



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**GUILHERME DE SOUZA TAVARES DE MORAIS**

**ALTERNATIVA PARA A RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA  
PROBLEMAS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ÁTOMOS**

**CAMPINAS  
2019**

**GUILHERME DE SOUZA TAVARES DE MORAIS**

**ALTERNATIVA PARA A RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA  
PROBLEMAS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ÁTOMOS**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade Estadual de Campinas como  
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título  
de Mestre em Química na área de Físico-Química**

**Orientador: Prof. Dr. Rogerio Custodio**

**O ARQUIVO DIGITAL CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO GUILHERME  
DE SOUZA TAVARES DE MORAIS E ORIENTADA PELO  
PROF. DR. ROGÉRIO CUSTODIO.**

**CAMPINAS  
2019**

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 134506/2017-0

**ORCID:** <https://orcid.org/0000-0001-5093-0132>

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

M792a Morais, Guilherme de Souza Tavares de, 1995-  
Alternativa para a resolução da equação de Schrödinger para problemas de estrutura eletrônica de átomos / Guilherme de Souza Tavares de Morais. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Rogerio Custodio.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Schrödinger, Equação de. 2. Métodos numéricos. 3. Hartree-Fock, Aproximação de. 4. Métodos de discretização. I. Custodio, Rogerio, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Alternative to the solution of the Schrödinger equation for problems of atomic electronic structure

**Palavras-chave em inglês:**

Schrödinger equation

Numerical methods

Hartree-Fock approximation

Discretization methods

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:**

Rogerio Custodio [Orientador]

Nelson Henrique Morgon

Elsó Drigo Filho

**Data de defesa:** 22-02-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Química

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Rogerio Custodio (Orientador)

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Elso Drigo Filho (IBILCE-UNESP)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **Guilherme de Souza Tavares de Moraes**, aprovada pela Comissão Julgadora em 22 de fevereiro de 2019.

Dedico esse trabalho a minha mãe, Simone, que não mediu esforços para que eu chegasse até essa etapa da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus e todas as entidades espirituais, que de alguma forma me protegem, me inspiram e me dão força de seguir em frente todos os dias.

Agradeço à minha família, por todo o apoio e suporte fornecido, em especial minha mãe, minha avó Maria, minhas irmãs Jessica Melissa e Alice e ao Evandro. Serei eternamente grato a vocês.

Ao Rogério Custodio, agradeço imensamente pela orientação e pela amizade desenvolvida ao longo desses seis anos e pelos inúmeros conselhos dados. Admiro-o profissionalmente, pelo seu zelo com suas responsabilidades e por todo seu conhecimento, e admiro-o como pessoa, pelo seu excelente humor e caráter.

Agradeço especialmente duas professoras que me inspiram como profissional, pela amizade, pelos ensinamentos e pelas inúmeras conversas que tivemos: Grácia Barbosa e Regina Buffon.

Agradeço as minhas amigas Karen Leitte, Gabriela Lopes e Fernanda Gavioli, pela parceria durante os momentos felizes e difíceis que passamos até agora e espero levar nossa amizade para a vida toda.

Agradeço ao meu afilhado Matheus pelo carinho e por sempre acreditar na minha carreira de cientista.

Agradeço aos amigos que de alguma maneira estiveram ao meu lado nesta fase que se conclui: César M., Luccas L., Elivelton S., Francielly D. e Sheila Z...

Aos amigos do laboratório H-305 e agregados, Mariana T., Guilherme C., Régis C., Nicola R., Pedro M., Leonardo D. e Manuel B. agradeço pela convivência, solicitude e as inúmeras horas de conversas produtivas.

Agradeço ao Professor Pedro Vazquez pela amizade e pelos inúmeros ensinamentos passados ao longo desses anos.

Agradeço aos Professores Nelson, Leandro, Miguel e Diego pelas disciplinas ministradas de química quântica na graduação e na pós-graduação.

Aos membros da banca examinadora do exame de qualificação e da defesa de dissertação, agradeço pela disponibilidade de participação e pelas contribuições ao trabalho.

Agradeço ao Instituto de Química e a Unicamp que possibilitaram que o projeto fosse executado, me disponibilizando recursos e infraestrutura.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

Agradeço ao Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e Extensão (FAPEX/PRP/Unicamp) pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

*A simplicidade é o último grau de sofisticação*  
(Leonardo da Vinci)

## RESUMO

Um método numérico integral variacional de grade fixa foi desenvolvido para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo. Este método combina técnicas de diferenciação e integração numéricas, além da necessidade de imposição da ortonormalização de Schmidt para calcular estados fundamentais e excitados de sistemas quânticos. Ao aplicar o método em sistemas atômicos, a solução da equação radial para átomos multieletrônicos foi realizada com um espaçamento exponencial generalizado conhecido como  $q$ -exponencial. Esse método é extremamente simples e supera dificuldades encontradas na resolução das equações de Hartree-Fock convencionais. A varredura para funções de onda numéricas com diferentes números de pontos e valores diferentes do parâmetro  $q$  produziu resultados de energia com um ponto de cruzamento próximo ao do Hartree-Fock numérico. Tal comportamento definiu o valor numérico da energia total a partir de sua derivada em relação ao parâmetro  $q$ . Para o átomo de hélio a energia obtida foi de  $-2,86167977$  u.a., que difere da energia Hartree-Fock encontrada na literatura por uma diferença de  $2 \cdot 10^{-7}$  u.a.. A metodologia também foi aplicada em sistemas atômicos confinados. Para o átomo de hélio confinado em uma caixa esférica de raio  $1$  u.a. a energia obtida foi de  $1,06120$  u.a., que em comparação com a energia Hartree-Fock encontrada na literatura apresenta uma diferença de  $2 \cdot 10^{-5}$  u.a., e para outros raios de confinamento essa diferença pode ser ainda menor.

Neste trabalho concentrou-se na aplicação do método para determinar as energias de estados fundamentais e alguns estados excitados de sistemas atômicos livres (1° ao 4° período) e confinados (2° período). O método desenvolvido, combinado com o espaçamento exponencial, apresentou excelente desempenho na obtenção de resultados exatos em condições modestas de cálculo. Os resultados encontrados sugerem que o procedimento descrito é consequência de erro numérico, que fornece energias abaixo do limite variacional e, conseqüentemente, um caminho alternativo para alcançar resultados precisos. Os resultados bem-comportados sugerem que isso não é um efeito aleatório ou acidental.

## ABSTRACT

A grid-based integral variational numerical method was developed to solve the Schrödinger equation. This method combines techniques of numerical differentiation and integration, as well as imposing Schmidt orthonormalization to calculate fundamental and excited states of quantum systems. The solution of the radial equation for multielectronic atoms was performed with a generalized exponential spacing referred to as  $q$ -exponential. This method is very simple and reduces difficulties encountered in solving the conventional Hartree-Fock equations. The evaluation of numerical wave functions with different number of points and different values of the  $q$ -parameter yielded energies with a crossing point near the numerical Hartree-Fock results. Such behavior allowed to obtain an accurate total energy using its derivative with respect to the  $q$ -parameter. For the helium atom an energy of  $-2.86167977$  u.a. was achieved, which differs from the Hartree-Fock energy found in the literature by  $2 \cdot 10^{-7}$  u.a.. The methodology was also applied to confined atoms. For the confined helium in a spherical box of radius 1 u.a. the electronic energy was 1.06120 u.a., which differs by  $2 \cdot 10^{-5}$  from the Hartree-Fock energy from the literature. For other confinement radius this difference may be even smaller.

This work focused on the application of the method to determine the electronic energies of the fundamental and some excited states of free (1st to 4th) and confined (2nd period) atoms. The method along with the exponential mesh-grid showed excellent performance in obtaining exact results under modest calculation conditions. The results suggest that the procedure described is a consequence of numerical error, which provides energies below the variational limit and, consequently, an alternative way to achieve accurate results. Well-behaved results suggest that this is not a random or accidental effect.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Função de onda inicial, do orbital 1s do átomo de hélio, utilizada no MGFV.....	27
Figura 1.2 Função de onda final, do orbital 1s do átomo de hélio, obtida após o processo de otimização no MGFV. ....	27
Figura 2.1 Energia Eletrônica (em unidades atômicas) encontrada pelo MGFV para o átomo de hélio utilizando um espaçamento linear para funções de onda com diferentes números de pontos. A linha tracejada indica a energia Hartree-Fock encontrada por Saito [54]. ....	30
Figura 2.2 Energias numéricas do átomo de hélio (em unidades atômicas) em função do parâmetro $q$ usado para discretizar a coordenada radial com malhas de diferentes tamanhos.....	32
Figura 2.3 Energias numéricas do átomo de hélio (em unidades atômicas) em função do parâmetro $q$ usado para discretizar a coordenada radial com malhas de diferentes tamanhos, próximo à região de cruzamento. ....	33
Figura 2.4 Derivada da energia em relação ao parâmetro $q$ nos pontos de intersecção (em unidades atômicas) em função da energia (em unidades atômicas) para diferentes malhas, para o átomo de hélio. ....	34
Figura 2.5 Derivada da energia em relação ao parâmetro $q$ nos pontos de intersecção (em unidades atômicas) em função do parâmetro $q$ para diferentes grids, para o átomo de hélio.....	35
Figura 2.6 Parâmetro $q$ gerado após a extrapolação obtida da relação da tendência da derivada da energia igual a zero para diferentes malhas em função do número de pontos. ....	36
Figura 2.7 Gráfico do parâmetro $q$ -ótimo para átomos do primeiro ao quarto período da tabela periódica em função do número atômico.....	38
Figura 3.1 Comportamento do parâmetro $q$ -limite em relação ao número de pontos que o definia, com convergência positiva (caixa esférica de raio 1,5 $u. a.$ ), no átomo de hélio.....	40
Figura 3.2 Comportamento do parâmetro $q$ -limite em relação ao número de pontos que o definia com convergência ausente (caixa esférica de raio 1,4 $u. a.$ ) no átomo de hélio.....	41
Figura 3.3 Comportamento da energia atômica (em unidades atômicas) e do parâmetro $q$ -ótimo do átomo de hélio no estado 1S em função do raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo está confinado.....	42
Figura 3.4 Energias numéricas do átomo de lítio (em unidades atômicas) em uma caixa esférica de tamanho 10 $u. a.$ em função do parâmetro $q$ usado para discretizar a coordenada radial com funções de onda de diferentes tamanhos. ....	48
Figura 3.5 Energias numéricas do átomo de lítio (em unidades atômicas) em uma caixa esférica de tamanho 7,5 $u. a.$ em função do parâmetro $q$ usado para discretizar a coordenada radial com funções de onda de diferentes tamanhos. ....	48

Figura 3. 6 Gráfico do parâmetro $q$ -ótimo para átomos com número atômico 4 a 10 confinados em uma caixa esférica de raio $1,0 u. a.$ em função do número atômico. .	49
Figura 3.7 Diferença de energias numéricas de estados excitados e o estado fundamental do átomo de carbono (em unidades atômicas) em função do raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo está confinado. ....	54
Figura 3.8 Energia potencial média (em unidades atômicas) encontrada pelo $q$ -MGFV para o átomo de hélio, $r = 1,0 u. a.$ , utilizando um espaçamento definido pela $q$ -exponencial com o parâmetro $q$ -ótimo para funções de onda com diferentes números de pontos.....	56
Figura 3.9 Energia cinética média (em unidades atômicas) encontrada pelo $q$ -MGFV para o átomo de hélio, $r = 1,0 u. a.$ , utilizando um espaçamento definido pela $q$ -exponencial com o parâmetro $q$ -ótimo para funções de onda com diferentes números de pontos.....	56
Figura 3.10 Comportamento da razão $v = -\langle V \rangle / \langle T \rangle$ do átomo de hélio no estado $1S$ em função do raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo está confinado.....	58
Figura 3.11 Variação da energia eletrônica em relação com o raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo de hélio, no estado $1S$ , está confinado em função do raio da esfera.....	59
Figura 3.12 Pressão exercida na parede da superfície de confinamento em função do raio da esfera de confinamento com paredes de potencial infinito para o átomo de hélio, no estado $1S$ . ....	64
Figura 3.13 Variação do $\Delta T$ em função do logaritmo da pressão para os átomos com configuração $1s2s2p_x$ com $0 \leq x \leq 6$ , em unidades atômicas. ....	65
Figura 3.14 Variação da razão $v = -V/T$ em do raio de confinamento para os átomos com configuração $1s2s2p_x$ com $0 \leq x \leq 6$ , em unidades atômicas. ....	66
Figura 3.15 Energia eletrônica, potencial e cinética do átomo de hélio, $1S$ , (em unidades atômicas) em função do raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo está confinado. ....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Energias eletrônicas (em unidades atômicas) encontradas para os elementos do 1° ao 4° período da tabela periódica, no estado fundamental, utilizando o MGFV com grids linear e exponencial.....	31
Tabela 2.2 Parâmetros $q$ na intersecção entre os cálculos com diferentes números de pontos de integração, $N$ , e cálculos tomados como referência com um número específico de pontos, 30 e 100, para o átomo de hélio no estado fundamental.....	35
Tabela 2.3 Energia do estado fundamental (em unidades atômicas) dos átomos do primeiro ao quarto período da tabela periódica, e os parâmetros: $q$ -ótimo, $q$ inicial, intervalo entre os $q$ 's ( $\Delta q$ ) e número de $q$ 's ( $N_q$ ).....	37
Tabela 3.1 Energias do átomo de hélio no estado $1S$ (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros $q$ -ótimo, $q$ -inicial, $q$ -intervalo e número de parâmetros $q$ . ...	41
Tabela 3.2 Energias do átomo de berílio no estado $1S$ (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros $q$ -ótimo, $q$ -inicial, $q$ -intervalo e número de parâmetros $q$ . ...	43
Tabela 3.3 Energias do átomo de boro no estado $2P$ (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros $q$ -ótimo, $q$ -inicial, $q$ -intervalo e número de parâmetros $q$ . ...	44
Tabela 3.4 Energias do átomo de carbono no estado $3P$ (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros $q$ -ótimo, $q$ -inicial, $q$ -intervalo e número de parâmetros $q$ . .....	45
Tabela 3.5 Energias do átomo de nitrogênio no estado $4S$ (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros $q$ -ótimo, $q$ -inicial, $q$ -intervalo e número de parâmetros $q$ . .....	45
Tabela 3.6 Energias do átomo de oxigênio no estado $3P$ (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros $q$ -ótimo, $q$ -inicial, $q$ -intervalo e número de parâmetros $q$ . .....	46
Tabela 3.7 Energias do átomo de flúor no estado $2P$ (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros $q$ -ótimo, $q$ -inicial, $q$ -intervalo e número de parâmetros $q$ . ...	46
Tabela 3.8 Energias do átomo de neônio no estado $1S$ (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros $q$ -ótimo, $q$ -inicial, $q$ -intervalo e número de parâmetros $q$ . ...	47
Tabela 3.9 $q$ -ótimos do átomo de lítio obtidos pela extrapolação do ajuste polinomial dos $q$ -ótimos em relação aos números atômicos dos átomos de 4 a 10 e o coeficiente de determinação para cada ajuste polinomial, para cada raio da caixa de confinamento. Também é apresentado o $q$ -real que permite a construção da malha no espaçamento real.....	50
Tabela 3.10 Energias do átomo de lítio no estado $2S$ (em unidades atômicas) obtidas para os diferentes $q$ -ótimo gerados através da extrapolação de diferentes ajustes polinomiais. ....	51
Tabela 3.11 Energias e os parâmetros $q$ -ótimo do átomo de carbono no estado $1S$ e $1D$ (em unidades atômicas).....	52
Tabela 3.12 Energias e os parâmetros $q$ -ótimo do átomo de nitrogênio no estado $2P$ e $2D$ (em unidades atômicas).....	53

Tabela 3.13 Energias e os parâmetros $q$ -ótimo do átomo de oxigênio no estado $1S$ e $1D$ (em unidades atômicas).....	53
Tabela 3.14 Energias eletrônicas, energias cinéticas médias e energias potenciais médias (em unidades atômicas) encontradas para átomo de hélio em função do raio de confinamento.....	57
Tabela 3.15 Energias cinéticas médias (em unidades atômicas) encontradas dos átomos do segundo período, no estado fundamental, em função do raio de confinamento.....	60
Tabela 3.16 Energias potenciais médias (em unidades atômicas) encontradas dos átomos do segundo período, no estado fundamental, em função do raio de confinamento.....	61
Tabela 3.17 Energias cinéticas médias (em unidades atômicas) encontradas, dos estados excitados, dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio em função do raio. ....	62
Tabela 3.18 Energias potenciais médias (em unidades atômicas) encontradas, dos estados excitados, dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio em função do raio. ....	63

## SUMÁRIO

Introdução .....	15
Capítulo 1. Método de Grade Fixa Variacional.....	18
1.1 A equação de Schrödinger.....	18
1.2 A equação de Schrödinger discretizada.....	20
1.3 A aproximação Hartree-Fock para sistemas atômicos.....	21
1.4 Energia atômica proposta por Slater.....	23
1.5 O Método de Grade Fixa Variacional.....	25
Capítulo 2. Átomos Livres .....	29
2.1 Malha Linear e Malha Exponencial .....	29
2.2 Malha $q$ -exponencial.....	31
Capítulo 3. Átomos Confinados.....	39
3.1 Átomo de Hélio Confinado .....	39
3.2 Confinamento nos Átomos do Segundo Período .....	43
3.3 Confinamento no Átomo de Lítio.....	47
3.4 Alguns estados excitados dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio confinados.....	51
3.5 Teorema do Virial.....	55
Conclusões.....	68
Referências .....	70

## Introdução

Resolver equações diferenciais parciais é usualmente uma tarefa trabalhosa e, para problemas de elevada complexidade, sua solução é impossível de ser determinada de forma analítica. A equação de Schrödinger não é uma exceção, sendo resolvida analiticamente para um número muito restrito de sistemas [1]. No entanto, devido a sua importância no estudo de sistemas microscópicos, podendo descrever rigorosamente as estruturas eletrônicas de átomos e moléculas [2], faz-se necessário o desenvolvimento e uso de aproximações e métodos numéricos para obtenção de seus autovalores e autofunções.

O princípio variacional é usualmente considerado um dos alicerces da mecânica quântica por ser um importante orientador para a construção de funções de onda aproximadas [3], como orbitais moleculares, funções de onda de ligação de valência [1] e muitos dos autovalores e autofunções encontrados da solução da equação de Schrödinger em diferentes sistemas [4].

Outra aproximação importante para o tratamento de sistemas moleculares foi introduzida por Born e Oppenheimer em 1927, que leva em consideração o desacoplamento da equação de Schrödinger associada ao movimento eletrônico em relação a equação do movimento nuclear, permitindo que a distribuição eletrônica seja ajustada quase que instantaneamente com a mudança da configuração nuclear [5]. De maneira geral, essa aproximação permite que a equação de Schrödinger seja separada em uma equação para o movimento nuclear e outra para o movimento eletrônico.

A solução da equação de Schrödinger para o movimento eletrônico tornou-se viável para sistemas multieletrônicos após a publicação do modelo de partículas independentes por Hartree [6] e inclusão de antissimetria por Fock [7] e, ainda hoje, a maioria dos métodos de cálculo para estrutura eletrônica é iniciada a partir da abordagem de Hartree-Fock.

A solução numérica apresentada por Hartree [8] foi uma solução admirável considerando a ausência de recursos computacionais na época. O procedimento numérico evoluiu desde então em alternativas poderosas que incluem métodos de discretização do espaço de coordenadas [9–13]. Um aspecto muito importante que determina o rigor e a eficiência desses métodos é a definição da malha (ou grid). Para cálculos Hartree-Fock de átomos ou moléculas diatômicas, o procedimento neste nível e envolvendo todos os elétrons são realizados de forma eficiente usando espaçamento logarítmico ou alguma distribuição particular da malha [13]. Outro procedimento útil usado para melhorar a eficiência dos cálculos é a ampliação ou adaptação do tamanho da malha em algumas regiões específicas do espaço usando métodos multigrid [14–17]. Para sistemas grandes, a substituição dos elétrons internos por pseudopotenciais é empregada uma vez que os elétrons internos

exigem um espaçamento de malha muito pequeno, geralmente dificultando simulações em sistemas mais complexos.

Os sistemas confinados despertam o interesse em muitas áreas, como na física de partículas onde se estuda, por exemplo, o confinamento de quarks [18], ou em física nuclear, em que o confinamento do núcleo em diferentes caixas geométricas é estudado [19,20]. Em física atômica, por sua vez, tem-se estudado os efeitos do confinamento atômico nos níveis energéticos, potencial de ionização, polarizabilidade, entre outras propriedades [21]. Na química, o estudo de sistemas atômicos confinados desperta interesse como ponto de partida para o estudo de átomos em sólidos [22], átomos confinados em zeólitas [23], entre outros [24].

Uma vez solucionado o problema do confinamento do átomo de hidrogênio, pesquisadores ficaram interessados no estudo de átomos multieletrônicos confinados. O trabalho pioneiro do estudo de átomos multieletrônicos confinados foi realizado por Ludeña através de uma versão modificada do método Hartree-Fock SCF [21]. Esse trabalho também é tomado como referência nos trabalhos atuais para comparar o comportamento energético do estado fundamental de diferentes átomos.

Atualmente, os estudos de sistemas ligados de átomos confinados têm abordado esse problema de duas maneiras [25]. A primeira consiste em considerar os átomos confinados em caixas esféricas de potencial infinito na parede, assim como foi feito nos estudos pioneiros. A segunda abordagem considera caixas esféricas com superfícies penetrantes que permite uma extensão da função de onda além da cavidade de confinamento [26].

Nos estudos envolvendo a metodologia Hartree-Fock e caixas esféricas com potencial infinito, algumas estratégias têm sido utilizadas [27], podendo-se destacar uma que envolve um esquema numérico e resolve as equações de campo autoconsistente para os orbitais radiais [24], e outra que consiste em resolver a equação de Roothaan-Hartree-Fock expandindo os orbitais com funções de base do tipo Slater e impondo uma função de corte na função orbital [21,28].

Dentre as inúmeras alternativas numéricas utilizadas para resolver a equação de Schrödinger para sistemas livres e confinados, uma contribuição importante foi fornecida pelo método quântico de Monte Carlo (MCQ) [29–32]. Uma de suas formas mais simples é o Monte Carlo Variacional (MCV) [33–35]. O MCV produz propriedades altamente rigorosas, desde que a função de onda de prova seja suficientemente flexível e inclua efeitos importantes para uma descrição correta da distribuição eletrônica [34–41]. A energia e outras propriedades do sistema são calculadas a partir da média no espaço de configuração amostrado usando o algoritmo de Metropolis, sendo os parâmetros da função de onda otimizados considerando o princípio variacional [41]. As grandes vantagens do MCV são a simplicidade de seu algoritmo e a possibilidade de aplicá-lo a funções de onda muito sofisticadas, incluindo ou não efeitos de correlação eletrônica e nuclear explícitas e usando uma configuração única ou multiconfigurações [34–41]. O método depende apenas da forma funcional da função de onda.

Uma alternativa viável para o estudo de estrutura eletrônica pode ser obtida a partir de uma combinação dos métodos baseados em grid com os cálculos do tipo MCV. Em outras palavras, o teorema do valor médio pode ser usado para estimar a energia média do sistema e a função de onda é representada por um conjunto de números arbitrários para algum sistema de coordenadas. As mudanças na função de onda podem ser realizadas usando números aleatórios, que são aceitos se o princípio variacional é obedecido e os orbitais são mantidos ortogonais durante a busca de minimização. Esta sugestão é uma versão de integração numérica da técnica de diferenças finitas, não considerando a aplicação direta do método dos multiplicadores de Lagrange ou outra restrição na função de onda. A ideia fundamental foi apresentada por Giordano e Nakanishi [42], generalizada por Custodio et al. [43] e aplicada a sistemas muito simples.

Como os métodos do espaço real, a aplicação a sistemas maiores é limitada pelo número de pontos de discretização, pelas  $3N$  coordenadas eletrônicas espaciais e pelas condições necessárias para preservar a antissimetria da função de onda. Um teste prático e simples para este método para sistemas mais complexos seria considerar sua aplicação à distribuição eletrônica de átomos em nível de teoria de Hartree-Fock, que permite a descrição da função de onda dependendo apenas da função radial de cada camada eletrônica.

No presente trabalho, uma combinação do método variacional com uma malha fixa de pontos no espaço dos números reais foi utilizada para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para átomos livres do primeiro ao quarto período da tabela periódica, e para átomos confinados do segundo período da tabela periódica, em nível Hartree-Fock. Um procedimento especial para discretizar as coordenadas foi testado e é baseado em uma definição geral de logaritmos e exponenciais referidos como  $q$ -logaritmos ou  $q$ -exponenciais, respectivamente [44–46]. As consequências numéricas incomuns do novo procedimento de discretização e as condições apropriadas para alcançar as energias foram analisadas.

Esta dissertação foi organizada da seguinte forma: o Método de Grade Fixa Variacional é apresentado no Capítulo 1. No Capítulo 2 serão discutidos alguns tipos de grades que podem ser utilizadas, apresentado-se o caráter não convencional encontrado quando utilizado um espaçamento determinado por  $q$ -exponenciais. Por fim, será apresentada uma alternativa de exploração desse comportamento para a obtenção de autovalores precisos para o estudo de átomos livres. No Capítulo 3 será aplicado o Método de Grade Fixa Variacional com espaçamento determinado por  $q$ -exponenciais para estudar sistemas atômicos confinados em caixas esféricas, no estado fundamental e em alguns estados excitados. Ao final do capítulo, será feita uma breve discussão do teorema do virial nos sistemas atômicos confinados. Por fim, serão apresentadas nossas conclusões.

## Capítulo 1. Método de Grade Fixa Variacional

### 1.1 A equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger dependente do tempo é uma equação diferencial que descreve o estado quântico de um sistema físico como função do tempo e espaço, e foi formulada nessa representação no final de 1925, e publicada em 1926, pelo físico austríaco Erwin Schrödinger [47]. A equação de Schrödinger (não relativística) juntamente com a equação de Dirac (relativística) são equações fundamentais, em níveis de aproximação diferentes, que governam a natureza e são comumente empregadas para descrever o mundo microscópico, assim como as leis de Newton são aplicáveis no mundo macroscópico [48]. A equação fundamental postulada pela mecânica quântica, é dada por:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(r, t) \quad (1.1)$$

em que  $\hbar$  representa a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\Psi$  é uma função de onda dependente das coordenadas da partícula e do tempo (deve ser unívoca, contínua e quadraticamente integrável). O operador Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , para um sistema de  $N$  partículas em um espaço tridimensional, é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V(r_1, \dots, r_N, t) \quad (1.2)$$

em que  $\hat{T}$  representa o operador de energia cinética,  $\hat{V}$  representa o operador de energia potencial,  $m_i$  representa a massa da  $i$ -ésima partícula e  $\nabla_i^2$  representa o operador Laplaciano em relação às coordenadas da partícula  $i$ .

Para sistemas em que a energia potencial independe do tempo,  $V(r, t) = V(r)$ , denominados estados estacionários, a metodologia de separação de variáveis pode ser aplicada na equação (1.1), assumindo-se que a função de onda  $\Psi(r, t)$  é o produto de uma função de onda dependente das coordenadas,  $\psi(r)$ , por uma função dependente do tempo,  $f(t)$ , e a equação pode ser separada em uma equação diferencial ordinária dependente do tempo e uma equação diferencial dependente das coordenadas, chamada de equação de Schrödinger independente do tempo ou simplesmente equação de Schrödinger (SE), e é dada por:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.3)$$

sendo  $E$  a energia do sistema.

A metodologia desenvolvida neste trabalho, para resolver a equação (1.3), denominada Método de Grade Fixa Variacional (MGFV) determina estocasticamente

o valor médio de propriedades atômicas e moleculares. Para uma função de onda arbitrária e bem-comportada,  $\psi_m$ , que descreve um sistema definido pelo Hamiltoniano  $\hat{H}$  [1], a energia do sistema pode ser determinada através do teorema do valor médio:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi_m^* \hat{H} \psi_m d\tau}{\int \psi_m^* \psi_m d\tau} = E \quad (1.4)$$

em que  $d\tau$  é o elemento de volume no número apropriado de dimensões. Os limites de integração compreendem todo o espaço acessível às partículas.

O princípio variacional, que guiará o MGFV para a otimização da função de onda, diz que dado um sistema cujo operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  é independente do tempo e cujo autovalor de energia mais baixa da equação (1.3) é  $E_1$ , se  $\phi_m$  é qualquer função bem comportada das coordenadas das partículas do sistema que satisfaçam as condições de contorno do problema, então:

$$\frac{\int \phi_m^* \hat{H} \phi_m d\tau}{\int \phi_m^* \phi_m d\tau} \geq E_1 \quad (1.5)$$

Esse princípio permite calcular um limite superior para a energia do estado fundamental do sistema [1]. O princípio também pode ser expandido para obtenção de autovalores de mais alta energia. Seja  $E_{k+1}$  o autovalor de energia do nível  $k + 1$  e  $\phi_m$  é qualquer função bem-comportada das coordenadas das partículas do sistema que também satisfazem as condições de contorno do problema, então:

$$\frac{\int \phi_m^* \hat{H} \phi_m d\tau}{\int \phi_m^* \phi_m d\tau} \geq E_{k+1} \quad (1.6)$$

desde que a função de onda  $\phi_m$  seja ortonormal em relação às funções de onda dos estados inferiores. Assim,

$$\int \psi_1^* \hat{H} \phi_m d\tau = \int \psi_2^* \hat{H} \phi_m d\tau = \dots = \int \psi_k^* \hat{H} \phi_m d\tau = 0 \quad (1.7)$$

em que  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$ , representam as funções de onda dos níveis 1, 2, ...,  $k$ , respectivamente.

Para garantir as condições impostas pela equação (1.7), foi utilizado o método de ortonormalização de Gram-Schmidt [49], que consiste em gerar a função de onda do estado excitado ortonormal às outras funções de onda dos estados excitados inferiores e da função de onda do estado fundamental. Esse processo de ortonormalização pode ser representado por:

$$\psi_n = \Phi_n - \sum_{\substack{m=1 \\ m < n}}^{n-1} \psi_m \int \psi_m^* \Phi_n d\tau \quad (1.8)$$

em que  $\phi_n$  corresponde à função de onda não-ortogonal no estado que se deseja ortogonalizar,  $\psi_n$  representa a função de onda normalizada, e  $\psi_m$  representa o conjunto de funções de onda normalizadas dos estados inferiores.

Uma vez que a função de onda  $\phi_m$  pode sofrer alterações, pode-se alterá-la até que seja obtida a menor energia possível para o sistema ao final do processo, assim como a respectiva função de onda do sistema. Este procedimento corresponde a um procedimento de resolução da equação de Schrödinger independente do tempo e será o direcionador do MGFV.

## 1.2 A equação de Schrödinger discretizada

A equação (1.4) deve ser tratada como uma equação discretizada e, portanto, as integrais definidas e as derivadas analíticas devem ser substituídas por integrações e derivações numéricas. Diferentes métodos de integração numérica foram testados nesta metodologia e concluiu-se que a regra do trapézio é a integração numérica que apresenta desempenho apropriado com menor custo computacional. A regra do trapézio para espaçamentos não constante aproxima a integral analítica unidimensional por [49]:

$$\int_{x_1}^{x_n} f(x) dx \cong \frac{1}{2} \left[ f(x_1)(x_2 - x_1) + \sum_{i=2}^{n-1} f(x_i)(x_{i+1} - x_{i-1}) + f(x_n)(x_n - x_{n-1}) \right] \quad (1.9)$$

e pode ser generalizada para o calculo de integrais numéricas multidimensionais.

No que diz respeito à derivada numérica, expressões para calculá-las utilizando diferentes números de pontos e um espaçamento não-constante podem ser desenvolvidas a partir de representações numéricas da série de Taylor [50]. As expressões para a derivada primeira e derivada segunda, de um ponto central, podem ser definidas como:

$$\frac{df(x_i)}{dx} \cong \frac{\left[ f(x_{i+1}) - \left[ 1 - \left( \frac{x_{i+1} - x_i}{x_i - x_{i-1}} \right)^2 \right] f(x_i) - \left( \frac{x_{i+1} - x_i}{x_i - x_{i-1}} \right)^2 f(x_{i-1}) \right]}{(x_{i+1} - x_i) \left[ 1 + \left( \frac{x_{i+1} - x_i}{x_i - x_{i-1}} \right) \right]} \quad (1.10)$$

$$\frac{d^2f(x_i)}{dx^2} \cong \frac{2 \left[ f(x_{i+1}) - \left[ 1 + \left( \frac{x_{i+1} - x_i}{x_i - x_{i-1}} \right) \right] f(x_i) + \left( \frac{x_{i+1} - x_i}{x_i - x_{i-1}} \right) f(x_{i-1}) \right]}{(x_{i+1} - x_i)(x_i - x_{i-1}) \left[ 1 + \left( \frac{x_{i+1} - x_i}{x_i - x_{i-1}} \right) \right]} \quad (1.11)$$

Combinando-se as equações (1.4), (1.9), (1.10) e (1.11) é possível estruturar um algoritmo que determina a energia associada a uma função de onda discretizada,  $\phi_m$ , para um sistema com Hamiltoniano  $\hat{H}$ .

### 1.3 A aproximação Hartree-Fock para sistemas atômicos

Este trabalho foi orientado para solução da equação de Schrödinger independente do tempo para sistemas atômicos. Para um sistema de  $N$  elétrons, o operador Hamiltoniano, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.12)$$

em que o primeiro termo representa o operador de energia cinética dos  $N$  elétrons, o segundo termo representa o operador de atração entre o núcleo com número atômico  $Z$  e os elétrons, e o terceiro termo representa o operador de repulsão entre pares de elétrons. Para a construção do operador Hamiltoniano dado pela equação (1.12), assumiu-se que o centro do sistema de coordenadas está localizado sobre o núcleo.

A função de onda da equação (1.3) para o operador dado pela equação (1.12) é função de  $3N$  coordenadas:  $\psi = \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, \dots, r_N, \theta_N, \phi_N)$ . Encontrar tal função de onda é impraticável e a introdução de uma aproximação é necessária. Neste trabalho, foi utilizada a aproximação Hartree-Fock.

Na aproximação Hartree-Fock, o modelo de partículas independentes de Hartree [6] é utilizado, e a função de onda do sistema é aproximada por:

$$\psi \approx \Phi = \prod_{i=1}^N \phi_i(q_i, \sigma_i) \quad (1.13)$$

em que  $\phi_i(q_i, \sigma_i)$  é uma função de onda monoelétrica para o elétron  $i$ , denominada spin-orbital, e  $q_i = q_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ .

O requisito de antissimetria da função de onda  $\Phi$  em relação à troca de pares de elétrons, introduzido por Fock [7], é acrescentado ao modelo de partículas independentes, construindo-se então, a aproximação Hartree-Fock.

Supondo que dado um conjunto de  $N$  elétrons, e  $\phi_j(i)$  representando o spin-orbital com os  $j$ -ésimos números quânticos em termos das coordenadas e spin do  $i$ -ésimo elétron, a função de onda será melhor representada por um determinante na forma:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

e essa representação é referida como “determinante de Slater” para um conjunto de spin-orbitais. Desse modo,  $\Phi$  consiste na soma dos produtos dos  $N$  spin-orbitais da forma definida pela equação (1.13). Cada configuração eletrônica será representada por um determinante de Slater.

Dentro desta aproximação a equação (1.3) é convertida em um conjunto de  $N$  equações de um elétron do tipo:

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.15)$$

sendo  $\hat{F}$  o operador efetivo de Hartree-Fock,  $\varepsilon_i$  corresponde a energia orbital associada com a função spin-orbital  $\phi_i(q_i, \sigma_i)$ , que pode ser aproximada por:

$$\phi_i(q_i, \sigma_i) = \phi_{n_i l_i m_{l_i} m_{s_i}} = \frac{1}{r_i} P_{n_i, l_i}(r_i) Y_{l_i}^{m_{l_i}}(\theta_i, \phi_i) \chi_{m_{s_i}}(\sigma_i) \quad (1.16)$$

em que  $n_i$ ,  $l_i$ ,  $m_{l_i}$ ,  $m_{s_i}$  representam os números quânticos principal, secundário, magnético e de spin, respectivamente, do  $i$ -ésimo elétron no  $i$ -ésimo spin-orbital  $\phi_i(q_i, \sigma_i)$ .  $Y_{l_i}^{m_{l_i}}(\theta_i, \phi_i)$  representa os harmônicos esféricos, que descrevem a parte angular do spin-orbital,  $\chi_{m_{s_i}}(\sigma_i)$  representa a função de spin e  $\frac{1}{r_i} P_{n_i, l_i}(r_i)$  representa a parte radial, que possui como condição de contorno:

$$P_{n_i, l_i}(r_i = 0) = P_{n_i, l_i}(r_i = \infty) = 0 \quad (1.17)$$

Como a metodologia utilizada para resolver a equação de Schrödinger é numérica, surge uma restrição em não poder utilizar uma malha infinitamente grande e para estudar átomos livres é necessário utilizar uma malha grande o suficiente para que no último ponto da malha, em  $r_i = R_M$ , a função  $P_{n_i, l_i}(r_i)$  já tenha convergido para próximo de zero. Em todos os átomos livres estudados foi utilizado um raio de corte de 15 *u.a.* ( $R_M = 15$ ), com exceção de lítio, sódio e potássio, em que foi utilizado raio de 20 *u.a.* ( $R_M = 20$ ). Estes valores foram escolhidos após testes para que as integrais de cauda tenham valores desprezíveis para o cálculo da energia.

Outras duas condições, que não são consideradas requisitos da aproximação de Hartree-Fock, mas que são usualmente utilizadas em cálculos atômicos, podem ser impostas, e tais condições foram utilizadas ao longo dos cálculos realizados neste trabalho. A primeira condição diz que os spin-orbitais devem formar um conjunto ortonormal:

$$\int \phi_{nlm_l m_s}^*(1) \phi_{n'l'm_l' m_s'}(1) d\tau_1 = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m_l'} \delta_{m_s m_s'} \quad (1.18)$$

em que  $\delta_{ij}$  representa Kronecker, que vale 1 se  $i = j$  e vale 0 se  $i \neq j$ , ou seja:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (1.19)$$

A segunda condição diz respeito à comutação do operador Hamiltoniano com os operadores de momento angular, que implica que as autofunções das equações de Hartree-Fock também são autofunções dos operadores  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{S}_z$ ,  $\hat{L}^2$  e  $\hat{L}_z$ . Essa condição permite uma determinação mais precisa de um determinado estado eletrônico, representado por  $LS$ :

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Phi &= S(S+1)\Phi \\ \hat{S}_z \Phi &= M_S \Phi \end{aligned} \quad (1.20)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \Phi &= L(L+1)\Phi \\ \hat{L}_z \Phi &= M_L \Phi \end{aligned} \quad (1.21)$$

em que  $S$ ,  $L$ ,  $M_S$  e  $M_L$  representam o momento angular de spin total, momento angular total, componente  $z$  do momento angular de spin total e componente  $z$  do momento angular total, respectivamente.

## 1.4 Energia atômica proposta por Slater

Uma das manipulações algébricas da equação de Schrödinger utilizando o método Hartree-Fock foi feita por Slater para determinar uma expressão da energia eletrônica de sistemas atômicos de camada fechada e camada aberta. A partir da energia média de um estado eletrônico,  $\bar{E}$ , Slater sugeriu que a energia associada a um estado específico  $LS$  poderia ser representado pela equação [51–53]:

$$E(LS) = \bar{E} + \Delta E(LS) \quad (1.22)$$

sendo  $\Delta E(LS)$  a correção de energia para o estado eletrônico desejado. Estas correções em nível Hartree-Fock são definidas a partir de constantes características de diferentes estados eletrônicos multiplicadas por integrais de Coulomb e troca. [51].

A expressão para a energia média, por sua vez, é definida como:

$$\begin{aligned} \bar{E} = & \sum_{a=1}^{m_{sub}} w_a \left[ I(a, a) + \left( \frac{w_a - 1}{2} \right) \sum_{k=0}^{2l_a} f_k(l_a) F^k(a, a) \right] + \\ & + \sum_{a=2}^{m_{sub}} \left\{ \sum_{b=1}^{a-1} w_a w_b \left[ F^0(a, b) + \sum_{k=|l_a-l_b|}^{(l_a+l_b)} g_k(l_a, l_b) G^k(a, b) \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.23)$$

em que  $m_{sub}$  e  $w$  são o número de subcamadas e o número de elétrons em cada subcamada, respectivamente,  $a$  e  $b$  representam o conjunto de números quânticos  $n$  e  $l$  do elétron em cada subcamada,  $f_k$  e  $g_k$  são constantes características da distribuição eletrônica, e também são tabeladas [51], e  $I$ ,  $F$  e  $G$  são as integrais de um elétron, de Coulomb e de troca, respectivamente.

As integrais de um elétron são definidas por:

$$I(nl, nl) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} P(nl; r) \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(nl; r) dr \quad (1.24)$$

em que  $P(nl; r)$  é o mesmo da equação (1.16), ou seja,  $P(nl; r) = P_{n,l}(r)$ , e é a representação radial do orbital atômico.

As integrais de Coulomb e de troca são casos particulares da equação genérica:

$$R^k(nl, n'l', n''l'', n'''l''') = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P(nl; r) P(n'l'; r) U^k(r, s) P(n''l''; r) P(n'''l'''; r) dr ds \quad (1.25)$$

sendo:

$$U^k(r, s) = \begin{cases} \frac{s^k}{r^{k+1}} & \text{para } r \geq s \\ \frac{r^k}{s^{k+1}} & \text{para } r < s \end{cases} \quad (1.26)$$

e

$$F^k(nl, n'l') = R^k(nl, n'l', nl, n'l') \quad (1.27)$$

$$G^k(nl, n'l') = R^k(nl, n'l', n'l', nl) \quad (1.28)$$

A expressão (1.22) será utilizada para determinar a energia dos sistemas atômicos estudados, utilizando as integrais e derivadas numéricas, definidas em (1.9), (1.10) e (1.11), em substituição das integrais e derivadas analíticas.

Vale destacar, também, que os limites de integração, que originalmente vão de zero até infinito, devido à imposição de um raio de corte máximo para a definição da malha, serão, agora, de zero até o raio de corte.

Combinando a equação (1.22) com (1.9), (1.10) e (1.11) é possível montar um algoritmo que calcula a energia eletrônica, e esse procedimento foi utilizado para determinar a energia de todos os sistemas atômicos estudados ao longo do trabalho apresentado nesta dissertação.

## 1.5 O Método de Grade Fixa Variacional

O método de grade fixa variacional (MGFV) desenvolvido inicia-se com o cálculo da energia de uma função de onda discretizada constituída por números aleatórios e, então, são feitas alterações nesses valores aleatórios a fim de minimizar a energia do sistema.

Caso seja necessário determinar funções de onda de estados excitados, são geradas tantas funções de onda quantas forem necessárias para descrever o sistema. Todas geradas de forma aleatória, sendo primeiramente minimizada a energia mais baixa do sistema, caracterizando a primeira função de onda. Depois de atingido o limite de convergência desse estado, começa-se a alterar a segunda função de onda, mantendo a primeira fixa. Todas as funções de onda devem preservar a condição de ortonormalização em qualquer alteração realizada durante o processo de otimização.

Dizer que as funções de onda são geradas de forma aleatória significa que, mantendo o primeiro e o último ponto da função de onda como zero, uma vez que esses pontos dizem respeito às condições de contorno (1.17) impostas ao sistema, os demais pontos dela são números aleatórios. Os números aleatórios utilizados para gerar as funções de onda iniciais variam entre  $-0,5$  e  $0,5$ .

No MGFV, primeiramente, é calculada a energia associada a essa função de onda inicial, denominada  $E_{old}$ . A função de onda inicial, denominada  $P_{old}(r)$ , é então alterada. Várias alternativas de alteração da função de onda foram testadas e um dos procedimentos mais simples e eficientes obtidos depende de um único parâmetro arbitrário. O melhor parâmetro encontrado consiste em primeiramente alterar um ponto, escolhido de forma aleatória, da função de onda conforme a expressão abaixo:

$$P_{old}(r_i) = P_{old}(r_i) + (0.5 - rand)\delta \quad (1.29)$$

em que  $rand$  representa um número aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1,  $\delta$  representa um parâmetro de variação da função de onda, que inicialmente foi definido como sendo  $\delta_{inicial} = 0.5$ .

Uma vez alterado um ponto qualquer da função de onda, a energia da nova função de onda é calculada e denominada  $E_{new}$ . Essa nova função de onda é

denominada  $P_{new}(r)$ . Caso  $E_{new} < E_{old}$ , a alteração na função de onda é aceita e, então,  $P_{old}(r) = \psi_{new}$  e  $E_{old} = E_{new}$ . Caso contrário, se  $E_{new} > E_{old}$ , a alteração na função de onda não é aceita.

Novamente é escolhido um ponto de forma aleatória da função  $P_{old}(r)$ , gerando uma nova função  $P_{new}(r)$ . Calcula-se a energia associada e essa nova função  $P_{new}(r)$  e, novamente, são comparados  $E_{old}$  e  $E_{new}$ , aceitando a alteração na função de onda ou não, seguindo o princípio variacional de minimização de energia do sistema. Vale destacar que os pontos que definem as condições de contorno não são alterados nunca ao longo da simulação. Esse procedimento é realizado quantas vezes forem necessárias.

Após fazer alterações na função de onda por  $N$  passos (definidos inicialmente para cada simulação), um novo  $\delta$  é calculado conforme a relação abaixo:

$$\delta_{novo} = \frac{1}{2} \delta_{antigo} \cdot Taxa_{aceitação} \quad (1.30)$$

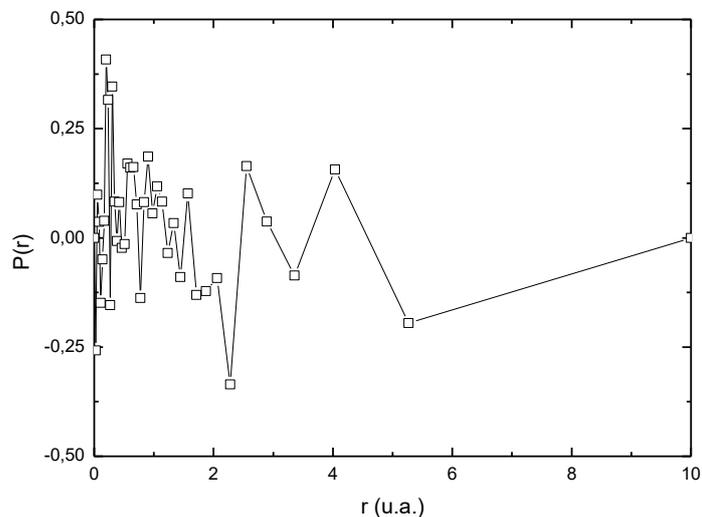
sendo  $Taxa_{aceitação}$  a razão entre o número de vezes que a função de onda foi alterada pelo número de vezes de tentativas de alteração. Esse procedimento é realizado até que o novo  $\delta$  seja igual ou menor que a  $\delta_{minimo}$ , que é definido inicialmente na simulação.

O parâmetro  $\delta_{minimo}$ , que define a incerteza nas funções radiais, foi escolhido como critério de convergência e não a energia eletrônica. Este parâmetro tende a zero quando a função de onda converge para a melhor configuração discretizada. Flutuações de energia podem ser muito pequenas durante a simulação e erroneamente consideradas como um mínimo absoluto, enquanto a convergência de  $\delta_i$ , associada à taxa de aceitação, tem se mostrado mais confiável [41].

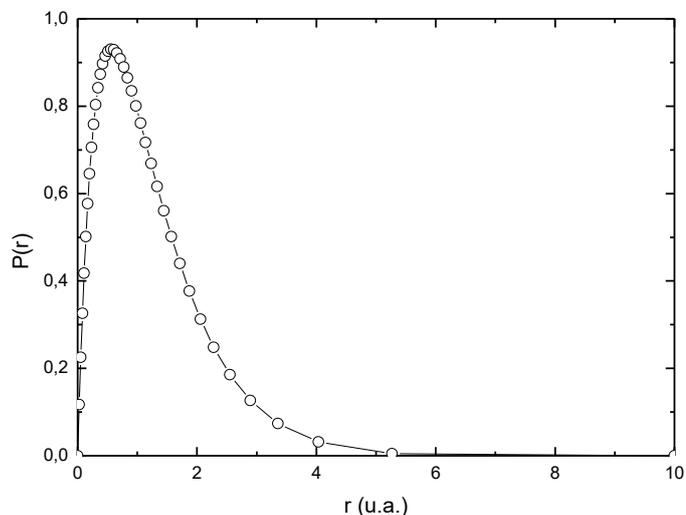
Como exemplificação da convergência da função de onda  $P(r)$ , consideremos a função de onda do orbital  $1s$  do átomo de hélio, utilizada no início da simulação, **Figura 1.1**, e a função de onda obtida após a convergência, **Figura 1.2**.

Embora o MGFV seja baseado no princípio variacional e as mudanças nas funções radiais sejam determinadas por números aleatórios, o método é uma alternativa diferente ao Monte Carlo Variacional (MCV) [33]. No MCV, a função de onda é definida antes do cálculo e é usada para amostrar o espaço de configuração pelo algoritmo de Metropolis. A energia eletrônica e outras propriedades são calculadas com relação à amostragem aleatória do espaço de configuração descrito pela função de onda de teste. No presente método, a função de onda é representada por um conjunto de valores arbitrários em um espaço de coordenadas discretizadas. A malha de pontos é mantida inalterada durante a simulação e a energia é calculada a partir de um método convencional de integração numérica. As coordenadas são selecionadas aleatoriamente e modificações adequadas na função de onda discreta da simulação são determinadas pelo princípio variacional. O resultado final é a melhor função de onda discreta que atinge o critério de energia mínima. Vale a pena mencionar que outros métodos de otimização podem ser

usados para procurar a melhor função de onda. Nossa escolha foi baseada na simplicidade do algoritmo quando comparado a outras abordagens de otimização.



**Figura 1.1** Função de onda inicial, do orbital 1s do átomo de hélio, utilizada no MGFV.



**Figura 1.2** Função de onda final, do orbital 1s do átomo de hélio, obtida após o processo de otimização no MGFV.

O MGFV quando comparado com a metodologia utilizada por Hartree [6] é um método de resolver a equação de Schrödinger muito mais simples. Hartree, ao resolver a equação de Schrödinger, utiliza a metodologia de campo autoconsistente e otimiza funções de onda monoelétrônicas através do método de Numerov. Em outras palavras, ele otimiza a primeira função de onda, para o primeiro elétron, resolvendo a equação de um elétron com o método de Numerov; em seguida otimiza

a segunda função de onda e assim sucessivamente até o último elétron. Depois, ele volta e reotimiza a primeira função de onda; em sequência, reotimiza a segunda função de onda, até reotimizar a última. Esse procedimento é repetido até que a energia do sistema tenha convergido. O MGFV envolve a determinação direta da energia média do sistema e necessita otimizar uma única vez a função de onda.

Os cálculos numéricos e algoritmos desenvolvidos ao longo deste trabalho foram realizados em microcomputadores convencionais, utilizando como linguagem de programação o ambiente MATLAB.

## Capítulo 2. Átomos Livres

### 2.1 Malha Linear e Malha Exponencial

Um programa foi escrito utilizando o MGFV e a equação (1.22) para calcular a energia de sistemas atômicos utilizando um espaçamento linear para a malha de pontos. O espaçamento linear é obtido, primeiramente, definindo um valor máximo para a malha tal que a função de onda esteja o mais próximo possível de zero e, desse modo, represente o átomo livre. Como mencionado anteriormente, em todos os átomos estudados foi utilizado um raio de  $15 u.a.$  ( $R_M = 15$ ), com exceção de lítio, sódio e potássio, em que foi utilizado raio de  $20 u.a.$  ( $R_M = 20$ ). O espaçamento entre os pontos, nessa malha, é definido por:

$$\Delta = \frac{15 - 0}{np - 1} \quad (2.1)$$

sendo  $np$  o número de pontos na função de onda. Assim, o espaçamento linear é dado por:

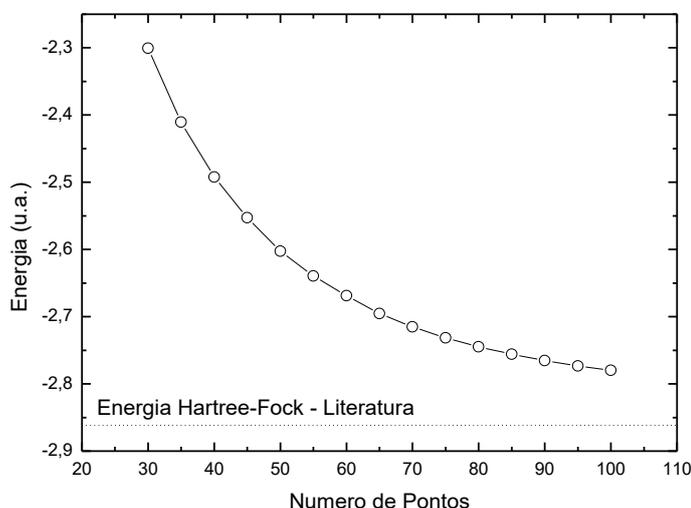
$$X = 0, \Delta, 2\Delta, \dots, (np - 1) \cdot \Delta \quad (2.2)$$

Foram realizados cálculos para funções de onda com 30 a 100 pontos, variando de cinco em cinco pontos, para os átomos do 1° ao 4° período da tabela periódica. A **Figura 2.1** mostra as energias encontradas para o estado fundamental do átomo de hélio com funções de onda com diferentes números de pontos utilizando um limite de convergência de  $\delta_{\text{minimo}}$  igual a  $10^{-8}$ .

Conforme se aumenta o número de pontos na função de onda, melhor o sistema que está sendo estudado é descrito. No entanto, maior tempo computacional é necessário para otimizar a função de onda. Por isso, optou-se por realizar todas as simulações com sistemas atômicos com funções de onda de 30 a 100 pontos, variando de 5 em 5 pontos, e então tomar o limite para um número de pontos infinitos após ajustada uma curva bi-exponencial dos dados obtidos. A curva bi-exponencial é expressa por:  $E = E_{\infty} + A_1 e^{-r/t_1} + A_2 e^{-r/t_2}$ . Esse procedimento foi utilizado em todos os cálculos de energia, independentemente da malha utilizada, uma vez que o mesmo comportamento foi observado.

Com o ajuste da curva bi-exponencial aos dados da **Figura 2.1**, verificou-se que ocorre a convergência das energias obtidas para  $-2,81682876 u.a.$ , que difere em aproximadamente  $0,045 u.a.$  da energia Hartree-Fock encontrada para o átomo de hélio [54]. A **Tabela 2.1** resume os resultados obtidos para os elementos do 1° ao 4° período da tabela periódica, e comprova-se que a utilização de um

espaçamento linear não é adequada para descrever funções de onda de átomos, conforme já observado anteriormente por Hartree [8].



**Figura 2.1** Energia Eletrônica (em unidades atômicas) encontrada pelo MGFV para o átomo de hélio utilizando um espaçamento linear para funções de onda com diferentes números de pontos. A linha tracejada indica a energia Hartree-Fock encontrada por Saito [54].

Dado o fator exponencial das funções de onda radiais, um algoritmo foi escrito utilizando o MGFV e a equação (1.22), com um espaçamento exponencial para a malha de pontos. Esse espaçamento é gerado calculando  $A_M = \exp(-R_M)$ , definindo  $\Delta = (A_M - 1)/(np - 1)$ , gerando  $X' = 1, 1 + \Delta, 1 + 2\Delta, \dots, 1 + (np - 1) \cdot \Delta$ . Então, toma-se o logaritmo de cada ponto de  $X'$  e multiplica-se por  $-1$  cada valor gerado, dando origem ao espaçamento exponencial.

Nesse novo espaçamento a energia obtida para o átomo de hélio foi de  $-2,85896928 u.a.$  que difere em aproximadamente  $0,003 u.a.$  da energia Hartree-Fock reportado na literatura [54].

A **Tabela 2.1** mostra as energias obtidas para os elementos do 1° ao 4° período da tabela periódica para as duas malhas. Nota-se que para esses elementos, em comparação com os resultados Hartree-Fock, a malha linear apresenta um erro médio de 12,85%, enquanto que a malha exponencial apresenta um erro médio de 0,39%. Embora a utilização do espaçamento exponencial tenha melhorado em média duas ordens de grandeza as energias eletrônicas, a melhora ainda não é significativa para tornar o MGFV viável em sistemas atômicos.

**Tabela 2.1** Energias eletrônicas (em unidades atômicas) encontradas para os elementos do 1° ao 4° período da tabela periódica, no estado fundamental, utilizando o MGFV com grids linear e exponencial.

Z	Átomo	Estado	Energia [54] (literatura)	Energia (exponencial)	Energia (Linear)
1	H	<sup>2</sup> S	-0,50000000	-0,49298107	-0,49889728
2	He	<sup>1</sup> S	-2,86167999	-2,85896928	-2,81682876
3	Li	<sup>2</sup> S	-7,43272693	-7,44347902	-7,07926727
4	Be	<sup>1</sup> S	-14,57302317	-14,55930331	-12,06864459
5	B	<sup>2</sup> P	-24,52906073	-25,32710701	-23,24777882
6	C	<sup>3</sup> P	-37,68861896	-37,66092533	-36,13431673
7	N	<sup>4</sup> S	-54,40093421	-54,37202416	-52,10658156
8	O	<sup>3</sup> P	-74,80939847	-74,78535629	-72,24944871
9	F	<sup>2</sup> P	-99,40934939	-99,36969801	-96,08932709
10	Ne	<sup>1</sup> S	-128,54709811	-128,49194735	-112,36637063
11	Na	<sup>2</sup> S	-161,85891162	-161,78266306	-129,06855410
12	Mg	<sup>1</sup> S	-199,61463642	-199,46001563	-163,66822921
13	Al	<sup>2</sup> P	-241,87670725	-241,71249285	-194,80721869
14	Si	<sup>3</sup> P	-288,85436252	-288,59807891	-241,15229835
15	P	<sup>4</sup> S	-340,71878098	-342,05338377	-269,54782918
16	S	<sup>3</sup> P	-397,50489592	-396,95875787	-357,91156042
17	Cl	<sup>2</sup> P	-459,48207239	-458,97866448	-475,79889214
18	Ar	<sup>1</sup> S	-526,81751280	-525,75597197	-617,04482224
19	K	<sup>2</sup> S	-599,164786767	-598,26943880	-481,32420972
20	Ca	<sup>1</sup> S	-676,758185925	-675,27158073	-543,18176635
21	Sc	<sup>2</sup> D	-759,735718041	-758,06012380	-617,83395578
22	Ti	<sup>3</sup> F	-848,405996991	-843,16552935	-699,87167954
23	V	<sup>4</sup> F	-942,884337738	-936,63580794	-789,38710921
24	Cr	<sup>7</sup> S	-1043,35637629	-1036,37504381	-886,30740621
25	Mn	<sup>6</sup> S	-1149,86625171	-1141,62413328	-986,95709021
26	Fe	<sup>5</sup> D	-1262,44366540	-1253,15469619	-1093,47211048
27	Co	<sup>4</sup> F	-1381,41455298	-1370,77643543	-1200,42886820
28	Ni	<sup>3</sup> F	-1506,87090819	-1494,76417387	-1307,11477779
29	Cu	<sup>2</sup> S	-1638,96374218	-1633,56440709	-1417,96551221
30	Zn	<sup>1</sup> S	-1777,84811619	-1771,97018267	-1542,40774602
31	Ga	<sup>2</sup> P	-1923,26100961	-1916,98422627	-1604,82720144
32	Ge	<sup>3</sup> P	-2075,35973391	-2068,78398914	-1790,98573047
33	As	<sup>4</sup> S	-2234,23865428	-2227,53612746	-1886,29087956
34	Se	<sup>3</sup> P	-2399,86761170	-2393,34570363	-2090,63411215
35	Br	<sup>2</sup> P	-2572,44133316	-2566,24835369	-2103,83052545
36	Kr	<sup>1</sup> S	-2752,05497735	-2746,97710107	-2314,91752913

## 2.2 Malha $q$ -exponencial

A fim de melhorar a energia eletrônica, um procedimento especial para discretizar as coordenadas foi testado, baseado em uma definição geral de logaritmos e exponenciais denominados como  $q$ -logaritmos ou  $q$ -exponenciais, respectivamente [46]. Essas funções foram usadas com sucesso em uma variedade de problemas físicos [45] e são definidas como:

$$e_q^x = [1 + (1 - q)x]^{1/(1-q)} \quad (x > 0, q \in \mathbb{R}) \quad (2.3)$$

e

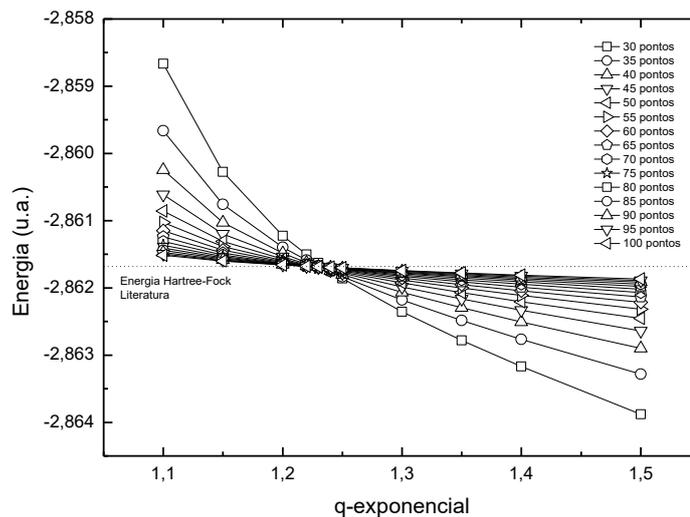
$$\ln_q(x) = \frac{x^{(1-q)} - 1}{(1-q)} \quad (2.4)$$

Para  $q = 1$  a  $q$ -exponencial é a exponencial convencional,  $e_1^x = e^x$  [46].

Desse modo, o grid  $q$ -exponencial pode ser definido para um parâmetro  $q$  fixo, calculando  $A_M = e_q^{-R_M}$ , definindo  $\Delta = (A_M - 1)/(np - 1)$ , gerando  $X' = 1, 1 + \Delta, 1 + 2\Delta, \dots, 1 + (np - 1)\Delta$ . Então, toma-se o  $q$ -logaritmo (2.4) de cada ponto de  $X'$ , e por fim, subtrai-se por  $-1$  cada valor gerado, dando origem ao espaçamento exponencial.

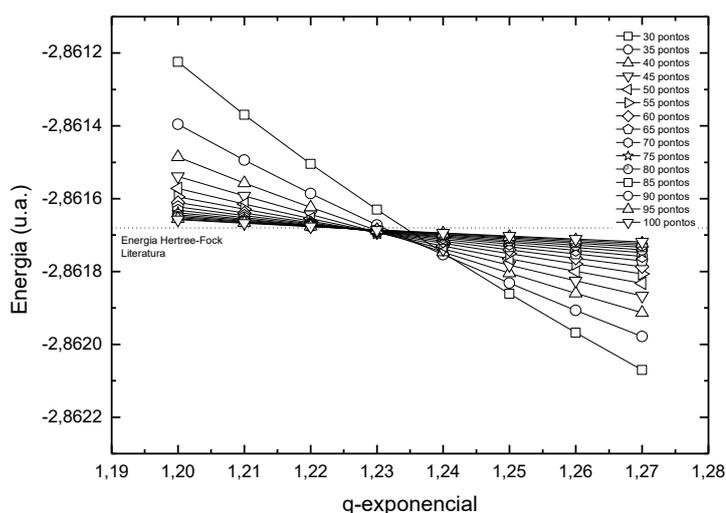
De posse desse novo espaçamento, otimizaram-se funções de onda de 30 até 100 pontos utilizando o MGFV, assim como nas malhas linear e exponencial, e para diferentes valores de  $q$ -exponencial obteve-se a curva apresentada na **Figura 2.2**, que apresenta um comportamento não convencional.

A **Figura 2.2** indica que malhas pequenas de pontos forneceram mudanças substanciais na energia eletrônica em relação ao parâmetro  $q$ . A energia foi menos sensível a uma malha com maior número de pontos de integração em relação ao parâmetro  $q$ , tendendo a uma linha horizontal que, em outras palavras, indica que as primeiras derivadas da energia eletrônica em relação ao parâmetro  $q$  tendem a zero. Em outras palavras, o rigor numérico para um número substancial de pontos tende a ser independente do parâmetro  $q$ .



**Figura 2.2** Energias numéricas do átomo de hélio (em unidades atômicas) em função do parâmetro  $q$  usado para discretizar a coordenada radial com malhas de diferentes tamanhos.

A **Figura 2.2** mostra que para  $q = 1,1$ , aumentando o número de pontos de integração, diminuiu-se sucessivamente a energia, o que está de acordo com o princípio variacional. Por outro lado, para  $q = 1,5$ , a energia eletrônica está consideravelmente abaixo do limite Hartree-Fock. Isso se deve ao erro associado às derivadas e integrações numéricas e não a uma violação do princípio variacional. Aumentando o número de pontos de integração, a energia aumentou e tendeu para o resultado correto. Observa-se, da **Figura 2.2**, que a intersecção de todas as linhas ocorreu em uma região próxima a  $q \cong 1,23$  para o hélio. A **Figura 2.2** mostra, também, que a intersecção ocorre na região próxima do limite Hartree-Fock de  $-2,86167999 \text{ u.a.}$  [54]. A **Figura 2.3** mostra o comportamento da energia para diferentes  $q$ -exponenciais ampliada na região do cruzamento. O presente processo de discretização sugere que a identificação do ponto de intersecção, mesmo com pelo menos uma integração numérica de baixo nível, proporcionaria uma energia relativamente precisa. As energias de todos os átomos mostraram um padrão similar e apresentaram uma região de intersecção específica.

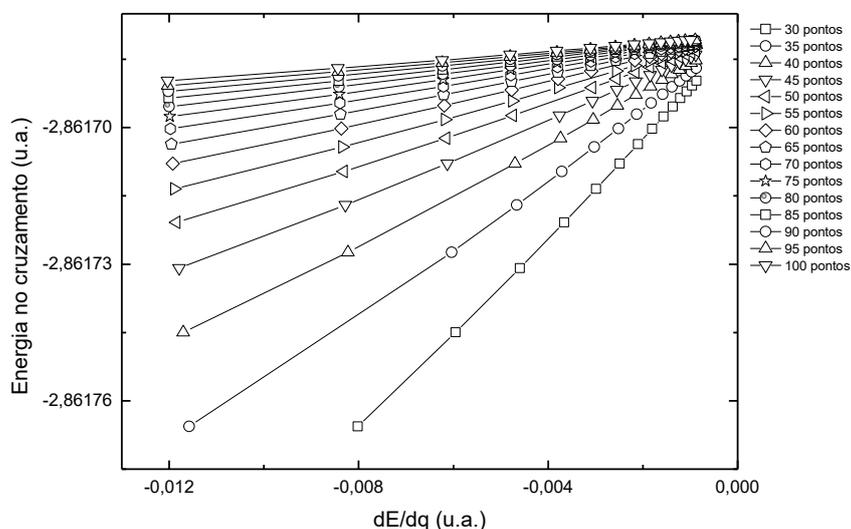


**Figura 2.3** Energias numéricas do átomo de hélio (em unidades atômicas) em função do parâmetro  $q$  usado para discretizar a coordenada radial com malhas de diferentes tamanhos, próximo à região de cruzamento.

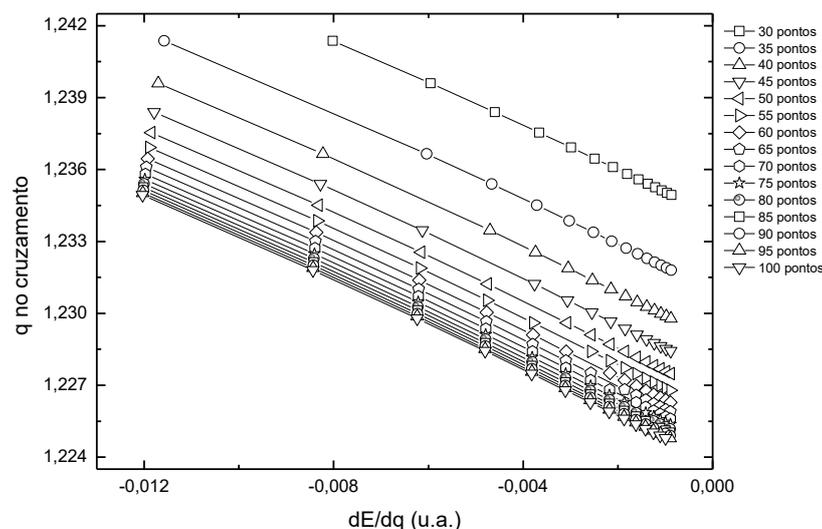
Se uma reta que representa um cálculo com um número específico de pontos (30 ou 35, por exemplo) é tomada como referência, as derivadas das outras retas em relação ao parâmetro  $q$  nos pontos de intersecção podem ser calculadas, e tal procedimento é realizado para todas as retas, mostrando as tendências exibidas nas **Figuras 2.4** e **2.5**. A **Figura 2.4** é um exemplo de um gráfico contendo as energias nas interseções com relação às derivadas de energia de cálculos com diferentes números de pontos. Cada linha foi obtida tomando um número específico de pontos de integração como referência. Todas as linhas convergem para a derivada da energia igual a zero. A **Figura 2.5** é um gráfico semelhante, mas se usou o

parâmetro  $q$  nas interseções como uma variável. Estas figuras sugerem que existe um parâmetro  $q$  ideal para cada átomo.

Existem pelo menos duas maneiras possíveis de alcançar um resultado preciso para a energia. A primeira é a extrapolação da energia para a derivada igual a zero com um número diferente de pontos como referência (**Figura 2.4**). A segunda segue três etapas: (a) a determinação de parâmetros  $q$  extrapolados com relação à tendência da derivada da energia igual a zero, levando em consideração um número de referência de diferentes pontos; (b) a partir dos parâmetros  $q$  extrapolados, também denominados por  $q$ -limite, obtido do item (a), estima-se um único parâmetro  $q$ -ótimo por extrapolação para um número infinito de pontos; e (c) calcula-se mais uma vez a energia com o parâmetro  $q$ -ótimo com funções de onda com números diferentes de pontos e extrapola-se a energia para o número de pontos tendendo ao infinito. O segundo procedimento, embora mais trabalhoso, pode ser usado para estimar o valor de qualquer outra propriedade atômica. Neste caso, diferentes métodos de extrapolação foram testados para os itens (a) e (b) para obter energias eletrônicas relativamente precisas. Embora o comportamento do parâmetro  $q$  para cada malha de referência mostrasse uma tendência quase linear (**Figura 2.5**), os testes indicaram que um ajuste polinomial de segundo grau foi a melhor alternativa às extrapolações iniciais.



**Figura 2.4** Derivada da energia em relação ao parâmetro  $q$  nos pontos de intersecção (em unidades atômicas) em função da energia (em unidades atômicas) para diferentes malhas, para o átomo de hélio.



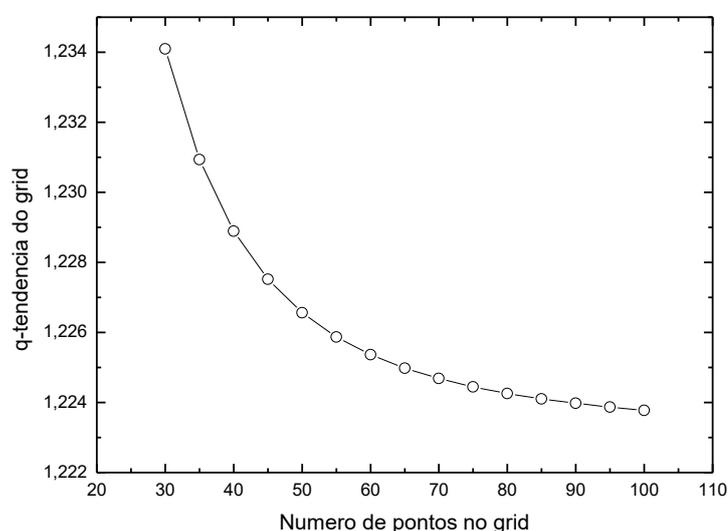
**Figura 2.5** Derivada da energia em relação ao parâmetro  $q$  nos pontos de intersecção (em unidades atômicas) em função do parâmetro  $q$  para diferentes grids, para o átomo de hélio.

A **Tabela 2.2** ilustra os parâmetros  $q$  e as respectivas derivadas da energia em relação ao parâmetro  $q$  em diferentes pontos de intersecção para o átomo de hélio tomando duas malhas diferentes como referência: 30 e 100 pontos. Essas derivadas da energia em relação aos parâmetros  $q$  foram obtidas numericamente em torno dos pontos de intersecção usando a equação (1.10).

**Tabela 2.2** Parâmetros  $q$  na intersecção entre os cálculos com diferentes números de pontos de integração,  $N$ , e cálculos tomados como referência com um número específico de pontos, 30 e 100, para o átomo de hélio no estado fundamental.

N	30 pontos		100 pontos	
	$q$	$\frac{dE}{dq}$ (u. a.)	$q$	$\frac{dE}{dq}$ (u. a.)
30	-	-	1,234936	-1,203269E-02
35	1,241367	-8,016360E-03	1,231805	-8,434444E-03
40	1,239594	-5,951771E-03	1,229785	-6,237076E-03
45	1,238391	-4,598549E-03	1,228424	-4,803041E-03
50	1,237541	-3,663688E-03	1,227474	-3,816538E-03
55	1,236921	-2,990336E-03	1,226790	-3,108676E-03
60	1,236454	-2,488777E-03	1,226283	-2,583110E-03
65	1,236096	-2,104786E-03	1,225898	-2,181820E-03
70	1,235814	-1,804038E-03	1,225600	-1,868216E-03
75	1,235589	-1,563933E-03	1,225365	-1,618299E-03
80	1,235406	-1,369090E-03	1,225176	-1,415793E-03
85	1,235256	-1,208736E-03	1,225022	-1,249337E-03
90	1,235131	-1,075141E-03	1,224895	-1,110794E-03
95	1,235026	-9,626348E-04	1,224789	-9,942190E-04
100	1,234936	-8,669808E-04	-	-

Os valores da **Tabela 2.2** foram utilizados para determinar o parâmetro  $q$  extrapolado para derivadas igual a zero (item (a)). O conjunto de parâmetros  $q$  extrapolados de um número diferente de pontos como referência é mostrado na **Figura 2.6** para o átomo de hélio e foi usado para estimar um único parâmetro  $q$ -ótimo (item (b)). Como a melhor estimativa da energia é obtida a partir de uma série de pontos tendendo ao infinito na função de onda, um ajuste bi-exponencial,  $q = q_{\text{ótimo}} + A_1 e^{-N/t_1} + A_2 e^{-N/t_2}$ , foi usado para fornecer parâmetros  $q$  confiáveis com erros residuais muito pequenos. A terceira extrapolação também foi realizada usando uma extrapolação bi-exponencial considerando a energia total versus o número de pontos retirados dos cálculos com o parâmetro  $q$  ótimo, denominado  $q$ -ótimo.



**Figura 2.6** Parâmetro  $q$  gerado após a extrapolação obtida da relação da tendência da derivada da energia igual a zero para diferentes malhas em função do número de pontos.

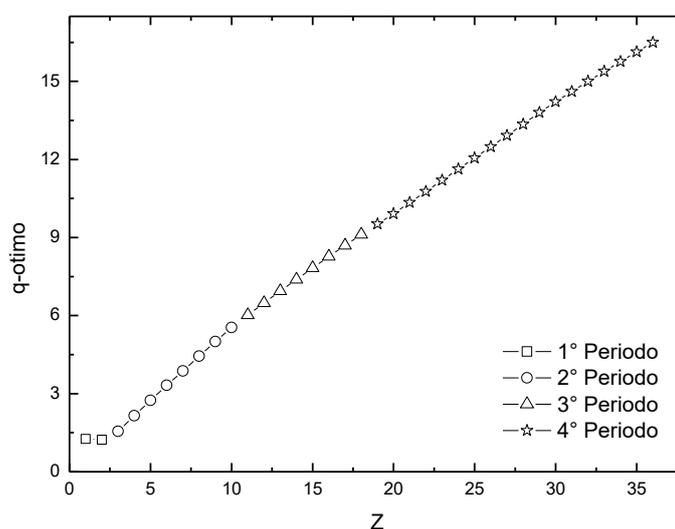
O segundo procedimento foi aplicado ao cálculo da energia eletrônica de átomos do primeiro ao quarto período da tabela periódica no estado fundamental. A **Tabela 2.3** resume os resultados Hartree-Fock da literatura [54], os resultados deste trabalho, o parâmetro  $q$ -ótimo e o intervalo do parâmetro  $q$  usado para os cálculos representados por um parâmetro  $q$  inicial, seu intervalo e o número de pontos usados para os elementos do 1° ao 4° período.

**Tabela 2.3** Energia do estado fundamental (em unidades atômicas) dos átomos do primeiro ao quarto período da tabela periódica, e os parâmetros:  $q$ -ótimo,  $q$  inicial, intervalo entre os  $q$ 's ( $\Delta q$ ) e número de  $q$ 's ( $N_q$ ).

Z	Átomo	Estado	Energia [54] (literatura)	Energia ( $q$ -exponencial)	$q$ -ótimo	$q$ inicial	$\Delta q$	$N_q$
1	H	<sup>2</sup> S	-0,50000000	-0,50000042	1,259439	1,26	0,01	8
2	He	<sup>1</sup> S	-2,86167999	-2,86167990	1,223353	1,20	0,01	8
3	Li	<sup>2</sup> S	-7,43272693	-7,43272392	1,550639	1,55	0,01	5
4	Be	<sup>1</sup> S	-14,57302317	-14,57302303	2,150544	2,12	0,01	8
5	B	<sup>2</sup> P	-24,52906073	-24,52906080	2,743996	2,72	0,01	7
6	C	<sup>3</sup> P	-37,68861896	-37,68861922	3,317379	3,29	0,01	7
7	N	<sup>4</sup> S	-54,40093421	-54,40093468	3,875748	2,86	0,01	5
8	O	<sup>3</sup> P	-74,80939847	-74,80939004	4,444300	4,42	0,01	4
9	F	<sup>2</sup> P	-99,40934939	-99,40934881	4,998993	4,99	0,01	6
10	Ne	<sup>1</sup> S	-128,54709811	-128,54710022	5,541549	5,54	0,01	5
11	Na	<sup>2</sup> S	-161,85891162	-161,85891434	6,023433	6,03	0,01	4
12	Mg	<sup>1</sup> S	-199,61463642	-199,61462872	6,486763	6,49	0,01	6
13	Al	<sup>2</sup> P	-241,87670725	-241,87670553	6,943645	6,94	0,01	7
14	Si	<sup>3</sup> P	-288,85436252	-288,85433695	7,392240	7,40	0,01	6
15	P	<sup>4</sup> S	-340,71878098	-340,71876367	7,832544	7,84	0,01	8
16	S	<sup>3</sup> P	-397,50489592	-397,50456141	8,270485	8,27	0,01	8
17	Cl	<sup>2</sup> P	-459,48207239	-459,48195098	8,700627	8,71	0,01	8
18	Ar	<sup>1</sup> S	-526,81751280	-526,81750422	9,123199	9,13	0,01	9
19	K	<sup>2</sup> S	-599,16478677	-599,16442755	9,523729	9,41	0,03	9
20	Ca	<sup>1</sup> S	-676,75818593	-676,75778742	9,916469	9,84	0,03	8
21	Sc	<sup>2</sup> D	-759,73571804	-759,73547708	10,342013	10,31	0,03	9
22	Ti	<sup>3</sup> F	-848,40599699	-848,40531618	10,765370	10,75	0,03	9
23	V	<sup>4</sup> F	-942,88433774	-942,88401668	11,197981	11,17	0,03	8
24	Cr	<sup>7</sup> S	-1043,35637629	-1043,35218224	11,650973	11,60	0,05	5
25	Mn	<sup>6</sup> S	-1149,86625171	-1149,86115730	12,060653	12,04	0,02	8
26	Fe	<sup>5</sup> D	-1262,44366540	-1262,44323882	12,488202	12,45	0,02	11
27	Co	<sup>4</sup> F	-1381,41455298	-1381,41375532	12,918034	12,83	0,03	9
28	Ni	<sup>3</sup> F	-1506,87090819	-1506,86991719	13,349017	13,29	0,03	8
29	Cu	<sup>2</sup> S	-1638,96374218	-1638,96293870	13,810158	13,69	0,03	10
30	Zn	<sup>1</sup> S	-1777,84811619	-1777,84733513	14,213917	14,12	0,03	10
31	Ga	<sup>2</sup> P	-1923,26100961	-1923,26024292	14,606881	14,60	0,03	8
32	Ge	<sup>3</sup> P	-2075,35973391	-2075,35841830	15,000311	14,94	0,03	11
33	As	<sup>4</sup> S	-2234,23865428	-2234,23751578	15,384591	15,34	0,03	12
34	Se	<sup>3</sup> P	-2399,86761170	-2399,86578503	15,763536	15,69	0,03	12
35	Br	<sup>2</sup> P	-2572,44133316	-2572,43789246	16,135601	16,09	0,03	9
36	Kr	<sup>1</sup> S	-2752,05497735	-2752,05296389	16,497885	16,43	0,03	11

O procedimento descrito acima forneceu uma precisão geral (módulo da diferença do valor de referência e o valor obtido pela simulação) menor que  $2 \cdot 10^{-6} u.a.$  (erro percentual médio de  $6 \cdot 10^{-6} \%$ ) para os elementos do segundo período da tabela periódica quando comparado com os valores numéricos da literatura, e uma precisão geral menor que  $6 \cdot 10^{-5} u.a.$  (erro percentual médio de  $2 \cdot 10^{-5} \%$ ) e  $1 \cdot 10^{-3} u.a.$  (erro percentual médio de  $1 \cdot 10^{-4} \%$ ) para os elementos do terceiro e quarto período, respectivamente, tornando viável o MGFV no estudo de sistemas atômicos. O MGFV com a malha fixa definida por uma  $q$ -exponencial será denotado como  $q$ -MGFV.

Uma característica importante a ser destacada diz respeito ao comportamento dos parâmetros  $q$ -ótimos e os respectivos números atômicos. A **Figura 2.7** mostra que há uma tendência quase linear entre essas duas grandezas para elementos do mesmo período da tabela periódica. Portanto, se um parâmetro  $q$  aproximado for necessário para definir a região de intersecção, o conhecimento do parâmetro  $q$ -ótimo para dois átomos permite a determinação de todos os outros átomos do mesmo período. Se uma previsão mais rigorosa de um parâmetro  $q$  aproximado for necessária, polinômios de ordem mais alta podem ser usados. As mudanças no comportamento geral dos parâmetros  $q$ -ótimos em relação aos números atômicos é uma consequência da necessidade de usar uma malha única para descrever um número sequencialmente maior de camadas para diferentes períodos da tabela periódica.



**Figura 2.7** Gráfico do parâmetro  $q$ -ótimo para átomos do primeiro ao quarto período da tabela periódica em função do número atômico.

## Capítulo 3. Átomos Confinados

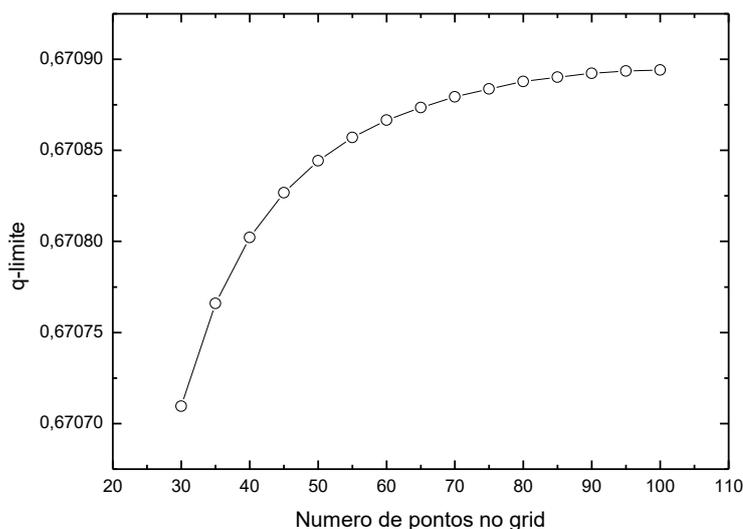
### 3.1 Átomo de Hélio Confinado

A metodologia, MGFV, é aplicável ao estudo de átomos confinados, pois esses sistemas possuem como condições de contorno  $P(nl; r = 0) = 0$  e  $P(nl; r_{lim}) = 0$ , em que  $r_{lim}$  é o raio que limita a região de confinamento, e são as mesmas condições de contorno encontradas anteriormente, permitindo, então, a realização de cálculos com diferentes  $r_{lim}$ .

O átomo de hélio no seu estado fundamental ( $1s$ ) confinado já foi objetivo de estudo de muitos trabalhos na literatura [55–60] utilizando diferentes metodologias. Os resultados encontrados por Ludenã através de cálculos Hartree-Fock SCF [21] serão utilizados para mostrar a confiabilidade de aplicação do MGFV em uma malha definida por uma função  $q$ -exponencial.

Para obter a energia atômica do átomo de hélio confinado em caixas esféricas, com energia potencial infinita nas suas paredes, foi necessário realizar, para cada tamanho de caixa, uma série de simulações variando o parâmetro  $q$  que define a malha discreta de pontos, variando o número de pontos na função de onda. Assim como para os átomos livres, todos os cálculos para os átomos confinados foram realizados utilizando-se funções de onda com 30 a 100 pontos, variando de 5 em 5 pontos cada.

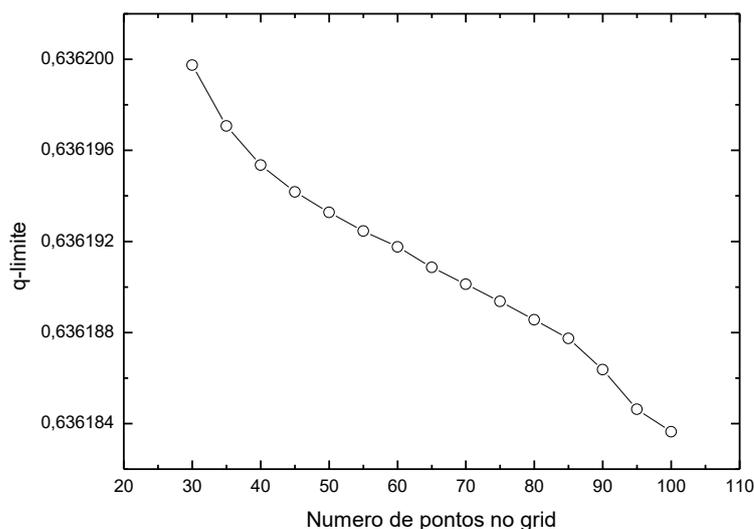
O mesmo comportamento da **Figura 2.3** foi observado para o átomo de hélio confinado em esferas de diferentes raios. No que diz respeito à determinação do parâmetro  $q$ -ótimo, foi observado um comportamento um pouco diferente do esperado. No átomo de hélio, por exemplo, nos cálculos para as caixas esféricas de raio  $1,0 u.a.$  a  $1,3 u.a.$ , observou-se uma convergência do parâmetro  $q$ -limite diminuindo conforme o número de pontos aumentava (chamada de convergência negativa), conforme exemplificado pela **Figura 2.6**. Nos cálculos para as caixas esféricas de raio  $1,5 u.a.$  até  $5,0 u.a.$  observou-se uma convergência do  $q$ -limite aumentando conforme o número de pontos aumentava (chamada de convergência positiva), que pode ser vista na **Figura 3.1**, e nos cálculos para as caixas esféricas de raio  $7,5 u.a.$  a  $15,0 u.a.$  observou-se novamente a convergência negativa. Para todos os cálculos realizados, quando havia uma convergência negativa ao analisar a tendência do  $q$ -limite com o número de pontos que o definia, também era observada uma convergência negativa da energia atômica em função do número de pontos da função de onda. O mesmo é válido para a convergência positiva.



**Figura 3.1** Comportamento do parâmetro  $q$ -limite em relação ao número de pontos que o definia, com convergência positiva (caixa esférica de raio  $1,5 u. a.$ ), no átomo de hélio.

No entanto, para a caixa esférica de raio  $1,4 u. a.$ , no átomo de hélio, não foi observada nenhuma convergência, conforme mostrado na **Figura 3.2**. Não havendo convergência, e para que se pudesse obter um valor “ $q$ -ótimo” para o átomo de hélio confinado nessa caixa, optou-se por encontrar uma média dos  $q$ -limite dada sua pequena flutuação, sendo o valor encontrado de  $0,63619101$ . Nota-se, no entanto, que a variação do parâmetro  $q$ -limite, para esse raio de confinamento, foi de aproximadamente  $10^{-5}$  indicando que a convergência para cada malha é aproximadamente a mesma, justificando a escolha da média dos parâmetros para definir o “ $q$ -ótimo”. De posse desse “ $q$ -ótimo”, realizou-se um novo cálculo com a malha definida por esse valor e, ao analisar a tendência da energia com o número de pontos, observou-se uma convergência exponencial negativa.

A **Tabela 3.1** resume todos os valores encontrados para a energia atômica do átomo de hélio no estado  $1S$  e seus respectivos  $q$ -ótimos, confinados em caixas esféricas de diferentes raios. A coluna “Conver.” diz respeito à convergência encontrada nas curvas semelhantes às das **Figura 2.6**, **Figuras 3.1** e **3.2**, destacando com \* a não convergência encontrada para a caixa esférica de raio  $1,4 u. a.$ . Esse comportamento de não convergência só foi encontrado para o raio  $1,4 u. a.$  do átomo de hélio e raio  $1,3 u. a.$  do átomo de berílio ao longo de todos os cálculos realizados. A **Tabela 3.1** também apresenta os resultados da energia Hartree-Fock para o átomo de hélio confinado encontrado na literatura [21] e o intervalo do parâmetro  $q$  usado para os cálculos, a fim de construir curvas semelhantes à da **Figura 2.3**, representados por um parâmetro  $q$  inicial, seu passo ( $\Delta q$ ) e o número de pontos usados ( $N_q$ ). Os hifens indicam que não há dados na referência para o átomo confinado na caixa esférica de raio correspondente.



**Figura 3.2** Comportamento do parâmetro  $q$ -limite em relação ao número de pontos que o definia com convergência ausente (caixa esférica de raio  $1,4 u. a.$ ) no átomo de hélio.

**Tabela 3.1** Energias do átomo de hélio no estado  $1S$  (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros  $q$ -ótimo,  $q$ -inicial,  $q$ -intervalo e número de parâmetros  $q$ .

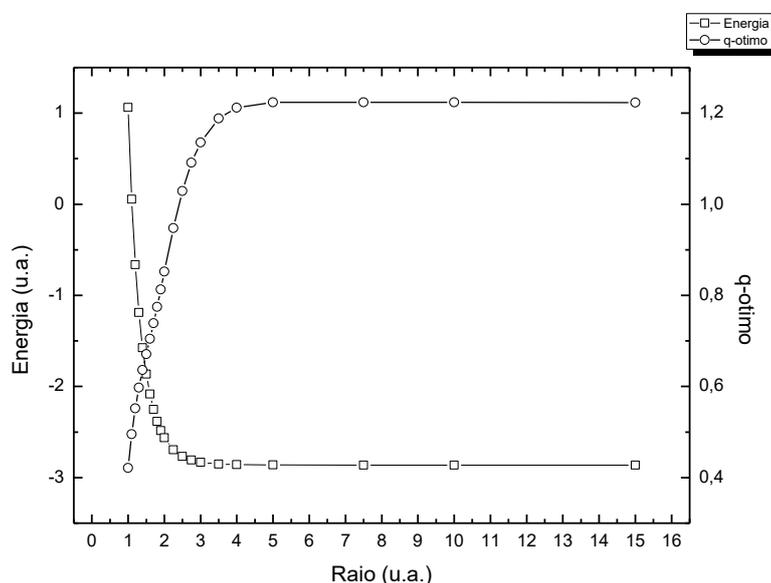
$r (u. a.)$	Energia do Ludeña [21]	Energia neste Trabalho	$q$ -ótimo	$q$ -inicial	$\Delta q$	$N_q$	Conver.
1,0	1,06122	1,06120264	0,42107853	0,42080	0,00010	7	–
1,1	-	0,05380870	0,49518353	0,49505	0,00010	5	–
1,2	-0,66461	-0,66462266	0,55208187	0,55180	0,00010	8	–
1,3	-	-1,18741370	0,59766602	0,59740	0,00010	7	–
1,4	-1,57417	-1,57417316	0,63619101	0,63618	0,00001	5	*
1,5	-1,86422	-1,86422396	0,67089456	0,66900	0,00050	7	+
1,6	-2,08422	-2,08422537	0,70445212	0,70200	0,00050	7	+
1,7	-	-2,25267854	0,73878699	0,73000	0,00500	4	+
1,8	-2,38267	-2,38268431	0,77498962	0,77000	0,00050	13	+
1,9	-	-2,48368284	0,81311181	0,80000	0,00500	5	+
2,0	-2,56253	-2,56258073	0,85236598	0,83500	0,00250	11	+
2,25	-	-2,69367623	0,94786153	0,92000	0,01000	6	+
2,5	-2,76644	-2,76661513	1,02905030	1,01000	0,00500	6	+
2,75	-	-2,80772232	1,09136669	1,07000	0,01000	4	+
3,0	-2,83083	-2,83104934	1,13570746	1,10000	0,01000	6	+
3,5	-	-2,85187505	1,18811356	1,16000	0,01000	4	+
4,0	-2,85852	-2,85858894	1,21168100	1,18000	0,01000	7	+
5,0	-2,86314	-2,86138847	1,22345228	1,21500	0,00250	4	+
7,5	-	-2,86167914	1,22342926	1,22000	0,00500	5	–
10	-	-2,86167974	1,22341659	1,21000	0,00500	8	–
15	-2,86165 <sup>†</sup>	-2,86167990	1,22335337	1,20000	0,01000	8	–

<sup>†</sup> Energia extrapolada no trabalho do Ludeña [21].

Os resultados obtidos forneceram uma precisão geral menor que  $10^{-5} u. a.$  para o átomo de hélio quando comparado com os valores numéricos da literatura.

Esta é justamente a incerteza dos resultados apresentados por Ludeña [21], mostrando a concordância entre os diferentes métodos e, conseqüentemente, a aplicabilidade do MGFV com a malha fixa definida por uma  $q$ -exponencial para o estudo de átomos confinados.

É digno de nota mostrar a tendência tanto do parâmetro  $q$ -ótimo quanto da energia atômica em função do raio da esfera de confinamento ao qual o mesmo está submetido. A **Figura 3.3** mostra que há uma tendência plausível de um ajuste, por exemplo, bi-exponencial, que, extrapolando para um raio infinito (configuração no qual o átomo livre se encontra) leva à obtenção de uma energia de  $-2,86154728 u.a.$ , que difere em  $10^{-4} u.a.$  da energia Hartree-Fock  $-2,86167999 u.a.$  do átomo de hélio livre [54]. Essa diferença de energia pode ser diminuída realizando mais cálculos para caixas esféricas com diferentes raios e/ou utilizando diferentes funções para realizar o ajuste dos dados.



**Figura 3.3** Comportamento da energia atômica (em unidades atômicas) e do parâmetro  $q$ -ótimo do átomo de hélio no estado  $1s$  em função do raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo está confinado.

Para concluir a descrição do  $q$ -MGFV realizado neste trabalho e exemplificado detalhadamente nesta seção para o átomo de hélio, é necessário destacar que foi utilizada uma convergência da função de onda de  $10^{-8}$  para construção das curvas semelhantes à da **Figura 2.3** para as diferentes caixas esféricas, e de posse do  $q$ -ótimo o novo cálculo nessa malha também foi realizado com um critério de convergência da função de onda de  $10^{-8}$ . Para os demais átomos estudados, as curvas semelhantes à da **Figura 2.3** foram obtidas utilizando um critério de convergência de  $10^{-5}$  para reduzir o tempo computacional e, de posse do  $q$ -ótimo, o novo cálculo foi realizado com um critério de convergência de  $10^{-8}$ . Testes preliminares indicaram que para os átomos aqui estudados, a flutuação da energia

eletrônica era baixa, alterando o critério de convergência da construção das curvas semelhantes à da **Figura 2.3** de  $10^{-8}$  para  $10^{-5}$ .

### 3.2 Confinamento nos Átomos do Segundo Período

O  $q$ -MGFV foi utilizado para estudar o confinamento dos átomos do segundo período da tabela periódica e o mesmo comportamento visto para o átomo de hélio foi encontrado nos átomos com  $Z = 4$  até  $Z = 10$ .

A **Tabela 3.2** apresenta os resultados encontrados para o átomo de berílio no estado  $^1S$ , e quando comparada às energias obtidas pelo  $q$ -MGFV aos valores numéricos para as caixas esféricas de raios encontrados do Ludeña [21], os resultados estão dentro da precisão apresentada por ele.

**Tabela 3.2** Energias do átomo de berílio no estado  $^1S$  (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros  $q$ -ótimo,  $q$ -inicial,  $q$ -intervalo e número de parâmetros  $q$ .

$r$ (u. a.)	Energia do Ludeña [21]	Energia neste Trabalho	$q$ -ótimo	$q$ -inicial	$\Delta q$	$N_q$	Conver.
1,0	9,7327	9,73244913	0,19462819	0,13	0,03	6	+
1,1	-	4,14599323	0,32792883	0,24	0,04	4	+
1,2	-	0,09060421	0,43786966	0,30	0,05	5	+
1,3	-	-2,91977115	0,53221725	0,52	0,02	5	*
1,4	-	-5,19699140	0,61628092	0,56	0,02	7	-
1,5	-6,9477	-6,94774833	0,69457407	0,67	0,02	8	-
1,6	-	-8,31285026	0,77019301	0,66	0,02	8	-
1,7	-	-9,39051739	0,84520833	0,76	0,02	6	-
1,8	-	-10,25068212	0,92067809	0,86	0,02	6	-
1,9	-	-10,94403794	0,99691045	0,96	0,02	6	-
2,0	-11,5079	-11,50791716	1,07320906	1,04	0,02	6	-
2,25	-	-12,51789471	1,25823206	1,20	0,02	7	-
2,5	-13,1583	-13,15833850	1,42514430	1,36	0,02	7	-
2,75	-	-13,57892370	1,56782071	1,54	0,02	5	-
3,0	-13,8631	-13,86308240	1,68603971	1,66	0,02	5	-
3,5	-	-14,19797619	1,85979962	1,83	0,02	5	-
4,0	-14,3685	-14,36869002	1,97193684	1,95	0,02	5	-
5,0	-14,5091	-14,50970468	2,08904534	2,06	0,02	6	-
7,5	-	-14,56968149	2,15206047	2,13	0,01	6	-
10,0	-	-14,57287734	2,15196451	2,13	0,01	6	-
15,0	-14,5730 <sup>†</sup>	-14,57302254	2,15050883	2,13	0,01	6	-

\* Não convergência encontrada para determinar o  $q$ -ótimo e uma convergência negativa para determinar a energia.

<sup>†</sup> Energia extrapolada no trabalho do Ludeña [21].

Das **Tabelas 3.3 a 3.8** encontram-se os resultados para o átomo de boro no estado  $^2P$ , átomo de carbono no estado  $^3P$ , átomo de nitrogênio no estado  $^4S$ , oxigênio no estado  $^3P$ , átomo de flúor no estado  $^2P$  e átomo de neônio no estado  $^1S$ , respectivamente. As diferenças médias também comparadas com os valores

numéricos encontrados por Ludeña (para as caixas esféricas com mesmo raio que possuem resultados disponíveis) são:  $1 \times 10^{-3}$  (boro),  $1 \times 10^{-3}$  (carbono) e  $1 \times 10^{-2}$  (neônio). Os átomos de nitrogênio, oxigênio e flúor não foram estudados por Ludeña, impossibilitando uma comparação direta.

**Tabela 3.3** Energias do átomo de boro no estado  $^2P$  (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros  $q$ -ótimo,  $q$ -inicial,  $q$ -intervalo e número de parâmetros  $q$ .

$r$ (u. a.)	Energia do Ludeña [21]	Energia neste Trabalho	$q$ -ótimo	$q$ -inicial	$\Delta q$	$N_q$	Conver.
1,0	-	1,36974805	0,68353291	0,66	0,02	7	+
1,1	-	-4,80247981	0,87125627	0,84	0,02	7	+
1,2	-	-9,24297891	1,04019842	1,01	0,02	6	-
1,3	-	-12,51047041	1,19553168	1,08	0,05	6	-
1,4	-	-14,96132174	1,34040332	1,30	0,02	6	-
1,5	-16,8298	-16,83022903	1,47575866	1,40	0,02	8	-
1,6	-	-18,27602122	1,60191816	1,55	0,02	7	-
1,7	-	-19,40873199	1,71927205	1,66	0,05	5	-
1,8	-	-20,30615216	1,82737219	1,75	0,05	5	-
1,9	-	-21,02428035	1,92644654	1,86	0,05	5	-
2,0	-21,6038	-21,60407633	2,01683345	1,96	0,05	5	-
2,25	-	-22,62977635	2,20619492	2,11	0,05	6	-
2,5	-	-23,26728633	2,35041088	2,25	0,05	6	-
2,75	-23,6763	-23,67645169	2,45858072	2,35	0,05	5	-
3,0	-23,9452	-23,94558680	2,53908018	2,45	0,05	6	-
3,5	-24,2474	-24,24858705	2,64212313	2,60	0,02	7	-
4,0	-24,3891	-24,39124869	2,69720174	2,66	0,02	6	-
5,0	-24,4915	-24,49464846	2,73878410	2,70	0,02	6	-
7,5	-	-24,52790151	2,74573638	2,70	0,02	6	-
10	-	-24,52902058	2,74418680	2,70	0,02	6	-
15	-24,5285 <sup>†</sup>	-24,52905973	2,74400525	2,70	0,02	6	-

<sup>†</sup> Energia extrapolada no trabalho do Ludeña [21].

**Tabela 3.4** Energias do átomo de carbono no estado  $^3P$  (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros  $q$ -ótimo,  $q$ -inicial,  $q$ -intervalo e número de parâmetros  $q$ .

$r$ (u. a.)	Energia do Ludeña [21]	Energia neste Trabalho	$q$ -ótimo	$q$ -inicial	$\Delta q$	$N_q$	Conver.
1,0	-10,9178	-10,91831341	1,27313243	1,21	0,02	8	+
1,1	-	-17,54311943	1,51380118	1,46	0,02	7	-
1,2	-	-22,26790711	1,73129829	1,68	0,02	6	-
1,3	-	-25,71502891	1,92855611	1,89	0,02	6	-
1,4	-	-28,27891766	2,10658634	2,06	0,02	6	-
1,5	-30,2169	-30,21763469	2,26638368	2,23	0,02	5	-
1,6	-	-31,70470046	2,40857497	2,37	0,02	5	-
1,7	-	-32,85957066	2,53430856	2,48	0,02	5	-
1,8	-	-33,76620992	2,64475848	2,61	0,02	6	-
1,9	-	-34,48473713	2,74151743	2,71	0,02	6	-
2,0	-35,0588	-35,05891438	2,82506616	2,78	0,02	7	-
2,25	-36,0555	-36,05567709	2,98867112	2,94	0,02	7	-
2,5	-36,6548	-36,65537935	3,10161643	3,05	0,02	6	-
2,75	-37,0246	-37,02596013	3,17864787	3,13	0,02	6	-
3,0	-37,2570	-37,25943270	3,23081012	3,17	0,02	5	-
3,5	-37,5005	-37,50492217	3,28781959	3,25	0,02	6	-
4,0	-37,6031	-37,60859915	3,31063759	3,29	0,02	4	-
5,0	-37,6681	-37,67298100	3,32067598	3,29	0,02	5	-
7,5	-	-37,68834377	3,31787443	3,29	0,02	5	-
10	-	-37,68861228	3,31730037	3,29	0,02	6	-
15	-37,6885 <sup>†</sup>	-37,68862034	3,31790214	3,27	0,02	7	-

<sup>†</sup> Energia extrapolada no trabalho do Ludeña [21].

**Tabela 3.5** Energias do átomo de nitrogênio no estado  $^4S$  (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros  $q$ -ótimo,  $q$ -inicial,  $q$ -intervalo e número de parâmetros  $q$ .

$r$ (u. a.)	Energia neste Trabalho	$q$ -ótimo	$q$ -inicial	$\Delta q$	$N_q$	Conver.
1,0	-27,39885133	1,93274116	1,88	0,02	6	-
1,1	-34,35461306	2,21741795	2,16	0,02	8	-
1,2	-39,27076402	2,46829375	2,42	0,02	7	-
1,3	-42,82462292	2,68817631	2,62	0,02	8	-
1,4	-45,44278277	2,87898374	2,82	0,02	8	-
1,5	-47,40275295	3,04310988	3,02	0,02	5	-
1,6	-48,89011632	3,18329194	3,16	0,02	6	-
1,7	-50,03201879	3,30221692	3,28	0,02	5	-
1,8	-50,91744967	3,40291076	3,38	0,02	6	-
1,9	-51,60987226	3,48674645	3,46	0,02	6	-
2,0	-52,15533069	3,55742981	3,54	0,02	5	-
2,25	-53,07787769	3,68648682	3,66	0,02	5	-
2,5	-53,60906001	3,76734569	3,74	0,02	5	-
2,75	-53,92159843	3,81723304	3,78	0,02	7	-
3,0	-54,10834693	3,84612309	3,84	0,02	3	-
3,5	-54,28995846	3,87251696	3,84	0,02	5	-
4,0	-54,35816429	3,87918505	3,84	0,02	6	-
5,0	-54,39443097	3,87844998	3,84	0,02	6	-
7,5	-54,40087323	3,87573454	3,84	0,02	6	-
10	-54,40091071	3,87567906	3,84	0,02	6	-
15	-54,40092950	3,87574190	3,84	0,02	6	-

**Tabela 3.6** Energias do átomo de oxigênio no estado  $^3P$  (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros  $q$ -ótimo,  $q$ -inicial,  $q$ -intervalo e número de parâmetros  $q$ .

$r$ (u. a.)	Energia neste Trabalho	$q$ -ótimo	$q$ -inicial	$\Delta q$	$N_q$	Conver.
1,0	-47,78634586	2,65443646	2,62	0,02	6	–
1,1	-55,00614912	2,97037599	2,94	0,02	6	–
1,2	-60,06389738	3,23968566	3,20	0,02	6	–
1,3	-63,68608471	3,46672794	3,46	0,02	5	–
1,4	-66,32802961	3,65608607	3,64	0,02	5	–
1,5	-68,28459337	3,81255419	3,78	0,02	6	–
1,6	-69,75218818	3,94110426	3,92	0,02	6	–
1,7	-70,86489015	4,04594287	4,00	0,02	8	–
1,8	-71,71620000	4,13098850	4,10	0,02	6	–
1,9	-72,37254947	4,19962026	4,16	0,02	7	–
2,0	-72,88191673	4,25474363	4,22	0,02	7	–
2,25	-73,72123946	4,34925790	4,30	0,02	8	–
2,5	-74,18477250	4,40080719	4,36	0,02	8	–
2,75	-74,44612748	4,42831832	4,38	0,02	9	–
3,0	-74,59583845	4,44192893	4,38	0,02	9	–
3,5	-74,73370226	4,45017331	4,40	0,02	9	–
4,0	-74,78191542	4,44964627	4,40	0,02	8	–
5,0	-74,80564923	4,44622779	4,40	0,02	8	–
7,5	-74,80936844	4,44426504	4,40	0,02	8	–
10	-74,80939222	4,44429272	4,40	0,02	8	–
15	-74,80939083	4,44440185	4,40	0,02	8	–

**Tabela 3.7** Energias do átomo de flúor no estado  $^2P$  (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros  $q$ -ótimo,  $q$ -inicial,  $q$ -intervalo e número de parâmetros  $q$ .

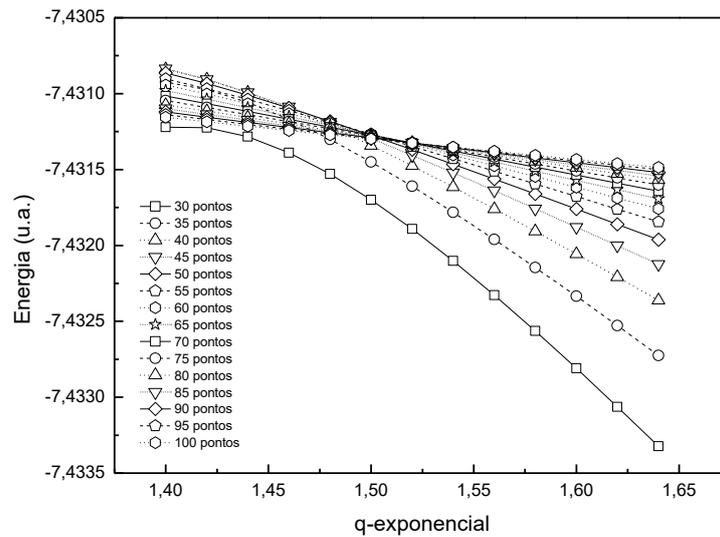
$r$ (u. a.)	Energia neste Trabalho	$q$ -ótimo	$q$ -inicial	$\Delta q$	$N_q$	Conver.
1,0	-72,88535802	3,39832540	3,350	0,025	7	–
1,1	-80,25594603	3,72948965	3,70	0,02	5	–
1,2	-85,36588915	4,00215032	3,90	0,05	6	–
1,3	-88,98444650	4,22233711	4,16	0,02	6	–
1,4	-91,59167963	4,39947615	4,38	0,02	5	–
1,5	-93,49720029	4,54012034	4,48	0,02	7	–
1,6	-94,90641526	4,65103639	4,58	0,02	7	–
1,7	-95,95891589	4,73774293	4,70	0,02	7	–
1,8	-96,75155197	4,80534661	4,74	0,02	7	–
1,9	-97,35271238	4,85758014	4,82	0,02	6	–
2,0	-97,81142517	4,89755202	4,80	0,05	6	–
2,25	-98,54605969	4,95989600	4,90	0,04	5	–
2,5	-98,93439106	4,98947871	4,96	0,02	5	–
2,75	-99,14411298	5,00210189	4,90	0,04	5	–
3,0	-99,25939684	5,00640379	4,90	0,04	6	–
3,5	-99,36007179	5,00595488	4,90	0,04	6	–
4,0	-99,39276727	5,00321167	4,90	0,04	6	–
5,0	-99,40742260	4,99986811	4,92	0,02	8	–
7,5	-99,40933358	4,99882515	4,90	0,04	6	–
10	-99,40933926	4,99884028	4,90	0,04	6	–
15	-99,40933780	4,99896421	4,90	0,04	6	–

**Tabela 3.8** Energias do átomo de neônio no estado  $1s$  (em unidades atômicas), e os respectivos parâmetros  $q$ -ótimo,  $q$ -inicial,  $q$ -intervalo e número de parâmetros  $q$ .

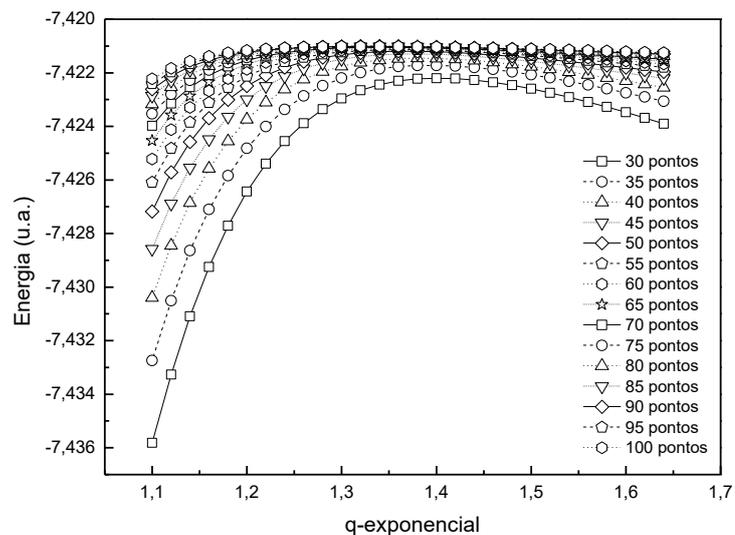
$r$ (u. a.)	Energia neste Trabalho	$q$ -ótimo	$q$ -inicial	$\Delta q$	$N_q$	Conver.
1,0	-102,94743254	4,14512825	4,11	0,01	10	–
1,1	-110,35845666	4,47738962	4,46	0,01	7	–
1,2	-115,43436539	4,74021635	4,72	0,01	8	–
1,3	-118,98158322	4,94504218	4,93	0,01	7	–
1,4	-121,50115152	5,10286437	5,075	0,025	6	–
1,5	-123,31471779	5,22335364	5,20	0,02	5	–
1,6	-124,63450911	5,31424675	5,28	0,01	10	–
1,7	-125,60383051	5,38298973	5,35	0,01	10	–
1,8	-126,32130344	5,43267378	5,40	0,01	10	–
1,9	-126,85595441	5,46956384	5,44	0,01	10	–
2,0	-127,25671705	5,49624604	5,400	0,025	9	–
2,25	-127,88014981	5,53448517	5,50	0,01	9	–
2,5	-128,19555335	5,54777799	5,52	0,01	8	–
2,75	-128,35884218	5,55140390	5,53	0,01	7	–
3,0	-128,44501412	5,55096099	5,500	0,025	6	–
3,5	-128,51628890	5,54714414	5,53	0,01	8	–
4,0	-128,53762031	5,54423303	5,52	0,01	9	–
5,0	-128,54618642	5,54175974	5,52	0,01	9	–
7,5	-128,54708493	5,54127221	5,52	0,01	9	–
10	-128,54708471	5,54135754	5,52	0,01	9	–
15	-128,54707986	5,54153581	5,52	0,01	9	–

### 3.3 Confinamento no Átomo de Lítio

Ao realizar os cálculos para o átomo de lítio encontrou-se um comportamento diferente do observado para os demais átomos. Realizando o cálculo para o átomo em uma caixa esférica de raio  $15 u. a.$  o mesmo comportamento da **Figura 2.3** foi observado, sendo possível calcular o  $q$ -ótimo para este sistema. Ao realizar o cálculo para o átomo em uma caixa esférica de raio  $10 u. a.$ , o comportamento observado das energias numéricas em função do parâmetro  $q$  usado para discretizar a coordenada radial é o mostrado na **Figura 3.4**, e é visto que utilizando uma função de onda com um número baixo de pontos não ocorre cruzamento, mas com um número alto de pontos, ocorre. Ao diminuir ainda mais a caixa, por exemplo,  $7,5 u. a.$ , desaparecem os cruzamentos entre as curvas, como mostrado na **Figura 3.5**, e quanto menor a caixa esférica mais separadas estão as curvas. Para observar algum cruzamento seria necessário utilizar funções de onda com um número elevado de pontos, que aumentaria muito o tempo de CPU, e sem o cruzamento adequado visto na **Figura 2.3** torna-se impossível a aplicação da ideia de determinar o  $q$ -ótimo.



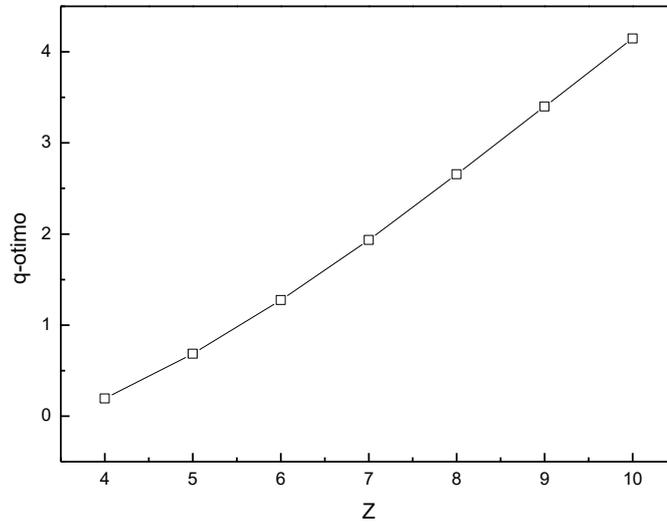
**Figura 3.4** Energias numéricas do átomo de lítio (em unidades atômicas) em uma caixa esférica de tamanho  $10 \text{ u.a.}$  em função do parâmetro  $q$  usado para discretizar a coordenada radial com funções de onda de diferentes tamanhos.



**Figura 3.5** Energias numéricas do átomo de lítio (em unidades atômicas) em uma caixa esférica de tamanho  $7,5 \text{ u.a.}$  em função do parâmetro  $q$  usado para discretizar a coordenada radial com funções de onda de diferentes tamanhos.

Uma alternativa encontrada para determinar o  $q$ -ótimo foi analisar a tendência dos  $q$ -ótimo dos demais elementos do segundo período em função do número atômico, conforme mostrado na **Figura 2.7**. A **Figura 3.6** mostra o comportamento para os átomos confinados em uma caixa esférica de raio  $1,0 \text{ u.a.}$ , e analisando-o é possível verificar que o mesmo é passível de um ajuste polinomial e, conseqüente,

extrapolação para determinar qual valor teria o átomo de lítio caso fosse observado o cruzamento nas condições realizadas neste trabalho.



**Figura 3. 6** Gráfico do parâmetro  $q$ -ótimo para átomos com número atômico 4 a 10 confinados em uma caixa esférica de raio  $1,0 u. a.$  em função do número atômico.

A **Tabela 3.9** apresenta os valores de  $q$ -ótimo extrapolados para o átomo de lítio, utilizando ajustes polinomiais de 1° a 3° grau, e o coeficiente de determinação  $R^2$  de cada ajuste. Ao analisar os valores extrapolados de  $q$ -ótimo para o átomo de lítio é visto que valores positivos e negativos são obtidos. No entanto, surge uma limitação da  $q$ -exponencial para produzir as malhas com alguns dos valores obtidos. Ao definir as funções  $q$ -exponencial e  $q$ -logarítmica, Tsallis indica quais valores de  $q$  e  $x$  fazem com que a função (2.3) gere números reais [46], e manipulando tais condições pode-se obter uma relação entre o  $q$ -exponencial e o raio de confinamento para qual a malha gerada pelo método  $q$ -MGFV seja estritamente real. A relação encontrada é:

$$q > 1 - \frac{1}{r} \quad (3.1)$$

Para uma esfera de confinamento de  $r = 1,0 u. a.$  surge a necessidade da  $q$ -exponencial ser maior que zero. No entanto, os valores obtidos pela extrapolação independente do grau do polinômio de ajuste geraram valores negativos de  $q$ -exponencial, impossibilitando a aplicação do  $q$ -MGFV no átomo de lítio confinado em uma caixa esférica com esse raio. A **Tabela 3.9** apresenta os  $q$ -reais, que são os valores de  $q$ -exponenciais para o qual aquele raio de confinamento seja possível aplicar o  $q$ -MGFV. Tal limitação não surgiu anteriormente, pois para todas as simulações os valores de  $q$ -exponencial necessários para gerar as curvas

semelhantes à da **Figura 2.3** eram superiores aos valores de  $q$ -real. Nota-se que, conforme o grau do polinômio é aumentado o coeficiente de determinação se aproxima mais de 1. Porém, diminui o número de raios de esferas de confinamento nos quais pode-se estudar o átomo de lítio com o  $q$ -MGFV.

**Tabela 3.9**  $q$ -ótimos do átomo de lítio obtidos pela extrapolação do ajuste polinomial dos  $q$ -ótimos em relação aos números atômicos dos átomos de 4 a 10 e o coeficiente de determinação para cada ajuste polinomial, para cada raio da caixa de confinamento. Também é apresentado o  $q$ -real que permite a construção da malha no espaçamento real.

$r$ (u.a.)	Ajuste Linear q-ótimo $R^2$	Ajuste Quadrático q-ótimo $R^2$	Ajuste Cúbico q-ótimo $R^2$	q-real
1,0	-0,62578063 0,994202	-0,31362193 0,999574	-0,16795000 0,999997	0,0000
1,1	-0,50196635 0,996593	-0,25848221 0,999503	-0,09309000 0,999998	0,0909
1,2	-0,38280269 0,998439	-0,22504509 0,999521	-0,05717000 0,999997	0,1667
1,3	-0,26452413 0,999515	-0,20056131 0,999624	-0,04847000 0,999997	0,2308
1,4	-0,14667355 0,999773	-0,17642008 0,999765	-0,05449000 0,999997	0,2857
1,5	-0,02933973 0,999321	-0,14642753 0,999894	-0,06465000 0,999997	0,3333
1,6	0,08677693 0,998344	-0,10750973 0,999973	-0,06979000 0,999993	0,3750
1,7	0,20082302 0,997075	-0,05755294 0,999988	-0,06524284 0,999985	0,4118
1,8	0,31236607 0,995680	0,00206255 0,999942	-0,04568000 0,999971	0,4444
1,9	0,42000784 0,994378	0,07171821 0,999851	-0,01159000 0,999951	0,4737
2,0	0,52297923 0,993259	0,14842593 0,999738	0,03582000 0,999932	0,5000
2,25	0,75522000 0,991554	0,35576108 0,999448	0,19378000 0,999890	0,5556
2,5	0,94821000 0,991255	0,56075879 0,999240	0,37634000 0,999864	0,6000
2,75	1,10237000 0,991922	0,74613377 0,999137	0,55576000 0,999854	0,6364
3,0	1,22297000 0,993076	0,90615870 0,999114	0,71968000 0,999844	0,6667
3,5	1,38764000 0,995538	1,14916473 0,999252	0,98811000 0,999844	0,7143
4,0	1,48402000 0,997400	1,31019895 0,999474	1,18305000 0,999855	0,7500
5,0	1,57271000 0,999170	1,47835174 0,999814	1,41238000 0,999910	0,8000
7,5	1,61079000 0,999816	1,56469595 0,999979	1,55493926 0,999975	0,8667
10,0	1,60989000 0,999821	1,56403680 0,999982	1,55627040 0,999979	0,9000
15,0	1,60907000 0,999810	1,56198644 0,999980	1,55238622 0,999977	0,9333

Utilizando os  $q$ -ótimos para o átomo de lítio obtidos a partir de extrapolação de ajuste linear é possível determinar a energia atômica para esferas com raios superiores a  $r = 2,0$  u.a.. Para o ajuste quadrático, os raios devem ser superiores a  $r = 2,75$  u.a. e para o ajuste cúbico os raios devem ser superiores a  $r = 3,0$  u.a.. De posse dos  $q$ -ótimos possíveis de serem aplicados, o  $q$ -MGFV, realizou-se uma simulação semelhante à realizada para outros átomos estudados, com funções de onda com 30 a 100 pontos variando de 5 em 5 pontos, e uma convergência positiva entre as energias atômicas e o número de pontos da função de onda foi encontrada, exceto para o  $q$ -ótimo obtido por extrapolação do ajuste cúbico com raio da esfera de confinamento de 15 u.a., em que foi observada um convergência negativa. As energias encontradas são ajustadas por bi-exponenciais e extrapoladas para um número infinito de pontos na função de onda, e estão apresentadas na **Tabela 3.10**.

**Tabela 3.10** Energias do átomo de lítio no estado  $2s$  (em unidades atômicas) obtidas para os diferentes  $q$ -ótimo gerados através da extrapolação de diferentes ajustes polinomiais.

r (u.a.)	Ludeña [21]	Linear	Quadrático	Cúbico
2,00	-5,17820	-5,18100737	-	-
2,25	-	-5,85655548	-	-
2,50	-6,29560	-6,29616479	-	-
2,75	-	-6,59458943	-6,59033590	-
3,00	-6,80270	-6,80307913	-6,80425220	-6,80949562
3,50	-	-7,06183294	-7,06226530	-7,06276193
4,00	-7,20460	-7,20488830	-7,20515920	-7,20523537
5,00	-7,33950	-7,33974309	-7,33971360	-7,33969886
7,50	-	-7,42112886	-7,42110610	-7,42110131
10,00	-	-7,43140303	-7,43137040	-7,43136425
15,00	-7,43270	-7,43279244	-7,43271560	-7,43271548

Dos raios atômicos estudados, o único para o qual foi possível obter uma curva semelhante à da **Figura 2.3** para o átomo de lítio foi com o raio de confinamento de  $15 u.a.$ . Neste raio, foi obtido  $q$ -ótimo de  $1,55552457$ , que é mais próximo do obtido no ajuste polinomial de ordem 3. Comparando os valores de energia obtidos a partir do  $q$ -ótimo de cada ajuste polinomial com os encontrados por Ludeña, é possível ver que as energias encontradas quando utilizado o ajuste cúbico geram uma diferença menor. Surge, então, um contraste já que quanto maior o grau do polinômio utilizado no ajuste, mais precisa estará a energia. No entanto, um número menor de sistemas atômicos confinados poderá ser estudado. Essa limitação de estudo em virtude dos  $q$ -reais só deve ser encontrada no átomo de lítio uma vez que o  $q$ -ótimo dos elementos aumenta com o aumento do número atômico, e só é observada alguma anomalia quando se passa de um período para outro, e foi justamente essa mudança do primeiro para o segundo período que trouxe essa pequena diminuição do  $q$ -ótimo que impossibilitou o estudo do átomo de lítio confinado em caixas esféricas de raios pequenos.

### 3.4 Alguns estados excitados dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio confinados

Uma das vantagens de utilizar (1.22) para calcular a energia de sistemas atômicos, é a flexibilidade de analisar diferentes estados eletrônicos, ampliando a gama de possibilidades de estudos envolvendo sistemas atômicos. Neste trabalho, decidimos analisar os estados eletrônicos de todos os átomos do segundo período confinados na configuração eletrônica fundamental. Os átomos de lítio, berílio, boro, flúor e neônio apresentam um único estado decorrente da configuração eletrônica das suas configurações eletrônicas fundamentais. No entanto, os átomos de

carbono, nitrogênio e oxigênio apresentam três estados eletrônicos (um fundamental e dois excitados) para a configuração eletrônica fundamental. O átomo de carbono  $1s^2 2s^2 2p^2$  e o átomo de oxigênio  $1s^2 2s^2 2p^4$  podem apresentar os estados eletrônicos  $^1S$ ,  $^1D$  e  $^3P$ . O átomo de nitrogênio  $1s^2 2s^2 2p^3$  pode apresentar os estados eletrônicos  $^2P$ ,  $^2D$  e  $^4S$ .

Foram estudados todos esses estados eletrônicos, e as **Tabelas 3.11 a 3.13** resumem os resultados encontrados. Os estados fundamentais,  $^3P$  para os átomos de carbono e oxigênio e  $^4S$  para o átomo de nitrogênio, não são mostrados nessas tabelas, pois os resultados obtidos já foram mostrados nas **Tabelas 3.4 a 3.6**, respectivamente. A convergência encontrada para os estados eletrônicos excitados é a mesma encontrada para o estado eletrônico fundamental.

**Tabela 3.11** Energias e os parâmetros  $q$ -ótimo do átomo de carbono no estado  $^1S$  e  $^1D$  (em unidades atômicas).

$r$ (u. a.)	q-ótimo		Energia (u.a.)	
	$^1S$	$^1D$	$^1S$	$^1D$
1,0	1,28853644	1,27928724	-10,37163836	-10,69946110
1,1	1,53103577	1,52076348	-17,04561430	-17,34396183
1,2	1,75076538	1,73931675	-21,81128699	-22,08509748
1,3	1,94987699	1,93700427	-25,29291289	-25,54601423
1,4	2,12993976	2,11624955	-27,88627848	-28,12168609
1,5	2,29142928	2,27671470	-29,85045146	-30,07057747
1,6	2,43505370	2,41921100	-31,35968389	-31,56649216
1,7	2,56193929	2,54541118	-32,53404033	-32,72915513
1,8	2,67321985	2,65620581	-33,45789202	-33,64266906
1,9	2,77041209	2,75332673	-34,19172088	-34,36730667
2,0	2,85484531	2,83704472	-34,77957190	-34,94694056
2,25	3,01959307	3,00102374	-35,80477715	-35,95504555
2,5	3,13201261	3,11390631	-36,42662594	-36,56356558
2,75	3,20862809	3,19072801	-36,81472039	-36,94110227
3,0	3,26011826	3,24260011	-37,06218864	-37,18011537
3,5	3,31607971	3,29923554	-37,32805894	-37,43361852
4,0	3,33834301	3,32205615	-37,44514064	-37,54249578
5,0	3,33834301	3,33189012	-37,52416003	-37,61240031
7,5	3,34717567	3,32863129	-37,54867902	-37,63087511
10,0	3,34295996	3,32788507	-37,54957953	-37,63131881
15,0	3,34188675	3,32795909	-37,54960936	-37,63132958

**Tabela 3.12** Energias e os parâmetros  $q$ -ótimo do átomo de nitrogênio no estado  ${}^2P$  e  ${}^2D$  (em unidades atômicas).

$r$ (u. a.)	q-ótimo		Energia (u.a.)	
	${}^2P$	${}^2D$	${}^2P$	${}^2D$
1,0	1,95063628	1,94345849	-26,85061081	-27,06979887
1,1	2,23729509	2,22944833	-33,85526779	-34,05489193
1,2	2,49021064	2,48175581	-38,81200460	-38,99539235
1,3	2,71198419	2,70276783	-42,40002514	-42,56973856
1,4	2,90426817	2,89410744	-45,04729676	-45,20535541
1,5	3,06953792	3,05900394	-47,03231853	-47,18034890
1,6	3,21055960	3,19968873	-48,54142036	-48,68074586
1,7	3,33002493	3,31893321	-49,70231719	-49,83403469
1,8	3,43082321	3,41993687	-50,60444189	-50,72947186
1,9	3,51527634	3,50396284	-51,31161277	-51,43073049
2,0	3,58598504	3,57451570	-51,87014809	-51,98402058
2,25	3,71490927	3,70420885	-52,81948797	-52,92260769
2,5	3,79534551	3,78430048	-53,37097354	-53,46592274
2,75	3,84417507	3,83342047	-53,69903765	-53,78772327
3,0	3,87374152	3,86263937	-53,89770761	-53,98156113
3,5	3,89866148	3,88839103	-54,09553552	-54,17277020
4,0	3,90481060	3,89485663	-54,17327817	-54,24656485
5,0	3,90337632	3,89361677	-54,21815260	-54,28778090
7,5	3,89972641	3,89361677	-54,22794872	-54,29609205
10,0	3,89953052	3,89053844	-54,22809626	-54,29616604
15,0	3,89954236	3,89037094	-54,22809690	-54,29616496

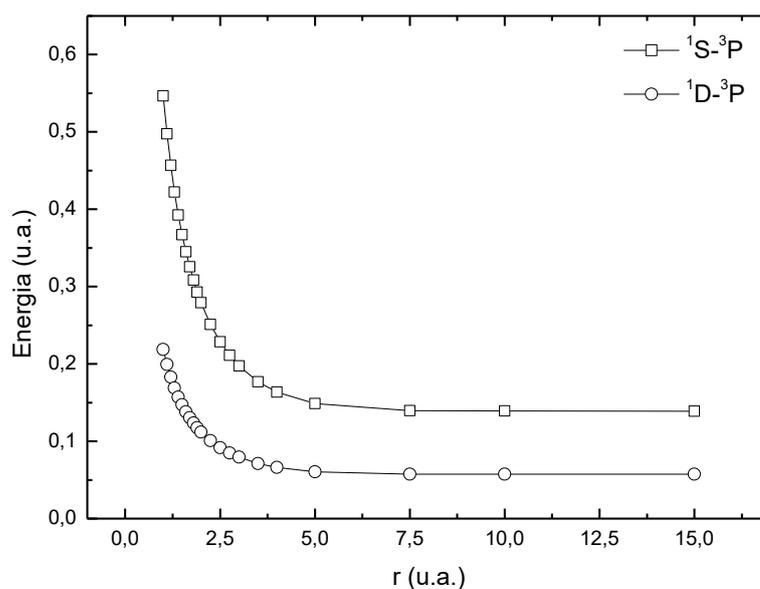
**Tabela 3.13** Energias e os parâmetros  $q$ -ótimo do átomo de oxigênio no estado  ${}^1S$  e  ${}^1D$  (em unidades atômicas).

$r$ (u. a.)	q-ótimo		Energia (u.a.)	
	${}^1S$	${}^1D$	${}^1S$	${}^1D$
1,0	2,67436752	2,66232089	-47,23686058	-47,56646313
1,1	2,99228312	2,97905770	-54,50520402	-54,80568026
1,2	3,26361140	3,24949837	-59,60315324	-59,87950112
1,3	3,49149470	3,47666466	-63,25906915	-63,51517132
1,4	3,68177134	3,66633636	-65,92964331	-66,16855883
1,5	3,83887370	3,82319321	-67,91072879	-68,13492306
1,6	3,96783518	3,95182681	-69,39948480	-69,61097197
1,7	4,07271446	4,05666561	-70,53055777	-70,73101143
1,8	4,15759535	4,14161202	-71,39789458	-71,58871901
1,9	4,22619875	4,21034234	-72,06828376	-72,25067145
2,0	4,28138187	4,26544593	-72,58998818	-72,76495862
2,25	4,37467111	4,35919064	-73,45413109	-73,61416567
2,5	4,42612668	4,41091462	-73,93593209	-74,08496536
2,75	4,45293675	4,43823056	-74,21076852	-74,35165389
3,0	4,46608435	4,45177907	-74,37047176	-74,50530723
3,5	4,47342906	4,45959753	-74,52117010	-74,64820103
4,0	4,47237395	4,45894863	-74,57633525	-74,69909493
5,0	4,46811269	4,45521615	-74,60557081	-74,72490726
7,5	4,46560924	4,45305327	-74,61096215	-74,72922605
10,0	4,46553030	4,45302482	-74,61101344	-74,72925777
15,0	4,46562356	4,45310933	-74,61101232	-74,72925647

Para a construção das curvas semelhantes às da **Figura 2.3** para os estados excitados, foi utilizado o valor de  $q$ -inicial do estado fundamental para cada átomo, que foi estudado os estados excitados, e foi subtraído duas vezes o valor de  $\Delta q$  (também do estado fundamental). Esse novo valor foi utilizado como  $q$ -inicial para os dois estados excitados de cada átomo estudado. O  $\Delta q$  permaneceu o mesmo e o  $N_q$  utilizado foi  $N_q + 4$ . Esse procedimento mostrou-se eficaz para permitir uma generalização da obtenção das curvas de todos os estados excitados, a partir dos dados obtidos para o estado fundamental dos átomos estudados.

Novamente, foi utilizado o critério de convergência de  $10^{-5}$  para a obtenção de  $q$ -ótimo e um critério de convergência de  $10^{-8}$  na variação da função de onda para a obtenção da energia final, utilizando a malha discretizada gerada pelo valor de  $q$ -ótimo obtido.

Uma análise interessante é comparar a energia dos estados excitados com a do estado fundamental para diferentes raios de confinamento. A **Figura 3.7** apresenta essa comparação para o átomo de carbono.



**Figura 3.7** Diferença de energias numéricas de estados excitados e o estado fundamental do átomo de carbono (em unidades atômicas) em função do raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo está confinado.

É possível ver que aumentando o confinamento nos átomos, a diferença de energia entre o estado fundamental e os estados excitados aumenta, e preserva a relação  $E(^3P) < E(^1D) < E(^1S)$ , conforme descrito na literatura [27].

Curvas semelhantes à da **Figura 3.7** podem ser desenhadas para os átomos de nitrogênio e oxigênio, verificando a relação  $E(^4S) < E(^2D) < E(^2P)$  para o átomo de nitrogênio e  $E(^3P) < E(^1D) < E(^1S)$  para o átomo de oxigênio.

### 3.5 Teorema do Virial

O teorema do virial está fundamentado em um equilíbrio de forças e corresponde a um importante conceito tanto em mecânica clássica quanto quântica. Dentre suas inúmeras aplicações, uma das mais importante é determinar a energia cinética total de sistemas complexos que não possuem solução exata [61].

O teorema do virial para átomos livres define a relação  $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ , em que  $\langle T \rangle$  representa a energia cinética média e  $\langle V \rangle$  representa a energia potencial média. No entanto, a equação que relaciona  $\langle T \rangle$  e  $\langle V \rangle$ , através do teorema do virial, para átomos multieletrônicos confinados não é tão difundida. Decidiu-se, então, concluir esse trabalho fazendo uma análise do teorema virial de átomos confinados e utilizá-la como outro mecanismo de validação da possibilidade de estudar átomos confinados com o  $q$ -MGFV.

Fazendo uso da aproximação Hartree-Fock, através do teorema do virial é possível mostrar que, para um sistema atômico de  $N$  elétrons, confinado em um volume  $Vol$ , a relação:

$$-Vol \left( \frac{\partial E}{\partial Vol} \right) = \frac{2}{3} \langle T \rangle + \frac{1}{3} \langle V \rangle \quad (3.2)$$

é válida [62].

Considerando que foram estudados átomos confinados em caixas esféricas,  $Vol = \frac{4}{3}\pi r^3$ , e:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial Vol} \right) = \left( \frac{\partial E}{\partial r} \right) \left( \frac{dr}{dVol} \right) = \frac{1}{4\pi r^2} \left( \frac{\partial E}{\partial r} \right) \quad (3.3)$$

Utilizando a equação (3.3), pode-se reescrever a equação (3.2) como:

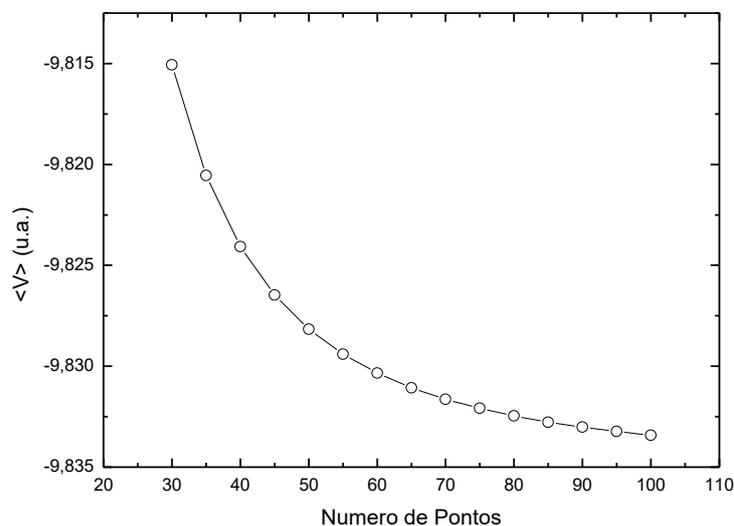
$$-r \left( \frac{\partial E}{\partial r} \right) = 2\langle T \rangle + \langle V \rangle \quad (3.4)$$

O algoritmo utilizado em todos os cálculos apresentados nesta dissertação, também calcula  $\langle T \rangle$  e  $\langle V \rangle$ , após a conclusão da otimização da função de onda pelo MGFV.

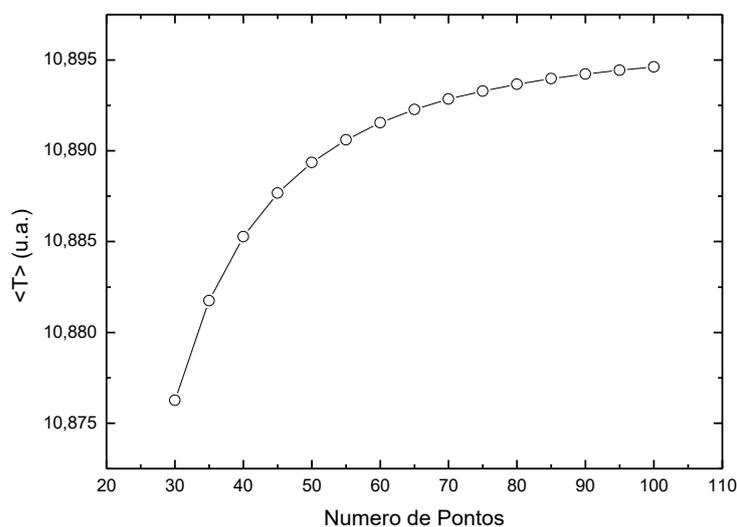
Desse modo, uma vez determinado o parâmetro  $q$ -ótimo para um dado raio de confinamento, conforme mostrado na seção 2.2, é novamente realizada uma simulação com a malha definida pela  $q$ -exponencial com o  $q$ -ótimo encontrado, e além de calcular os valores de  $E$  para as funções de onda de 30 até 100 pontos, são calculados os valores de  $\langle T \rangle$  e  $\langle V \rangle$ .

As **Figuras 3.8 e 3.9** mostram o comportamento dos valores obtidos de  $\langle T \rangle$  e  $\langle V \rangle$  em função do número de pontos da função de onda, para o átomo de hélio

confinado em uma caixa esférica de raio  $1,0 u.a.$ . O mesmo comportamento foi observado em todos os sistemas estudados.



**Figura 3.8** Energia potencial média (em unidades atômicas) encontrada pelo  $q$ -MGFV para o átomo de hélio,  $r = 1,0 u.a.$ , utilizando um espaçamento definido pela  $q$ -exponencial com o parâmetro  $q$ -ótimo para funções de onda com diferentes números de pontos.



**Figura 3.9** Energia cinética média (em unidades atômicas) encontrada pelo  $q$ -MGFV para o átomo de hélio,  $r = 1,0 u.a.$ , utilizando um espaçamento definido pela  $q$ -exponencial com o parâmetro  $q$ -ótimo para funções de onda com diferentes números de pontos.

Lembrando que, conforme se aumenta o número de pontos na função de onda, melhor é a descrição do sistema estudado. Dado o comportamento dos dados obtidos, eles foram extrapolados para um número de pontos infinitos após ajustados por uma curva bi-exponencial.

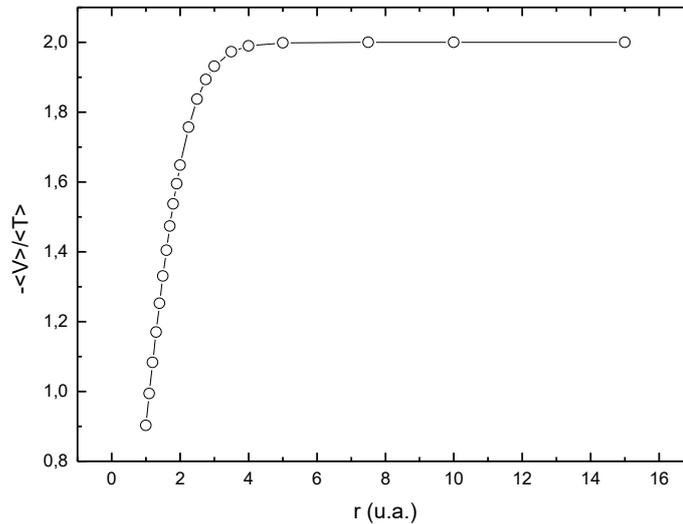
Com ajuste da curva bi-exponencial aos dados das **Figuras 3.8 e 3.9**, verificou-se que ocorre a convergência das energias potencial e cinética, respectivamente, de  $-9,83422108 u.a.$  e  $10,89542373 u.a.$ . Para esse raio de confinamento, é válida a expressão  $0,903\langle T \rangle \cong -\langle V \rangle$ , que é bem diferente da expressão para o átomo livre. A **Tabela 3.14** apresenta os valores de energia cinética média, energia potencial média, e energia total  $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$  e a razão  $v = -\langle V \rangle / \langle T \rangle$ , para os diferentes raios de confinamentos estudados do átomo de hélio.

**Tabela 3.14** Energias eletrônicas, energias cinéticas médias e energias potenciais médias (em unidades atômicas) encontradas para átomo de hélio em função do raio de confinamento.

$r$ (u. a.)	Energia eletrônica (u.a.)	Energia cinética média (u.a.)	Energia potencial média (u.a.)	$v = -\frac{\langle V \rangle}{\langle T \rangle}$
1,0	1,06120264	10,89542373	-9,83422108	0,90260107
1,1	0,05380870	9,22454897	-9,17074025	0,99416679
1,2	-0,66462266	7,96501204	-8,62963467	1,08344277
1,3	-1,18741370	6,99556948	-8,18298316	1,16973796
1,4	-1,57417316	6,23660980	-7,81078295	1,25240847
1,5	-1,86422396	5,63402564	-7,49824964	1,33088667
1,6	-2,08422537	5,15001218	-7,23423765	1,40470302
1,7	-2,25267854	4,75761223	-7,01029100	1,47348936
1,8	-2,38268431	4,43693797	-6,81962260	1,53701103
1,9	-2,48368284	4,17334654	-6,65702996	1,59512993
2,0	-2,56258073	3,95553365	-6,51811515	1,64784722
2,25	-2,69367623	3,55856621	-6,25224400	1,75695593
2,5	-2,76661513	3,30566216	-6,07227973	1,83693295
2,75	-2,80772232	3,14338294	-5,95110822	1,89321770
3,0	-2,83104934	3,03924974	-5,87030267	1,93149730
3,5	-2,85187505	2,93043562	-5,78231409	1,97319267
4,0	-2,85858894	2,88733924	-5,74593177	1,99004387
5,0	-2,86138847	2,86486878	-5,72625786	1,99878539
7,5	-2,86167914	2,86174308	-5,72340992	1,99997336
10	-2,86167974	2,86149780	-5,72316502	2,00005921
15	-2,86167990	2,86156849	-5,72322243	2,00002986

Com o aumento do raio de confinamento ocorre a convergência da razão  $v = -\langle V \rangle / \langle T \rangle$  para o valor 2, esperado pelo teorema do virial para átomos livres. A **Figura 3.10** mostra o comportamento de tal razão em função do raio de confinamento, e após um ajuste bi-exponencial foi encontrada uma convergência dos dados para  $2,02 \pm 0,02$ , que está de acordo com o valor esperado. O erro associado a essa convergência pode ser diminuído, assim como o valor de convergência pode ser mais exato, aumentando o número de raios de confinamento

estudados, principalmente na região de  $5 \leq r(\text{u.a.}) \leq 15$ , que levará a um melhor ajuste. Outras curvas podem ser utilizadas para realizar o ajuste e que ajustem melhor os dados, mas optou-se por escolher a bi-exponencial para manter a uniformidade ao longo do trabalho.



**Figura 3.10** Comportamento da razão  $v = -\langle V \rangle / \langle T \rangle$  do átomo de hélio no estado  $1s$  em função do raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo está confinado.

O comportamento da **Figura 3.10**, segundo o teorema do virial, está relacionado com a variação da energia total do sistema em função do raio da esfera no qual o átomo está confinado. Pode-se rearranjar (3.4) a fim de obter

$$v = -\frac{\langle V \rangle}{\langle T \rangle} = 2 + \frac{r}{\langle T \rangle} \left( \frac{\partial E}{\partial r} \right) \quad (3.5)$$

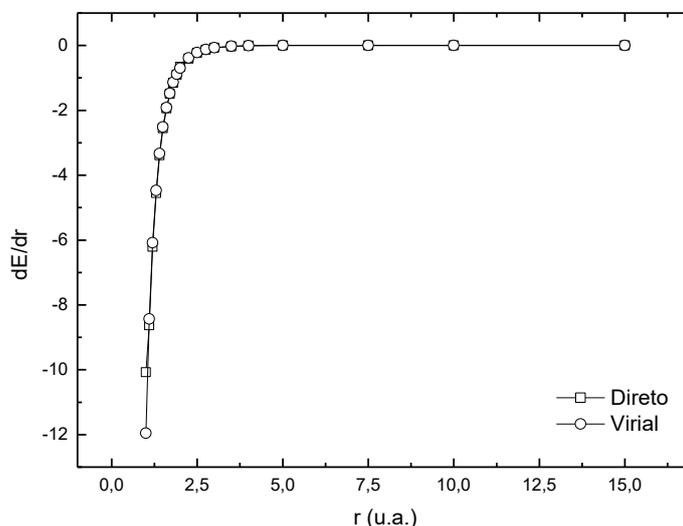
que mostra a dependência da razão  $v$  com a variação da energia eletrônica do sistema.

Rearranjando (3.5)

$$\left( \frac{\partial E}{\partial r} \right) = \frac{\langle T \rangle}{r} (v - 2) \quad (3.6)$$

obtém-se uma expressão que permite calcular a variação da energia eletrônica em função do raio de confinamento. Como as energias eletrônicas foram calculadas na simulação, é possível comparar suas variações de um modo direto e através de (3.6) e comparar os resultados obtidos. A **Figura 3.11** mostra essa comparação.  $\left( \frac{\partial E}{\partial r} \right)$  é encontrado de modo direto utilizando (1.10) e expressões similares (derivada numérica à esquerda e à direita) nos valores de energia eletrônica da **Tabela 3.1**.

$\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)$  é encontrado através do teorema do virial, utilizando (3.6) e os valores de  $\langle T \rangle$  e  $v$  da **Tabela 3.14**.



**Figura 3.11** Variação da energia eletrônica em relação com o raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo de hélio, no estado  $1S$ , está confinado em função do raio da esfera.

É possível observar uma ótima concordância entre os valores de  $\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)$  obtidos de modo direto e através do teorema do virial, havendo maiores diferenças conforme o raio de confinamento é diminuído, indicando que para esses raios muito pequenos um critério de convergência maior é necessário para alcançar valores mais exatos. Mesmo com essa pequena diferença observada para raios pequenos, as curvas vistas **Figura 3.11** são bem semelhantes e isso indica a potencialidade do método  $q$ -MGFV em estudar sistemas atômicos confinados.

Curvas semelhantes às da **Figura 3.11** foram obtidas para os demais átomos estudados, tanto o estado fundamental quanto os estados excitados. As **Tabelas 3.15 a 3.18** resumem os valores de  $\langle T \rangle$  e  $\langle V \rangle$  para esses átomos. Optou-se por não estudar o átomo de lítio nessa seção por não poder utiliza-lo com o  $q$ -MGFV.

**Tabela 3.15** Energias cinéticas médias (em unidades atômicas) encontradas dos átomos do segundo período, no estado fundamental, em função do raio de confinamento.

r (u.a.)	Be ( $^1s$ )	B ( $^2p$ )	C ( $^3p$ )	N ( $^4s$ )
1	56,04585955	71,61613125	89,57371500	110,32590871
1,1	47,75892880	61,87376344	78,51084463	98,05855110
1,2	41,52361684	54,59492519	70,30005662	89,00562394
1,3	36,73156853	49,04209532	64,08100901	82,18595220
1,4	32,98623224	44,73864870	59,28887831	76,94751435
1,5	30,00902981	41,34622870	55,53480437	72,86216153
1,6	27,62167571	38,64355156	52,56005270	69,63289894
1,7	25,68032479	36,46353751	50,16930674	67,04226971
1,8	24,08897518	34,68835712	48,22879778	64,94786171
1,9	22,77354496	33,23064841	46,63920565	63,23748862
2	21,67643398	32,02211526	45,32357961	61,82614846
2,25	19,63670105	29,78801940	42,90155289	59,26744682
2,5	18,27447473	28,30527688	41,30105829	57,61792529
2,75	17,33357928	27,28466996	40,22313029	56,53772646
3	16,66748410	26,56355787	39,47175540	55,80246374
3,5	15,82270832	25,65856781	38,57715827	55,03678071
4	15,34260902	25,16490758	38,12993583	54,65287519
5	14,87830899	24,71930328	37,77901977	54,42193563
7,5	14,59809792	24,53546950	37,68858064	54,38829227
10	14,57284592	24,52603064	37,67948127	54,38741072
15	14,57147730	24,52363150	37,67796516	54,38242992

r (u.a.)	O ( $^3p$ )	F ( $^2p$ )	Ne ( $^1s$ )
1	134,20785322	161,52670064	192,55506758
1,1	120,82605288	147,09427444	177,13613386
1,2	110,98915312	136,52489239	165,89330087
1,3	103,60212427	128,61686051	157,52754210
1,4	97,95075878	122,59196811	151,20069631
1,5	93,55111390	117,93574975	146,35341901
1,6	90,08870714	114,28052690	142,60359251
1,7	87,32917912	111,40190912	139,68042153
1,8	85,10613996	109,11004481	137,38773842
1,9	83,31480606	107,28109681	135,58201720
2	81,84470040	105,81361439	134,15489503
2,25	79,21821814	103,24627775	131,74734928
2,5	77,59663621	101,72429131	130,38428959
2,75	76,58359026	100,81239964	129,60404092
3	75,93552559	100,22240932	129,15275848
3,5	75,27400336	99,72099551	128,73323831
4	74,98822745	99,51564602	128,58501825
5	74,82950858	99,40482218	128,51089914
7,5	74,79104265	99,38171490	128,49223456
10	74,78121173	99,37100366	128,48622262
15	74,78060236	99,36808305	128,47782662

**Tabela 3.16** Energias potenciais médias (em unidades atômicas) encontradas dos átomos do segundo período, no estado fundamental, em função do raio de confinamento.

r (u.a.)	Be ( $^1s$ )	B ( $^2p$ )	C ( $^3p$ )	N ( $^4s$ )
1	-46,31341556	-70,24639088	-100,49202943	-137,72475588
1,1	-43,61293939	-66,67624499	-96,05396010	-132,41315258
1,2	-41,43301397	-63,83790286	-92,56795873	-128,27638252
1,3	-39,65133799	-61,55256249	-89,79603271	-125,01055611
1,4	-38,18321804	-59,69995636	-87,56778090	-122,39027803
1,5	-36,95677457	-58,17645062	-85,75242738	-120,26489563
1,6	-35,93451611	-56,91956014	-84,26473744	-118,52299006
1,7	-35,07083348	-55,87225989	-83,02886151	-117,07426809
1,8	-34,33964668	-54,99449943	-81,99499250	-115,86529361
1,9	-33,71756942	-54,25491937	-81,12391542	-114,84734365
2	-33,18433483	-53,62618091	-80,38247542	-113,98145851
2,25	-32,15458026	-52,41778351	-78,95720713	-112,34529131
2,5	-31,43279568	-51,57255045	-77,95642351	-111,22695769
2,75	-30,91249217	-50,96111088	-77,24905954	-110,45930482
3	-30,53055345	-50,50912681	-76,73116850	-109,91077256
3,5	-30,02067843	-49,90714659	-76,08206949	-109,32666538
4	-29,71129406	-49,55614860	-75,73852605	-109,01099097
5	-29,38800977	-49,21393968	-75,45196990	-108,81630614
7,5	-29,16777789	-49,06335998	-75,37686862	-108,78911180
10	-29,14571951	-49,05503339	-75,36805651	-108,78826132
15	-29,14449489	-49,05267096	-75,36653966	-108,78327728

r (u.a.)	O ( $^3p$ )	F ( $^2p$ )	Ne ( $^1s$ )
1	-181,99418333	-234,41202756	-295,50245723
1,1	-175,83217725	-227,35018659	-287,49454258
1,2	-171,05302446	-221,89074240	-281,32761903
1,3	-167,28818510	-217,60126024	-276,50907714
1,4	-164,27875142	-214,18357441	-272,70179732
1,5	-161,83566808	-211,43286884	-269,66808697
1,6	-159,84085776	-209,18690624	-267,23805099
1,7	-158,19402029	-207,36078195	-265,28419735
1,8	-156,82230237	-205,86155549	-263,70898979
1,9	-155,68729339	-204,63375001	-262,43791915
2	-154,72657278	-203,62495446	-261,41155795
2,25	-152,93943214	-201,79227339	-259,62743738
2,5	-151,78138229	-200,65862614	-258,57977729
2,75	-151,02965399	-199,95644983	-257,96281012
3	-150,53132133	-199,48170559	-257,59769249
3,5	-150,00760342	-199,08100050	-257,24943365
4	-149,77009089	-198,90832921	-257,12253140
5	-149,63505747	-198,81212954	-257,05695333
7,5	-149,60030502	-198,79088558	-257,03914435
10	-149,59051455	-198,78019381	-257,03310086
15	-149,58987168	-198,77719131	-257,02464173

**Tabela 3.17** Energias cinéticas médias (em unidades atômicas) encontradas, dos estados excitados, dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio em função do raio.

r (u.a.)	C ( $^1S$ )	C ( $^1D$ )	N ( $^2P$ )
1	89,57745089	89,58014614	110,32905069
1,1	78,51304035	78,51647177	98,05706706
1,2	70,30109198	70,30515022	88,99975890
1,3	64,07949353	64,08432016	82,17235186
1,4	59,28284398	59,28852982	76,93011813
1,5	55,52749857	55,53413660	72,83920040
1,6	52,51470791	52,52198714	69,60244859
1,7	50,15446186	50,16273917	67,00987597
1,8	48,21058925	48,22020096	64,91062532
1,9	46,61637595	46,62694849	63,19572099
2	45,29745260	45,30918402	61,78312902
2,25	42,86762786	42,88262919	59,20906735
2,5	41,26430224	41,28303480	57,54915862
2,75	40,17499234	40,19756024	56,45722544
3	39,41931761	39,44646189	55,73011342
3,5	38,51122151	38,54689236	54,91346075
4	38,04980013	38,09362696	54,53985669
5	37,68686633	37,74543752	54,28512430
7,5	37,54564821	37,62347130	54,21013835
10	37,53642335	37,61772216	54,20628165
15	37,53427421	37,61593922	54,20337189
r (u.a.)	N ( $^2D$ )	O ( $^1S$ )	O ( $^1D$ )
1	110,33286168	134,20510696	134,21362421
1,1	98,06154972	120,81335371	120,82312397
1,2	89,00508222	110,97057831	110,98252267
1,3	82,17858346	103,57436682	103,58863337
1,4	76,93719280	97,91338360	97,92982134
1,5	72,84745691	93,51086169	93,53037443
1,6	69,61166031	90,04058204	90,06274048
1,7	67,02022566	87,27439459	87,29998267
1,8	64,92245611	85,04901029	85,07773907
1,9	63,20891885	83,24410465	83,27621510
2	61,79820460	81,77106078	81,80727054
2,25	59,22804922	79,13704066	79,18250139
2,5	57,57285924	77,49726452	77,55202491
2,75	56,48544417	76,46259202	76,52624373
3	55,76276379	75,80355297	75,87568678
3,5	54,95492942	75,10837048	75,19557037
4	54,58906307	74,81471588	74,91328041
5	54,34485469	74,63103097	74,74214340
7,5	54,27767738	74,58270961	74,70046837
10	54,27430615	74,57858857	74,69664881
15	54,27144846	74,57490152	74,69262033

**Tabela 3.18** Energias potenciais médias (em unidades atômicas) encontradas, dos estados excitados, dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio em função do raio.

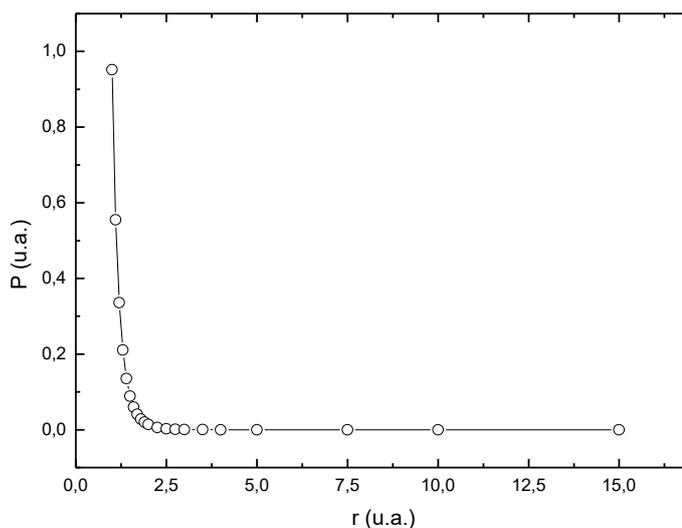
r (u.a.)	C ( $^1S$ )	C ( $^1D$ )	N ( $^2P$ )
1	-99,94909064	-100,27960702	-137,17965472
1,1	-95,55865066	-95,86042966	-131,91232317
1,2	-92,11237073	-92,39023984	-127,81174877
1,3	-89,37239585	-89,63032453	-124,57235902
1,4	-87,16910928	-87,41020298	-121,97739453
1,5	-85,37793580	-85,60469946	-119,87149790
1,6	-83,87435502	-84,08844438	-118,14384701
1,7	-82,68848647	-82,89187946	-116,71217065
1,8	-81,66846518	-81,86285407	-115,51504555
1,9	-80,80808074	-80,99423935	-114,50731175
2	-80,07700859	-80,25610952	-113,65325651
2,25	-78,67238871	-78,83766024	-112,02853509
2,5	-77,69091379	-77,84658678	-110,92011243
2,75	-76,98969886	-77,13864988	-110,15624324
3	-76,48149319	-76,62656414	-109,62779882
3,5	-75,83926731	-75,98049842	-109,00897278
4	-75,49492696	-75,63610987	-108,71310904
5	-75,21101589	-75,35782115	-108,50324446
7,5	-75,09427925	-75,25432259	-108,43804320
10	-75,08597137	-75,24901285	-108,43432495
15	-75,08384934	-75,24723419	-108,43140526
r (u.a.)	N ( $^2D$ )	O ( $^1S$ )	O ( $^1D$ )
1	-137,40265387	-181,44195094	-181,78007126
1,1	-132,11642975	-175,31854378	-175,62878284
1,2	-128,00045872	-170,57370470	-170,86199747
1,3	-124,74830277	-166,83340878	-167,10377750
1,4	-122,14252820	-163,84299806	-164,09835234
1,5	-120,02778488	-161,42156123	-161,66526796
1,6	-118,29238519	-159,44003759	-159,67368434
1,7	-116,85423895	-157,80492433	-158,03096591
1,8	-115,65190631	-156,44687577	-156,66643003
1,9	-114,63962875	-155,31235937	-155,52685818
2	-113,78220495	-154,36102033	-154,57219989
2,25	-112,15063633	-152,59114218	-152,79663688
2,5	-111,03876240	-151,43316559	-151,63695919
2,75	-110,27314794	-150,67332637	-150,87786523
3	-109,74430502	-150,17398890	-150,38095912
3,5	-109,12767679	-149,62951510	-149,84373002
4	-108,83560199	-149,39100691	-149,61232899
5	-108,63260311	-149,23654697	-149,46699597
7,5	-108,57371129	-149,19359693	-149,42962054
10	-108,57041844	-149,18951494	-149,42581959
15	-108,56754871	-149,18580120	-149,42176808

O termo  $\frac{r}{\langle T \rangle} \left( \frac{\partial E}{\partial r} \right)$  em (3.5) está relacionado com o trabalho externo necessário para confinar os átomos. Esse confinamento aumenta a energia cinética dos elétrons uma vez que ao confiná-los em um sistema fechado, vai haver a colisão dos elétrons com a parede do recipiente, gerando uma pressão ( $P$ ), e conforme aumenta o confinamento, maior a pressão exercida pelos elétrons na parede e maior será sua energia cinética.

Combinando a 1ª lei da termodinâmica com a 2ª lei da termodinâmica, assumindo que não há variação de entropia ( $S$ ) nos sistemas atômicos confinados estudados, pode-se mostrar que  $\left( \frac{\partial E}{\partial Vol} \right)_{S=cte} = -P$  [63]. Assim, pode-se substituir essa relação em (3.2), juntamente com  $E(r) = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ , e obter

$$4\pi r^3 P(r) = \langle T \rangle + E(r) \quad (3.7)$$

Essa expressão permite determinar a pressão  $P$  para um dado raio de confinamento (da caixa esférica). Com os dados da **Tabela 3.14** é possível calcular  $P$  para o átomo de hélio, e a **Figura 3.12** mostra o comportamento obtido.



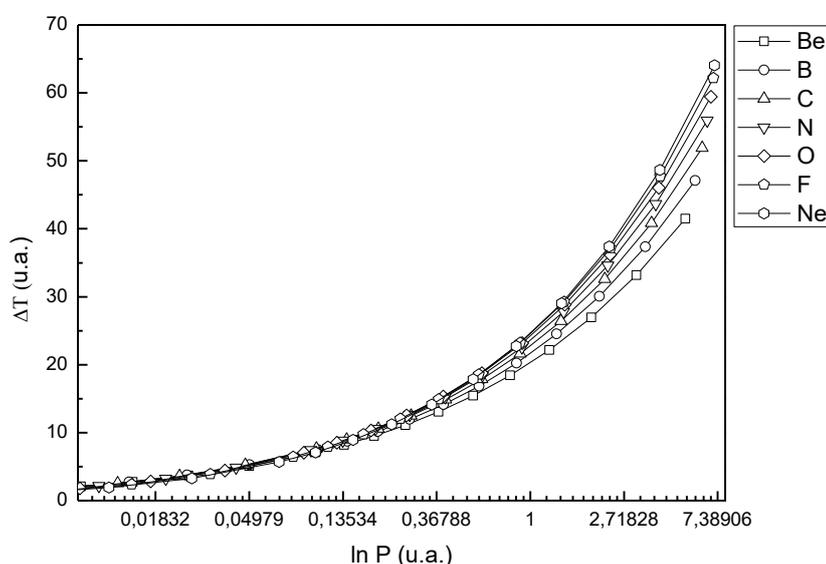
**Figura 3.12** Pressão exercida na parede da superfície de confinamento em função do raio da esfera de confinamento com paredes de potencial infinito para o átomo de hélio, no estado  $1s$ .

É importante lembrar que as pressões aqui calculadas não são as pressões externas, mas as pressões que os átomos exercem sobre a superfície da esfera envolvente [21]. É possível ver que a pressão tem um aumento expressivo em regiões muito pequenas, mas para átomos com mais elétrons é de se esperar que esse aumento expressivo ocorra em regiões cada vez maiores devido ao aumento na repulsão eletrônica com o confinamento.

Por fim, uma análise interessante de ser feita é verificar como acontece o aumento da energia cinética em relação ao aumento da pressão, para uma série de átomos. Esse aumento da energia cinética se traduz pela variação da energia cinética do átomo livre e o átomo confinado em uma caixa esférica de raio  $r$ . Assumindo que no maior raio estudado  $r = 15 \text{ u.a.}$  os átomos já estão livres, pode-se encontrar a diferença de energia cinética por:

$$\Delta T(r_0) = T(r_0) - T(r = 15 \text{ u.a.}) \quad (3.8)$$

A **Figura 3.13** mostra o comportamento encontrado para os átomos com configuração  $1s^2 2s^2 2p^x$ , com  $0 \leq x \leq 6$  estudados nesse trabalho.

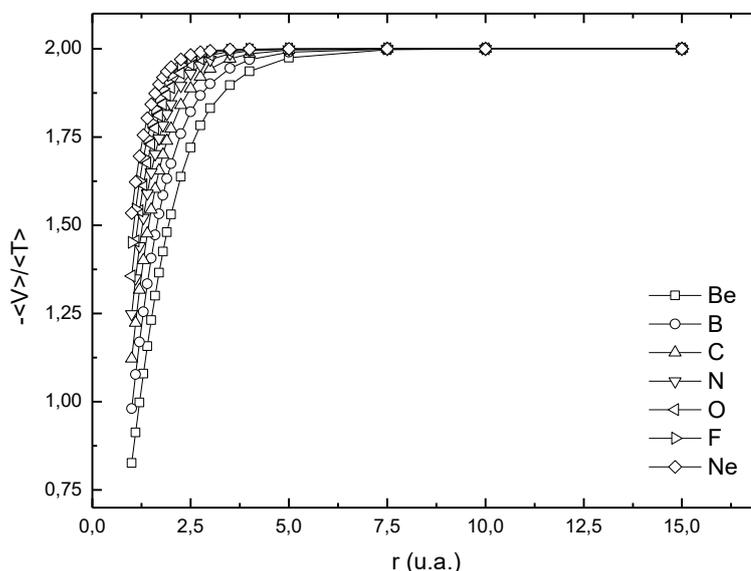


**Figura 3.13** Variação do  $\Delta T$  em função do logaritmo da pressão para os átomos com configuração  $1s^2 2s^2 2p^x$  com  $0 \leq x \leq 6$ , em unidades atômicas.

Analisando a figura é possível ver que com o aumento da pressão que o sistema atômico exerce nas paredes da esfera em que ele está confinado, o aumento da diferença de energia cinética é maior para átomos com número atômico maior. Tal observação é condizente já que diminuindo o raio de confinamento, ocorre um aumento mais pronunciado no termo de repulsão elétron-elétron nos sistemas com um número maior de elétrons ou, em outras palavras, um número maior de  $Z$ . Esse aumento da repulsão eletrônica leva a um aumento na velocidade do elétron, que causa mais choques com a parede da esfera de confinamento e, conseqüentemente, possui uma pressão maior. Assim, com o aumento do número atômico, entre os átomos com configuração  $1s^2 2s^2 2p^x$  aquele que possuir maior valor de  $x$  será o que, numa dada pressão sofrerá, a maior variação da energia cinética.

A **Figura 3.14** mostra a variação da razão  $v = -\langle V \rangle / \langle T \rangle$  para os átomos com configuração  $1s^2 2s^2 2p^x$ . É possível ver que existe uma convergência da razão para o

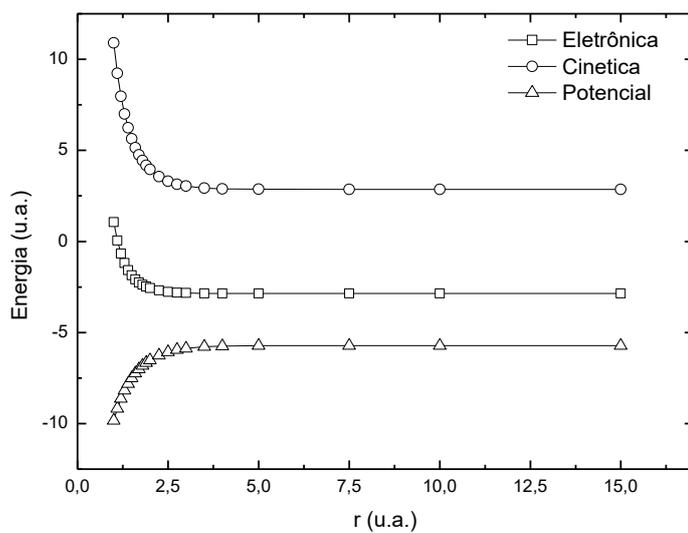
valor 2 com o aumento do raio atômico, conforme previsto pelo teorema do virial para átomos livres [1]. No entanto, com o confinamento, quanto menor o valor de  $x$  menor é a razão para um mesmo raio de confinamento.



**Figura 3.14** Variação da razão  $v = -\langle V \rangle / \langle T \rangle$  em do raio de confinamento para os átomos com configuração  $1s^2 2s^2 2p^x$  com  $0 \leq x \leq 6$ , em unidades atômicas.

Tal evidência mostra que, aumentando o confinamento, haverá um aumento mais significativo da energia cinética em relação ao aumento do módulo da energia potencial, e esse aumento será maior para átomos com menor valor de  $x$ . Tal constatação é condizente, uma vez que quanto menor o valor de  $x$  menor será o aumento no termo de repulsão elétron-elétron conforme vai ocorrendo o confinamento.

Por fim, a **Figura 3.15** exhibe a variação das energias eletrônicas, energias potenciais e cinéticas, para o átomo de hélio, como exemplificação, para mostrar o aumento mais expressivo de  $\langle T \rangle$ , comparado com o aumento do módulo de  $\langle V \rangle$ , em função do raio de confinamento. Figuras semelhantes podem ser feitas, para os demais átomos estudados, utilizando os dados da **Tabela 3.15** à **Tabela 3.18**.



**Figura 3.15** Energia eletrônica, potencial e cinética do átomo de hélio,  $1s$ , (em unidades atômicas) em função do raio da esfera com paredes de potencial infinito no qual o átomo está confinado.

## Conclusões

Nesta dissertação foram apresentados os resultados Hartree-Fock numéricos para os átomos livres do primeiro ao quarto período da tabela periódica e átomos confinados do primeiro e segundo período. O procedimento numérico aplicado baseou-se na regra trapezoidal não igualmente espaçada para integrar a energia eletrônica total, a derivada numérica de três pontos, e uma malha não uniforme de pontos na coordenada radial representada por uma sequência  $q$ -exponencial. A generalização do  $q$ -MGFV para estudar átomos confinados é direta e a precisão alcançada é similar àquela obtida para os átomos livres.

A comparação entre o comportamento da energia eletrônica para diferentes átomos com diferentes malhas e parâmetros  $q$  forneceu alguns resultados interessantes: 1) a energia eletrônica não é variacional no sentido dos métodos de funções de base. As energias eletrônicas são minimizadas, mas podem fornecer resultados mais baixos do que as energias Hartree-Fock (encontradas pelos métodos de funções de base), dependendo do tamanho da malha e do parâmetro  $q$  usado para discretizar a coordenada radial; 2) integrações numéricas com pequenas malhas apresentam maiores alterações de energia em relação ao parâmetro  $q$ . Grades de malha tendem para os resultados Hartree-Fock e também tendem a ser independentes do parâmetro  $q$ ; 3) gráficos das energias eletrônicas vs. parâmetros  $q$  calculadas com diferentes malhas apresentam linhas com intersecção próximas do resultado Hartree-Fock numérico; 4) a partir da observação anterior, é possível estabelecer relações entre as energias eletrônicas obtidas nos pontos de intersecção pela derivada da energia com respeito ao parâmetro  $q$ , que convergem para a energia próxima da Hartree-Fock quando a derivada tende a zero. Um comportamento convergente também é observado quando o parâmetro  $q$  das intersecções é plotado em relação à derivada da energia em relação ao parâmetro  $q$ . Um parâmetro  $q$ -ótimo também pode ser obtido quando a derivada tende a zero; 5) existe uma relação simples entre os parâmetros  $q$ -ótimo e os números atômicos. Cada linha da tabela periódica apresenta um comportamento quase linear entre o parâmetro  $q$ -ótimo e o número atômico. A partir de dois ou três parâmetros  $q$ -ótimo para um período da tabela periódica, é possível determinar parâmetros  $q$  para outros elementos e, conseqüentemente, a região de intersecção dos respectivos elementos.

No que diz respeito aos átomos confinados, a metodologia foi testada aplicando-a ao átomo de hélio confinado em uma caixa esférica, que é bem reportado na literatura. Os resultados estão em concordância com os trabalhos anteriores, principalmente os de Ludeña, que é o pioneiro e é utilizado como referência nos trabalhos deste tipo, e a qualidade dos resultados mostrou que o método pode ser utilizado com segurança para estudar os demais átomos sob confinamento.

Os átomos do segundo período foram estudados e o método produziu resultados condizentes com os encontrados na literatura e, embora o  $q$ -MGFV com

as condições aqui utilizadas não permita estudar o átomo de lítio confinado em caixas esféricas com pequenos raios, o MGFV pode ser usado nesse átomo uma vez que para um número infinito de pontos na função de onda discretizada, sua energia independe da malha utilizada e, conseqüentemente, se uma malha  $q$ -exponencial é utilizada não haverá flutuação de energia em função do parâmetro  $q$  utilizado para gerá-la. No entanto, esse trabalho tem por finalidade apresentar um método que utiliza funções de onda discretas com um número pequeno de pontos e que permita obter valores precisos de energia atômica, tornando pertinente a constatação da limitação verificada para o átomo de lítio.

O efeito da variação da energia cinética variando a pressão que os átomos confinados exercem na parede do recipiente de confinamento também foi estudado e verificou-se que num mesmo período quanto maior o número de elétrons na camada de valência maior será a variação da energia cinética para uma dada pressão em virtude do maior aumento da repulsão eletrônica.

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, possivelmente a conclusão mais importante é que os resultados com número de pontos relativamente pequenos possivelmente são consequência do erro numérico, que fornece energias abaixo dos resultados exatos e, conseqüentemente, um caminho alternativo para alcançar resultados acurados. Os resultados bem-comportados sugerem que isso não é um efeito aleatório ou acidental, mas alguma condição física ótima alcançada pelo uso da malha discretizada definida pela  $q$ -exponencial e que tal procedimento é capaz de levar a resultados exatos em condições modestas de cálculo. Em outras palavras, é possível trabalhar com poucos pontos gerando uma malha que descreve de adequadamente o sistema. Os resultados apresentados sugerem que os estudos feitos nessa dissertação podem ser aplicados para os demais elementos da tabela periódica.

## Referências

- [1] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Seventh (Pearson Education, New York, 2014).
- [2] Y. I. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4486 (2008).
- [3] T. Sommerfeld, *J. Chem. Educ.* **88**, 1521 (2011).
- [4] R. Borghi, *Eur. J. Phys.* **39**, 035410 (2018).
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [6] D. R. Hartree, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [7] V. Fock, *Zeitschrift Fur Phys.* **61**, 126 (1930).
- [8] D. R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structures* (Wiley, New York, 1957).
- [9] T. L. Beck, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 1041 (2000).
- [10] T. A. Arias, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 267 (1999).
- [11] T. Torsti, T. Eirola, J. Enkovaara, T. Hakala, P. Havu, V. Havu, T. Höynälänmaa, J. Ignatius, M. Lyly, I. Makkonen, T. T. Rantala, J. Ruokolainen, K. Ruotsalainen, E. Räsänen, H. Saarikoski, and M. J. Puska, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **243**, 1016 (2006).
- [12] M. M. G. Alemany, M. Jain, M. L. Tiago, Y. Zhou, Y. Saad, and J. R. Chelikowsky, *Comput. Phys. Commun.* **177**, 339 (2007).
- [13] D. R. Bowler and T. Miyazaki, *Reports Prog. Phys.* **75**, 036503 (2012).
- [14] N. R. Wijesekera, G. Feng, and T. L. Beck, *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 553 (2003).
- [15] N. A. Modine, G. Zumbach, and E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **55**, 10289 (1997).
- [16] M. Heiskanen, T. Torsti, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **63**, 245106 (2001).
- [17] B. A. Brandt, *Mathematics of Computation* **31**, 333 (1977).
- [18] A. Chodos, R. L. Jaffe, K. Johnson, C. B. Thorn, and V. F. Weisskopf, *Phys. Rev. D* **9**, 3471 (1974).
- [19] S. A. Moszkowski, *Phys. Rev.* **99**, 803 (1955).
- [20] S. Sen Gupta and H. Mukhopadhyay, *Proc. Phys. Soc.* **71**, 173 (1958).
- [21] E. V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* **69**, 1770 (1978).
- [22] A. Sommerfeld and H. Welker, *Ann. Phys.* **424**, 56 (1938).
- [23] W. Jaskólski, *Phys. Rep.* **271**, 1 (1996).
- [24] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, and P. A. Lakshmi, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 251 (2000).
- [25] F. J. Gálvez, E. Buendía, and A. Sarsa, *Int. J. Quantum Chem.* **117**, e25421 (2017).
- [26] M. Rodriguez-Bautista, R. Vargas, N. Aquino, and J. Garza, *Int. J. Quantum Chem.* **118**, e25571 (2017).
- [27] A. Sarsa, E. Buendía, and F. J. Gálvez, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 185002 (2014).
- [28] J. Garza, J. M. Hernández-Pérez, J. Z. Ramírez, and R. Vargas, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 015002 (2012).
- [29] D. Ceperley and B. Alder, *Science* **231**, 555 (1986).
- [30] W. A. Lester, L. Mitas, and B. Hammond, *Chem. Phys. Lett.* **478**, 1 (2009).

- [31] W. A. Lester and B. L. Hammond, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 283 (1990).
- [32] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 33 (2001).
- [33] J. W. Moskowitz, K. E. Schmidt, M. A. Lee, and M. H. Kalos, *J. Chem. Phys.* **76**, 1064 (1982).
- [34] J. W. Moskowitz and M. H. Kalos, *Int. J. Quantum Chem.* **20**, 1107 (1981).
- [35] E. Neuscamman, C. J. Umrigar, and G. K. L. Chan, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 045103 (2012).
- [36] B. Brařda, J. Toulouse, M. Caffarel, and C. J. Umrigar, *J. Chem. Phys.* **134**, 084108 (2011).
- [37] K. E. Schmidt and J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* **93**, 4172 (1990).
- [38] E. Buendía, F. J. Gálvez, P. Maldonado, and A. Sarsa, *J. Chem. Phys.* **131**, 044115 (2009).
- [39] J. Toulouse and C. J. Umrigar, *J. Chem. Phys.* **128**, 174101 (2008).
- [40] P. Maldonado, A. Sarsa, E. Buendía, and F. J. Gálvez, *J. Chem. Phys.* **133**, 134102 (2010).
- [41] R. Custodio, G. de Souza Tavares de Morais, and M. G. Rodrigues, *J. Mol. Model.* **24**, 188 (2018).
- [42] N. H. Giordano, and H. Nakanishi, *Computational Physics*, 2nd edn. (Pearson, Upper Saddle River, 2007).
- [43] R. Custodio, M. R. Custodio, and E. J. Creatto, *Quim. Nova* **35**, 2076 (2012).
- [44] E. P. Borges, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* **340**, 95 (2004).
- [45] C. Tsallis, *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World* (Springer, New York, 2009).
- [46] C. Tsallis, *Quim. Nova* **17**, 468 (1994).
- [47] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926).
- [48] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1480 (2012).
- [49] W. H. Press, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [50] H. Sundqvist and G. Veronis, *Tellus* **22**, 26 (1970).
- [51] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure, v.1*, 1st ed. (McGraw-Hill, New York, 1960).
- [52] C. Fischer, *The Hartree-Fock Method for Atoms* (Wiley, New York, 1977).
- [53] C. Fischer, T. Brade, and P. Jönsson, *Computational Atomic Structure: An MCHF Approach*, 1st ed. (Taylor & Francis, Bristol, 1997).
- [54] S. L. Saito, *At. Data Nucl. Data Tables* **95**, 836 (2009).
- [55] T. Sako and G. H. F. Diercksen, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 1433 (2003).
- [56] A. Banerjee, C. Kamal, and A. Chowdhury, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **350**, 121 (2006).
- [57] A. Flores-Riveros, N. Aquino, and H. E. Montgomery, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **374**, 1246 (2010).
- [58] C. Laughlin and S. I. Chu, *J. Phys. A Math. Theor.* **42**, 265004 (2009).
- [59] S. H. Patil and Y. P. Varshni, *Can. J. Phys.* **82**, 647 (2004).
- [60] B. Szafran, J. Adamowski, and S. Bednarek, *Phys. E* **4**, 1 (1999).
- [61] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1**, 687 (1933).
- [62] M. Ross, *Phys. Rev.* **179**, 612 (1969).

- [63] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, and J. Choi, *Physical Chemistry: A Molecular Approach* (University Science Books, Sausalito, 1997).