

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

Cálculo Mecânico Quântico Multidimensional

Maíra Coelho Abade

Orientador: Prof. Dr. Joaquim José Soares Neto

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Brasília-DF

Abril, 2007

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cálculo Mecânico Quântico Multidimensional

Por

Maíra Coelho Abade

Orientador

Prof. Dr. Joaquim José Soares Neto

Cálculo Mecânico Quântico Multidimensional

Por

Maíra Coelho Abade

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Joaquim José Soares Neto

(Orientador) IF-UnB

Prof. Dr. Ricardo Gargano

IF-UnB

Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim

IQ-UnB

Brasília,

Prof. Tarcísio Marciano

Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física
Universidade de Brasília

“A natureza tem perfeições para demonstrar que é a imagem de Deus e imperfeições para provar que só é uma imagem.”

Blaise Pascal

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Neto, pela orientação, confiança, liberdade e amizade presentes ao longo de todos esses anos de estudo.

A todos os professores que direta, ou indiretamente contribuíram na minha formação, em especial, ao Prof. Gargano, Prof. Pedroza e Prof. Olavo.

Aos meus companheiros de jornada que se tornaram amigos, de todas as horas, Adoniel, Alessandra, Alexander (Cebola), Ednardo, Fábio, Helder, Leonardo, Luana, Luís, Marcelo, Marcus (Goiano), Mariane, Nelson, Pedro, Serginho, Tia Ida, Tine, William (Vivi).

Aos amigos de sempre, essenciais na minha vida, Bruna, Dani, Fá, Gustavo, Stella, Talita e Zé.

Ao meu Amor, Álvaro. Por todo carinho, conforto, apoio, amizade, paciência em todas as horas. Uma pessoa que Deus colocou na minha vida e que se tornou fundamental. Amo muito e espero tê-lo para sempre.

À minha valiosa família, meu pai, minha mãe e meu irmão Gustavo. Por todo amor e dedicação, a quem devo tudo que conquistei até hoje. Agradeço todos os dias a Deus por ter tido o privilégio de fazer parte dela.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho serão apresentadas metodologias numéricas para o estudo da dinâmica dos núcleos de uma molécula. Utilizando a aproximação adiabática de Born-Oppenheimer, é possível estudar, como uma boa aproximação, o movimento dos elétrons e dos núcleos de uma molécula, separadamente. Utilizando o método variacional, que funciona como uma ponte entre a mecânica ondulatória e a mecânica matricial, é possível tratar a equação de Schrödinger nuclear numericamente. As metodologias estudadas, que têm como objetivo tornar viável o cálculo de sistemas com muitas dimensões, foram testadas para potenciais unidimensionais e bidimensionais, largamente conhecidos na literatura.

Abstract

In this work, will be presented numerical methods for the study of the nuclear dynamic of a molecule. Using the Born-Oppenheimer approximation is possible to study, as a good approach, the movement of electrons and the nuclei, separately. Using the variational method, that provides a bridge from wave mechanics to matrix mechanics, is possible to deal with the nuclear Schrödinger equation numerically. The methods and the performance of the programs are examined in one and two-dimensional potentials, well known in the literature.

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Teórica	4
2.1	Métodos Variacionais	4
2.1.1	Equações Clássicas	4
2.1.2	Sistema Quântico	7
2.1.3	O Método Variacional de Rayleigh-Ritz	10
2.2	O Problema Molecular	13
2.2.1	A Aproximação Adiabática de Born-Oppenheimer	16
3	Cálculo Unidimensional	21
3.1	Descrição do Problema Numérico	21
3.2	Metodologias Numéricas	22
3.2.1	Representação de Bases Finitas	22
3.2.2	Representação da Variável Discreta	23
3.3	Sistemas Estudados e Resultados	27
3.3.1	Oscilador Harmônico Simples	28
3.3.2	Moléculas Diatômicas	29

4	Cálculo Bidimensional	36
4.1	Descrição do Problema Numérico	36
4.2	Metodologias Numéricas	38
4.2.1	DVR Multidimensional	38
4.2.2	Contração de Matrizes	41
4.3	Sistemas Estudados e Resultados	43
5	Conclusões e Perspectivas	47
	Referências Bibliográficas	49

Lista de Figuras

2.1	Representação de um sistema molecular com dois núcleos e dois elétrons . . .	14
3.1	Representação do sistema de coordenadas cartesianas dos núcleos (M_1 e M_2) de uma molécula diatômica	30
3.2	Representação das coordenadas esféricas da massa reduzida de uma molécula diatômica	32
3.3	Curva do Potencial de Morse ajustada para a molécula de H_2	34
4.1	Representação gráfica do Potencial de Hénon-Heiles	43
4.2	Contornos isoenergéticos do Potencial de Hénon-Heiles	44

Lista de Tabelas

3.1	Estados Vibracionais para o OHS	29
3.2	Estados vibracionais para a molécula de H_2 ($l = 0$)	35
4.1	Auto-energias do potencial de Hénon-Heiles	46

Capítulo 1

Introdução

O estudo e o cálculo numérico de sistemas multidimensionais é um problema de grande interesse na Física Molecular, já que para tratar de sistemas (moléculas) de N corpos são necessárias $3N$ coordenadas, ou seja, mesmo problemas de poucos corpos são de difícil solução devido à grande dimensionalidade.

Tendo em vista o avanço nos estudos de estrutura eletrônica, com a construção de superfícies de energia potencial mais acuradas para moléculas poliatômicas, torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias numéricas eficazes para solucionar a equação de Schrödinger do movimento dos núcleos em muitas dimensões para essas superfícies descrevendo, assim, completamente a dinâmica do sistema molecular.

A proposta do presente trabalho é estudar e desenvolver metodologias numéricas para solucionar a equação de Schrödinger da dinâmica dos núcleos, em uma e duas dimensões, e testá-las em superfícies bem conhecidas na literatura.

A equação que descreve sistemas quânticos, como moléculas, é a equação de Schrödinger. Esta, dificilmente, pode ser resolvida de forma exata, por isso, é necessária a utilização de algumas aproximações convenientes, como a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [1, 2] e o método variacional [3], que tornem possível a sua solução numérica.

Utilizando a ABO, é possível separar a equação de Schrödinger independente do tempo de um problema molecular em duas equações: uma que descreve a parte eletrônica da molécula e a outra que descreve a dinâmica dos núcleos. Esta aproximação é muito conveniente e baseia-se no fato do núcleo dos átomos constituintes das moléculas serem muito mais massivos que seus elétrons e portanto se movem muito mais lentamente. Esta situação permite aos elétrons rearranjarem-se, quase que instantaneamente, a toda mudança na posição dos núcleos, ou seja, pode-se considerar que os elétrons em uma molécula movem-se em um campo onde os núcleos estão fixos. Sendo assim, pode-se tratar separadamente o movimento nuclear do eletrônico com uma boa aproximação.

Utilizando o método variacional, metodologia muito utilizada tanto na mecânica quântica [3, 4], quanto na mecânica clássica [5, 6], é possível transformar a equação de Schrödinger em um problema matricial, muito mais conveniente para o seu tratamento computacional.

A preocupação fundamental para a solução numérica dessa equação está na escolha das funções de base em que a função de onda será expandida, visto que os programas computacionais são baseados na diagonalização de uma matriz que tem sua dimensão determinada pelo número de funções de base utilizadas. Portanto, as metodologias numéricas apresentadas se basearam na escolha e na otimização dessas funções de base para que o cálculo fosse possível e eficaz.

Para o cálculo unidimensional, foram estudadas duas representações de funções de base: a Representação da Variável Discreta (DVR) [7] e a Representação de Bases Finitas (FBR). Apesar de se tratar de um problema simples, os cálculos em uma dimensão possibilitam o estudo do espectro rovibracional de moléculas diatômicas e as metodologias

envolvidas servem como um embasamento para o cálculo de problemas multidimensionais.

O cálculo bidimensional é um primeiro passo para se tratar de problemas com muitas dimensões. Foram desenvolvidas metodologias mais facilmente aplicadas em duas dimensões, mas de fácil generalização para mais dimensões. Essas são baseadas na otimização das funções de base utilizando um método de contração de matrizes [8, 9, 10, 11].

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos. No Capítulo 2 serão apresentados alguns exemplos de métodos variacionais utilizados na física, mais especificamente o método variacional utilizado na solução da equação de Schrödinger. Em seguida, será descrito o problema molecular propriamente dito e o desenvolvimento detalhado da aproximação de Born-Oppenheimer. No Capítulo 3 serão apresentadas as metodologias numéricas desenvolvidas para o estudo unidimensional e os resultados obtidos com os testes para o oscilador harmônico simples e a molécula de H_2 . No Capítulo 4 será apresentado o estudo bidimensional e os resultados para o sistema de Hénon-Heiles [12, 13], um sistema simples, muito utilizado na literatura para testes de metodologias em duas dimensões. Finalmente, no Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões do presente trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Teórica

Como o escopo principal deste trabalho é a solução da equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos de uma molécula, que não pode ser resolvida de forma exata (exceto para casos mais simples), iniciaremos este capítulo com o estudo de métodos variacionais que se faz importante para soluções aproximadas de equações de autovalor como a própria equação de Schrödinger. A seguir obteremos, a partir da equação de Schrödinger independente do tempo, as equações eletrônica e da dinâmica nuclear utilizando a ABO.

2.1 Métodos Variacionais

Nesta seção obteremos via método variacional a equação de Euler-Lagrange, que é a solução da equação clássica para sistemas físicos. Da mesma forma, obteremos a equação de Schrödinger que representa a solução de sistemas quânticos. Por fim, introduziremos o método variacional de Rayleigh-Ritz que será a ferramenta utilizada na solução da equação de Schrödinger.

2.1.1 Equações Clássicas

A formulação mais geral das leis que governam o movimento de sistemas clássicos é o *princípio da mínima ação* ou *princípio de Hamilton* que nos diz [5, 6]:

O movimento do sistema de um tempo t_1 até um tempo t_2 é tal que a integral (chamada ação ou integral ação),

$$\mathcal{I} = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}; t) dt, \quad (2.1)$$

em que $L(q, \dot{q}; t)$ é a função Lagrangeana das variáveis generalizadas q e \dot{q} , é estacionária para a trajetória¹ real do movimento.

Ou seja, de todos os caminhos possíveis pelos quais o sistema poderia evoluir da posição t_1 para posição t_2 , este irá seguir o caminho para o qual a integral (2.1) é constante. A noção de valor estacionário significa matematicamente considerar a primeira derivada nula que é uma condição de mínimo da integral ação². Desta forma, podemos resumir o Princípio de Hamilton dizendo que o movimento do sistema é tal que a variação da integral (2.1) é zero, isto é ,

$$\delta\mathcal{I} = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}; t) dt = 0. \quad (2.2)$$

O fato do Lagrangeano ser função apenas de q e \dot{q} expressa que o estado do sistema mecânico é completamente definido quando são dados apenas a posição e a velocidade. Além disso, todas as trajetórias possíveis do sistema coincidem no ponto inicial $t = t_1$ e final $t = t_2$, o que significa que

$$\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0. \quad (2.3)$$

Efetuada a variação (2.2),

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt = 0. \quad (2.4)$$

¹Estamos nos referindo aqui à trajetória no espaço de configurações, onde cada ponto fornece a descrição completa do sistema (posição e velocidade), não tendo nenhuma relação com a trajetória observada.

²Rigorosamente, a derivada nula é uma condição de extremo, não necessariamente de mínimo.

Sabendo que $\delta\dot{q} = \frac{d\delta q}{dt}$, e integrando o segundo termo por partes (escolhendo $u = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$ e $dv = \frac{d\delta q}{dt}$), tem-se

$$\delta\mathcal{I} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial L}{\partial q} \delta q \, dt + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \right]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \, dt = 0. \quad (2.5)$$

A condição (2.3) zera o segundo termo. Reescrevendo a equação, tem-se

$$\delta\mathcal{I} = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \delta q \, dt = 0. \quad (2.6)$$

A integral (2.6) é nula para variações δq arbitrárias. Esta condição só é verdade quando o integrando é identicamente nulo, então tem-se que

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0. \quad (2.7)$$

Se o sistema em questão possui mais de um grau de liberdade, deve-se variar n funções diferentes de $q_i(t)$, independentemente, obtendo-se n equações da forma

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0. \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (2.8)$$

Essas equações diferenciais são as chamadas equações de Euler-Lagrange. Se o Lagrangeano de um determinado sistema mecânico é conhecido, as equações (2.8) nos fornecem as relações entre acelerações, velocidades e coordenadas, isto é, estas são as equações de movimento do sistema clássico.

Matematicamente, a equação de Euler-Lagrange é um conjunto de n equações diferenciais de segunda ordem para n variáveis $q_i(t)$ e desta forma, a solução geral contém $2n$ constantes arbitrárias. Portanto, para se definir univocamente o movimento do sistema é necessário determinar o valor dessas constantes por meio das condições iniciais que especificam o estado do sistema em um dado instante.

2.1.2 Sistema Quântico

Na mecânica clássica, a variação da integral ação resulta em uma equação diferencial que, uma vez solucionada, fornece todas as informações do sistema. Portanto espera-se que a variação de uma integral equivalente forneça uma equação (equação de Schrödinger) que descreva completamente o sistema quântico.

Desta forma a equação de Schrödinger pode ser deduzida da mesma maneira que a equação de Euler-Lagrange, utilizando métodos variacionais [3, 4]. No momento é de interesse o espaço de Hilbert, ou seja, utiliza-se vetores complexos (funções de onda) para descrever o sistema mecânico.

Para formular o problema variacional na mecânica quântica considere a integral

$$\mathcal{S} = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.9)$$

em que $\hat{H} = \hat{P}^2/2m + \hat{V}$ é o operador Hamiltoniano atuando na função de onda Ψ . Esta integral é a fórmula para o valor esperado da energia, ou seja, $\mathcal{S} = \langle \hat{H} \rangle = E$.

Mas o problema quântico está vinculado à normalização da função de onda

$$\int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3r = 1, \quad (2.10)$$

portanto será necessária a utilização do método dos multiplicadores de Lagrange para se efetuar a variação. Assim, sabendo que $\hat{P} = -i\hbar\nabla$, tem-se

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= \int \Psi^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \Psi d^3r - \lambda \left(\int \Psi^* \Psi d^3r - 1 \right) \\ \mathcal{S} &= \int \left[\Psi^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \Psi - \lambda \Psi^* \Psi \right] d^3r + \lambda \end{aligned} \quad (2.11)$$

em que apenas subtraíu-se zero na equação (2.9).

Aplicando a variação em (2.11), em que λ é o multiplicador de Lagrange, tem-se

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{S} = \int \left[\delta\Psi^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \Psi + \Psi^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \delta\Psi + \right] d^3r + \\ + \int [\lambda \delta\Psi^* \Psi + \lambda \Psi^* \delta\Psi] d^3r = 0, \end{aligned} \quad (2.12)$$

pois $\delta\lambda = 0$ já que o multiplicador de Lagrange é constante. Reescrevendo (2.12) com as quantidades $\delta\Psi^*$ e $\delta\Psi$ em evidência obtém-se

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{S} = \int \delta\Psi^* \left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \Psi + \lambda\Psi \right] d^3r + \\ + \int \left[\Psi^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) + \lambda\Psi^* \right] \delta\Psi d^3r = 0. \end{aligned} \quad (2.13)$$

As funções Ψ e Ψ^* variam de forma independente. Desta forma, a condição $\delta\mathcal{S} = 0$ fornece duas equações diferenciais

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \hat{V} \Psi = \lambda \Psi \quad (2.14)$$

e outra equação que é o complexo conjugado desta.

Reescrevendo (2.14) na notação de Dirac [14]

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle \quad (2.15)$$

e multiplicando pelo complexo conjugado $\langle\Psi|$, tem-se o valor esperado do Hamiltoniano

$$\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\lambda|\Psi\rangle = \lambda\langle\Psi|\Psi\rangle. \quad (2.16)$$

Portanto, $\lambda = E$ e a equação (2.14) fica

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \implies \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \hat{V} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo com autofunções Ψ_k e autovalores E_k .

Da mesma forma que na mecânica clássica a equação de Euler-Lagrange é uma condição de mínimo para as trajetórias no espaço de configurações, na mecânica quântica a equação de Schrödinger é uma condição de mínimo para o valor esperado do Hamiltoniano, ou seja, para a energia do sistema.

Matematicamente, a equação de Schrödinger também é uma equação diferencial de segunda ordem que, exceto para potenciais mais simples, não possui solução analítica fazendo-se necessária a utilização de métodos aproximativos para solucioná-la.

Na prática, se for utilizado a função $\Psi_k + \delta\Psi$ (função teste) como uma boa aproximação da autofunção Ψ_k , iremos obter um valor esperado do Hamiltoniano $E_k + \delta\langle\hat{H}\rangle$ superior ao valor E_k . Assim, pode-se encontrar valores superiores ao estado fundamental calculando $\langle\hat{H}\rangle$ utilizando funções testes cuidadosamente escolhidas. Por cuidadosamente entende-se a necessidade de escolher entre uma boa aproximação para a autofunção Ψ_k e a facilidade dos cálculos.

O método variacional é frequentemente aplicado à equação de Schrödinger ao se utilizar para o cálculo de $\langle\hat{H}\rangle'$ uma função de onda teste que contenha um ou mais parâmetros variáveis reais $\alpha, \beta, \gamma\dots$. Se o valor esperado $\langle\hat{H}\rangle'$ é uma função diferenciável desses parâmetros, então ao invés de se escrever as funções teste que minimizam $\langle\hat{H}\rangle'$, escreve-se os parâmetros $\alpha, \beta, \gamma\dots$ que fazem esse papel, ou seja,

$$\frac{\partial\langle\hat{H}\rangle'}{\partial\alpha} = \frac{\partial\langle\hat{H}\rangle'}{\partial\beta} = \frac{\partial\langle\hat{H}\rangle'}{\partial\gamma} = \dots = 0. \quad (2.18)$$

Evidentemente, o mínimo absoluto de $\langle\hat{H}\rangle'$ obtido por este método resulta em um limite superior do menor autovalor de \hat{H} . Este limite pode ser uma boa aproximação

para o autovalor de menor energia se a função teste for flexível o suficiente para simular a autofunção Ψ_0 do estado fundamental. Os outros extremos de $\langle \hat{H} \rangle'$ podem corresponder aos estados excitados do sistema e, nestes casos, pode-se concluir que a função teste é suficientemente adaptável para representar os autoestados desejados de $\langle \hat{H} \rangle$ com uma boa aproximação. Uma maneira de se escrever essas funções teste é utilizando o método de Rayleigh-Ritz, que é uma ponte entre a mecânica ondulatória e a mecânica matricial, que será descrito na próxima seção.

2.1.3 O Método Variacional de Rayleigh-Ritz

Uma das mais importantes aplicações do princípio variacional é o método de Rayleigh-Ritz. Este procedimento é aplicável ao espectro discreto de um operador Hermitiano e consiste em usar como função teste $|\tilde{\Psi}\rangle$ uma combinação linear de N funções $|\Phi\rangle$, linearmente independentes e de quadrado integrável como [3, 2]

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Phi_i\rangle. \quad (2.19)$$

As funções $|\Phi_i\rangle$ são denominadas um conjunto de *funções de base*. Os coeficientes c_i são determinados pelo princípio variacional e suas partes real e imaginária são parâmetros que variam independentemente. Pode-se interpretar $|\tilde{\Psi}\rangle$ como um vetor em um espaço N -dimensional que é expandido nas bases $|\Phi_i\rangle$. Os coeficientes c_i são as componentes desse vetor.

De uma forma geral, as funções de base $|\Phi_i\rangle$ não precisam ser ortonormais. No entanto estas serão consideradas, para o método de Rayleigh-Ritz, como sendo funções de base reais e ortonormais, ou seja,

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (2.20)$$

em que δ_{ij} é o delta de Kronecker. A representação matricial do operador Hamiltoniano nas bases $|\Phi_i\rangle$ é uma matriz \mathbf{H} $N \times N$ com elementos

$$(\mathbf{H})_{ij} = H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle. \quad (2.21)$$

Como o Hamiltoniano é Hermitiano e as bases são reais, \mathbf{H} é simétrico, ou seja, $H_{ij} = H_{ji}$.

A função teste é normalizada, então

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_i c_i^2 = 1. \quad (2.22)$$

O valor esperado

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{ij} c_i \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle c_j = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} \quad (2.23)$$

é uma função dos coeficientes da expansão. Desta forma, o problema quântico foi formulado de tal forma que o objetivo será encontrar um conjunto de parâmetros da função teste que minimizam o valor esperado do operador Hamiltoniano. No entanto, não é possível calcular diretamente

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (2.24)$$

devido ao vínculo (2.22). Mais uma vez será necessária a utilização do método dos multiplicadores de Lagrange para calcular o problema de minimização. Subtraíndo zero em (2.24) tem-se

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \left[\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle - \tilde{E} \left(\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle - 1 \right) \right] = 0 \quad (2.25)$$

De todos os parâmetros, escolhemos um c_k específico para fazer a variação. Substituindo a função teste (2.19) e o vínculo (2.22) em (2.25), tem-se

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \left\{ \sum_{ij} c_i c_j \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_i \rangle - \tilde{E} \left(\sum_i c_i^2 - 1 \right) \right\} = 0 \quad (2.26)$$

e de acordo com (2.21)

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \left(\sum_{ij} c_i c_j H_{ij} - \tilde{E} \sum_i c_i^2 + \tilde{E} \right) = 0. \quad (2.27)$$

Derivando, tem-se

$$\sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik} - 2\tilde{E}c_k = 0, \quad (2.28)$$

mas sabemos que $H_{ij} = H_{ji}$, então

$$\sum_j H_{ij} c_j - \tilde{E}c_i = 0. \quad (2.29)$$

Pode-se escrever esse conjunto de equações na forma matricial introduzindo o vetor coluna \mathbf{c} com elementos c_i

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \tilde{E}\mathbf{c} \quad (2.30)$$

que é o problema padrão de autovalor para a matriz \mathbf{H} .

Note que a expressão (2.30) pode ser resolvida para fornecer N autovetores ortonormais \mathbf{c}^α com os autovalores correspondentes \tilde{E}_α , que por conveniência foram arranjados de tal forma que $\tilde{E}_0 \leq \tilde{E}_1 \leq \dots \leq \tilde{E}_{N-1}$. Então tem-se

$$\mathbf{H}\mathbf{c}^\alpha = \tilde{E}_\alpha \mathbf{c}^\alpha, \quad \alpha = 0, 1, \dots, N-1 \quad (2.31)$$

com

$$(\mathbf{c}^\alpha)^\dagger \mathbf{c}^\beta = \sum_i c_i^\alpha c_i^\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.32)$$

Introduzindo a matriz diagonal $\tilde{\mathbf{E}}$ contendo os autovalores \tilde{E}_α e a matriz dos autovetores \mathbf{C} definida como $C_{i\alpha} = c_i^\alpha$, as N relações contidas em (2.31) podem ser escritas como

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\tilde{\mathbf{E}}, \quad (2.33)$$

que é a equação de Schrödinger na forma matricial.

Desta forma, o problema de encontrar um conjunto de coeficientes c_i que minimizam o valor esperado do Hamiltoniano foi reduzido a uma diagonalização da matriz \mathbf{H} . Esta redução é muito vantajosa para a solução numérica da equação de Schrödinger.

Agora pode-se enunciar um importante teorema da Química Quântica:

Dada uma função de onda normalizada $|\tilde{\Psi}\rangle$ que satisfaça condições de contorno apropriadas, então o valor esperado do Hamiltoniano é um limite superior da energia do estado fundamental exato.

Isto já era esperado e este teorema foi demonstrado anteriormente quando encontrou-se a equação de Schrödinger para a função de onda $|\Psi\rangle$ como sendo a condição de mínimo do valor esperado do Hamiltoniano $\langle\hat{H}\rangle$. Quando se utilizar qualquer função de onda teste $|\tilde{\Psi}\rangle$, que difira de $|\Psi\rangle$ por um $\delta|\Psi\rangle$ por menor que seja, o resultado será um valor esperado $\langle\hat{H}\rangle'$ maior que $\langle\hat{H}\rangle$. Em particular, o princípio variacional nos assegura que o menor autovalor \tilde{E}_0 expandido em funções de base $|\Phi_i\rangle$ é a melhor aproximação da energia do estado fundamental de \hat{H} , ou seja,

$$\tilde{E}_0 = \langle\tilde{\Psi}_0|\hat{H}|\tilde{\Psi}_0\rangle \geq E_0 \quad (2.34)$$

onde a igualdade vale apenas quando $\tilde{\Psi}_0$ for idêntico ao Ψ_0 .

2.2 O Problema Molecular

Seja um sistema molecular formado por N elétrons (indexados por i, j, \dots) e M núcleos (indexados por A, B, \dots) conforme ilustrado para dois núcleos e dois elétrons na figura (2.1).

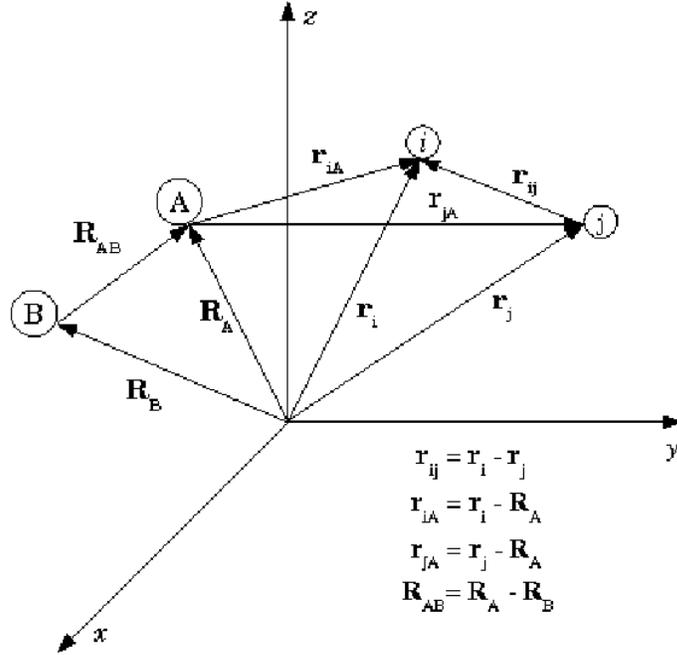


Figura 2.1: Representação de um sistema molecular com dois núcleos e dois elétrons.

A distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo é $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétrons é $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e a distância entre o A -ésimo e o B -ésimo núcleos é $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$.

O problema molecular consiste em resolver a equação de Schrödinger (2.17) para esse sistema. O Hamiltoniano molecular é dado por

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN}. \quad (2.35)$$

\hat{T}_N e \hat{T}_e correspondem aos operadores energia cinética nuclear e eletrônico, respectivamente:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (2.36)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.37)$$

em que M_A corresponde à massa do núcleo A e m_e é a massa do elétron. Os Laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem diferenciações em relação as coordenadas do i -ésimo elétron e do A -ésimo núcleo.

V_{NN} e V_{ee} representam os potenciais de repulsão núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente:

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (2.38)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.39)$$

em que e é a carga do elétron e Z_A corresponde ao número atômico do núcleo A .

E, finalmente, V_{eN} representa a atração coulombiana elétron-núcleo:

$$V_{eN} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}}. \quad (2.40)$$

Em unidades atômicas ($\hbar = e = m_e = 1$), a equação de Schrödinger para o sistema molecular será

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}). \quad (2.41)$$

Devido à considerável interação elétron-núcleo (2.40), não é possível resolver esta equação simplesmente fazendo uma separação de variáveis (eletrônica e nuclear). Por isso, é necessário a utilização de aproximações. Uma aproximação muito conhecida na física de moléculas será apresentada a seguir.

2.2.1 A Aproximação Adiabática de Born-Oppenheimer

Baseados no fato da massa do núcleo atômico ser cerca de duas mil vezes maior que a massa do elétron, Born e Oppenheimer [1] propuseram uma aproximação adiabática para solucionar a equação de Schrödinger molecular.

Devido a grande diferença entre as massas, a aproximação adiabática diz que:

Se os núcleos estão se movendo, assim o fazem a uma velocidade muito menor que a dos elétrons, de tal forma que se pode considerar que os elétrons em uma molécula movem-se em um campo onde os núcleos estão fixos.

Considerando uma expansão adiabática é possível separar $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})$ em duas funções. Uma que seja função apenas das coordenadas nucleares ($\{\mathbf{R}_A\}$) e outra que seja função das coordenadas eletrônicas ($\{\mathbf{r}_i\}$), mas que dependa parametricamente de \mathbf{R} .

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \zeta(\{\mathbf{R}_A\})\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.42)$$

Substituindo em (2.41), tem-se

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \zeta \phi = E \zeta \phi. \quad (2.43)$$

Aplicando cada termo, tem-se

$$-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \zeta \phi - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \zeta \phi + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \zeta \phi + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \zeta \phi - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \zeta \phi = E \zeta \phi \quad (2.44)$$

Desenvolvendo o primeiro termo, tem-se

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \zeta \phi &= -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} [\phi(\nabla_A^2 \zeta) + \zeta(\nabla_A^2 \phi) + 2(\nabla_A \phi \cdot \nabla_A \zeta)] = \\
&-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\phi(\nabla_A^2 \zeta)}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\zeta(\nabla_A^2 \phi)}{M_A} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A \phi \cdot \nabla_A \zeta}{M_A}
\end{aligned} \tag{2.45}$$

De acordo com a aproximação adiabática, $\nabla_A^2 \phi$ e $\nabla_A \phi$ são muito pequenos. Além disso, como dito anteriormente, M_A é muito maior que a massa do elétron. Desta forma, os dois últimos termos da equação (2.45) são desprezíveis. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer. Portanto

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \phi \frac{\nabla_A^2 \zeta}{M_A} - \frac{\zeta}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \zeta \phi + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\zeta \phi}{r_{ij}} - \\
\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \zeta \phi = E \zeta \phi.
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Dividindo toda a equação por $\zeta \phi$ e separando as variáveis, tem-se

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2\zeta} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \zeta}{M_A} - E = \\
\frac{1}{2\phi} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}
\end{aligned} \tag{2.47}$$

Pode-se considerar que a localização dos núcleos é constante, como se eles estivessem fixos. Desta forma, tanto o lado esquerdo quanto o lado direito da equação acima tornam-se iguais a uma constante relativa as distâncias entre os núcleos consideradas fixas. Portanto obtem-se duas equações. A primeira expressa a parte da dinâmica nuclear, e a segunda a parte eletrônica.

$$-\frac{1}{2\zeta} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \zeta}{M_A} - E = -\varepsilon(\{\mathbf{R}\}) \tag{2.48}$$

$$\frac{1}{2\phi} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} = -\varepsilon(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.49)$$

Multiplicando (2.48) por ζ , tem-se

$$-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \zeta}{M_A} - E\zeta = -\varepsilon(\{\mathbf{R}\})\zeta \quad (2.50)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \varepsilon(\{\mathbf{R}\}) \right] \zeta = E \zeta \quad (2.51)$$

O termo que está entre colchetes é identificado como o operador Hamiltoniano nuclear.

Obtemos então a equação de Schrödinger nuclear

$$\hat{H}_N \zeta = E\zeta, \quad (2.52)$$

em que sua solução descreve a vibração, rotação e translação da molécula.

E agora multiplicando (2.49) por $-\phi$, tem-se

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \phi = \varepsilon(\{\mathbf{R}\}) \phi \quad (2.53)$$

O termo entre colchetes corresponde ao operador Hamiltoniano eletrônico. Então obtem-se a equação de Schrödinger eletrônica

$$\hat{H}_e \phi = \varepsilon(\{\mathbf{R}\}) \phi. \quad (2.54)$$

Dentro da ABO, os núcleos estão fixos e a repulsão eletromagnética entre eles pode ser considerada constante. Assim, o fato do termo de repulsão entre os núcleos fazer parte do Hamiltoniano eletrônico não é um problema para a separação de variáveis feita anteriormente. Qualquer constante adicionada a um operador apenas acrescenta um valor a mais sem ter nenhum efeito na autofunção correspondente. Desta forma, a energia

total do sistema do ponto de vista dos elétrons é o valor esperado $\langle \hat{H}_e \rangle$ do Hamiltoniano eletrônico.

A solução para a equação (2.54) é a função de onda eletrônica $\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$ que descreve o movimento dos elétrons dependendo explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das nucleares. Essa dependência paramétrica significa que para cada arranjo do núcleo, ϕ é uma função diferente das coordenadas eletrônicas.

Note que para se escrever explicitamente o Hamiltoniano nuclear \hat{H}_N é necessário solucionar a equação eletrônica para várias posições dos núcleos, obtendo uma superfície de energia potencial, ou seja, a energia total para núcleos fixos é o potencial do movimento nuclear.

O Hamiltoniano na equação (2.54), que descreve a dinâmica dos elétrons, depende apenas das coordenadas espaciais do sistema. Desta forma, para descrever completamente o problema eletrônico, é necessário especificar o spin dos elétrons. A melhor maneira de se fazer isso é introduzindo uma função de onda anti-simétrica, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, descrita em termos do determinante de Slater. O problema eletrônico consiste em descrever N elétrons indistinguíveis que não ocupam o mesmo estado quântico devido ao spin. A solução deste problema torna-se inviável devido a dimensão das bases utilizadas no determinante de Slater. Assim, métodos aproximativos são fundamentais na solução de problemas desse tipo. A aproximação de Hartree-Fock[2] é a mais aplicada e consiste em se utilizar no lugar de um conjunto completo de determinantes de Slater, um único determinante. Isto permite transformar o complicado problema de N elétrons em um problema de um elétron onde a repulsão elétron-elétron é tratada de forma média. Ainda assim, a solução analítica para a equação eletrônica é inviável fazendo-se necessário

a utilização de métodos numéricos. Em [2], pode-se encontrar um estudo detalhado do problema eletrônico já que o objetivo deste trabalho está relacionado apenas com a solução da equação nuclear.

Nos próximos capítulos será apresentado um estudo detalhado da equação nuclear em uma e em duas dimensões bem como as metodologias numéricas desenvolvidas para solucioná-las.

Capítulo 3

Cálculo Unidimensional

Neste capítulo, serão apresentados alguns métodos numéricos utilizados para a solução da equação de Schrödinger do movimento dos núcleos unidimensional. Estes serão aplicados no cálculo de alguns sistemas moleculares unidimensionais.

3.1 Descrição do Problema Numérico

Para a solução numérica da equação da dinâmica dos núcleos em uma dimensão, expandimos a função de onda nuclear ζ em funções de base $|\phi_i\rangle$, de acordo com o método variacional de Rayleigh-Ritz, apresentado no capítulo anterior. Desta forma, obtemos a equação de Schrödinger na forma matricial

$$\mathbf{H}_N \mathbf{C} = \mathbf{C} \tilde{\mathbf{E}}, \quad (3.1)$$

em que $\mathbf{H}_N = \mathbf{T} + \mathbf{V}$, cujos os elementos são dados por

$$T_{ij} = \langle \phi_i | \mathbf{T} | \phi_j \rangle = -\frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^*(x) \frac{d^2 \phi_j(x)}{dx^2} dx = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\phi_i^*(x)}{dx} \frac{d\phi_j(x)}{dx} dx \quad (3.2)$$

$$V_{ij} = \langle \phi_i | \mathbf{V} | \phi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^*(x) V(x) \phi_j(x) dx. \quad (3.3)$$

Na matriz da energia cinética, foi feita uma integração por partes considerando as condições de contorno das funções de base.

O procedimento computacional consiste basicamente em contruir a matriz Hamiltoniana e diagonalizá-la. Nas seções seguintes, serão apresentadas algumas metodologias estudadas neste trabalho.

3.2 Metodologias Numéricas

A escolha de boas funções de base é uma preocupação fundamental para a eficiência computacional na solução numérica da equação de Schrödinger, visto que o programa é baseado na diagonalização de uma matriz que tem sua dimensão determinada pelo número de funções de base utilizadas. Serão apresentadas duas representações de funções de base: a FBR e a DVR.

3.2.1 Representação de Bases Finitas

A FBR é a maneira mais tradicionalmente utilizada de se expandir a função de onda. Essa é uma representação de um conjunto de funções de base na qual a matriz da energia cinética é diagonal. Esta característica faz com que estas funções de base sejam eficientes computacionalmente visto que ela elimina uma integração numérica. Um exemplo de FBR são as autofunções da partícula numa caixa

$$g_j(x) = \left(\frac{2}{b-a} \right)^{1/2} \sin \left[\frac{j\pi(x-a)}{b-a} \right] \quad j = 1, \dots, N-1 \quad (3.4)$$

Os elementos da matriz energia cinética utilizando essas autofunções como base podem ser integrados analiticamente e são dados por:

$$T_{ij} = \frac{1}{2m} \int_a^b \frac{dg_i^*(x)}{dx} \frac{dg_j(x)}{dx} dx = \delta_{ij} \frac{-j^2\pi^2}{(a-b)^2} \quad (3.5)$$

Nesta representação, os elementos da matriz energia potencial são computados utilizando uma quadratura Gaussiana[15] em que o número de pontos da quadratura é o

mesmo de funções de base. Os pontos da quadratura são igualmente espaçados:

$$x_i = a + \frac{(b-a)i}{N} \quad i = 1, \dots, N-1 \quad (3.6)$$

em que a e b são os limites de integração.

3.2.2 Representação da Variável Discreta

A DVR é uma representação em que o operador energia potencial é diagonal. As funções de base contínuas são indexadas em certos valores discretos das variáveis numa malha de um espaço de coordenadas (quadratura gaussiana). Este método baseia-se na construção de um conjunto de funções de base com a propriedade

$$f_i(x_j) = \delta_{ij}, \quad (3.7)$$

em que x_j são os pontos de uma quadratura gaussiana.

Essas funções são obtidas por meio de um conjunto de funções primitivas e de uma quadratura gaussiana associada. As funções primitivas

$$g_i(x), \quad i = 1, \dots, N_g, \quad (3.8)$$

obedecem a relação de completeza

$$\sum_{i=1}^{N_g} |g_i\rangle\langle g_i| = \mathbf{1}. \quad (3.9)$$

Os pontos da quadratura gaussiana são os autovalores da matriz cujos elementos são

$$X_{ij} = \langle g_i | \hat{x} | g_j \rangle = \int g_i^*(x) x g_j(x) dx, \quad (3.10)$$

O procedimento para se gerar as funções de base DVR numericamente será descrito a seguir. Para escrever as funções f_i em termos das funções primitivas utiliza-se a relação

(3.9)

$$f_i(x) = \langle x|f_i \rangle = \sum_{j=1}^{N_g} \langle x|g_j \rangle \langle g_j|f_i \rangle. \quad (3.11)$$

O termo $\langle g_j|f_i \rangle$ é calculado integrando-se com uma quadratura gaussiana e impondo-se a propriedade (3.7)

$$\langle g_j|f_i \rangle = \sum_{l=1}^{N_g} \omega_l g_j^*(x_l) f_i(x_l) = \omega_i g_j^*(x_i). \quad (3.12)$$

Assim, as funções geradas são dadas por

$$f_i(x) = \omega_i \sum_{j=1}^{N_g} g_j^*(x_i) g_j(x), \quad i = 1, \dots, N_g. \quad (3.13)$$

Desta forma, obtem-se, para cada ponto da quadratura x_i , o peso ω_i dado por,

$$\omega_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^{N_g} g_j^*(x_i) g_j(x_i)}. \quad (3.14)$$

Normalizando as funções f_i , tem-se que

$$\bar{f}_i(x) = k_i f_i(x), \quad i = 1, \dots, N_g \quad (3.15)$$

$$\int \bar{f}_i^*(x) \bar{f}_i(x) dx = \sum_{l=1}^{N_g} \omega_l k_i^* k_i f_i^*(x_l) f_i(x_l) = \omega_i k_i^2 = 1. \quad (3.16)$$

Assim,

$$k_i = \frac{1}{\sqrt{\omega_i}}, \quad (3.17)$$

e a função DVR normalizada será

$$\bar{f}_i(x) = \frac{1}{\sqrt{\omega_i}} \sum_{j=1}^{N_g} g_j^*(x_i) g_j(x) \quad (3.18)$$

Obtidas as funções de base, é possível construir as matrizes dos operadores energia potencial e energia cinética. Os elementos da matriz energia potencial são dados por

$$V_{ij} = \langle \bar{f}_i | \mathbf{V} | \bar{f}_j \rangle = \int \bar{f}_i^*(x) V(x) \bar{f}_j(x) dx. \quad (3.19)$$

Realizando-se a integral anterior utilizando-se a quadratura gaussiana, temos

$$V_{ij} = \sum_{l=1}^{N_g} \omega_l \bar{f}_i^*(x_l) V(x_l) \bar{f}_j(x_l) = \sum_{l=1}^{N_g} \omega_l \frac{1}{\sqrt{\omega_i}} \frac{1}{\sqrt{\omega_j}} \delta_{il} V(x_l) \delta_{jl}. \quad (3.20)$$

Finalmente,

$$V_{ij} = \delta_{ij} V(x_i). \quad (3.21)$$

A expressão (3.21) mostra a principal característica do método DVR, que é a matriz \mathbf{V} ser diagonal.

Os elementos da matriz do operador energia cinética são dados por

$$T_{ij} = -\frac{1}{2m} \int \bar{f}_i^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \bar{f}_j(x) dx \quad (3.22)$$

Além de diagonalizar o operador energia potencial, a DVR possui uma outra grande vantagem que a destaca de outras funções de base em termos de eficiência computacional.

A matriz do operador energia cinética também pode ser obtida analiticamente.

Utilizando uma quadratura uniforme (pontos igualmente espaçados)

$$x_i = a + \frac{(b-a)i}{N} \quad i = 1, \dots, N-1 \quad (3.23)$$

em que a e b são os limites de integração.

E suas funções primitivas associadas, as autofunções da partícula numa caixa

$$g_j(x) = \left(\frac{2}{b-a} \right)^{1/2} \sin \left[\frac{j\pi(x-a)}{b-a} \right] \quad j = 1, \dots, N-1 \quad (3.24)$$

Colbert e Miller [16] obtiveram analiticamente uma expressão para a matriz do operador energia cinética, que além de muito simples é uma expressão universal para sistemas unidimensionais, ou seja, independe da função geratriz utilizada e do sistema estudado.

Desta forma, os elementos da matriz energia cinética são dados por

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left\{ \frac{(2N^2 + 1)}{3} - \frac{1}{\sin^2 \left[\frac{\pi i}{N} \right]} \right\}, \quad i = j \quad (3.25)$$

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(-1)^{i-j}}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left\{ \frac{1}{\sin^2 \left[\frac{\pi(i-j)}{2N} \right]} - \frac{1}{\sin^2 \left[\frac{\pi(i+j)}{2N} \right]} \right\}, \quad i \neq j \quad (3.26)$$

que serão as expressões utilizadas neste trabalho.

Estas duas representações (DVR e FBR) são isomorfas. Uma outra maneira de introduzir a DVR é usar as propriedades da quadratura Gaussiana para gerar uma transformação entre FBR e DVR. Os autovalores obtidos após a diagonalização da matriz Hamiltoniana na DVR e na FBR são iguais (com acurácia equivalente), utilizando o mesmo número de funções de base e de pontos da quadratura.

O uso combinado das duas representações é de grande utilidade e mais eficiente, principalmente em problemas multidimensionais, que utilizadas independentemente. Como o problema tratado neste capítulo é unidimensional não existe vantagens em usar as duas representações concomitantemente, assim como não existe distinção entre o uso de uma ou outra representação em termos de resultados ou eficiência computacional. Essas representações foram utilizadas neste trabalho, principalmente, como objeto de estudo e aprimoramento das noções de métodos numéricos de resolução da equação de Schrödinger.

DVR Numericamente Otimizada

Uma extensão do método DVR foi desenvolvido por Soares Neto e Costa [17] que propuseram funções de bases DVR e pontos da quadratura otimizadas numericamente para cada problema a ser resolvido. Neste método, o procedimento consiste em resolver o problema primeiramente utilizando uma quadratura igualmente espaçada e as autofunções da partícula numa caixa como primitivas. Obtendo as autofunções do problema, estas serão as novas funções primitivas. Desta forma, a nova quadratura é calculada utilizando as autofunções do próprio problema, ou seja, os pontos em que a nova matriz Hamiltoniana será calculada são otimizados para o potencial do problema.

3.3 Sistemas Estudados e Resultados

O objetivo agora é testar a eficiência das metodologias propostas utilizando sistemas quânticos simples em que as soluções são bem conhecidas.

Para o cálculo unidimensional, foram desenvolvidos dois programas numéricos, um utilizando funções de base FBR e outro utilizando DVR.

O programa de FBR foi construído de acordo com a seção 3.2.1, utilizando as autofunções da partícula numa caixa como base. Este foi testado para o potencial do oscilador harmônico simples e para o potencial de morse da molécula de H_2 cujos resultados (autovalores) serão apresentados mais adiante.

No programa DVR, foram utilizadas as autofunções da partícula numa caixa como funções primitivas. A matriz Hamiltoniana foi construída como mostrado na seção 3.2.2 e o programa também foi testado para os dois sistemas citados.

3.3.1 Oscilador Harmônico Simples

O Oscilador Harmônico Simples (OHS) possui uma grande importância na Física Quântica, por ser um protótipo de sistemas que envolvam oscilações. Portanto, pode ser usado no estudo de vibrações de átomos em moléculas diatômicas. O potencial do oscilador é uma função parabólica dada por

$$V(x) = \frac{C}{2}x^2 \quad (3.27)$$

em que C é uma constante. Por simplicidade, será considerado $C = 1$.

Para o OHS a Mecânica Clássica prevê que a energia total E da partícula pode assumir qualquer valor (grandeza contínua). No entanto, a Mecânica Quântica prevê que apenas alguns valores discretos de E são possíveis, pois a partícula está limitada pelo potencial a uma região de extensão finita. A solução analítica da equação de Schrödinger para o OHS fornece que os autovalores para este potencial são dados por

$$E_n = (n + (1/2))h\nu \quad (n = 0, 1, 2 \dots) \quad (3.28)$$

em que ν é a frequência de oscilação angular clássica da partícula no potencial dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{m}}$$

O Oscilador Harmônico, apesar de muito simples, é muito utilizado como um primeiro teste de metodologias numéricas unidimensionais por obter soluções analíticas, ou seja, soluções exatas.

Resultados para o OHS

Para o OHS, os dois programas foram testados para alguns valores de funções de base, mas serão apresentados os autovalores obtidos para 100 funções de base FBR e DVR. Este

sistema está definido de $-10 a_0$ a $10 a_0$ (limite de integração) e foram utilizados $m = 1ua$ e \hbar em unidades atômicas ($\hbar = 1 ua$), como vem sendo considerado ao longo do trabalho.

A tabela a seguir mostra os 15 primeiros autovalores (energias) obtidos numericamente nos dois programas comparados com os valores exatos.

Estado	Energias - FBR (H)	Energias - DVR (H)	Energias - Exato (H)
1	0,500 000 000 000 009	0,500 000 000 000 009	0,5
2	1,500 000 000 000 010	1,500 000 000 000 020	1,5
3	2,500 000 000 000 023	2,500 000 000 000 037	2,5
4	3,500 000 000 000 038	3,500 000 000 000 035	3,5
5	4,500 000 000 000 052	4,500 000 000 000 098	4,5
6	5,500 000 000 000 054	5,500 000 000 000 094	5,5
7	6,500 000 000 000 077	6,500 000 000 000 130	6,5
8	7,500 000 000 000 098	7,500 000 000 000 095	7,5
9	8,500 000 000 000 124	8,500 000 000 000 121	8,5
10	9,500 000 000 000 083	9,500 000 000 000 115	9,5
11	10,50 000 000 000 011	10,50 000 000 000 014	10,5
12	11,50 000 000 000 012	11,50 000 000 000 015	11,5
13	12,50 000 000 000 011	12,50 000 000 000 014	12,5
14	13,50 000 000 000 014	13,50 000 000 000 028	13,5
15	14,50 000 000 000 013	14,50 000 000 000 032	14,5

Tabela 3.1: Estados Vibracionais para o OHS encontrados nos dois programas desenvolvidos, comparados com os valores exatos.

Analisando a tabela, observa-se a boa precisão dos dois métodos utilizados e a equivalências dos mesmos.

3.3.2 Moléculas Diatômicas

O estudo dos estados rovibracionais de qualquer molécula diatômica em um estado eletrônico ligado pode ser feito unidimensionalmente. Seja um sistema formado pelos dois núcleos de uma molécula diatômica qualquer, conforme representado na figura 3.1.

O Hamiltoniano para este sistema é dado por

$$\hat{H}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = -\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2 + V(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|). \quad (3.29)$$

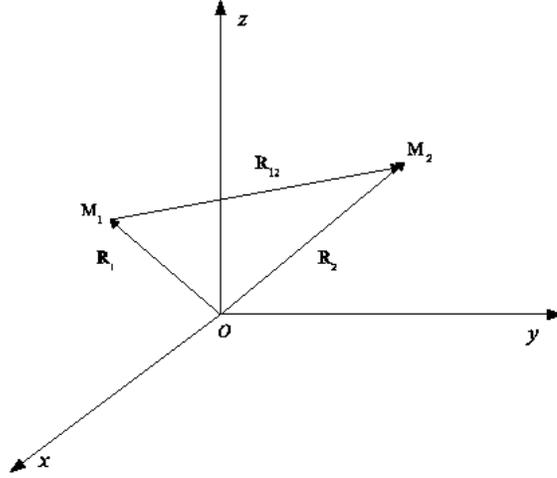


Figura 3.1: Representação do sistema de coordenadas cartesianas dos núcleos (M_1 e M_2) de uma molécula diatômica

Este sistema é definido por seis coordenadas, mas é possível reduzir os graus de liberdade introduzindo a coordenada relativa entre os dois núcleos (\mathbf{x}) e a coordenada do centro de massa do sistema (\mathbf{X}) dadas por

$$\mathbf{x} = (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \quad \mathbf{X} = \frac{M_1\mathbf{R}_1 + M_2\mathbf{R}_2}{M_1 + M_2}. \quad (3.30)$$

Definindo a massa reduzida da molécula (μ) e a massa total da molécula (M)

$$\mu = \frac{M_1M_2}{M_1 + M_2} \quad M = M_1 + M_2 \quad (3.31)$$

pode-se escrever o Hamiltoniano da molécula agora como função dessas novas coordenadas

$$\hat{H}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{x}}^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{X}}^2 + V(|\mathbf{x}|). \quad (3.32)$$

Desta forma, pode-se separar a equação de Schrödinger do sistema em uma que dependa do centro de massa e outra que dependa da coordenada entre os núcleos. Separando as variáveis,

$$\zeta(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \zeta_{int}(\mathbf{x})\zeta_{CM}(\mathbf{X}) \quad (3.33)$$

e substituindo na equação de Schrödinger, tem-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\zeta_{CM}\nabla_{\mathbf{x}}^2\zeta_{int} - \frac{\hbar^2}{2M}\zeta_{int}\nabla_{\mathbf{x}}^2\zeta_{CM} + V(|\mathbf{x}|)\zeta_{int}\zeta_{CM} = E\zeta_{int}\zeta_{CM}. \quad (3.34)$$

Usando o valor esperado do Hamiltoniano do centro de massa e, em seguida, dividindo (3.34) por ζ_{CM} , tem-se

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{x}}^2 + V(|\mathbf{x}|) \right\} \zeta_{int}(\mathbf{x}) = \{E - E_{CM}\}\zeta_{int}(\mathbf{x}), \quad (3.35)$$

em que E_{CM} é o valor esperado do Hamiltoniano do centro de massa. Esta energia corresponde à energia de translação da molécula e é constante, já que não existe nenhuma força externa ao sistema. Por simplicidade, essa energia será considerada igual a zero, portanto $E = E_{int}$.

Desta forma, um problema descrito por seis coordenadas foi reduzido para apenas três coordenadas internas. Devido a sua simetria radial, é possível tratar o problema em coordenadas esféricas. Então tem-se,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) \right\} \zeta_{int}(r, \theta, \varphi) = E\zeta_{int}(r, \theta, \varphi), \quad (3.36)$$

em que

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad (3.37)$$

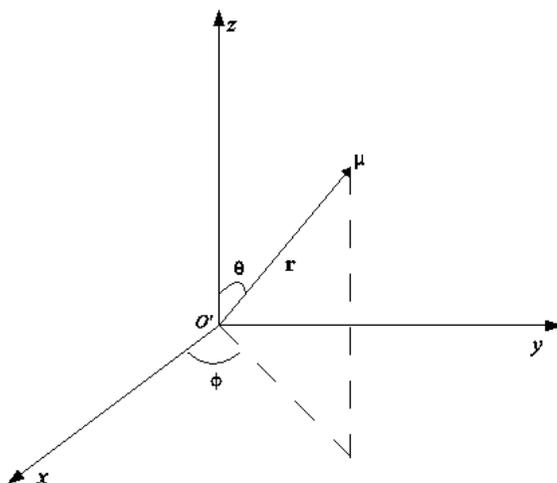


Figura 3.2: Representação das coordenadas esféricas da massa reduzida de uma molécula diatômica.

Como o potencial só depende da coordenada radial, é possível separar a função de onda em uma radial e outra angular,

$$\zeta_{int}(r, \theta, \varphi) = \rho(r)\omega(\theta, \varphi) \quad (3.38)$$

Substituindo (3.38) em (3.36), tem-se

$$\frac{\omega}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \frac{2\mu\omega}{\hbar^2} (E - V(r)) \rho = \rho \frac{\hat{L}^2 \omega}{r^2}. \quad (3.39)$$

Multiplicando por $\frac{r^2}{\rho\omega}$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = \frac{\hat{L}^2 \omega}{\omega}. \quad (3.40)$$

Na equação acima, o lado esquerdo depende apenas da coordenada radial e o lado direito das coordenadas angulares. Desta forma, os dois lados são iguais a uma constante λ e obtemos duas equações

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \rho(r) = \lambda \rho(r) \quad (3.41)$$

$$\hat{L}^2\omega(\theta, \varphi) = \lambda\omega(\theta, \varphi) \quad (3.42)$$

A equação (3.42) já tem solução analítica conhecida. Tem como autofunção os harmônicos esféricos ($Y_l^m(\theta, \varphi)$) com autovalores $\lambda = l(l + 1)$.

Fazendo $\psi(r) = r\rho(r)$ e substituindo o valor de λ em (3.41), obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2\psi(r)}{\partial r^2} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l + 1) \right) \psi(r) = E\psi(r). \quad (3.43)$$

Esta equação é o problema unidimensional ao qual o sistema de dois núcleos se reduziu.

O termo entre parênteses em (3.43) é denominado potencial efetivo ($V_{ef}(r)$) e é composto do potencial $V(r)$, determinado pela curva de energia potencial (unidimensional) e do potencial determinado pelo estado rotacional.

Note que para qualquer molécula diatômica, a expressão do potencial rotacional é a mesma, dependendo apenas da massa dos seus núcleos (compondo μ) e do estado de rotação l . Para cada molécula a curva de energia potencial é ajustada para uma expressão analítica fornecendo $V(r)$.

A molécula diatômica estudada foi H_2 , e sua curva de potencial foi ajustada para um potencial de Morse, dado por

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-R_e)}]^2 \quad (3.44)$$

com,

$$D_e = 0,1744 H,$$

$$\beta = 1,02764 a_0^{-1},$$

$$R_e = 1,40201 a_0.$$

Em que D_e é a energia de dissociação, β é o parâmetro que define a curvatura do potencial, ou seja, se o potencial é de longo ou curto alcance e R_e é a distância de equilíbrio.

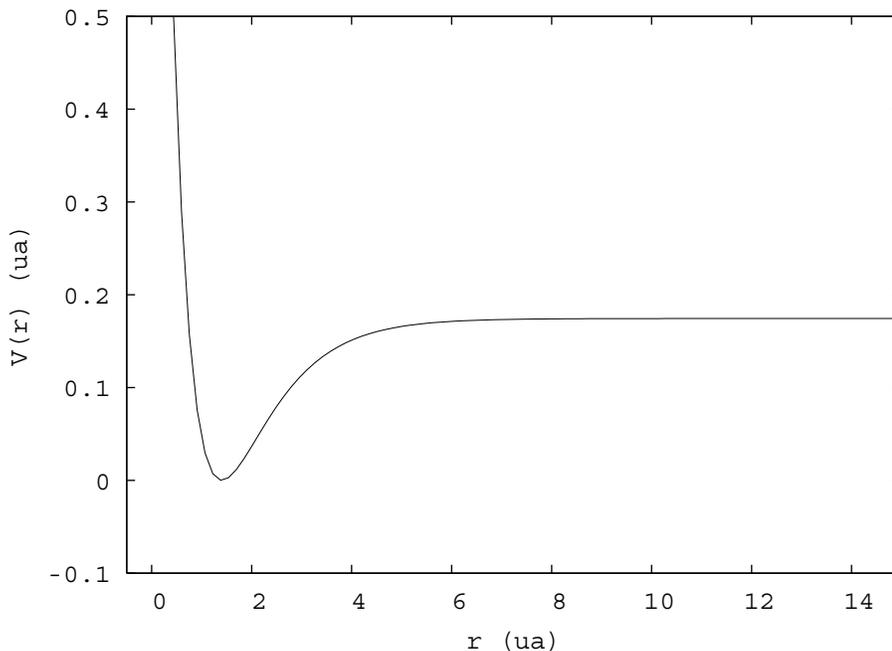


Figura 3.3: Curva de Potencial de Morse ajustada para a molécula de H_2

Resultados para a molécula de H_2

Para a molécula de H_2 , serão apresentados os resultados obtidos para as energias vibracionais no estado de rotação $l = 0$. Desta forma, o potencial efetivo ($V_{ef}(r)$) é exatamente o potencial de Morse. A massa reduzida do sistema é $\mu = 918,49108886719 \text{ ua}$ e o intervalo de integração foi definido de $0 a_0$ a $15 a_0$. Todos os cálculos foram realizados em Unidades Atômicas, mas os autovalores serão apresentados em cm^{-1} ($1,0ua = 219476cm^{-1}$), para melhor comparação.

A tabela a seguir mostra as 17 primeiras energias vibracionais encontradas, utilizando 200 funções de base nos dois programas, comparadas com os valores exatos do potencial

de Morse para os parâmetros apresentados.

Estado	Energias - FBR (cm^{-1})	Energias - DVR (cm^{-1})	Energias - Exato (cm^{-1})
1	2166,1	2166,1	2166,1
2	6308,9	6308,9	6308,9
3	10199,4	10199,4	10199,4
4	13837,6	13837,6	13837,6
5	17223,4	17223,4	17223,4
6	20356,9	20356,9	20356,9
7	23238,0	23238,0	23238,0
8	25866,8	25866,8	25866,8
9	28243,3	28243,3	28243,3
10	30367,4	30367,4	30367,4
11	32239,1	32239,1	32239,1
12	33858,6	33858,6	33858,6
13	35225,6	35225,6	35225,5
14	36340,3	36340,3	35340,2
15	37202,7	37202,7	37202,5
16	37812,7	37812,7	37812,6
17	38170,4	38170,4	38170,4

Tabela 3.2: Estados vibracionais para a molécula de H_2 ($l = 0$) encontrados nos dois programas desenvolvidos, comparados com os valores exatos.

A tabela mostra ainda mais claramente a semelhança dos resultados entre os dois métodos utilizados e a boa precisão destes métodos para a obtenção das energias rovibracionais de moléculas diatômicas.

Capítulo 4

Cálculo Bidimensional

Neste capítulo, será estudado a resolução de sistemas bidimensionais, que representa de maneira simples o tratamento de problemas multidimensionais, sendo a generalização mais simples. As metodologias desenvolvidas serão testadas utilizando o potencial bidimensional de Hénon-Heiles. O principal objetivo do estudo bidimensional é desenvolver uma metodologia numérica para o tratamento de problemas multidimensionais.

4.1 Descrição do Problema Numérico

Para um problema nuclear bidimensional, considere o operador Hamiltoniano do movimento dos núcleos em duas dimensões, resultando na equação de Schrödinger bidimensional

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(x, y) \right\} \zeta(x, y) = E\zeta(x, y). \quad (4.1)$$

Para a solução numérica, de acordo com o método variacional já apresentado, devemos expandir a função de onda $\zeta(x, y)$ em termos de funções de base. Mas agora, se trata de uma função com mais de uma variável e se torna inviável expandir em termos de uma

única função de base bidimensional. Então, a expansão é feita da forma

$$\zeta(x, y) = \sum_i^{N_x} \sum_j^{N_y} c_{ij} \alpha_i(x) \beta_j(y) \quad (4.2)$$

em que $\alpha_i(x)$ e $\beta_j(y)$ são funções de base unidimensionais que se anulam nos limites de integração.

Um procedimento importante na resolução de um problema com mais de uma dimensão, é a construção da matriz Hamiltoniana. No caso bidimensional, a matriz é indexada de acordo com as funções de base $\alpha_i(x)$ e é composta por blocos indexados de acordo com as funções $\beta_j(y)$. Ou seja, os elementos da matriz \mathbf{H} são dados por

$$H_{i,il} = \int \alpha_i(x) \mathbf{H}^y \alpha_{il}(x) dx, \quad (4.3)$$

em que os elementos da matriz \mathbf{H}^y , que indexam os blocos, são dados por

$$H_{j,jl}^y = \int \beta_j(y) H(x, y) \beta_{jl}(y) dy. \quad (4.4)$$

Portanto, a matriz \mathbf{H} será, para o exemplo com $N_x = N_y = 3$ da seguinte forma

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \int \alpha_1(x) \mathbf{H}^y \alpha_1(x) dx & \int \alpha_1(x) \mathbf{H}^y \alpha_2(x) dx & \int \alpha_1(x) \mathbf{H}^y \alpha_3(x) dx \\ \int \alpha_2(x) \mathbf{H}^y \alpha_1(x) dx & \int \alpha_2(x) \mathbf{H}^y \alpha_2(x) dx & \int \alpha_2(x) \mathbf{H}^y \alpha_3(x) dx \\ \int \alpha_3(x) \mathbf{H}^y \alpha_1(x) dx & \int \alpha_3(x) \mathbf{H}^y \alpha_2(x) dx & \int \alpha_3(x) \mathbf{H}^y \alpha_3(x) dx \end{pmatrix}$$

Em que, cada elemento de \mathbf{H} é formado pelo bloco $\mathbf{h}^{i,il}$

$$\mathbf{h}^{i,il} = \begin{pmatrix} \int \alpha_i(x) H_{1,1}^y \alpha_{il}(x) dx & \int \alpha_i(x) H_{1,2}^y \alpha_{il}(x) dx & \int \alpha_i(x) H_{1,3}^y \alpha_{il}(x) dx \\ \int \alpha_i(x) H_{2,1}^y \alpha_{il}(x) dx & \int \alpha_i(x) H_{2,2}^y \alpha_{il}(x) dx & \int \alpha_i(x) H_{2,3}^y \alpha_{il}(x) dx \\ \int \alpha_i(x) H_{3,1}^y \alpha_{il}(x) dx & \int \alpha_i(x) H_{3,2}^y \alpha_{il}(x) dx & \int \alpha_i(x) H_{3,3}^y \alpha_{il}(x) dx \end{pmatrix}$$

Depois de integrar por partes o termo da energia cinética considerando as condições de contorno das funções de base, cada elemento da matriz \mathbf{H} será construído da forma

$$\begin{aligned}
H_{i,il} = & \frac{1}{2M} \left\{ \int \beta_j(y)\beta_{jl}(y) \left[\int \frac{d\alpha_i(x)}{dx} \frac{d\alpha_{il}(x)}{dx} dx \right] dy \right\} \\
& + \frac{1}{2M} \left\{ \int \alpha_i(x)\alpha_{il}(x) \left[\int \frac{d\beta_j(y)}{dy} \frac{d\beta_{jl}(y)}{dy} dy \right] dx \right\} \\
& + \int \int \alpha_i(x)\beta_j(y)V(x,y)\alpha_{il}(x)\beta_{jl}(y)dx dy.
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Depois de construída a matriz \mathbf{H} , que possui dimensão $N_x N_y \times N_x N_y$, basta apenas diagonalizá-la.

4.2 Metodologias Numéricas

No cálculo multidimensional, em que as matrizes possuem grandes dimensões, a escolha das funções de base é um fator ainda mais importante. Por isso, as metodologias numéricas mais eficientes são aquelas que utilizam funções de base otimizadas para que se precise do menor número possível de termos na expansão da função de onda.

4.2.1 DVR Multidimensional

O método DVR utiliza funções de base unidimensionais para expandir a função de onda, portanto, para utilizar esta representação em problemas multidimensionais, é preciso fazer um produto direto das funções DVR unidimensionais. O procedimento básico para se empregar esta representação multidimensionalmente será descrito a seguir.

Deseja-se construir dois conjuntos de funções de base unidimensionais ($\alpha_i(x)$ e $\beta_j(y)$) para efetuar a expansão (4.2). Inicialmente, é escolhido um ponto (x_0, y_0) em que o

valor do potencial $V(x, y)$ seja mínimo. Fixa-se então $y = y_0$ e obtem-se um problema unidimensional na direção x

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, y_0) \right\} \alpha(x) = E^x \alpha(x), \quad (4.6)$$

em que as autofunções são justamente as funções de base $\alpha_i(x)$ do problema bidimensional.

Fixando agora $x = x_0$, temos um problema unidimensional na direção y

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(x_0, y) \right\} \beta(y) = E^y \beta(y) \quad (4.7)$$

nos fornecendo as funções de base $\beta_j(y)$.

Esses problemas unidimensionais são resolvidos como foi mostrado no capítulo anterior, expandindo-se as funções desejadas em novas funções de base e utilizando-se o método DVR já apresentado, para a resolução de cada direção. É observado que esse procedimento desenvolvido para utilizar a representação DVR multidimensionalmente gera, naturalmente, bases unidimensionais otimizadas para o potencial em questão.

A matriz Hamiltoniana bidimensional nessa representação é construída da mesma forma descrita na seção anterior. Para tornar o cálculo mais preciso, não integramos o termo da energia cinética por partes como foi feito, mas, de acordo com (4.6) e (4.7), substituímos as segundas derivadas do termo da energia cinética por

$$-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \alpha_i(x) = (E_i^x - V(x, y_0)) \alpha_i(x) \quad (4.8)$$

e

$$-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \beta_j(y) = (E_j^y - V(x_0, y)) \beta_j(y), \quad (4.9)$$

já que são conhecidos os autovalores (E_i^x, E_j^y) e as autofunções $(\alpha_i(x)$ e $\beta_j(y))$ das equações unidimensionais (4.6) e (4.7).

Desta forma, cada elemento da matriz bidimensional \mathbf{H} na representação DVR será dado por,

$$\begin{aligned}
H_{i,il} = & \int \int \beta_j(y) \alpha_i(x) [E_i^x - V(x, y_0)] \alpha_{il}(x) \beta_{jl}(y) dx dy \\
& + \int \int \alpha_i(x) \beta_j(y) [E_j^y - V(x_0, y)] \beta_{jl}(y) \alpha_{il}(x) dx dy \\
& + \int \int \alpha_i(x) \beta_j(y) V(x, y) \alpha_{il}(x) \beta_{jl}(y) dx dy.
\end{aligned} \tag{4.10}$$

A princípio, esta metodologia pode ser estendida para o tratamento de problemas com qualquer dimensão maior que dois. Basta expandir a função de onda de N dimensões em um produto direto de N funções de bases unidimensionais e, utilizando os pontos de mínimo do potencial estudado, transformar um problema com dimensão N em N problemas unidimensionais. Utiliza-se o método DVR na solução destes problemas e as autofunções obtidas são utilizadas como as funções de base unidimensionais em que o problema multidimensional completo foi expandido. O limite para a extensão deste procedimento para qualquer dimensão é imposto por dificuldades computacionais.

4.2.2 Contração de Matrizes

A expansão da função de onda em um produto direto de funções de base para cada grau de liberdade (4.2) possibilita a construção de bases mais compactas utilizando o método de contração de matrizes [8, 9, 10], também conhecido como método de diagonalização/truncamento sequencial [11]. Esta técnica é utilizada em metodologias multidimensionais para expressar a matriz Hamiltoniana em bases otimizadas contraídas tornando-a menor e mais acurada.

A metodologia consiste, basicamente, em diagonalizar os blocos diagonais da matriz \mathbf{H} que correspondem a uma (no caso bidimensional) ou mais (no caso com mais de 2D) funções de bases fixas e utilizar os autovetores obtidos a partir desta diagonalização como base para expandir os blocos não diagonais (chamada de "*ray eigenvector basis*"). Somente os autovetores que correspondem a autovalores (energias) menores que uma certa energia de corte são considerados pra formar a base de autovetores. Desta forma, é utilizado apenas uma fração do número total de autovetores para formar a nova base reduzindo, assim, a dimensão da matriz Hamiltoniana. Esta é a contração propriamente dita.

Apesar de ser uma metodologia geralmente associada as bases DVR [8, 9, 10] (utilizada na construção da matriz \mathbf{H}), esta não é restrita para DVR e pode ser utilizada com qualquer outro tipo de base [18]. O procedimento para se transformar a matriz Hamiltoniana completa, construída com uma determinada base, na matriz Hamiltoniana com as bases contraídas ("*ray eigenvector basis*") é descrito a seguir.

1. A matriz Hamiltoniana \mathbf{H} é construída de acordo com a seção 4.1, composta por blocos $\mathbf{h}^{i,l}$, utilizando como base um produto direto de funções de base na coordenada x e na coordenada y da sua escolha.

Para o exemplo, em que $N_x = N_y = 3$, a forma da matriz será,

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{1,1}^{1,1} & h_{1,2}^{1,1} & h_{1,3}^{1,1} \\ h_{2,1}^{1,1} & h_{2,2}^{1,1} & h_{2,3}^{1,1} \\ h_{3,1}^{1,1} & h_{3,2}^{1,1} & h_{3,3}^{1,1} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} h_{1,1}^{1,2} & h_{1,2}^{1,2} & h_{1,3}^{1,2} \\ h_{2,1}^{1,2} & h_{2,2}^{1,2} & h_{2,3}^{1,2} \\ h_{3,1}^{1,2} & h_{3,2}^{1,2} & h_{3,3}^{1,2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} h_{1,1}^{1,3} & h_{1,2}^{1,3} & h_{1,3}^{1,3} \\ h_{2,1}^{1,3} & h_{2,2}^{1,3} & h_{2,3}^{1,3} \\ h_{3,1}^{1,3} & h_{3,2}^{1,3} & h_{3,3}^{1,3} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} h_{1,1}^{2,1} & h_{1,2}^{2,1} & h_{1,3}^{2,1} \\ h_{2,1}^{2,1} & h_{2,2}^{2,1} & h_{2,3}^{2,1} \\ h_{3,1}^{2,1} & h_{3,2}^{2,1} & h_{3,3}^{2,1} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} h_{1,1}^{2,2} & h_{1,2}^{2,2} & h_{1,3}^{2,2} \\ h_{2,1}^{2,2} & h_{2,2}^{2,2} & h_{2,3}^{2,2} \\ h_{3,1}^{2,2} & h_{3,2}^{2,2} & h_{3,3}^{2,2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} h_{1,1}^{2,3} & h_{1,2}^{2,3} & h_{1,3}^{2,3} \\ h_{2,1}^{2,3} & h_{2,2}^{2,3} & h_{2,3}^{2,3} \\ h_{3,1}^{2,3} & h_{3,2}^{2,3} & h_{3,3}^{2,3} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} h_{1,1}^{3,1} & h_{1,2}^{3,1} & h_{1,3}^{3,1} \\ h_{2,1}^{3,1} & h_{2,2}^{3,1} & h_{2,3}^{3,1} \\ h_{3,1}^{3,1} & h_{3,2}^{3,1} & h_{3,3}^{3,1} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} h_{1,1}^{3,2} & h_{1,2}^{3,2} & h_{1,3}^{3,2} \\ h_{2,1}^{3,2} & h_{2,2}^{3,2} & h_{2,3}^{3,2} \\ h_{3,1}^{3,2} & h_{3,2}^{3,2} & h_{3,3}^{3,2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} h_{1,1}^{3,3} & h_{1,2}^{3,3} & h_{1,3}^{3,3} \\ h_{2,1}^{3,3} & h_{2,2}^{3,3} & h_{2,3}^{3,3} \\ h_{3,1}^{3,3} & h_{3,2}^{3,3} & h_{3,3}^{3,3} \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

2. Os blocos diagonais $\mathbf{h}^{i,i}$ são diagonalizados obtendo-se os autovalores e autovetores.

Os autovetores são as colunas de uma matriz denominada \mathbf{C}^i (correspondente ao bloco diagonal i) que tem dimensão N_y (quantidade de bases iniciais da coordenada y).

3. São utilizados os primeiros $N_c < N_y$ autovetores, que correspondem aos autovalores menores que a energia de corte E_c , para formar o conjunto das bases contraídas compondo a matriz de autovetores contraída (truncada) \mathbf{C}_c^i de dimensão $N_y \times N_c$.

4. Construídas as novas bases, os blocos $\mathbf{h}_c^{i,\tilde{i}}$ da matriz Hamiltoniana na base contraída \mathbf{H}_c são obtidos por

$$\mathbf{h}_c^{i,\tilde{i}} = (\mathbf{C}_c^i)^T \mathbf{h}^{i,\tilde{i}} \mathbf{C}_c^{\tilde{i}}, \quad (4.11)$$

e têm dimensão $N_c \times N_c$.

5. Obtidos os blocos, basta montar a matriz Hamiltoniana na base contraída, que agora possui uma dimensão muito menor ($N_x N_c \times N_x N_c$), e diagonalizá-la.

4.3 Sistemas Estudados e Resultados

As metodologias apresentadas foram aplicadas para o sistema anarmônico de Hénon-Heiles. Este sistema bidimensional simples, mas não trivial, é muito utilizado na literatura para testes de metodologias numéricas bidimensionais. Analiticamente, o seu potencial é equivalente a um oscilador harmônico bidimensional não-acoplado, adicionado de um potencial de interação. O potencial de Hénon-Heiles é dado por,

$$V(x, y) = \frac{x^2}{2} + \frac{y^2}{2} + \lambda \left(x^2 y - \frac{y^3}{3} \right), \quad (4.12)$$

em que foi considerado $\lambda = \frac{1}{\sqrt{80}}$ neste trabalho. Para este valor de λ , o sistema de Hénon-Heiles se dissocia a $V(x, y) = E_{dis} = 13,333 H$.

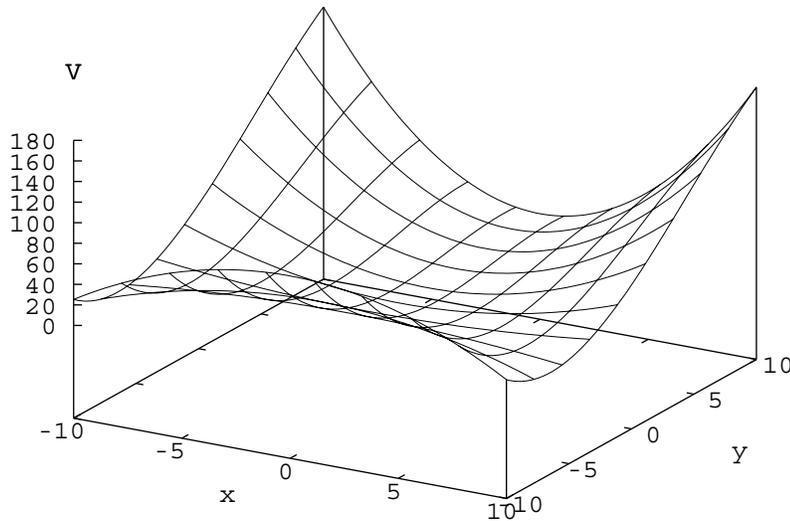


Figura 4.1: Representação gráfica do Potencial de Hénon-Heiles

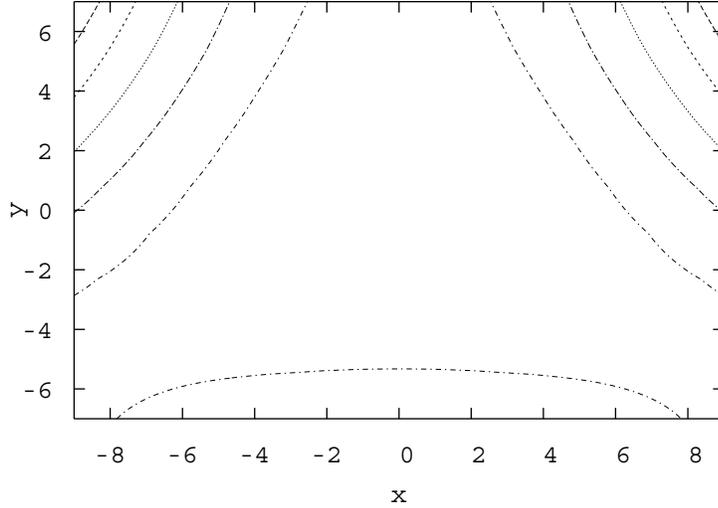


Figura 4.2: Contornos isoenergéticos do Potencial de Hénon-Heiles

Resultados

No cálculo bidimensional, depois de estudadas as metodologias citadas, foi desenvolvido um programa computacional conforme descrito na seção 4.1. A matriz Hamiltoniana bidimensional foi construída utilizando as autofunções da partícula numa caixa como funções de base. Depois de construída a matriz, foi utilizado a metodologia de contração de matrizes (seção 4.1.2) como método de otimização. Para este problema, foi mais vantajoso contrair a matriz diagonalizando a penas o primeiro bloco, ou seja, os blocos da matriz na nova base contraída são dados por

$$\mathbf{h}_c^{i,il} = (\mathbf{C}_c^{-1})^T \mathbf{h}^{i,il} \mathbf{C}_c^{-1}, \quad (4.13)$$

e têm dimensão $N_c \times N_c$.

Esta vantagem é computacional, visto que são conseguidos bons resultados diagonalizando apenas o primeiro bloco diagonal. A energia de corte, que fornece a dimensão dos

blocos contraídos, é obtida por meio de tentativas.

Serão apresentados os resultados obtidos para uma partícula com massa $m = 1ua$ no sistema de Hénon-Heiles, no intervalo de integração de $-7,5 a_0 \leq x \leq 7,5 a_0$ e $-7,5 a_0 \leq y \leq 7,5 a_0$, com 50 funções de base na direção x e na direção y e com uma energia de corte que fornece $N_c = 20$.

A matriz sem contrair era formada por

N_x	N_y	Dimensão
50	50	2500

E a matriz contraída ficou

N_x	N_c	Dimensão
50	20	1000

A tabela a seguir mostra os 36 menores autovalores (em Unidades Atômicas) obtidos no presente trabalho comparados com os obtidos por Burant, J.C. em [19]. Burant utilizou DVRs construídas a partir de bases de estado coerente (CS). Os últimos três dígitos dos valores em [19], segundo ele, são imprecisos, portanto não podem ser comparados.

	Estado (Simetria)	Energias (H)	Energias (H) [19]
1	$1A_1$	0,998 594 772 605	0,998 594 772 257
2	$1E$	1,990 076 760 084	1,990 076 760 002
3	$1E$	1,990 076 760 084	1,990 076 760 004
4	$2A_1$	2,956 242 988 987	2,956 242 988 909
5	$2E$	2,985 326 428 064	2,985 326 427 982
6	$2E$	2,985 326 428 064	2,985 326 427 986
7	$3E$	3,925 963 721 015	3,925 963 721 007
8	$3E$	3,925 963 721 083	3,925 963 721 010
9	$3A_1$	3,982 417 283 264	3,982 417 283 193
10	$1A_2$	3,985 760 925 992	3,985 760 925 994
11	$4A_1$	4,870 144 005 839	4,870 144 005 398
12	$4E$	4,898 644 204 383	4,898 644 204 366
13	$4E$	4,898 644 204 929	4,898 644 204 373

	Estado (Simetria)	Energias (H)	Energias (H) [19]
14	$5E$	4,986 251 014 658	4,986 251 014 858
15	$5E$	4,986 251 015 046	4,986 251 014 862
16	$6E$	5,817 019 098 855	5,817 019 099 656
17	$6E$	5,817 019 100 904	5,817 019 099 694
18	$5A_1$	5,867 014 809 588	5,867 014 809 120
19	$2A_2$	5,881 446 091 135	5,881 446 098 684
20	$7E$	5,991 326 938 866	5,991 326 955 644
21	$7E$	5,991 326 955 327	5,991 326 955 647
22	$6A_1$	6,737 916 243 994	6,737 916 231 025
23	$8E$	6,764 866 567 470	6,764 866 563 259
24	$8E$	6,764 866 588 797	6,764 866 563 288
25	$9E$	6,853 430 633 677	6,853 430 627 429
26	$9E$	6,853 430 635 710	6,853 430 627 455
27	$3A_2$	6,998 931 924 039	6,998 931 928 204
28	$7A_1$	6,999 386 910 521	6,999 386 908 246
29	$10E$	7,659 485 473 678	7,659 485 507 990
30	$10E$	7,659 488 626 268	7,659 485 509 833
31	$8A_1$	7,697 723 453 971	7,697 721 367 298
32	$4A_2$	7,736 884 708 876	7,736 884 738 346
33	$11E$	7,832 735 033 175	7,832 735 187 645
34	$11E$	7,832 735 846 819	7,832 735 187 889
35	$12E$	8,009 425 878 307	8,009 424 774 913
36	$12E$	8,009 425 071 445	8,009 424 775 018

Tabela 4.1: Auto-energias do potencial de Hénon-Heiles encontradas no presente trabalho, comparadas com as encontradas em [19].

Uma característica de cálculos multidimensionais é que mesmo com um número pequeno de bases, as matrizes possuem dimensões muito grandes. A tabela (4.1) mostra a eficiência da otimização utilizando o método de contrações de matrizes, que mesmo com um número de bases considerado pequeno são obtidos bons resultados para os valores de energia.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foram apresentadas algumas metodologias numéricas utilizadas na resolução da equação de Schrödinger da dinâmica dos núcleos. Estas metodologias foram testadas para alguns potenciais largamente conhecidos, já que não era o objetivo do trabalho estudar um sistema quântico específico, mas sim estudar metodologias computacionais que possam ser aplicadas para diferentes sistemas.

Inicialmente, foi feita a descrição completa da aproximação comumente utilizada na física molecular para estudo do movimento dos núcleos separado do movimento dos elétrons e do método variacional utilizado para tornar possível o tratamento computacional da equação de Schrödinger. Em seguida, foi descrito o procedimento utilizado na resolução numérica da equação do movimento dos núcleos em uma e duas dimensões e foram apresentadas as metodologias estudadas para a implementação dos programas computacionais. Para o cálculo unidimensional, foram estudadas duas representações de funções de base, FBR e DVR, e foram implementados os dois programas. Foi observada a equivalência dos resultados nas duas representações. O que as diferenciam é a conveniência na construção da matriz Hamiltoniana. Como, por exemplo, na DVR, a matriz do potencial é diagonal e não precisa ser computada, o que é muito vantajoso quando se trata de

potenciais mais complexos.

Para o cálculo bidimensional, foi estudado como utilizar a DVR em muitas dimensões. Além disso, foi realizado o estudo e a implementação de uma importante ferramenta de otimização de bases: a metodologia de contração de matrizes. Esta otimiza o cálculo truncando o número de funções de base, diminuindo assim a dimensão da matriz a ser diagonalizada. Os resultados obtidos para os sistemas quânticos utilizados nos testes da eficiência dos métodos foram satisfatoriamente precisos.

Como perspectivas, temos a extensão das metodologias, aqui apresentadas em duas dimensões, para três ou mais dimensões, aplicadas ao estudo do espectro de moléculas poliatômicas. Este deve ser associado ao estudo de sistemas de coordenadas adequados para tratar moléculas de três ou mais núcleos, como por exemplo, as coordenadas de Jacobi.

Referências Bibliográficas

- [1] Born, M. e Oppenheimer, J. R., *Ann. d. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [2] Szabo, A. e Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, (Dover Publications, INC., 1996).
- [3] Merzbacher, E., *Quantum Mechanics*, (John Wiley & Sons, INC, 3 Ed., 1998).
- [4] Landau, L. D. e Lifshitz, E. M. *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory)*, (Elsevier Botterworth-Heinemann, 3^a Ed., 1998).
- [5] Goldstein, H., Poole, C. e Safko, J., *Classical Mechanics*, (Addison Wesley, 3 Ed., 2002).
- [6] Landau, L. D. e Lifshitz, E. M., *Mechanics*, (Addison Wesley, 1960).
- [7] Harris, D. O., Engerholm, G. G. e Gwinn, W. D., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1515 (1965).
- [8] Bacić, Z. e Light, J. C., *J. Chem. Phys.*, **85**, 4594 (1986).
- [9] Bacić, Z. e Light, J. C., *J. Chem. Phys.*, **86**, 3065 (1987).
- [10] Light, J. C. e Bacić, Z., *J. Chem. Phys.*, **87**, 4008 (1987).
- [11] Light, J. C. e Carrington Jr., T., *Ad. Chem. Phys.*, **114**, 293 (2000).

- [12] Hénon, M. e Heiles, C., *Astr. J.*, **69**, 73, (1964).
- [13] Poirier, B. e Light, J. C., *J. Chem. Phys.*, **111**, 4869, (1999).
- [14] Cohen-Tannoudji, C., Dui, B. e Laloe, F., *Quantum Mechanics*, (John Wiley e Sons, 1978).
- [15] Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. e Vetterling, W. T., *Numerical Recipes*, (Cambridge University Press, 1986).
- [16] Colbert, D. T. e Miller, W. H., *J. Chem. Phys.*, **9**, 1982 (1992).
- [17] Soares Neto, J. J. e Costa, L. S., *Braz. J. Phys.*, **28**, 1 (1998).
- [18] Bowman, J. M. e Gazdy, B. *J. Chem. Phys.*, **94**, 454, (1991).
- [19] Burant, J. C., *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 261, (2002).