} = 0$ , obtemos um sistema composto por dois osciladores harmônicos tridimensionais, com energias dadas por:

$$E_\nu = \omega(\nu + 3), \quad \text{com } \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (5.7)$$

Calculamos as energias para o ponto quântico com dois elétrons, para o ânion Hidrogênio, para o átomo de Hélio e para o íon Lítio confinados por um potencial harmônico isotrópico com intensidade do confinamento dada por  $\omega$  para diferentes estados. Vale a penas notar aqui que nossos cálculos indicam que o ânion  $H^-$  livre é estável já que a sua energia é menor que a energia do átomo de Hidrogênio. Os estados são rotulados por  $(N, L)$  em que  $N$  está associado à coordenada hiperradial e  $L$  é o momento angular orbital

total do sistema. Os cálculos foram realizados para  $L = 0$  e  $L = 1$  para os estados de singleto ( $S = 0$ ).

O sistema conhecido como átomo artificial ou ponto quântico com dois elétrons confinado por um potencial harmônico foi estudado por diferentes autores utilizando diferentes metodologias. Varga *et al*[45] utilizaram o Método Variacional Estocástico (SMV, na sigla em inglês) e funções de base Gaussianas para resolver a Equação de Schrödinger. Já Prudente *et al*[41] resolveram a Equação de Schrödinger para o ponto quântico com dois elétrons utilizando o Método da Variável Discreta (DVR, na sigla em inglês) enquanto que Olavo *et al*[38] desenvolveram um código computacional baseado no método de Hartree-Fock. Os resultados desses autores são, quando disponíveis, apresentados junto aos nossos na Tabela 5 para fins de comparação. Vemos que, quando comparados com os resultados apresentados por esses autores, nossos resultados são bastante acurados. A última coluna da Tabela 5 mostra os valores de energia para o caso em que a interação elétron-elétron,  $V_{ee}$ , não está presente no Hamiltoniano (5.3), denotado por (NI). Conforme a equação (5.7), os valores de energia são igualmente espaçados para este caso. Para avaliar a influência da interação elétron-elétron nos valores de energia, na Tabela 6, calculamos  $\Delta E/\omega$ , em que  $\Delta E$  é a diferença entre um dado nível de energia e o imediatamente anterior. Percebemos que, com a introdução da interação elétron-elétron,  $\Delta E/\omega$  diminui (no caso sem interação, essa quantidade vale sempre 1), para um dado valor fixo de  $\omega$ . Analisando o que acontece quando a intensidade do confinamento aumenta, percebemos que  $\Delta E/\omega$  tende a se tornar mais uniforme, se aproximando da unidade. Isso sugere que para pequenos valores de  $\omega$  a interação elétron-elétron exerce um papel mais relevante na determinação do espectro de energia do sistema, perdendo importância à medida que o confinamento se torna rigoroso [41]. Outra maneira de avaliar a influência da interação elétron-elétron é calcular  $\Delta E/\omega$ , com  $\Delta E$  agora significando a diferença entre as energias do sistema com interação e sem interação (NI). A Tabela 7 mostra que com o aumento da intensidade do confinamento,  $\Delta E/\omega$  se aproxima de zero, significando que a energia do sistema com interação tende à energia do sistema sem interação.

Já as Tabelas 8, 9 e 10 apresentam, respectivamente, as energias obtidas para o ânion Hidrogênio, o átomo de Hélio e o íon Lítio confinados em função da intensidade do confinamento  $\omega$ . Na primeira coluna com resultados de cada tabela, são apresentados os valores de energia para o átomo “livre”, isto é, com  $\omega = 0$ . Para cada estado  $(N, L)$  constam duas linhas: na primeira estão as energias para o sistema em questão e, na segunda, as energias para o sistema sem interação elétron-elétron. De acordo com a equação (5.6), os resultados obtidos por nós com  $\omega = 0$  para os sistemas sem interação elétron-elétron são exatos com três ou quatro algarismos significativos.

Conforme esperado, as energias do átomo confinado são maiores que aquelas do átomo livre e aumentam com o aumento da intensidade do confinamento. Além disso, o

Tabela 5 – Energias dos estado  $(N, L)$  do ponto quântico com dois elétrons em um potencial harmônico isotrópico, em que  $N$  e  $L$  são os números quânticos associados à coordenada radial e ao momento angular orbital, respectivamente, para diferentes intensidades de confinamento  $\omega$ .

$\omega$	$(N, L)$	Varga <i>et al</i> [45]	Olavo <i>et al</i> [38]	Prudente <i>et al</i> [41]	Presente trabalho	NI <sup>†</sup>
0,1	(1,0)			0,500000	0,500001	0,300000
	(1,1)			0,600000	0,600024	0,400000
	(2,0)			0,682493	0,682497	0,500000
	(2,1)			0,727658	0,727658	0,600000
0,25	(1,0)			1,089262	1,089266	0,750000
	(1,1)			1,339262	1,339338	1,000000
	(2,0)			1,553091	1,553102	1,250000
	(2,1)			1,705613	1,705613	1,500000
0,5	(1,0)	2,0000	2,0007	2,000000	2,000008	1,500000
	(1,1)		2,5012	2,500000	2,500138	2,000000
	(2,0)	2,9401	2,9418	2,940116	2,940134	2,500000
	(2,1)			3,293614	3,293614	3,000000
1,0	(1,0)			3,730120	3,730133	3,000000
	(1,1)			4,730120	4,730331	4,000000
	(2,0)			5,634473	5,634499	5,000000
	(2,1)			6,418156	6,418157	6,000000
4,0	(1,0)			13,523214	13,523240	12,000000
	(1,1)			17,523214	17,523569	16,000000
	(2,0)			21,299044	21,299090	20,000000
	(2,1)			24,843576	24,843577	24,000000

<sup>†</sup> Resultados exatos obtidos da Eq. 5.7.

espaçamento entre as energias aumenta com o aumento da intensidade do confinamento. Nossos resultados são compatíveis com os obtidos por Guimarães[20] usando um método semelhante ao nosso (Ver tabela 11). É possível também perceber que os nossos resultados estão de acordo com os das referências [8] e [43] que foram obtidos usando os métodos de Hartree-Fock e Interação de Configurações <sup>2</sup>, ainda que os resultados destes estudos sejam apresentados com a precisão de apenas dois algarismos significativos, de maneira gráfica.

Observa-se que os estados  $(N, L) = (2, 0)$  e  $(N, L) = (1, 1)$  são degenerados no caso sem confinamento e sem interação elétron-elétron para todos os valores de  $Z$ ; a interação entre os elétrons elimina essa degenerescência. A introdução do confinamento harmônico ( $\omega \neq 0$ ) nos sistemas sem interação elétron-elétron também tem como efeito a separação das energia dos estados  $(2,0)$  e  $(1,1)$ , com a energia de  $(2,0)$  maior que a de  $(1,1)$  para todos os valores de  $Z$  (inclusive  $Z = 0$ ). Esse padrão é seguido pelos sistemas com interação para  $Z = 0$  e  $Z = 1$ . Nos casos  $Z = 2$  e  $Z = 3$ , a energia do estado  $(2,0)$  é menor que a do estado  $(1,1)$  para valores pequenos de  $\omega$  ocorrendo uma inversão na ordem desses

<sup>2</sup> Configuration Interaction (CI)

Tabela 6 – Diferença de energia entre dois estados consecutivos em relação à intensidade de confinamento para diferentes valores de  $\omega$ .

$\omega$	$(N, L)$	E	$\Delta E/\omega$
0,1	(1,0)	0,500001	-
	(1,1)	0,600024	1,00
	(2,0)	0,682497	0,82
	(2,1)	0,727658	0,45
0,25	(1,0)	1,089266	-
	(1,1)	1,339338	1,00
	(2,0)	1,553102	0,86
	(2,1)	1,705613	0,61
0,5	(1,0)	2,000008	-
	(1,1)	2,500138	1,00
	(2,0)	2,940134	0,88
	(2,1)	3,293614	0,71
1,0	(1,0)	3,730133	-
	(1,1)	4,730331	1,00
	(2,0)	5,634499	0,90
	(2,1)	6,418157	0,78
4,0	(1,0)	13,523240	-
	(1,1)	17,523569	1,00
	(2,0)	21,299090	0,94
	(2,1)	24,843577	0,89

dois estados com o aumento da intensidade do confinamento, o que pode ser visto a partir de  $\omega = 0,25$  no caso do Hélio (Fig. 8) e  $\omega = 0,5$  no caso do Lítio (Fig. 9). Isto sugere que a ordenação dos estados de energia varia de acordo com a prevalência do potencial coulombiano ou do potencial harmônico. Na Tabela 12, mostramos a quantidade  $\Delta E/\omega$  em função de  $\omega$  para os três sistemas, a saber, ânion Hidrogênio, átomo de Hélio e íon Lítio em que  $\Delta E$  é a diferença entre a energia do sistema confinado e a energia do sistema sem interação coulombiana dada por (5.7). Percebe-se que  $\Delta E/\omega$  diminui com o aumento da intensidade do confinamento, ou seja, o espectro do sistema se aproxima do de duas partículas não interagentes confinadas por um potencial harmônico.

### 5.3 Entropia de Shannon

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos por nós para a Entropia da Informação no espaço de posição dos sistemas com dois elétrons em seu estado fundamental. A entropia que calculamos é dada por:

$$S_r = - \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{\pi/2} \int_0^\infty |\Psi(\mathbf{r})|^2 r^5 (\sin \eta \cos \eta)^2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 dr d\eta d\varphi_1 d\varphi_2 d\theta_1 d\theta_2, \quad (5.8)$$

Tabela 7 – Diferença entre as energias dos sistemas com e sem interação elétron-elétron em relação à intensidade de confinamento para diferentes valores de  $\omega$ .

$\omega$	$(N, L)$	$E$	$NI^\dagger$	$\Delta E/\omega$
0,1	(1,0)	0,500001	0,300000	2,00
	(1,1)	0,600024	0,400000	2,00
	(2,0)	0,682497	0,500000	1,82
	(2,1)	0,727658	0,600000	1,28
0,25	(1,0)	1,089266	0,750000	1,36
	(1,1)	1,339338	1,000000	1,36
	(2,0)	1,553102	1,250000	1,21
	(2,1)	1,705613	1,500000	0,82
0,5	(1,0)	2,000008	1,500000	1,00
	(1,1)	2,500138	2,000000	1,00
	(2,0)	2,940134	2,500000	0,88
	(2,1)	3,293614	3,000000	0,59
1,0	(1,0)	3,730133	3,000000	0,73
	(1,1)	4,730331	4,000000	0,73
	(2,0)	5,634499	5,000000	0,63
	(2,1)	6,418157	6,000000	0,42
4,0	(1,0)	13,523240	12,000000	0,38
	(1,1)	17,523569	16,000000	0,38
	(2,0)	21,299090	20,000000	0,32
	(2,1)	24,843577	24,000000	0,21

<sup>†</sup> Resultados exatos obtidos da Eq. 5.7.

Tabela 8 – Energias do ânion  $H^-$  confinado harmonicamente acompanhadas, na linha imediatamente abaixo, das energias para o sistema correspondente sem a interação elétron-elétron para diferentes intensidades de confinamento  $\omega$ .

$(N, L)$	$\omega = 0$	$\omega = 0,1$	$\omega = 0,25$	$\omega = 0,5$	$\omega = 1,0$	$\omega = 4,0$
(1,0)	-0,5277	-0,4573	-0,2421	0,2219	1,3050	8,8567
	-0,9998	-0,9712	-0,8454	-0,5136	0,3593	7,1413
(1,1)	-0,4888	-0,2345	0,2084	1,0057	2,7022	13,6328
	-0,6249	-0,5202	-0,2160	0,4212	1,8887	12,0298
(2,0)	-0,4769	-0,1900	0,3591	1,3512	3,4688	17,1340
	-0,6250	-0,4817	-0,0714	0,7706	2,6797	15,6387
(2,1)	-0,4668	-0,0351	0,6896	1,9481	4,5803	21,2857
	-0,5555	-0,2716	0,3424	1,4933	3,9817	20,2297

Tabela 9 – Energias do átomo de Hélio confinado harmonicamente acompanhadas, na linha imediatamente abaixo, das energias para o sistema correspondente sem a interação elétron-elétron para diferentes intensidades de confinamento  $\omega$ .

$(N, L)$	$\omega = 0$	$\omega = 0,1$	$\omega = 0,25$	$\omega = 0,5$	$\omega = 1,0$	$\omega = 4,0$
(1,0)	-2,9037	-2,8919	-2,8331	-2,6487	-2,0730	3,4120
	-3,9991	-3,9917	-3,9532	-3,8242	-3,3813	1,4380
(1,1)	-2,1238	-2,0276	-1,7619	-1,2175	0,0479	9,2483
	-2,4998	-2,4616	-2,3048	-1,9076	-0,8641	7,5579
(2,0)	-2,1460	-2,0359	-1,7052	-1,0086	0,6168	12,3490
	-2,4999	-2,4479	-2,2335	-1,6907	-0,2854	10,7235
(2,1)	-2,0550	-1,7789	-1,2053	-0,1589	2,0954	17,2040
	-2,2219	-2,0656	-1,6168	-0,7066	1,3696	15,9747

Tabela 10 – Energias do íon  $\text{Li}^+$  confinado harmonicamente acompanhadas, na linha imediatamente abaixo, das energias para o sistema correspondente sem a interação elétron-elétron para diferentes intensidades de confinamento  $\omega$ .

$(N, L)$	$\omega = 0$	$\omega = 0,1$	$\omega = 0,25$	$\omega = 0,5$	$\omega = 1,0$	$\omega = 4,0$
(1,0)	-7,2799	-7,2754	-7,2522	-7,1716	-6,8748	-3,0531
	-8,9983	-8,9950	-8,9776	-8,9165	-8,6836	-5,3657
(1,1)	-4,9932	-4,9561	-4,8061	-4,4358	-3,4837	4,2314
	-5,6246	-5,6066	-5,5201	-5,2651	-4,5133	2,4446
(2,0)	-5,0408	-4,9970	-4,8129	-4,3418	-3,1049	6,9101
	-5,6247	-5,6001	-5,4822	-5,1338	-4,1059	5,1607
(2,1)	-4,7200	-4,5638	-4,1222	-3,2412	-1,2727	12,4610
	-4,9991	-4,9101	-4,5839	-3,8431	-2,0686	11,1122

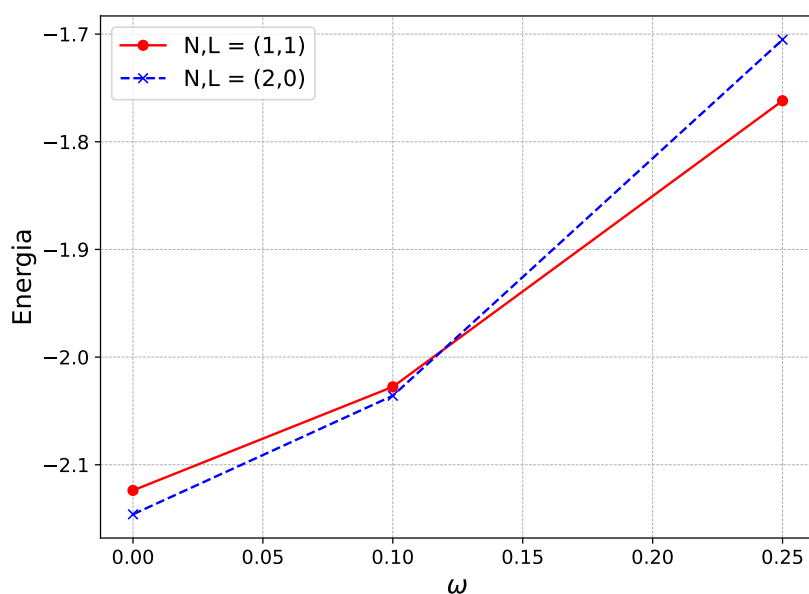


Figura 8 – Energias Hélio

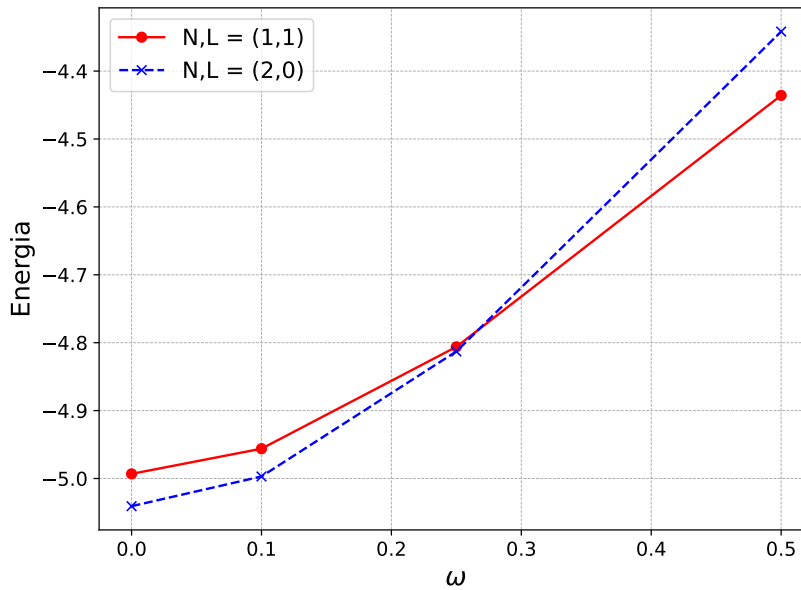
Figura 9 – Energias  $\text{Li}^+$ 

Tabela 11 – Níveis de energia do átomo de hélio, com  $L = 0$ , confinado por um potencial harmônico isotrópico com  $\omega = 0,1$  e  $\omega = 0,5$  obtidos por Guimarães[20] usando o MEF.

$(N, L)$	$\omega = 0$	$\omega = 0,1$	$\omega = 0,5$
(1,0)	-2,904007	-2,892146	-2,655916
(2,0)	-2,148694	-2,048908	-1,006816

que, como vimos na seção 4.3, reduz-se, no caso dos estados com  $L = 0$ , a uma integral tripla em  $r$ ,  $\eta$  e  $\lambda$ . As integrais foram calculadas numericamente utilizando-se a quadratura de Gauss-Legendre.

Para avaliar a qualidade dos nossos resultados, comparamos os valores obtidos por nós com os obtidos por outros autores para os sistemas  $\text{H}^-$ ,  $\text{He}$  e  $\text{Li}^+$  livres. Tais valores são apresentados na Tabela 13 junto aos valores de energia do estado fundamental de cada sistema. A entropia foi obtida em cada caso com a função correspondente ao respectivo valor de energia apresentado. Decidimos apresentar os resultados com apenas quatro casas decimais, já que essa quantidade de algarismos já é suficiente para mostrar a diferença entre os nossos resultados e dos demais autores. Além disso, devido ao grande tempo computacional demandado nos cálculos da entropia, só garantimos a convergência dos resultados com três algarismos significativos. Ao apresentar nossos resultados, exibimos os valores mais acurados de energia obtidos por nós, que coincidem com os da referência [26] dentro da quantidade de algarismos mostrada. A obtenção dos valores da entropia utilizando as funções de onda correspondentes a esses valores de energia foi obstada pelo



Tabela 12 – Diferença entre as energias dos sistemas com e sem interação entre as partículas em relação à intensidade de confinamento  $\Delta E/\omega$  para os sistemas  $H^-$ , He e  $Li^+$ .

$\omega$	$(N, L)$	$H^-$	He	$Li^+$
0,1	(1,0)	7,57	31,92	75,75
	(1,1)	6,34	24,28	53,56
	(2,0)	6,90	25,36	54,97
	(2,1)	6,35	23,79	51,64
0,25	(1,0)	3,97	14,33	32,01
	(1,1)	3,17	11,05	23,22
	(2,0)	3,56	11,82	24,25
	(2,1)	3,24	10,82	22,49
0,5	(1,0)	2,56	8,30	17,34
	(1,1)	1,99	6,43	12,87
	(2,0)	2,30	7,02	13,68
	(2,1)	2,10	6,32	12,48
1,0	(1,0)	1,70	5,07	9,87
	(1,1)	1,30	3,95	7,48
	(2,0)	1,53	4,38	8,10
	(2,1)	1,42	3,90	7,27
4,0	(1,0)	0,79	2,15	3,76
	(1,1)	0,59	1,69	2,94
	(2,0)	0,72	1,91	3,27
	(2,1)	0,68	1,70	2,88

esforço computacional requerido, não compatível com os recursos utilizados por nós para a realização dos cálculos e, portanto, estão ausentes na tabela. Em vez disso, apresentamos os valores de entropia obtidos utilizando funções correspondentes a valores menos precisos da energia do estado fundamental. Vemos que os valores obtidos por nós são compatíveis com aqueles das referências [37] e [36]. A diferença entre nosso resultado e os desses autores se torna mais pronunciada para o ânion hidrogênio negativo, tanto para a energia quanto para a entropia. Vale a pena notar que os valores retirados da referência [36] foram calculados para sistemas esfericamente confinados com raio de confinamento  $r_c = 10 a.u.$  tanto para o ânion Hidrogênio quanto para os demais sistemas, o que talvez explique a diferença mais pronunciada, no caso do ânion Hidrogênio, entre os valores da energia e da entropia obtidos por esses autores e os obtidos por nós. Uma vez que os elétrons no ânion Hidrogênio estão mais deslocalizados do que no átomo de Hélio e no íon Lítio, o comportamento do sistema confinado se aproxima do comportamento do sistema livre para valores maiores do raio de confinamento para o  $H^-$  do que para o He e o  $Li^+$ .

No caso da referência [26], cada valor de entropia apresentado equivale a cerca de metade do valor correspondente obtido por nós. É claro que não se trata da mesma quantidade sendo calculada e apresentamos esses valores para chamar a atenção para o seguinte fato: é bastante comum definir-se a entropia da informação ou entropia de

Tabela 13 – Energias e entropias para os sistemas  $H^-$ , He e  $Li^+$  livres. Os valores obtidos por nós são comparados com valores encontrados na literatura. Os valores da referência [36] foram obtidos para um raio de confinamento  $r = 10 \text{ a.u.}$

	H		He		Li <sup>+</sup>	
	$E$	$S_r$	$E$	$S_r$	$E$	$S_r$
Nascimento <i>et al</i> [36]	-0,5039	10,3056	-2,8900	5,1724	-7,2676	2,3906
Nasser <i>et al</i> [37]	-0,5253	11,161	-2,9024	5,3714	-7,2780	2,4960
Lin e Ho [26]	-0,5278	5,8372	-2,9037	2,7051	-7,2799	1,2553
Presente Trabalho	-0,5276	11,5566	-2,9032	5,3945	-7,2791	2,5035
	-0,5277	-	-2,9037	-	-7,2799	-

Shannon de um sistema atômico utilizando-se uma função densidade de carga de um só elétron [26, 39, 29, 18], isto é, uma função de cujo domínio é  $\mathbb{R}^3$ . De maneira geral, se  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  é uma função de onda de  $N$  elétrons, a função densidade de carga de um elétron pode ser definida como [10]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N |\Psi|^2. \quad (5.9)$$

Enquanto que a entropia de Shannon é definida como:

$$S_r = - \int d^3r \rho \ln \rho. \quad (5.10)$$

No caso de dois elétrons, temos:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d^3r |\Psi|^2 \quad (5.11)$$

Pela propriedade de *subaditividade* da entropia de Shannon [1], obtemos:

$$- \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\Psi|^2 \ln |\Psi|^2 \leq -2 \int d^3r \rho \ln \rho. \quad (5.12)$$

Ou seja, a entropia que calculamos deve ser menor ou igual ao dobro da entropia calculada usando a densidade de carga de um só elétron (Eq. 5.9). Nesse sentido, é possível perceber que os nossos valores são compatíveis com aqueles apresentados na referência [26].

Já na Tabela 14, apresentamos os valores obtidos para a entropia de sistemas com dois elétrons confinados por um potencial harmônico esféricamente simétrico. Como se pode ver, a entropia na posição diminui para todos os sistemas com o aumento da intensidade do confinamento  $\omega$ . Isso significa que à medida que o confinamento se torna mais intenso, a incerteza associada às medidas de posição diminui, ou seja, os elétrons se tornam mais localizados, o que faz sentido se pensarmos no potencial de confinamento como uma restrição imposta às posições ocupadas pelos elétrons. É possível perceber

Tabela 14 – Entropia para o estado fundamental dos sistemas  $2e^-$  (ponto quântico com dois elétrons),  $H^-$ , He e  $Li^+$  confinados por um potencial harmônico isotrópico em função da intensidade do confinamento  $\omega$

$\omega$	$2e^-$	$H^-$	He	$Li^+$
0	-	11,5566	5,3945	2,5035
0,1	14,1560	10,0811	5,3490	2,4969
0,25	11,1877	8,6533	5,1565	2,4651
0,5	8,9695	7,2213	4,7225	2,3637
1,0	6,7766	5,5686	3,8961	2,0636
4,0	2,4600	1,8750	1,1605	0,3267

Tabela 15 – Entropia para o primeiro estado excitado com  $L = 0$  dos sistemas  $2e^-$  (ponto quântico com dois elétrons),  $H^-$ , He e  $Li^+$  confinados por um potencial harmônico isotrópico em função da intensidade do confinamento  $\omega$

$\omega$	$2e^-$	$H^-$	He	$Li^+$
0	-	14,6344	10,4523	7,3502
0,1	14,7033	12,1361	9,4371	7,1356
0,25	11,8127	10,3976	8,3858	6,6197
0,5	9,6539	8,7800	7,3397	5,9351
1,0	7,5157	6,9785	6,0328	4,9908
4,0	3,2836	3,1120	2,7125	2,2533

também a diminuição da entropia com o aumento da carga nuclear  $Z$ , para uma dada intensidade do confinamento  $\omega$ . Isto está de acordo com a ideia de que à medida que a carga nuclear aumenta, os elétrons ficam mais fortemente ligados ao núcleo e portanto mais bem localizados próximo a ele. Isso corrobora a nossa percepção de que no cálculo da energia e da entropia do estado fundamental do ânion Hidrogênio foi necessário utilizar um valor maior para o hiperradio do que para o Hélio e para o íon Lítio <sup>3</sup>, uma vez que no primeiro caso a função de onda possui uma dispersão maior do que nos dois outros.

Na Tabela 15, exibimos os valores para as entropias para o primeiro estado excitado,  $(N, L) = (1, 0)$ , dos sistemas com dois elétrons em função da intensidade do confinamento. Como a entropia de Shannon no espaço de posição oferece uma medida da dispersão das medidas de posição, analisando os casos em que  $\omega = 0$ , concluímos que no estado excitado os elétrons se encontram mais deslocalizados, ou equivalentemente, presos mais fracamente ao núcleo para os sistemas  $H^-$ , He e  $Li^+$  do que no estado fundamental. De maneira geral, percebe-se que os valores para a entropia em cada caso são sempre maiores que os correspondentes valores para o estado fundamental, ou seja, no estado excitado, os elétrons se encontram mais fracamente presos pelos potenciais nuclear e harmônico, e a medida que a intensidade desses potenciais aumenta, com o aumento de  $Z$  e de  $\omega$ , respectivamente, a região do espaço ocupada pelos elétrons se torna mais bem definida.

<sup>3</sup> Utilizamos  $r = 20$  a.u. para o íon Hidrogênio e  $r = 10$  a.u. para o átomo de Hélio e para o íon Lítio)



## 6 Conclusão

Neste trabalho, utilizamos um conjunto de coordenadas hipersféricas para escrever a equação de Schrödinger independente do tempo para sistemas com dois elétrons (1.2). A seguir, realizamos a separação “adiabática” entre a coordenada radial e as coordenadas angulares obtendo duas equações diferenciais: a equação angular (4.21) e a equação radial (4.20). Estas equações foram resolvidas utilizando o Método do Elemento Finito através de um código escrito por nós em linguagem de programação Fortran 90, fornecendo assim as energias e as autofunções dos estados estacionários dos sistemas em questão. Foram calculadas as energias do sistema conhecido como ponto quântico com dois elétrons confinado por um potencial harmônico isotrópico, o ânion Hidrogênio,  $H^-$ , o átomo de Hélio e o íon Lítio,  $Li^+$ , tanto livres quanto confinados por um potencial harmônico isotrópico, para os estados de singleto ( $S = 0$ ) e para os momentos angulares  $L = 0$  e  $L = 1$ . Os resultados obtidos para as energias são exatos com até quatro casas após a vírgula quando comparados com valores precisos presentes na literatura. Percebemos que a introdução do confinamento tende a causar mudança na ordenação dos estados com relação à energia. Além disso, constatamos também que no caso dos sistemas sem interação elétron-elétron, dois dos estados calculados são degenerados com relação a energia, mas que essa degenerescência desaparece com introdução do potencial de confinamento. Como esperado, com o aumento da intensidade do confinamento, o espectro de energia dos sistemas se aproxima do espectro de energia de duas partículas não interagentes. Isso sugere que para confinamentos rigorosos é possível desprezar a interação elétron-elétron e mesmo a interação núcleo-elétron.

Derivamos expressões em coordenadas hipersféricas para a entropia da informação no espaço de posição e no espaço de momento para os estados com momento angular total  $L = 0$ . Não nos foi possível obter uma expressão manejável para entropia no caso em que  $L$  assume um valor qualquer. Calculamos a entropia da informação no espaço das posições para os sistemas mencionados em seu estado fundamental e para o primeiro estado excitado para diferentes valores da intensidade de confinamento. Apesar de haver pouco resultados disponíveis na literatura para comparação, nossos resultados são coerentes com aqueles que fomos capazes de encontrar. Devido ao esforço computacional demandado não ser compatível com os recursos de que dispusemos, não fomos capazes de calcular a entropia da informação no espaço de momento já que isso exigiria a realização de um grande número de integrações numéricas (*vide* capítulo 4). Além do mais, só garantimos a convergência dos resultados para entropia com duas casas após a vírgula. Os resultados obtidos para a entropia no espaço de posição mostram que quanto maior a intensidade do confinamento, mais localizada se torna a função de onda e, portanto, menor a incerteza na

posição dos elétrons. Por outro lado, a entropia também diminui com o aumento da carga nuclear para valores fixos da intensidade de confinamento. Isso está de acordo com o fato de que quanto maior a carga nuclear, mais presos os elétrons estão ao núcleo e portanto restritos a se mover mais próximos a ele. Além disso, observamos também que a entropia para o primeiro estado excitado de cada sistema é sempre maior que a correspondente entropia para o estado fundamental, indicando que no estado excitado os elétrons estão mais deslocalizados.

Apesar de termos realizado cálculos apenas para os estados de singleto ( $S = 0$ ), pequenas modificações nos códigos escritos por nós para  $S = 0$  possibilitariam a realização dos cálculos das energias e autofunções para os estados de tripleto ( $S = 1$ ). Além disso, acreditamos que com algum esforço adicional seria possível estender os cálculos para valores mais altos do momento angular orbital  $L$ . Optamos por estudar sistemas confinados por um potencial harmônico isotrópico devido a duas razões principais: a disponibilidade de resultados na literatura, ao menos para a energia de alguns estados, e a simplicidade desse potencial quando expresso em coordenadas hiperesféricas. No entanto, acreditamos ser possível estudar, realizando as modificações necessárias em nosso código, sistemas confinados por outros tipos de potenciais, como o gaussiano, ou o poço infinito. Por fim, é de nosso interesse realizar futuramente os cálculos para entropia no espaço de momento utilizando a expressão (4.103) e, desse modo, poder confrontar nossos resultados com a desigualdade de Bialynicki-Birula e Mycielski (2.73).

# Referências

- [1] Arlen Anderson and Jonathan J. Halliwell. Information-theoretic measure of uncertainty due to quantum and thermal fluctuations. *Physical Review D*, 48(6):2753, 1993. Citado na página 72.
- [2] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, third edition, 1999. Citado na página 57.
- [3] George B. Arfken and Hans J. Weber. *Mathematical methods for physicists*. American Association of Physics Teachers, 1999. Citado na página 45.
- [4] James Emil Avery and John Scales Avery. *Hyperspherical harmonics and their physical applications*. World Scientific, 2017. Citado na página 20.
- [5] John S. Avery. *Hyperspherical harmonics: applications in quantum theory*, volume 5. Springer Science & Business Media, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 21, 28 e 54.
- [6] I. Babuska, B. A. Szabo, and I. N. Katz. The p-version of the finite element method. *SIAM journal on numerical analysis*, 18(3):515–545, 1981. Citado na página 34.
- [7] Iwo Białyński-Birula and Jerzy Mycielski. Uncertainty relations for information entropy in wave mechanics. *Communications in Mathematical Physics*, 44(2):129–132, 1975. Citado na página 32.
- [8] D. Bielinska-Waz, J. Karwowski, and G.H.F. Diercksen. Spectra of confined two-electron atoms. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 34(10):1987, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 17, 30 e 66.
- [9] Brian Harold Bransden and Charles Jean Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Pearson Education India, 2003. Citado na página 41.
- [10] Kieron Burke et al. *The abc of dft*. Department of Chemistry, University of California, 2007. Citado na página 72.
- [11] Charles Galton Darwin. The diamagnetism of the free electron. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 27, pages 86–90. Cambridge University Press, 1931. Citado na página 17.
- [12] Ademir de Jesus Santos. Obtenção da entropia de shannon para o átomo de hidrogênio confinado usando o método do elemento finito. Master's thesis, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 33.

- [13] Luigi Delle Site. Shannon entropy and many-electron correlations: Theoretical concepts, numerical results, and collins conjecture. *International Journal of Quantum Chemistry*, 115(19):1396–1404, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 32.
- [14] Paul Adrien Maurice Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 123(792):714–733, 1929. Citado na página 17.
- [15] Gordon Drake. High precision calculations for helium. *Springer Handbook of Atomic*, page 199, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 63.
- [16] Alan Robert Edmonds. *Angular momentum in quantum mechanics*. Princeton university press, 1957. Citado na página 46.
- [17] Vladimir Fock. Bemerkung zur quantelung des harmonischen oszillators im magnetfeld. *Zeitschrift für Physik*, 47(5-6):446–448, 1928. Citado na página 17.
- [18] Nicolais L. Guevara, Robin P. Sagar, and Rodolfo O. Esquivel. Shannon-information entropy sum as a correlation measure in atomic systems. *Physical Review A*, 67(1):012507, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 72.
- [19] Marcílio N. Guimarães and Frederico V. Prudente. A study of the confined hydrogen atom using the finite element method. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(15):2811, 2005. Citado na página 33.
- [20] Marcílio N. Guimarães. *O Método do Elemento Finito Aplicado ao Estudo de Sistemas com até Quatro Corpos: Sistemas Ligados e Colisões Atômicas e Moleculares*. PhD thesis, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2012. Citado 9 vezes nas páginas 13, 26, 28, 29, 30, 33, 58, 66 e 70.
- [21] Marcílio N. Guimarães. Estudo de sistemas quânticos usando o método do elemento finito: Sistemas confinados e processos de espalhamento. Master’s thesis, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2007. Citado na página 33.
- [22] Lucjan Jacak, Pawel Hawrylak, and Arkadiusz Wojs. *Quantum dots*. Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 28.
- [23] Włodzimierz Jaskólski. Confined many-electron systems. *Physics Reports*, 271(1):1–66, 1996. Citado na página 28.
- [24] V. K. Khersonskii, A. N. Moskalev, and D. A. Varshalovich. *Quantum Theory of Angular Momemtum*. World Scientific Publishing Company, 1988. Citado na página 45.



- [25] Dwayne L. Knirk. Approach to the description of atoms using hyperspherical coordinates. *The Journal of Chemical Physics*, 60(1):66–80, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 24.
- [26] Chien-Hao Lin and Yew Kam Ho. Shannon information entropy in position space for two-electron atomic systems. *Chemical Physics Letters*, 633:261–264, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 18, 70, 71 e 72.
- [27] Chii Dong Lin. Hyperspherical coordinate approach to atomic and other coulombic three-body systems. *Physics Reports*, 257(1):1–83, 1995. Citado 4 vezes nas páginas 26, 28, 44 e 45.
- [28] J. Macek. Properties of autoionizing states of he. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968-1987)*, 1(5):831, 1968. Citado na página 26.
- [29] Sangita Majumdar and Amlan K. Roy. Shannon entropy in confined he-like ions within a density functional formalism. *Quantum Reports*, 2(1):189–207, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 72.
- [30] Mauro Masili. *Cálculo das energias e probabilidades de transição para o átomo de hélio pelo método adiabático hiperesférico*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 1997. Citado 3 vezes nas páginas 26, 28 e 58.
- [31] A. V. Meremianin. Hyperspherical harmonics with arbitrary arguments. *Journal of Mathematical Physics*, 50(1):013526, 2009. Citado na página 19.
- [32] Albert Messiah. *Quantum Mechanics: Two Volumes Bound as One*. Dover, 1999. Citado 6 vezes nas páginas 34, 35, 45, 47, 53 e 83.
- [33] A. Michels, J. De Boer, and A. Bijl. Remarks concerning molecular interaction and their influence on the polarisability. *Physica*, 4(10):981–994, 1937. Citado na página 17.
- [34] Wallas S. Nascimento. *Sobre um Estudo de Sistemas Quânticos Confinados Inspirado na Teoria da Informação*. PhD thesis, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 28.
- [35] Wallas S. Nascimento and Frederico V. Prudente. Shannon entropy: A study of confined hydrogenic-like atoms. *Chemical Physics Letters*, 691:401–407, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- [36] Wallas Santos Nascimento, Marcos Melo de Almeida, and Frederico Vasconcellos Prudente. Coulomb correlation and information entropies in confined helium-like atoms. *The European Physical Journal D*, 75(6):1–12, 2021. Citado 5 vezes nas páginas 14, 17, 18, 71 e 72.

- [37] I. Nasser, Mostafa Zeama, and Afaf Abdel-Hady. The rényi entropy, a comparative study for he-like atoms using the exponential-cosine screened coulomb potential. *Results in physics*, 7:3892–3900, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 18, 71 e 72.
- [38] L. S. F. Olavo, A. M. Maniero, C. R. de Carvalho, F. V. Prudente, and G. Jalbert. Choice of atomic basis set for the study of two electrons in a harmonic anisotropic quantum dot using a configuration interaction approach. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(14):145004, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 17, 30, 65 e 66.
- [39] Jen-Hao Ou and Yew Kam Ho. Shannon information entropy in position space for the ground and singly excited states of helium with finite confinements. *Atoms*, 5(2):15, 2017. Citado 5 vezes nas páginas 17, 18, 62, 63 e 72.
- [40] Frederico V. Prudente. *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*. PhD thesis, Universidade de Brasília, Instituto de Física, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 36.
- [41] Frederico V. Prudente, Luis S. Costa, and José David M. Vianna. A study of two-electron quantum dot spectrum using discrete variable representation method. *The Journal of chemical physics*, 123(22):224701, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 17, 30, 65 e 66.
- [42] Frederico V. Prudente and Marcilio N. Guimarães. Confined quantum systems using the finite element and discrete variable representation methods. In *Electronic Structure of Quantum Confined Atoms and Molecules*, pages 101–143. Springer, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- [43] T. Sako and G. H. F. Diercksen. Confined quantum systems: a comparison of the spectral properties of the two-electron quantum dot, the negative hydrogen ion and the helium atom. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 36(9):1681, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 17, 30 e 66.
- [44] Arno Sommerfeld and H. Welker. Künstliche grenzbedingungen beim keplerproblem. *Annalen der Physik*, 424(1-2):56–65, 1938. Citado na página 17.
- [45] K. Varga, P. Navratil, J. Usukura, and Y. Suzuki. Stochastic variational approach to few-electron artificial atoms. *Physical Review B*, 63(20):205308, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 66.
- [46] Alfred Wehrl. General properties of entropy. *Reviews of Modern Physics*, 50(2):221, 1978. Citado na página 32.
- [47] Wikipedia contributors. Finite element method — Wikipedia, the free encyclopedia, 2022. [Online; accessed 14-February-2022]. Citado na página 33.

# Apêndices



# APÊNDICE A – Expressões envolvendo o produto de autofunções de momento angular acoplado

Neste apêndice, deduzimos dois resultados úteis envolvendo o produto de autofunções do momento angular orbital acoplado em termos dos símbolos 3-j e 6-j. O primeiro é um somatório:

$$\sum_M \overline{y_{LM_1 l_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} y_{LM_1' l_2'}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \quad (\text{A.1})$$

E o segundo, uma integral:

$$\int \frac{\overline{y_{LM_1 l_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} y_{LM_1' l_2'}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)}{\sqrt{1 - \text{sen}(2\eta) \cos(\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2)}} d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2 \quad (\text{A.2})$$

Em que  $\eta = \arctg(\frac{r_1}{r_2})$ .

Vamos começar definindo os símbolos 6-j em termos dos símbolos 3-j, cuja definição em termo dos coeficiente de Clebsch-Gordon é dada pela equação (4.36). Temos:<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} \delta_{j_3 j_3'} \delta_{m_3 m_3'} \frac{1}{2j_3 + 1} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{array} \right\} &= \sum_{M_1 M_2 M_3 m_1 m_2} (-1)^{J_1 + J_2 + J_3 + M_1 + M_2 + M_3} \\ &\times \left( \begin{array}{ccc} J_1 & J_2 & j_3 \\ M_1 & -M_2 & m_3 \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} J_2 & J_3 & j_1 \\ M_2 & -M_3 & m_1 \end{array} \right) \\ &\times \left( \begin{array}{ccc} J_3 & J_1 & j_2 \\ M_3 & -M_1 & m_2 \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & m_2 & m_3' \end{array} \right) \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

Usaremos também as seguintes identidades:

$$y_{LM_1 l_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \sum_{m_1 m_2} (-1)^{l_1 - l_2 + M} \sqrt{2L + 1} \left( \begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{array} \right) Y_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{r}}_2) \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) &= \sum_{kn} (-1)^n \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)(2k+1)}{4\pi}} \\ &\times \left( \begin{array}{ccc} l & l' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} l & l' & k \\ m & m' & n \end{array} \right) Y_{k(-n)}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Todas as fórmulas utilizadas nas demonstrações feitas nesta seção podem ser encontradas na referência [32], onde também é possível encontrar fórmulas explícitas para os símbolos 3-j e 6-j.

$$\sum_m Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_1) \overline{Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_2)} = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2) \quad (\text{A.6})$$

Em que  $P_l$  é o polinômio de Legendre de ordem  $l$ .

E por fim:

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^m \overline{Y_{l(-m)}(\hat{\mathbf{r}})} \quad (\text{A.7})$$

Utilizando as equações (A.4) e (A.7) podemos escrever:

$$\begin{aligned} \overline{y_{LMl_1l_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} y_{LMl'_1l'_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) &= \sum_{m_1 m_2 m'_1 m'_2} (-1)^{l_1 - l_2 + l'_1 - l'_2 + m_1 + m_2} (2L+1) \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & l'_2 & L \\ m'_1 & m'_2 & -M \end{pmatrix} [Y_{l_1(-m_1)}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l'_1 m'_1}(\hat{\mathbf{r}}_1)] [Y_{l_2(-m_2)}(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_{l'_2 m'_2}(\hat{\mathbf{r}}_2)] \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

A seguir, utilizamos a equação (A.5) para expandir os termos entre colchetes.

$$\begin{aligned} \overline{y_{LMl_1l_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} y_{LMl'_1l'_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) &= \sum_{j m k n} (-1)^{l_1 - l_2 + l'_1 - l'_2 + M - n} \\ &\times \frac{2L+1}{4\pi} \sqrt{(2l_1+1)(2l'_1+1)(2l_2+1)(2l'_2+1)(2j+1)(2k+1)} \begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l'_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \overline{Y_{jm}(\hat{\mathbf{r}}_1)} Y_{kn}(\hat{\mathbf{r}}_2) (-1)^{l_2 + l'_2 + k} \sum_{m_1 m_2 m'_1 m'_2} \begin{pmatrix} l'_1 & l'_2 & L \\ m'_1 & m'_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_1 & L \\ m_2 & m_1 & M \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} l'_2 & l_2 & k \\ m'_2 & m_2 & -n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & j \\ m_1 & m'_1 & m \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Onde utilizamos as propriedades de simetria dos símbolos 3-j. Somando ambos os lados sobre  $M$ , fazendo algumas manipulações e utilizando as identidades (A.6) e (A.3), obtemos finalmente:

$$\begin{aligned} \sum_M \overline{y_{LMl_1l_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} y_{LMl'_1l'_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) &= \\ &\sum_k (-1)^{l_2 + l'_2 + L} \frac{(2L+1)(2k+1)}{16\pi^2} \sqrt{(2l_1+1)(2l'_1+1)(2l_2+1)(2l'_2+1)} \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l'_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l'_1 & l'_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{matrix} \right\} P_k(\cos \gamma) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Em que  $\gamma$  é o ângulo entre  $\hat{\mathbf{r}}_1$  e  $\hat{\mathbf{r}}_2$  e todos os  $l$ 's e  $m$ 's foram considerados inteiros.

A integral (A.2) é calculada utilizando a expansão multipolar:

$$\frac{1}{r\sqrt{1 - \text{sen}(2\eta) \cos(\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2)}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_1) \overline{Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_2)} = \begin{cases} \sum_{lm} \frac{(\text{tg } \eta)^l}{r \cos \eta} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_1) \overline{Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_2)}, & \text{se } 0 \leq \eta \leq \pi/4 \\ \sum_{lm} \frac{(\text{cotg } \eta)^l}{r \text{sen } \eta} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_1) \overline{Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_2)}, & \text{se } \pi/4 < \eta \leq \pi/2 \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

Substituindo as equações (A.9) e (A.11) na (A.2) e utilizando a equação (A.3) com  $j'_3 = j_3 = L$  obtemos facilmente:

$$\int \frac{\overline{y_{LMl_1l_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)} y_{LMl'_1l'_2}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)}{\sqrt{1 - \text{sen}(2\eta) \cos(\gamma)}} d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2 = \begin{cases} \frac{1}{\cos \eta} \sum_k (\text{tg } \eta)^k \langle l'_1 l'_2 | P_k | l_1 l_2 \rangle, & \text{se } 0 \leq \eta \leq \pi/4 \\ \frac{1}{\text{sen } \eta} \sum_k (\text{cotg } \eta)^k \langle l'_1 l'_2 | P_k | l_1 l_2 \rangle, & \text{se } \pi/4 \leq \eta \leq \pi/2 \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

Em que o limite inferior para a soma em  $k$  é o maior entre  $\{|l_1 - l'_1|, |l_2 - l'_2|\}$  e o limite superior é o menor entre  $\{l'_1 + l_1, l'_2 + l_2\}$  e:

$$\langle l'_1 l'_2 | P_k | l_1 l_2 \rangle \equiv (-1)^{l'_1+l_1+L} \sqrt{(2l'_1+1)(2l_1+1)(2l'_2+1)(2l_2+1)} \times \begin{pmatrix} l'_1 & l_1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l'_1 & k \end{Bmatrix} \quad (\text{A.13})$$