

CIÊNCIAS EXATAS,
DA TERRA E
ENGENHARIAS

APRENDENDO A MECÂNICA QUÂNTICA

Equação de Schrödinger em 1D

Alejandro López-Castillo
Edgard Flauzino



COLEÇÃO
APONTAMENTOS

CIÊNCIAS EXATAS,
DA TERRA E
ENGENHARIAS



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

ANA BEATRIZ DE OLIVEIRA

Reitora

MARIA DE JESUS DUTRA DOS REIS

Vice-Reitor

WILSON ALVES-BEZERRA

Diretor da EdUFSCar

Alejandro López-Castillo
Edgard Flauzino

CONSELHO EDITORIAL

Ariadne Chloe Mary Furnival

Claudia Maria Simões Martinez

Edenis Cesar de Oliveira

Evandro Marsola de Moraes

José da Costa Marques Neto

Nataly Carvalho Lopes

Petronilha Beatriz Gonçalves e Silva

Rejane Cristina Rocha

Wilson Alves-Bezerra (Presidente)



EdUFSCar
SÃO CARLOS | 2022

APRENDENDO A MECÂNICA QUÂNTICA

Equação de Schrödinger em 1D

Editora da Universidade Federal de São Carlos
Via Washington Luís, km 235
13565-905 – São Carlos, SP, Brasil
Telefax: [16] 3351-8137
edufscar@ufscar.br
www.edufscar.com.br
Twitter: @EdUFSCar
Facebook: /editora.edufscar
Instagram: @edufscar

© 2022, Alejandro López-Castillo e Edgard Flauzino

Coordenação Editorial

Vitor Massola Gonzales Lopes

Preparação e Revisão de Texto

Marcelo Dias Saes Peres

Ester Jennifer Nunes de Souza

Karen Naomi Aisawa

Livia Damaceno

Editoração Eletrônica

Alyson Tonioli Massoli

Coordenadoria de administração, finanças e contratos

Fernanda do Nascimento

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária da UFSCar

L864a	López Castillo, Alejandro. Aprendendo a mecânica quântica : equação de Schrödinger em 1D / Alejandro López Castillo, Edgard Flauzino. -- Documento eletrônico -- São Carlos : EdUFSCar, 2022. 82 p. (Série Apontamentos). ISBN – 978-85-7600-540-7 1. Mecânica quântica. 2. Schrodinger, Equação de. 3. Sistemas unidimensionais. 4. Resolução numérica. I. Título. CDD – 530.12 (20ª) CDU – 530.145
-------	--

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

Alejandro López-Castillo é professor do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

Edgard Flauzino é graduado em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta obra pode ser reproduzida ou transmitida por qualquer forma e/ou quaisquer meios (eletrônicos ou mecânicos, incluindo fotocópia e gravação) ou arquivada em qualquer sistema de dados sem permissão escrita da editora.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao Prof. José Cândido de Souza Filho (UEM/PR), Me. Leonardo Silva Dias (DQ/UFSCar) e Dr. Weverson Rodrigues Gomes (DQ/UFSCar) pelos valiosos comentários e também ao apoio do Departamento de Química da UFSCar. Edgar Flauzino agradece à bolsa PIBIC/CNPq/UFSCar processo n. 114801/2019-3. Este estudo foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), projeto 2019/12501-0, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), projeto 001 e Fundação Carolina/Grupo de Tordesillas.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
1. INTRODUÇÃO	9
2. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	11
3. MÉTODOS NUMÉRICOS PARA RESOLUÇÃO DE EDO	15
3.1 MÉTODO DE EULER.....	15
3.2 MÉTODO DE EULER APERFEIÇOADO (RUNGE-KUTTA DE 2ª ORDEM).....	17
3.3 MÉTODO DE RUNGE-KUTTA DE 4ª ORDEM	19
3.4 CONVERGÊNCIA NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	20
3.5 PROGRAMANDO A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	21
4. SISTEMAS FUNDAMENTAIS	27
4.1 OSCILADOR HARMÔNICO.....	27
4.2 POÇO DUPLO	34
4.3 POÇO DUPLO ASSIMÉTRICO	38
4.4 POÇO TRIPLO.....	40
4.5 POÇO MÚLTIPLO	46
4.6 OSCILADOR DE MORSE.....	49
4.7 ÁTOMO DE HIDROGÊNIO (POTENCIAL DE COULOMB – SOLUÇÕES RADIAIS).....	53
4.8 ESTADO FUNDAMENTAL DO ÁTOMO DE HE (APROXIMAÇÃO DE HARTREE).....	61
4.9 MOLÉCULA-ÍON DE H ₂ ⁺ (UNIDIMENSIONAL).....	65
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
APÊNDICE	69
A – PYTHON	69
B – FORTRAN.....	72
C – MATLAB	75
D – SCILAB.....	78
REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

Usualmente nas disciplinas de Química Quântica ou Mecânica Quântica apresentam-se somente resoluções analíticas de importantes modelos, como o oscilador harmônico e átomo de hidrogênio. No máximo se fazem alguns ajustes numéricos em estudos de tunelamento de uma barreira quadrada. No entanto, seria necessário estudar outros sistemas não analíticos que tenham potencial de aplicação.

Estes estudos sobre a equação de Schrödinger em uma dimensão foram inicialmente desenvolvidos em sala de aula. A aplicação destes estudos em sala de aula é iniciada apresentando o programa para o oscilador harmônico, como o apresentado no Apêndice. Depois de compreendido o programa, ele é modificado para descrever os demais sistemas. Usualmente cada grupo estuda um sistema e depois apresenta um seminário sobre ele.

Geralmente os cursos de Química não oferecem muito contato com tópicos de cálculo numérico, e talvez programação, apesar de apresentarem disciplinas que compreendem aplicações de mecânica quântica. Já os cursos de Física geralmente apresentam tópicos de mecânica quântica com resolução analítica sem aplicações numéricas de problemas não analíticos. Cursos de Engenharias não costumam apresentar disciplinas com foco em mecânica quântica. Com finalidade de mitigar tais deficiências, este texto foi desenvolvido para mostrar importantes aplicações numéricas a sistemas quânticos que podem ter solução analítica ou não. Quando o sistema tem solução analítica, pode-se comparar essa solução com a resolução numérica e mostrar uma forma alternativa dos resultados. Entretanto também se pode resolver igualmente a equação de Schrödinger para sistemas que não tenham solução analítica. Por exemplo, resolve-se neste texto o oscilador harmônico e o átomo de H, mas também o potencial de Morse, sistemas como poços duplos, que aparecem no problema da inversão da amônia, e poços múltiplos para simular sistemas quase periódicos. Também se resolve numericamente o potencial efetivo obtido a partir do método de Hartree para o átomo de He utilizando funções do tipo 1s do átomo de H. Alguns comentários foram realizados a respeito da molécula-íon H_2^+ em 1-D.

De certa forma, a solução da equação diferencial de Schrödinger em 1-D presta-se essencialmente a problemas separáveis ou com um grau de liberdade utilizando potenciais efetivos quaisquer em 1-D, como comentado nos estudos desenvolvidos ao longo deste texto.

2. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Pela segunda lei de Newton, partindo de um estado inicial conhecido se pode determinar qualquer estado futuro de um dado sistema. A segunda lei de Newton diz que a variação temporal do momento linear (dp/dt) corresponde à força (F) aplicada a um corpo. Essa força é igual ao produto da massa (m) do corpo, no caso de massa constante, pela sua aceleração (a), ou seja, $F = dp/dt = ma$, com $a = d^2x/dt^2$ e velocidade $v = dx/dt$, sendo x a posição desse corpo em um instante t , que é a variável independente.

Estado é uma especificação da posição, velocidade e forças que atuam em cada partícula em determinado tempo. Porém, pelo princípio da incerteza de Heisenberg, a posição e a velocidade de uma partícula subatômica não podem ser determinadas simultaneamente (com precisão qualquer); dessa forma, na mecânica quântica tem-se uma previsão somente probabilística do sistema futuro. Matematicamente, os operadores das variáveis complementares ou conjugadas como posição e momento, de um determinado sistema quântico, só podem ser descritos no domínio de posição ou de momento, entretanto nunca simultaneamente nos dois domínios, uma vez que estes são excludentes, mas relacionados por meio de uma transformada de Fourier. Matematicamente significa que a equação de Schrödinger só pode conter operadores dependentes da posição ou de momento. Alguns aspectos destas variáveis e do princípio da incerteza serão comentados nos estudos sobre oscilador harmônico.

Para descrever o estado de um sistema quântico, postula-se a existência de uma função que contenha todas as informações do sistema, a qual é chamada de função de onda ou função de estado Ψ . Neste texto, a descrição de Ψ será no espaço de posições, ou seja, $\Psi(x)$.

Um sistema unidimensional no espaço será descrito por uma função de estado que depende da posição e do tempo, ou seja, $\Psi = \Psi(x,t)$. Essa função conteria toda a informação sobre o sistema. Assim como a equação de Newton, que permite prever o estado futuro de um sistema, seria desejável ter também uma equação que permita prever como a função de onda muda no espaço e no tempo.

Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger concebeu uma equação que descreve um sistema quântico, a assim chamada equação de Schrödinger:¹

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) \quad \text{Equação 1}$$

sendo \hbar definida como

1 Levine (2014).

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

com a constante de Planck dada por $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. A equação 1 é denominada equação de Schrödinger dependente do tempo.

A abordagem simples e clara de como Schrödinger construiu sua equação pode ser encontrada no livro do Moysés Nussenzveig.² Cabe ressaltar que a equação de Schrödinger pode ser entendida por meio da óptica. Entretanto, a equação de Schrödinger é um postulado, ou seja, um fato não demonstrado e admitido como verdadeiro da mecânica quântica. Esse postulado foi testado inúmeras vezes sempre concordando com os dados experimentais.

A função de onda não dá a informação precisa da posição como a mecânica clássica; em vez disso tem-se uma previsão probabilística da posição da partícula. Max Born atribuiu um significado físico ao quadrado da função de onda

$$P = |\Psi(x,t)|^2 dx \quad \text{Equação 2}$$

como sendo a probabilidade (P) de encontrar a partícula em um intervalo de espaço dx no tempo t . Neste caso, P é a probabilidade de se encontrar a partícula dentro de um intervalo entre x e $x + dx$ no tempo t . O quadrado da função de onda $|\Psi(x,t)|^2$ é definido como a densidade de probabilidade. Pode-se encontrar uma discussão geral da noção estatística da mecânica quântica no livro do Max Born.³ Por exemplo, os padrões de probabilidade podem ser utilizados para descrever a distribuição de densidade dos elétrons em átomos e moléculas.

A equação de Schrödinger unidimensional será tratada como independente do tempo nos estudos deste texto. A equação independente do tempo pode tratar estados estacionários, não dependentes do tempo ou para um tempo assintoticamente grande quando todos os efeitos transitórios poderiam ser desprezados. A equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo⁴ é dada por:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{Equação 3}$$

Essa equação pode ser estudada, em princípio, para qualquer potencial $V(x)$ fisicamente aceitável. Para sua resolução primeiramente é preciso impor as condições iniciais ou de contorno às soluções para que elas sejam fisicamente aceitáveis para um dado potencial $V(x)$. A equação 3 é uma equação de autovalor. Resumidamente, um operador aplicado à função de onda retorna um número (autovalor) multiplicando a função de onda. Os autovalores, neste caso, serão as energias discretas

2 Nussenzveig (2014).

3 Born (1954).

4 Levine (2014).

permitidas (E), ou seja, somente alguns valores de E e de funções de onda específicas ψ poderiam satisfazer as condições impostas.

A seguir, alguns métodos numéricos para a resolução da equação de Schrödinger serão discutidos. A equação de Schrödinger independente do tempo em 1-D é uma equação diferencial ordinária (EDO) de segunda ordem, pois possui uma derivada segunda relativa à variável independente x , que é matematicamente similar à equação de Newton para a força ($F = m d^2x/dt^2$), com derivada segunda relativa à variável independente t .

3. MÉTODOS NUMÉRICOS PARA RESOLUÇÃO DE EDO

3.1 MÉTODO DE EULER

O método de Euler é o mais simples, e permite também apresentar de forma didática a resolução de EDOs. O método de Euler não é computacionalmente eficiente, pois requer muito mais passos para resolver a equação que outros métodos mais sofisticados. Entretanto é um excelente meio para introduzir didaticamente métodos de resolução de EDOs.

A equação de Schrödinger unidimensional e independente do tempo é uma equação diferencial de segunda ordem, como comentado acima. Pode-se inicialmente reduzi-la a um sistema de duas EDOs de primeira ordem. Com esse novo sistema pode-se então utilizar o método de Euler para resolver numericamente a equação de Schrödinger segundo o procedimento abaixo.

Considere uma EDO de segunda ordem genérica:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + f(x) \frac{dy}{dx} = g(x) \quad \text{Equação 4}$$

Reduzindo a equação 4 a um sistema de duas EDOs de primeira ordem, tem-se:

$$\frac{dy}{dx} = z$$

e

$$\frac{dz}{dx} = g(x) - f(x)z$$

sendo z uma variável auxiliar.

Agora, aproximando a derivada como uma razão de diferenças dada por:

$$\frac{dy}{dx} \simeq \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_{k+1} - y_k}{x_{k+1} - x_k} = \frac{y_{k+1} - y_k}{h} \simeq z_k$$

sendo

$$h = x_{k+1} - x_k$$

usualmente em cálculo numérico denomina-se o passo pela letra h . Não se pode confundir o passo h com a constante de Planck, que será notada daqui em diante como \hbar , que é a constante de Planck dividida por 2π . A equação acima é matematicamente uma aproximação, mas computacionalmente pode ser vista como igualdade, uma vez que numericamente não é possível trabalhar com numeradores e denominadores tendendo a zero. Essa razão de diferenças está numericamente limitada a uma razão de números finitos.

O método de Euler pode ser obtido simplesmente considerando, por exemplo, a seguinte aproximação

$$\frac{y_{k+1} - y_k}{h} \simeq z_k$$

e rearranjando como:⁵

$$y_{k+1} = y_k + h z_k \quad \text{Equação 5}$$

Desta forma, pode-se obter y_1 a partir dos valores iniciais $y_0 = y(x_0)$ e $z_0 = z(x_0)$, ou seja, $y_1 = y(x_1) \approx y(x_0) + h z(x_0)$ é o valor aproximado da função $y(x)$ no ponto x_1 . Repete-se o procedimento sucessivamente para os pontos x_k com $k = 1, 2, \dots, n$ para o intervalo $[x_0, x_n]$.⁶

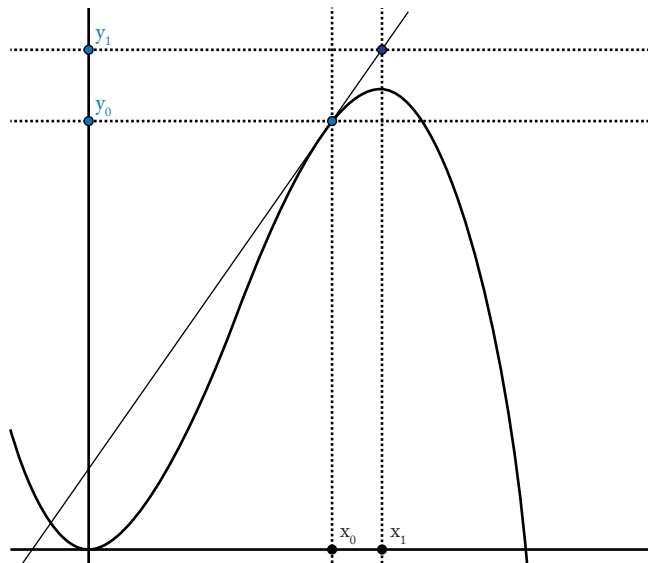


Figura 1 Método de Euler.

Adaptada de Sperandio, Mendes e Monken e Silva.⁷

⁵ Sperandio, Mendes e Monken e Silva (2003).

⁶ Id. ibid.

⁷ Id. ibid.

Assim, o ponto (x_1, y_1) pertence à reta tangente dada pela equação 5 em x_0 , e assim sucessivamente para os demais pontos como mostra a Figura 1. Esse método tem convergência linear, pois considera somente correções em primeira ordem.

A equação 3 pode ser colocada da seguinte forma:

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = z(x)$$

e

$$\frac{dz(x)}{dx} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) [V(x) - E] \psi(x)$$

e podem ser reescritas dentro da aproximação de Euler como:

$$\psi(x_{k+1}) = \psi(x_k) + hz(x_k) \quad \text{Equação 6}$$

e

$$z(x_{k+1}) = z(x_k) + \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) h [V(x_k) - E] \psi(x_k) \quad \text{Equação 7}$$

Da mesma forma, a partir das condições iniciais $\psi_0 = \psi(x_0)$ e $z_0 = d\psi(x_0)/dx$ pode-se obter o valor aproximado de $\psi_1 = \psi(x_1)$ e assim sucessivamente:

$$\psi(x_1) = \psi(x_0) + hz(x_0)$$

e

$$z(x_1) = z(x_0) + \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) h [V(x_0) - E] \psi(x_0)$$

3.2 MÉTODO DE EULER APERFEIÇOADO (RUNGE-KUTTA DE 2ª ORDEM)

O método de Euler aperfeiçoado é uma modificação no método de Euler com a derivada numérica realizada de forma mais precisa, isto é, utilizando dois pontos. Por exemplo, o cálculo do ponto y_{k+1} descrito pelo método de Euler (equação 5) é dado por

$$y_{k+1} = y_k + hz(x_k, y_k)$$

Esse mesmo ponto calculado via Runge-Kutta de segunda ordem é da forma⁸

$$y_{k+1} = y_k + \frac{h}{2} \left[z(x_k, y_k) + z(x_{k+1}, y_{k+1}) \right]$$

A variável y_{k+1} no argumento da função z é exatamente o ponto que precisa ser obtido. Desta forma, utilizando o método de Euler, descrito acima, pode-se substituir esse ponto no argumento da função z como:

$$y_{k+1} = y_k + \frac{h}{2} \left[z(x_k, y_k) + z(x_k + h, y_k + hz(x_k, y_k)) \right] \quad \text{Equação 8}$$

Reescrevendo a equação acima, tem-se

$$y_{k+1} = y_k + \frac{l_1}{2} + \frac{l_2}{2}$$

com $l_1 = hz(x_k, y_k)$ e $l_2 = hz(x_k + h, y_k + hz(x_k, y_k))$

Dessa forma, y_{k+1} é determinado utilizando a derivada numérica média entre os pontos k e $k+1$, este último estimado utilizando o método de Euler, ou seja, a inclinação da reta é uma média ponderada de inclinações obtida no começo e ao final do intervalo⁹ – veja a Figura 2 abaixo. Esse método tem convergência quadrática, pois considera dois pontos para a estimativa da derivada. Existem diversos métodos de Runge-Kutta das mais variadas ordens na literatura,¹⁰ e neste texto serão apresentados os mais simples.

8 Id. ibid.

9 Id. ibid.

10 Id. ibid.

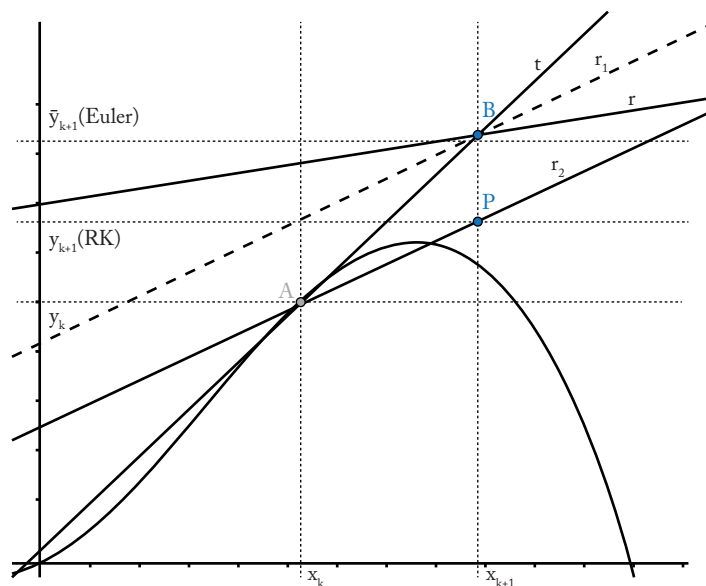


Figura 2 Método de Runge-Kutta de 2ª ordem.

Adaptada de Sperandio, Mendes e Monken e Silva.¹¹

A reta t passa pelo ponto $A = (x_k, y_k)$, e $B = (x_{k+1}, \bar{y}_{k+1})$ foi calculado pelo método de Euler. A reta r que passa pelo ponto B possui inclinação $z(x_{k+1}, \bar{y}_{k+1})$. Calculando a média aritmética das “inclinações da curva” nos pontos (x_k, y_k) e (x_{k+1}, \bar{y}_{k+1}) , definidos por t e r , obtém-se a reta pontilhada r_1 . Traçando uma reta paralela à reta r_1 , que contenha o ponto A , o ponto de interseção desta com a reta $x = x_{k+1}$, o ponto P , é tomado como ponto (x_{k+1}, y_{k+1}) .

3.3 MÉTODO DE RUNGE-KUTTA DE 4ª ORDEM

No método Runge-Kutta de quarta ordem (RK4), a derivada numérica é obtida considerando 4 pontos. y_{k+1} para o método RK4 é dada por

$$y_{k+1} = y_k + \frac{h}{6} (l_1 + 2l_2 + 2l_3 + l_4)$$

com

¹¹ Id. ibid.

$$\begin{aligned}
 l_1 &= z(x_k, y_k) \\
 l_2 &= z\left(x_k + \frac{h}{2}, y_k + \frac{h}{2}l_1\right) \\
 l_3 &= z\left(x_k + \frac{h}{2}, y_k + \frac{h}{2}l_2\right) \\
 l_4 &= z\left(x_k + h, y_k + hl_3\right)
 \end{aligned}$$

O poder numérico desses métodos reside nas estruturas das equações de recorrência, ou seja, pode-se incrementar a velocidade de convergência delas utilizando basicamente a mesma aproximação de Euler nos argumentos das funções das equações de recorrência dos métodos de Runge-Kutta discutidos. Existem também métodos com passos variáveis que se ajustam conforme a dificuldade de integração,¹² nesses estudos serão utilizados somente passos fixos.

3.4 CONVERGÊNCIA NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Para resolver uma equação de autovalor, como a de Schrödinger, por um procedimento numérico direto, é necessário impor inicialmente um autovalor inicial e procurar a solução (função de onda). Isso será discutido em outras seções. Aqui será mostrado como a equação de Schrödinger se comporta frente às soluções nas regiões permitidas e não permitidas classicamente.¹³

Se a energia potencial na equação de Schrödinger puder ser aproximada a uma constante $V(x) = V_0$, então $\psi(x)$ pode ser dada analiticamente por

$$\psi(x) = A \exp[\pm \gamma x]$$

sendo $\gamma = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$. Neste caso, duas soluções são possíveis dependendo do sinal de γ :

a) Se $(V_0 - E) < 0$ (região classicamente permitida), aparecem soluções oscilantes como:

$$\psi(x) = A \exp[\pm i|\gamma|x] = A(\cos[|\gamma|x] \pm i \sin[|\gamma|x]), \gamma \in \Im m$$

b) Se $(V_0 - E) > 0$ (região classicamente proibida), aparecem soluções exponenciais divergentes ou exponenciais assintoticamente convergentes como:

$$\psi(x) = A \exp[\pm |\gamma|x], \gamma \in \Re e$$

¹² Id. ibid.

¹³ López-Castillo (2020).

$\psi(x)$ pode ser obtida pelos métodos considerados acima (Euler e Runge-Kutta), que podem ser denominados como métodos numéricos diretos. Como particularidade, os métodos têm convergência lenta na região classicamente proibida ($V(x)-E > 0$).¹⁴ Neste caso, a solução pode divergir exponencialmente quando a energia (autovalor) não for exata nesta região, o que numericamente sempre acontece. Pode-se mostrar que a solução da equação de Schrödinger, utilizando qualquer método numérico direto, convergirá logicamente nessas condições.¹⁵ As consequências disso serão perceptíveis no modo que será utilizado para encontrar as energias (autovalores) entre duas “soluções” divergentes com sinais opostos, que serão discutidas mais abaixo no texto.

3.5 PROGRAMANDO A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Através de linguagens de programação como Fortran ou Python, pode-se construir um programa para resolver numericamente, com o método de Euler ou outros, o oscilador harmônico quântico. A linguagem de programação Fortran é uma das mais antigas e de uso muito generalizado, por exemplo, nos programas de Química Quântica. Evidentemente, qualquer outra linguagem de programação pode ser utilizada, porém a Python será empregada por ser uma das mais novas.

Será utilizada basicamente a mesma estrutura de programa em Python para descrever todos os sistemas. No geral, será modificada apenas a expressão de energia potencial e os limites de integração, pois estes são diferentes e dependem da natureza de cada sistema. Ao final do texto (Apêndice), esse mesmo programa (para o oscilador harmônico) será apresentado em diversas outras linguagens. O fluxograma geral do programa está representado na Figura 3.

14 Id. ibid.

15 Id. ibid.

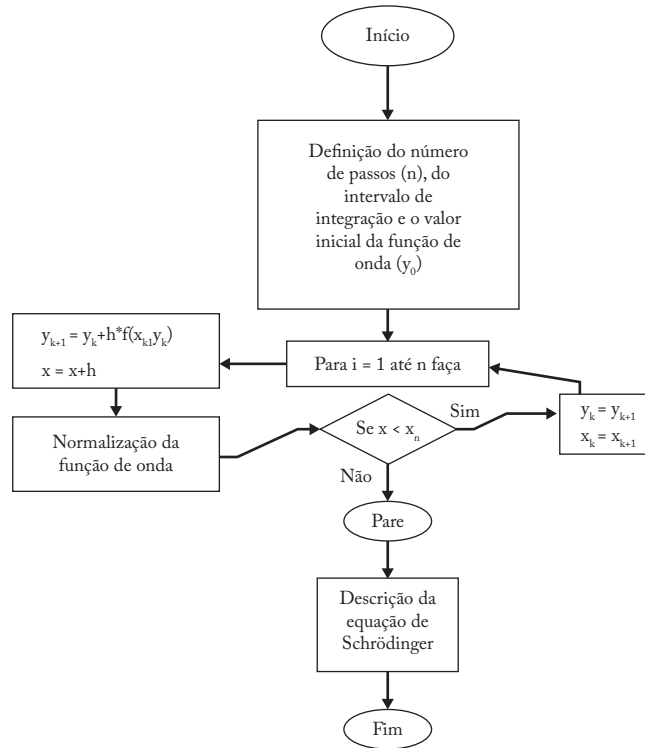


Figura 3 Fluxograma geral do programa.

A normalização da função de onda é uma maneira de garantir que a probabilidade (equação 2) em todo o espaço seja 1, isto é, a probabilidade deve estar sempre entre 0 e 1. Por exemplo, no caso em que a integração do quadrado de uma dada função de onda Ψ normalizável seja igual a N :

$$\int |\Psi|^2 dx = N$$

deve-se então substituir Ψ por uma nova função Ψ' , de tal forma que:

$$\Psi' = \frac{\Psi}{\sqrt{N}} \rightarrow \int |\Psi'|^2 dx = \int \frac{|\Psi|^2}{(\sqrt{N})^2} dx = \frac{1}{N} \int |\Psi|^2 dx = 1$$

A integração numérica para encontrar a constante de normalização pode ser obtida considerando diversas aproximações. A mais simples é aquela em que uma função $f(x)$ a ser integrada é fatiada em trapézios com área $A = (f(x_{k+1}) + f(x_k))h/2$, ou seja, a área A é igual à soma da base maior ($f(x_{k+1})$) com a base menor ($f(x_k)$) dividida por 2 vezes a altura ($h = x_{k+1} - x_k$), que é o passo. Com esse procedimento, a função f é aproximada por sucessivos segmentos de retas. A integral numérica (I) é obtida pela soma das diversas áreas A dessas fatias, ou seja, $I = \sum_k A_k$.

A partir deste ponto, as etapas para a execução do programa, que será denominado neste texto como “programa padrão”, serão desenvolvidas, por exemplo, utilizando o oscilador harmônico:

a) Definir o número de passos (n), os limites de integração para o método numérico, isto é, os valores inicial de x (x_0) e final (x_n), os valores iniciais da função de onda (y_0) e da sua derivada (z_0), o tamanho do passo de integração (h) e, finalmente, o valor inicial nulo para a constante de normalização (XNN) que acumulara o valor da integração do quadrado da função de onda. Nos programas, as vírgulas separando a parte inteira das decimais dos números foram substituídas por pontos, pois nas linguagens de programação a notação inglesa é a utilizada. A linguagem a ser utilizada será a Python, como comentado acima.

```
#      passos
n=100000
#      variável independente (posição)
x0= -5.
xn= 5.
#      variáveis dependentes (função de onda e sua derivada)
y0=0.00001
z0=0.0
#      passo
h=(xn-x0)/n
#      acumulador para a integração
XNN=0.
```

b) Iniciar a integração com um *looping* e escolher o método de integração (**Euler** ou **Runge-Kutta quarta ordem**; no apêndice os programas estão ativados para realizar o Runge-Kutta quarta ordem):

```
#      iniciar
x=x0
y=y0
z=z0
for I in range(1,n+1):
    yold=y
    zold=z
    x=x0+I*h

#      método de Euler (desativado)
#      xk1[0]=h*f(x,y,z)
```

```

# xk1[1]=h*g(x,y,z)
# y += xk1[0]
# z += xk1[1]

# método RK4 (ativado)
xk1[0]=h*f(x,y,z)
xk1[1]=h*g(x,y,z)
xk2[0]=h*f(x+h/2.,y+xk1[0]/2.,z+xk1[1]/2.)
xk2[1]=h*g(x+h/2.,y+xk1[0]/2.,z+xk1[1]/2.)
xk3[0]=h*f(x+h/2.,y+xk2[0]/2.,z+xk2[1]/2.)
xk3[1]=h*g(x+h/2.,y+xk2[0]/2.,z+xk2[1]/2.)
xk4[0]=h*f(x+h,y+xk3[0],z+xk3[1])
xk4[1]=h*g(x+h,y+xk3[0],z+xk3[1])
y += xk1[0]/6.+xk2[0]/3.+xk3[0]/3.+xk4[0]/6.
z += xk1[1]/6.+xk2[1]/3.+xk3[1]/3.+xk4[1]/6.

```

c) Definir a constante (**xk**) e o potencial (**pot**) do problema de interesse, neste caso para o oscilador harmônico:

```

xk= 1.
pot=0.5*xk*x**2

```

d) Definir o autovalor (**EE**):

```

EE= 0.5

```

e) Resolução da equação de Schrödinger com duas EDOs de primeira ordem (em unidades atômicas):

```

# function f
def f(x,y,z):
    result1 = z
    return result1

# function g
def g(x,y,z):
    xk=1.
    pot=0.5*xk*x**2
    m=1.

```

```

ee=0.5
result2 = -2*m*(ee-pot)*y
return result2

```

Ao término da execução do programa, acompanha-se a constante de normalização (**XNN**) e visualizam-se os resultados nos arquivos de saída, por exemplo:

- Integração via trapézio:

```
xnn += (y*y+yold*yold)*abs(h)/2.
```

- A função de onda em função da posição:

```

# imprimir psi
print(x,yold)

```

- A derivada da função de onda em função da posição:

```

# imprimir derivada de psi
print(x,zold)

```

- O quadrado da função de onda em função da posição:

```

# imprimir psi*psi
print(x,yold*yold)

```

- Obtenção da constante de normalização após o término do *looping*, e o novo valor inicial da função de onda (**y0new**) para a função normalizada é obtido. Será necessário reiniciar o programa com o novo valor para finalmente obter a função de onda normalizada.

```

# normalizacao
xnm=1.0/math.sqrt(xnn)
y0new=y0*xnm

```

Para descrever diferentes sistemas devem-se considerar diferentes potenciais (**pot**), como explicado acima. O mesmo também deve ocorrer para o limite de integração de x (**x0** e **xn**) para os diferentes sistemas. Entretanto esses limites de integração podem ser diferentes para diferentes estados excitados de um mesmo potencial. O limite de integração, em termos computacionais, deve

ser o menor possível, mas o suficiente para conter a maior parte da descrição do sistema, como será mostrado nos estudos apresentados. Através de programas de visualização gráfica pode-se estudar o comportamento do sistema em questão utilizando os arquivos de saída.

4. SISTEMAS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo será considerada a resolução exata da equação de Schrödinger para sistemas simples com aplicação em diversas áreas. A solução exata de um sistema é importante para que se tenha um ponto de partida para aproximar funções de onda de sistemas mais complexos, como é o caso de métodos computacionais mais sofisticados.¹⁶

Uma vez obtida a função de onda, pode-se calcular qualquer propriedade do sistema através do seu valor médio. Matematicamente falando, a função de onda do estado fundamental ψ_0 , por exemplo, é a autofunção do operador \hat{H} (operador hamiltoniano), que corresponde ao menor autovalor, E_0 . Vale ressaltar que a equação de Schrödinger é uma equação diferencial linear, dessa forma possui um conjunto completo de soluções: ψ_0, ψ_1, \dots , em que cada um descreve um estado do sistema. Usualmente, o estado de mais baixa energia chama-se estado fundamental, e os demais, estados excitados.

4.1 OSCILADOR HARMÔNICO

O oscilador harmônico quântico possui diversas aplicações na área da Química e da Física. O oscilador harmônico é utilizado para descrever vibrações moleculares, também utilizado como modelo para descrever a força de dispersão de London. O modelo do oscilador harmônico tem uma vasta história de aplicação na Física, desde a interpretação de Einstein para a quantização de energia na descrição do corpo negro e capacidade calorífica até em teoria de campos.¹⁷ O oscilador harmônico também pode ser utilizado didaticamente por apresentar solução analítica. De maneira geral, o oscilador harmônico consiste em uma partícula oscilando em torno de uma posição de equilíbrio.

A equação de Schrödinger é dada por

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{Equação 9}$$

sendo \hat{H} o operador hamiltoniano definido por:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad \text{Equação 10}$$

¹⁶ Szabo e Ostlund (1996).

¹⁷ Levine (2014), Nussenzveig (2014).

A equação de Schrödinger tem um termo de energia potencial $V(x)$ que pode ser substituído pelo termo de energia potencial clássica para a mola harmônica $V(x) = \frac{1}{2} k x^2$, ou seja, o operador hamiltoniano para o oscilador harmônico é dado por:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

sendo k a constante de força do oscilador harmônico. Dessa forma, a equação de Schrödinger a ser resolvida é:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad \text{Equação 11}$$

Para resolver a equação 11 simplifica-se a notação da seguinte maneira:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + (\alpha - \beta^2 x^2) \psi = 0 \quad \text{Equação 12}$$

sendo

$$\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2} \text{ e } \beta^2 = \frac{mk}{\hbar^2}$$

A equação 12 é uma EDO linear e homogênea que tem solução analítica.¹⁸ Resolvendo a equação de Schrödinger obtêm-se as energias quantizadas (autovalores) dos estados vibracionais:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Equação 13}$$

O termo $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ é idêntico à frequência clássica de um oscilador de massa m sujeito a uma constante de força k , e desta forma a equação 13 pode ser reescrita como

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu, v = 0, 1, 2, 3... \quad \text{Equação 14}$$

ν (“ni” do grego) é a frequência vibracional, e a massa m pode ser substituída pela massa reduzida $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ para o caso do problema ser dado por duas massas (m_1 e m_2) ligadas por uma mola,

¹⁸ Levine (2014).

por exemplo, uma molécula diatômica. A massa reduzida aparece quando a origem de coordenadas é transladada para o centro de massa.¹⁹ No caso particular, se $m_2 \gg m_1$, então $\mu \approx m_1$, e se $m_2 \approx m_1 = m$, então $\mu \approx m/2$.

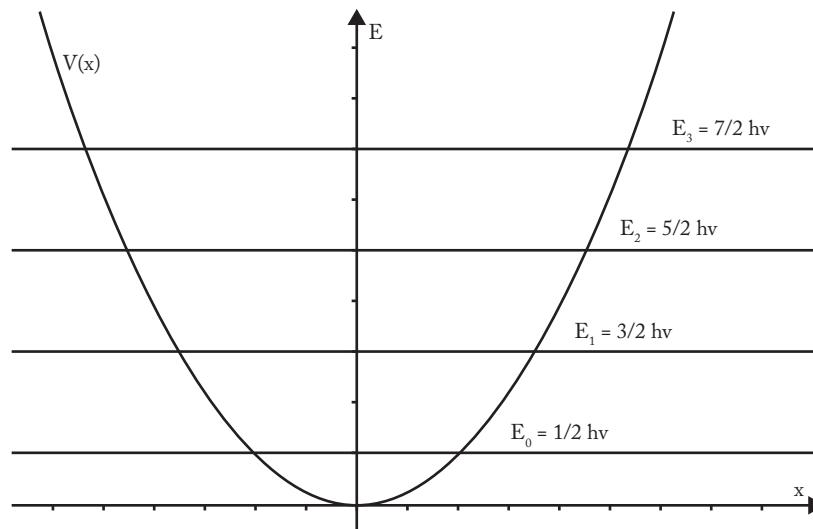


Figura 4 Diagrama de níveis de energia do oscilador harmônico.

Os níveis de energia do oscilador harmônico são equidistantes como

$$E_{v+1} - E_v = h\nu \quad \text{Equação 15}$$

sendo a energia mais baixa possível, $E_{v=0} = \frac{h\nu}{2}$, denominada energia do ponto zero. A existência dessa energia é consequência direta do princípio da incerteza ($\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$). Se essa energia fosse nula, o sistema descreveria uma partícula localizada com Δx e Δp_x nulos, ou seja, como isso não é possível um oscilador quântico sempre oscila, não importando o quão baixa esteja a temperatura do sistema.

As funções de onda do oscilador harmônico podem ser obtidas de forma analítica.²⁰ Por exemplo,

$$\psi_0 = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\beta x^2}{2}} \quad \text{e} \quad \psi_1 = \left(\frac{4\beta^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\frac{\beta x^2}{2}}$$

¹⁹ Id. ibid.

²⁰ Id. ibid.

A função de onda ψ_0 descreve o estado fundamental com energia igual a $1/2$ em unidades de $h\nu$ e ψ_1 , o primeiro estado excitado com energia igual a $3/2$ na mesma unidade de energia – veja a Figura 5.

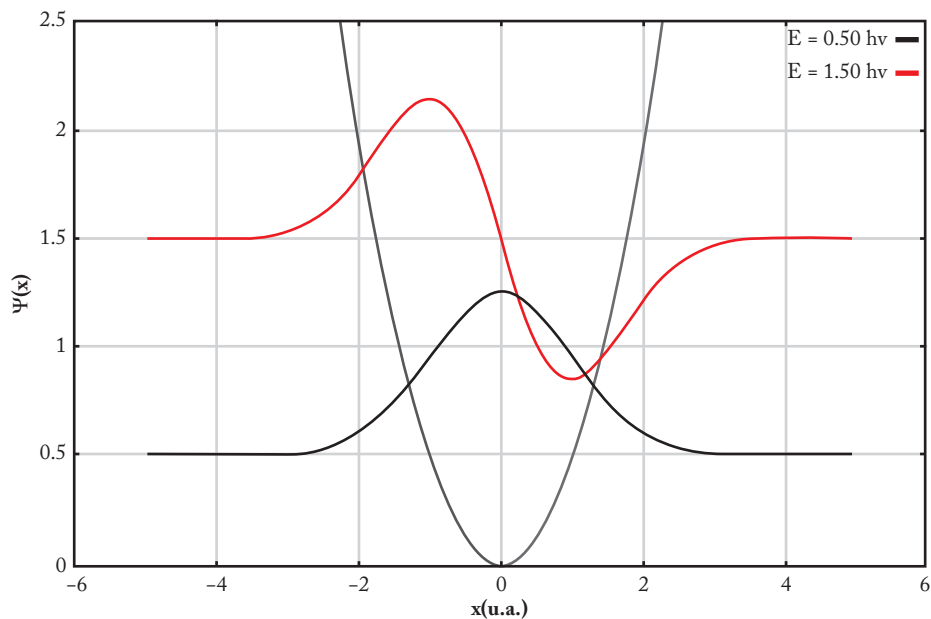


Figura 5 Funções de onda do oscilador harmônico.

As respectivas densidades de probabilidade (quadrado da função de onda) para os estados representados na Figura 5 estão colocadas na Figura 6.

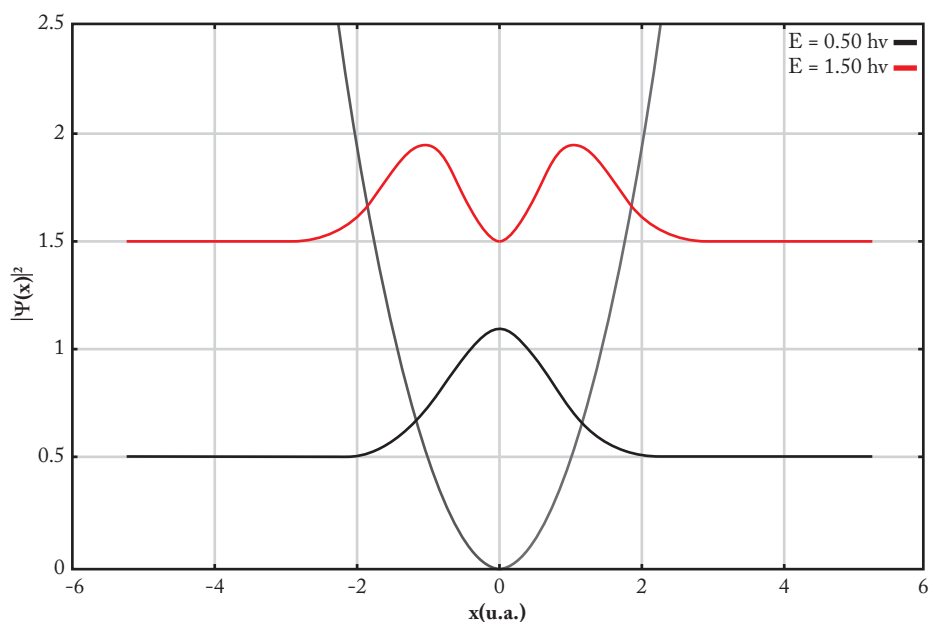


Figura 6 Densidade de probabilidade do oscilador harmônico.

A função de onda e a densidade de probabilidade não se anulam no ponto em que a energia total e a energia potencial se igualam, mas tende rapidamente a zero com incremento de $|x|$. A esse fenômeno se dá o nome tunelamento, quando a probabilidade de se encontrar a partícula não é nula na região classicamente proibida. Isso foi estudado pela primeira vez no decaimento de núcleos por emissão de partícula alfa (dois prótons e dois nêutrons).²¹ O tunelamento quântico é também uma das consequências do princípio da incerteza. No modelo do poço duplo, será discutido o tunelamento com um pouco mais de detalhes.

A equação de Schrödinger para o oscilador harmônico quântico unidimensional²² é dada por:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - \frac{8\pi\mu}{h^2} \left[\frac{1}{2} kx^2 - E \right] \right] \psi(x) = 0 \quad \text{Equação 16}$$

Essa equação de segunda ordem pode ser reescrita como duas equações de primeira ordem:

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = u(x)$$

e

$$\frac{du(x)}{dx} = \frac{8\pi\mu}{h^2} \left[\frac{1}{2} kx^2 - E \right] \psi(x)$$

Essas duas equações podem ser resolvidas utilizando o método de Euler (equações 6 e 7 descritas no capítulo 2) como:

$$\psi(x + \Delta x) = \psi(x) + u(x)\Delta x \quad \text{Equação 17}$$

e

$$u(x + \Delta x) = u(x) + \frac{8\pi\mu}{h^2} \left[\frac{1}{2} kx^2 - E \right] \psi(x)\Delta x \quad \text{Equação 18}$$

Neste texto serão utilizadas unidades atômicas (u.a.) para não sobrecarregar a notação; neste caso, a energia será dada em *hartree* ($4,359748 \times 10^{-18}$ J) e as distâncias, em *bohr* ($a_0 = 0,5291772108$

21 Gamow (1928).

22 Abreu e López-Castillo (2012).

$\times 10^{-10} m$) com $\hbar = 1 u.a.$, e também serão adotados os valores $k = 1 u.a.$ e $\mu = 1 u.a.$ para simplificar as equações do oscilador harmônico. Outros valores poderiam ser adotados, por exemplo, para descrever as vibrações da molécula de hidrogênio na aproximação do oscilador harmônico, podendo-se utilizar $k = 0,3692872 u.a.$ e $\mu = u.m.a./2 = 918,3076335 u.a.$ ²³ Esses valores correspondem aos parâmetros obtidos experimentalmente, sendo k a constante de mola do potencial da molécula de hidrogênio e m a massa reduzida de dois átomos de hidrogênio dados em unidades atômicas, ou seja, a metade da massa do átomo de hidrogênio em termos da massa do elétron.

Resolvendo numericamente o oscilador harmônico com o programa mencionado anteriormente (página 9), usando o método de Runge-Kutta de quarta ordem ou mesmo com o método de Euler, obtém-se a função de onda para um dado autovalor inicial. Em particular, como se conhece a solução exata do oscilador harmônico pode-se considerar a energia ou autovalor, por exemplo, do estado com $v = 2$ e suas vizinhanças, ou seja, 1,990; 1,999; 2,000; 2,001; 2,010. Na Figura 6, as funções de onda obtidas são mostradas. As funções de onda divergem positivamente para valores menores que 2 em energia e divergem negativamente para valores maiores que 2. O fato de divergir para cima ou para baixo depende das condições iniciais e do v . Entretanto, o fato mais importante é a mudança de sinal da divergência quando passa pelo autovalor “exato”.²⁴

Evidentemente não é necessário variar a energia (ou quase energia) para obter o valor correto para o oscilador harmônico, pois esse modelo tem descrição analítica. Entretanto, este procedimento pode ser utilizado para resolver um problema sem solução analítica ou mesmo desconhecida, como os exemplos mostrados adiante neste texto.

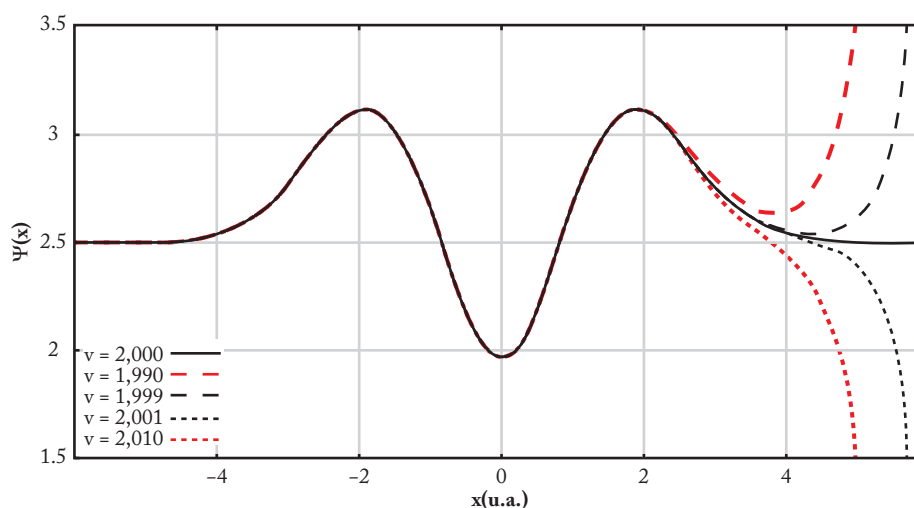


Figura 7 Função de onda para $v = 2$ e suas vizinhanças: 1,990; 1,999; 2,000; 2,001; 2,010.

Conforme o número aproximado tende ao exato, neste caso inteiro para o oscilador harmônico, a divergência se afasta cada vez mais (para x maiores), até que desaparece da escala utilizada

²³ Id. *ibid.*

²⁴ Id. *ibid.*

no gráfico. Como numericamente nunca será possível obter valores exatos, essa divergência sempre existirá, mas ocorrerá cada vez mais distante, ou seja, para x maiores conforme o aumento da precisão numérica requerida. As divergências ocorrem sempre na região classicamente proibida como comentado anteriormente. Na região classicamente permitida, as soluções oscilam.

Como comentado acima, a hamiltoniana quântica do oscilador harmônico pode ser colocada em termos da variável posição ou da variável de momento. Para facilitar a compreensão pode-se partir da hamiltoniana do oscilador harmônico com os operadores momento e posição de forma implícita:

$$H = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2 \quad \text{Equação 19}$$

Em mecânica quântica, os operadores momento e posição no espaço de posição são dados por:

$$\hat{p} \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \text{ e } \hat{x} \equiv x$$

e o operador hamiltoniano fica como:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad \text{Equação 20}$$

que é o operador hamiltoniano usualmente discutido em livros e aqui neste texto. Entretanto pode-se considerar um operador hamiltoniano equivalente em termos do espaço de momento fazendo a transformada de Fourier dos operadores de momento e de posição,²⁵ isto é,

$$\hat{p} \equiv p \text{ e } \hat{x} \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$$

desta forma o operador hamiltoniano equivalente seria dado por:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial p^2} + \frac{M\omega^2}{2} p^2 \quad \text{Equação 21}$$

com $M = \frac{1}{m\omega^2}$, sendo M inversamente proporcional à massa m .

25 Rioux e Johnson (2004).

Os operadores hamiltonianos (equações 20 e 21) são matematicamente semelhantes, bastando considerar as seguintes trocas $x \rightarrow p$ e $m \rightarrow M = \frac{1}{m\omega^2}$. As soluções tanto analíticas como numéricas das equações 20 e 21 são fisicamente equivalentes. Por exemplo, o estado fundamental é descrito por uma gaussiana do tipo

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\beta x^2}{2}}$$

na representação de posição e:

$$\Phi_0(p) = \left(\frac{1}{\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/4} e^{-\frac{p^2}{2\hbar^2\beta}}$$

na representação de momento. Quando a gaussiana da função de onda $\psi_0(x)$ se alarga, a gaussiana de $\Phi_0(x)$ se estreita e vice-versa, obedecendo o princípio da incerteza de Heisenberg. Neste trabalho foram obtidas as soluções numéricas da equação 20, mas também poder-se-iam obter as soluções da equação 21 com os mesmos procedimentos numéricos.

4.2 POÇO DUPLO

No modelo do poço duplo, um efeito importante que pode ser observado é o do tunelamento, o qual também aparece, de forma menos evidente, no oscilador harmônico. Por exemplo, as funções de onda para o oscilador harmônico sugerem que existe uma probabilidade não nula de encontrar a partícula na região classicamente proibida, ou seja, quando a energia potencial é maior que a energia total. Isso, por exemplo, pode ser observado na Figura 5. No caso do poço duplo, o efeito túnel é muito característico e evidente.

O modelo do poço duplo poderia representar o potencial envolvido na inversão da amônia (inversão do guarda-chuva). A molécula de amônia tem geometria piramidal de base triangular (C_{3v}). É possível conectar as configurações piramidais equivalentes por meio da configuração planar (D_{3h}), com os átomos de hidrogênio no mesmo plano do átomo de nitrogênio. Esse processo consiste basicamente na mudança de lado do nitrogênio (ou dos hidrogênios), que se inicialmente estiver do lado esquerdo do plano formado pelos hidrogênios se movimentam perpendicularmente em direção a esse plano, passando por um estado de transição e atingindo uma nova posição de equilíbrio no lado direito, como apresentado na Figura 8.

Classicamente, essa inversão só ocorreria se a molécula tivesse energia suficiente para superar a barreira potencial. Entretanto, quanticamente esse processo pode ocorrer mesmo que o sistema

não tenha energia suficiente para superar a barreira da inversão. Observa-se que a inversão da amônia tem frequência de $2,4 \times 10^{10}$ Hz,²⁶ ocorrendo na região de micro-ondas do espectro eletromagnético. Os níveis de energia envolvidos no tunelamento da molécula de NH_3 resultam da quebra de degenerescência do nível de energia fundamental vibracional dos dois poços em dois níveis com energias diferentes. Para a amônia no estado vibracional fundamental, a diferença de energia entre as funções de onda par (estado fundamental) e ímpar (primeiro estado excitado) é de $9,8 \times 10^{-5}$ eV. Lembrando que uma função par $f(x)$ se comporta como $f(x) = f(-x)$ e uma função ímpar $g(x)$ como $g(x) = -g(-x)$.

O poço duplo da amônia²⁷ ou de outros sistemas como $\text{H}_3\text{NBH}_2\text{NH}_2$ (BN-ethylamine)²⁸ pode ser obtido considerando a molécula de forma completa, isto é, utilizando um conjunto de pontos, obtidos numericamente, para descrever o poço duplo. Entretanto, também se pode simular aproximadamente um poço duplo utilizando um potencial harmônico invertido e um potencial quártico como representado na equação 22 e desenhado em cinza na Figura 9.

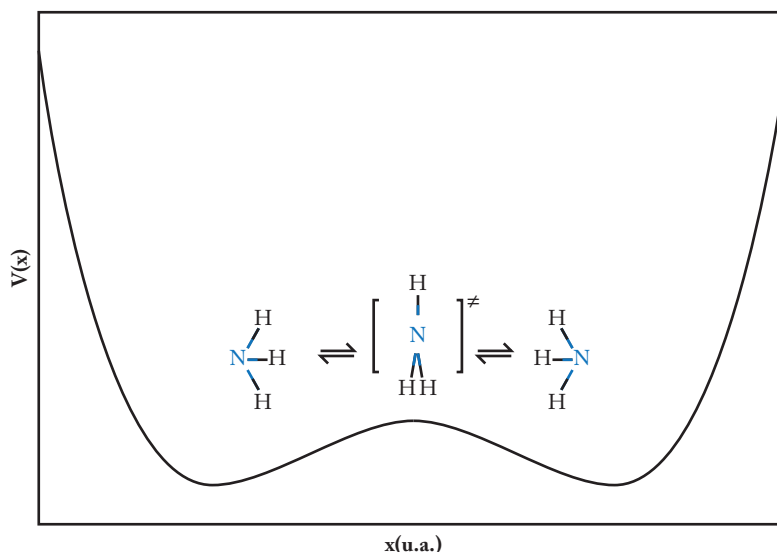


Figura 8 Inversão da amônia.

Pode-se considerar que cada poço tem uma função de onda no estado fundamental com a mesma energia, ψ_E e ψ_D , funções de onda para a região da esquerda e da direita, respectivamente. Quando os poços estão muito distantes um do outro, está correto. Entretanto, quando os poços estão próximos, o efeito túnel faz com que a degenerescência seja quebrada, e a partir desses dois estados (ψ_E e ψ_D) pode-se obter outros dois, $\psi_E + \psi_D$ e $\psi_E - \psi_D$, a soma ($\psi_E + \psi_D$) representando o estado fundamental do sistema geral e a diferença ($\psi_E - \psi_D$), o estado excitado. Por esse fato, a inversão da amônia comumente é chamada de duplicação por inversão.

26 Kondratyev (1967).

27 Halpen e Ramachandran (2007).

28 López-Castillo e Morgon (2019).

O potencial para o poço duplo pode ser dado por um termo de oscilador harmônico invertido e um potencial quártico, como aparece na equação 22:

$$V(x) = -k_1x^2 + k_2x^4 \quad \text{Equação 22}$$

Como comentado, quando foi apresentado em detalhes o programa padrão para o oscilador harmônico, todos os outros programas serão semelhantes, mas com alguns parâmetros distintos representando o sistema a ser estudado. Os limites de integração podem ser acompanhados aproximadamente na Figura 9. No programa deve-se alterar o potencial com $k_1 = 1$, $k_2 = 0,2$ e $m = 1$ u.a.:

```

xk1=1.0
xk2=0.2
pot=-xk1*x**2+xk2*x**4

```

Os principais parâmetros desse potencial são a altura da barreira e a distância entre os mínimos. As duas constantes, k_1 e k_2 , determinam esses parâmetros, em que a constante k_1 no termo negativo está mais relacionada à altura da barreira e a constante k_2 , ao distanciamento entre os mínimos e a envoltória do potencial. Combinando esses dois termos tem-se o poço duplo, com uma barreira potencial separando os dois mínimos, por exemplo, representando as duas configurações piramidais estáveis da molécula de NH_3 , cuja distância representaria os dois planos formados pelos átomos de hidrogênio. Poder-se-ia considerar que essa curva de potencial representaria aproximadamente a coordenada de reação da inversão da amônia passando por um estado de transição planar.

Como esse sistema não tem solução analítica e *a priori* os autovalores são desconhecidos, uma boa tentativa inicial para a energia do estado fundamental seria aproximar um dos mínimos por um oscilador harmônico. Entretanto, em diversos sistemas bastaria partir do valor aproximado do mínimo de energia e incrementá-la até conseguir um comportamento esperado para um estado fundamental, ou seja, uma função de onda sem nó.

Para o potencial duplo $V(x) = -x^2 + 0,2x^4$, apresentado na Figura 9, os pontos de máximos e mínimos são solução de $dV(x)/dx = -2x^2 + 0,8x^3 = 0$ e têm os seguintes valores: $x = 0$ (máximo) e $\pm(2,5)^{1/2}$ (mínimos). A energia potencial para esses pontos é dada por $V(0) = 0$ e $V(\pm(2,5)^{1/2}) = -1,25$, e as energias dos estados devem ser maiores que $-1,25$ u.a. Incrementando a energia total (E), nota-se que, em torno $E \sim -0,5$ u.a., a função de onda do estado fundamental começa a emergir, como apresentado na Figura 9. Veja que para valores da energia abaixo de $-0,5$ u.a. a função de onda diverge para cima (eixo positivo de ψ), e para valores acima de $-0,4$ u.a. a função diverge para baixo (eixo negativo de ψ) na região de x positivo, pois se partiu da região de x negativo, $x_0 < 0$. Desta forma, pode-se afirmar que o autovalor para esse estado está no intervalo de energia de $-0,5$ e $-0,4$ u.a., e refinando esse resultado pode-se encontrar o valor da energia, como mostrado na Figura 10.

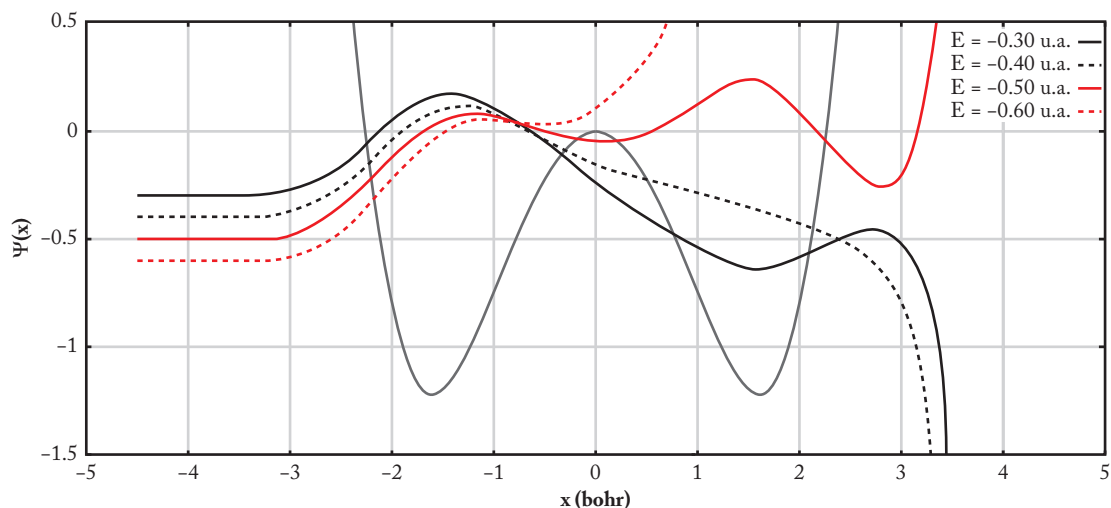


Figura 9 Potencial do poço duplo e algumas tentativas de função de onda para alguns valores da energia total ($E = -0,6; -0,5; -0,4; -0,3$).

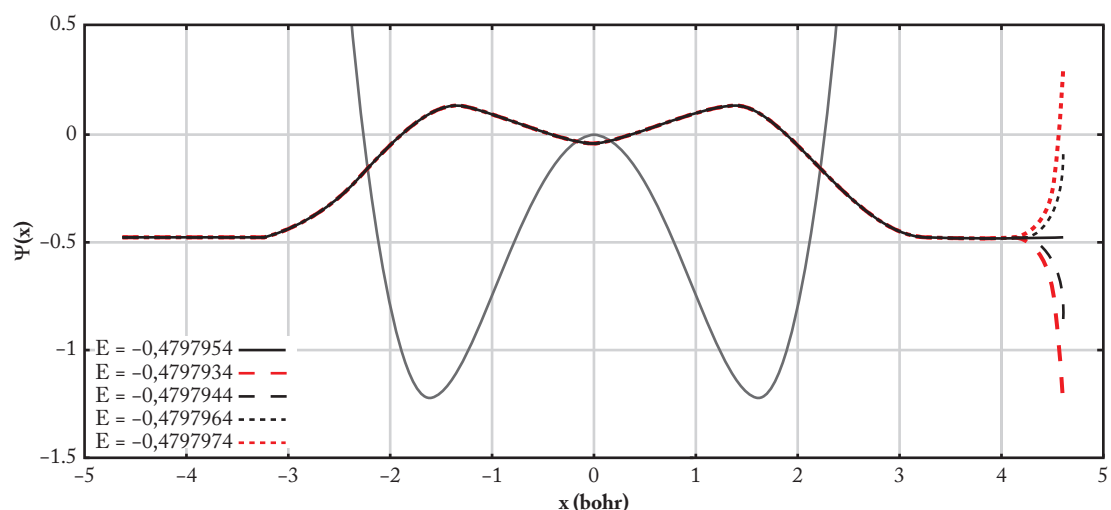


Figura 10 Potencial do poço duplo e as vizinhanças da função de onda do estado fundamental com $E_0 = -0,4797954$ e para os quase estados com energias $E_0 \pm 10^{-6}$ e $E_0 \pm 2 \times 10^{-6}$.

A função de onda do estado fundamental é uma função par e aparece na energia de $-0,4797954$ u.a. – veja na Figura 10. A reta correspondente à energia corta internamente a curva de potencial onde a energia cinética se anula, e classicamente a probabilidade (função de onda ao quadrado) deveria cair a zero na região onde a energia cinética tenderia a ser negativa. Entretanto, quanticamente a probabilidade na região classicamente proibida é não nula devido ao efeito túnel. Na região interna da barreira potencial, a função de onda do estado fundamental pode ser representada aproximadamente pela soma ($\psi_E + \psi_D$) das funções de onda de cada poço.

A função de onda do estado excitado é ímpar e pode ser representada aproximadamente como a diferença ($\psi_E - \psi_D$) das funções de onda de cada poço, como aparece na Figura 11. A energia

desse estado excitado é $E = -0,25702556$ u.a. e a função de onda deste tem um nó, em que ela se anula e também apresenta mudança de sinal. A energia de cada poço isoladamente, na ausência do efeito túnel, deveria estar aproximadamente entre as energias dos estados fundamental e primeiro excitado.

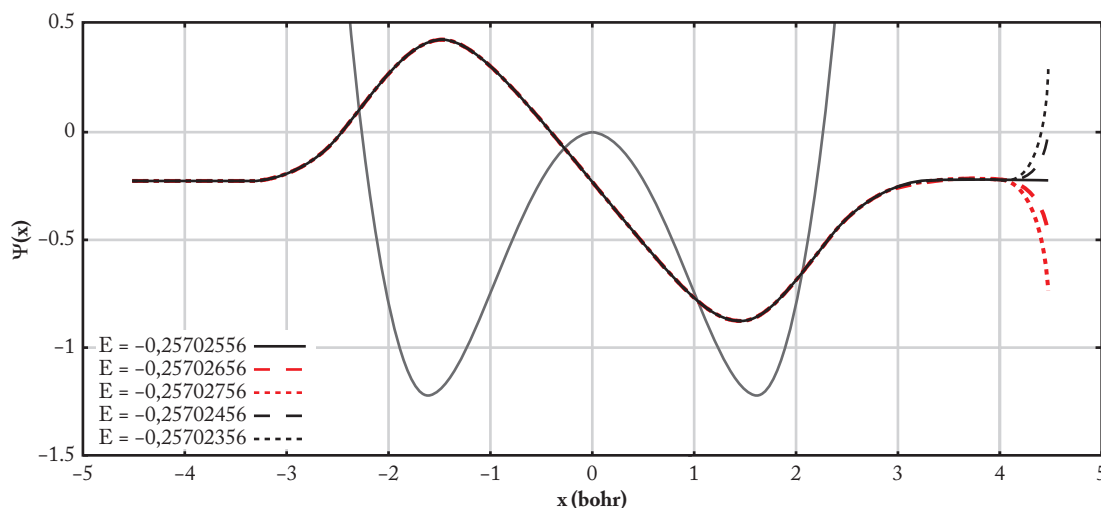


Figura 11 Potencial do poço duplo e as vizinhanças da função de onda do primeiro estado excitado com $E_1 = -0,25702556$ e para os quase estados com energias $E_1 \pm 10^{-6}$ e $E_1 \pm 2 \times 10^{-6}$.

Como modificação do poço duplo (simétrico), poder-se-ia considerar um poço duplo assimétrico, como apresentado a seguir.

4.3 POÇO DUPLO ASSIMÉTRICO

Um poço duplo assimétrico pode ocorrer em sistemas análogos aos discutidos na seção anterior por deformações provocadas por meio de um campo elétrico ou por trocas de átomos, mudando ligeiramente os arranjos dos elétrons ou ainda mudando a massa atômica. Um poço duplo assimétrico pode ser dado, por exemplo, como:

$$V(x) = -k_1x^2 + k_2x^3 + k_3x^4 \quad \text{Equação 23}$$

O termo cúbico distorce de forma assimétrica o poço duplo simétrico já estudado.

No programa do potencial duplo, discutido na seção anterior, bastaria adicionar o termo cúbico para descrever o potencial dado pela equação 23. Para esse potencial duplo assimétrico foram utilizados os seguintes parâmetros: $k_1 = 1$; $k_2 = 0,05$; $k_3 = 0,2$; $m = 1$ u.a. As modificações consideradas foram:

$$\begin{aligned}xk1 &= 1.0 \\ xk2 &= 0.05 \\ xk3 &= 0.2 \\ \text{pot} &= -xk1*x^{**2}+xk2*x^{**3}+xk3*x^{**4}\end{aligned}$$

As funções de ondas para o estado fundamental e o primeiro estado excitado estão apresentadas na Figura 12 e suas respectivas densidades de probabilidade estão na Figura 13. Discussões a respeito do comportamento e de tunelamento são análogas ao modelo do poço duplo simétrico. A principal diferença está no comportamento desigual das funções de onda e das densidades de probabilidade. Por exemplo, o estado fundamental tem maior contribuição do poço mais profundo, e o primeiro estado excitado tem maior contribuição do poço menos profundo, mas com uma substancial contribuição do outro poço.

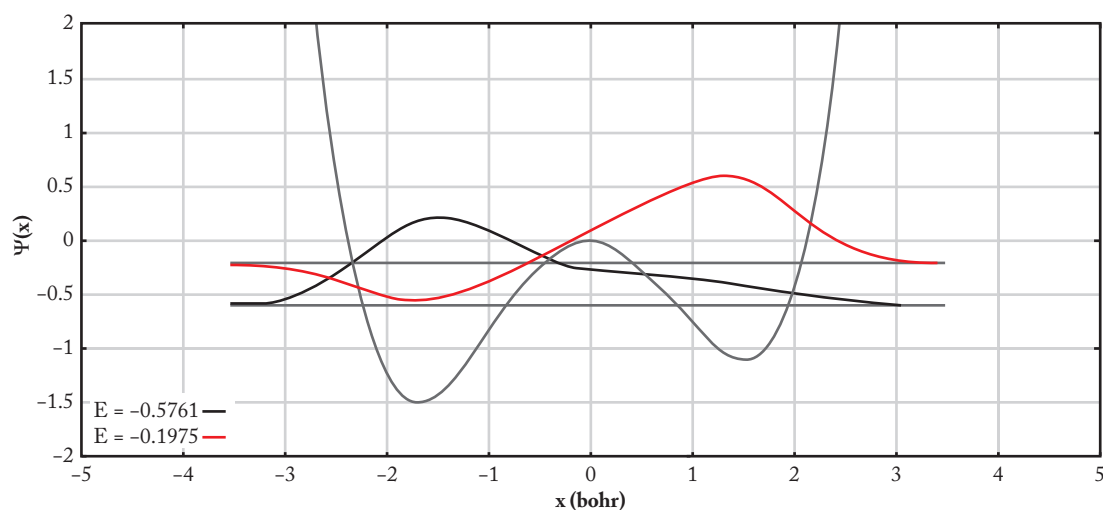


Figura 12 Potencial do poço duplo assimétrico e funções de onda para o estado fundamental e primeiro estado excitado.

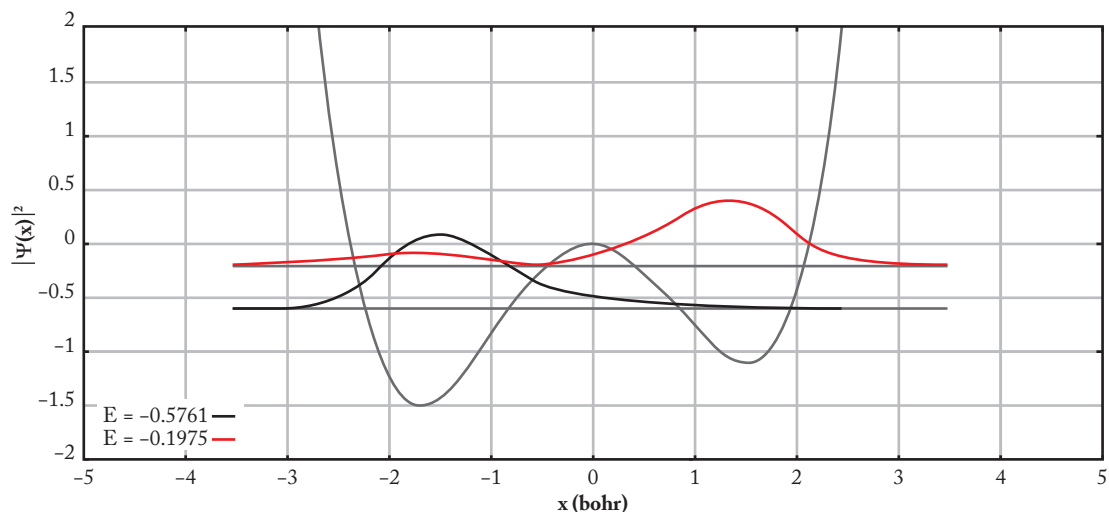


Figura 13 Potencial do poço duplo assimétrico e a densidade de probabilidade para o estado fundamental e primeiro estado excitado.

4.4 POÇO TRIPLO

O oscilador harmônico é caracterizado por um único poço, e o problema da inversão da amônia, por um potencial de poço duplo. O poço duplo simétrico foi aproximado por um polinômio de grau par. O poço triplo ou múltiplo também poderia ser descrito por polinômios pares para o caso simétrico. O modelo do poço triplo poderia descrever, por exemplo, barreiras rotacionais internas de moléculas. As barreiras de rotação interna do *n*-butano poderiam ser melhor descritas por um poço triplo cujo poço central seria mais profundo.²⁹ A barreira da molécula de etano seria descrita por um sistema periódico de poços e barreiras.³⁰

O potencial triplo pode ser descrito como polinômio, constituído de um oscilador harmônico, um oscilador quártico invertido e um sêxtuplo:

$$V(x) = k_1x^2 - k_2x^4 + k_3x^6 \quad \text{Equação 24}$$

Como já reiterado algumas vezes, no programa do oscilador harmônico deve ser alterado o potencial para aquele descrito pela equação 24 com parâmetros $k_1 = 1$, $k_2 = 0,2$, $k_3 = 0,01$ e $m = 1$ u.a., com a finalidade de estudar o poço triplo. Os limites de integração podem ser acompanhados aproximadamente nas figuras abaixo, correspondentes às funções de ondas do poço triplo. Desta forma, as modificações são:

xk1=1.0

²⁹ González (2011).

³⁰ Sovers *et al.* (1968).

```

xk2=0.2
xk3=0.01
pot=xk1*x**2-xk2*x**4+xk3*x**6

```

A função de onda para o estado fundamental do poço triplo dado acima com energia de 0,603711 u.a. é apresentada na Figura 14.

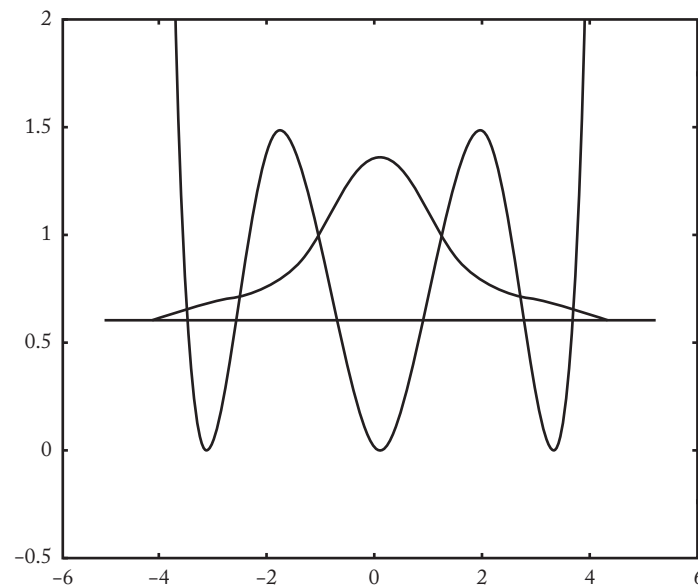


Figura 14 Função de onda do estado fundamental do poço triplo com energia $E_0 = 0,603711$ u.a.

A função de onda do estado fundamental decai acentuadamente fora do poço central. Dentro da barreira (região classicamente proibida), o decaimento da função de onda é exponencial, mas nos dois poços laterais o decaimento é mais suave. A solução foi encontrada pelo método de aproximação da energia até se obter a função de onda, como discutido nos tópicos anteriores. Apresenta-se na Figura 15 um detalhamento maior das vizinhanças da função de onda do estado fundamental. Conforme a energia vai se aproximando do autovalor "exato", por cima ou por baixo, a divergência diminui.

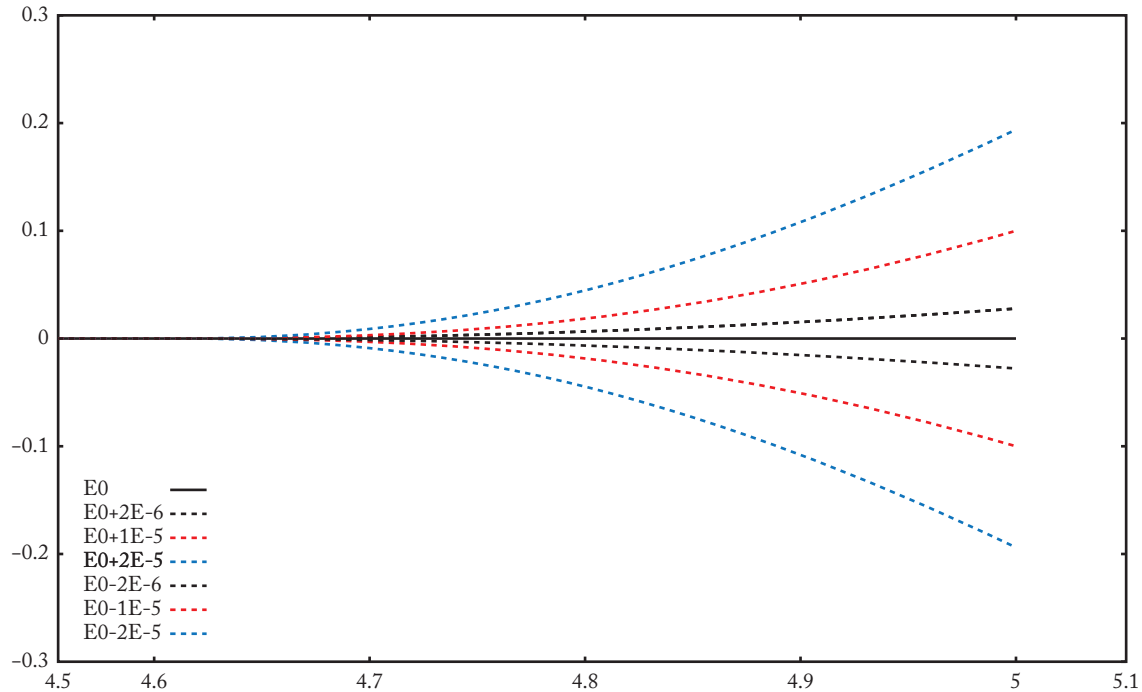


Figura 15 Detalhe das vizinhanças da função de onda do estado fundamental com $E_0 = 0,603711$ e para os quase estados com energias $E_0 \pm 10^{-5}$, $E_0 \pm 2 \times 10^{-5}$ e $E_0 \pm 2 \times 10^{-6}$.

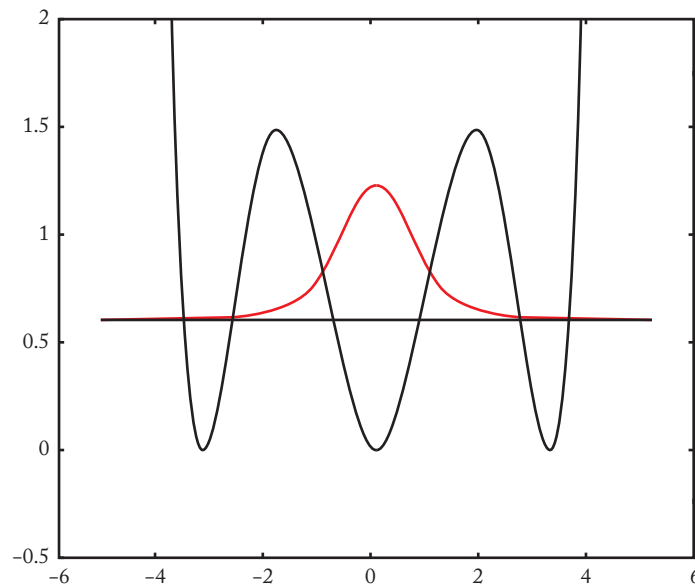


Figura 16 Densidade de probabilidade para o estado fundamental $E_0 = 0,603711$ u.a.

Observa-se que, no estado fundamental desse poço triplo, a densidade de probabilidade da partícula concentra-se praticamente no poço central e quase não "tunela" para os poços vizinhos. Isso ocorre porque a energia do estado fundamental está muito abaixo no poço, ou seja, o poço é relativamente profundo devido aos parâmetros $k_1 = 1$, $k_2 = 0,2$ e $k_3 = 0,01$ considerados.

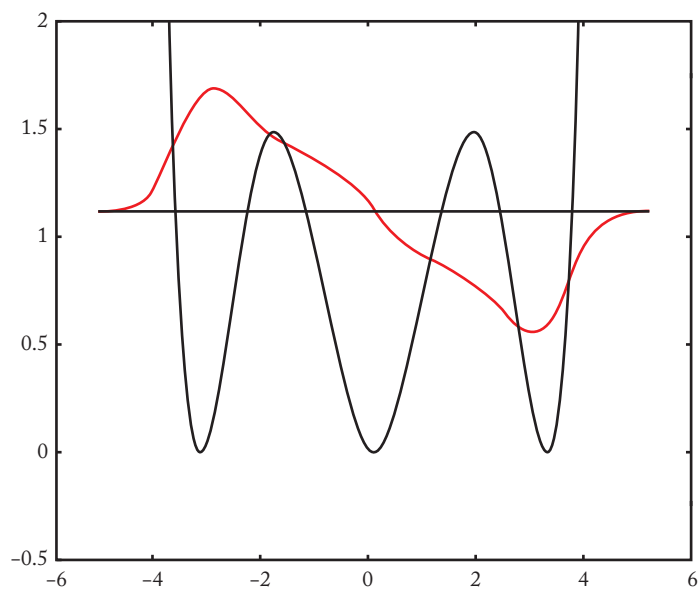


Figura 17 Função de onda do primeiro estado excitado do poço triplo com energia $E_1 = 1,12217$ u.a.

A função de onda ímpar para o primeiro estado excitado se concentra nos poços laterais caindo rapidamente no poço central, onde está localizado o nó da função de onda. Essa função de onda com energia $E_1 = 1,12217$ u.a. está representada na Figura 17. A densidade de probabilidade para o primeiro estado excitado se encontra distribuída igualmente entre os dois poços laterais, como mostra a Figura 18. O próximo estado excitado pode ser intuído, uma vez que o estado fundamental tem contribuição basicamente do poço central. O primeiro e segundo estados excitados devem ser uma combinação das possíveis energias degeneradas dos poços laterais. O tunelamento vai permitir a combinação desses dois estados degenerados em outros dois, um ímpar com energia mais baixa (primeiro estado excitado: $E_1 = 1,12217$ u.a.) e um par (segundo estado excitado: $E_2 = 1,20713$ u.a.). A densidade de probabilidade desse segundo estado excitado é semelhante à do primeiro estado excitado, mas a função de onda apresenta dois nós na região do poço central, como pode ser visto na Figura 19.

A energia do terceiro estado excitado se encontra acima das barreiras, e, portanto, a partícula se encontra efetivamente em um grande poço, que possui algumas estruturas que interferem na forma da densidade de probabilidade (e da função de onda), como pode ser observado na Figura 20.

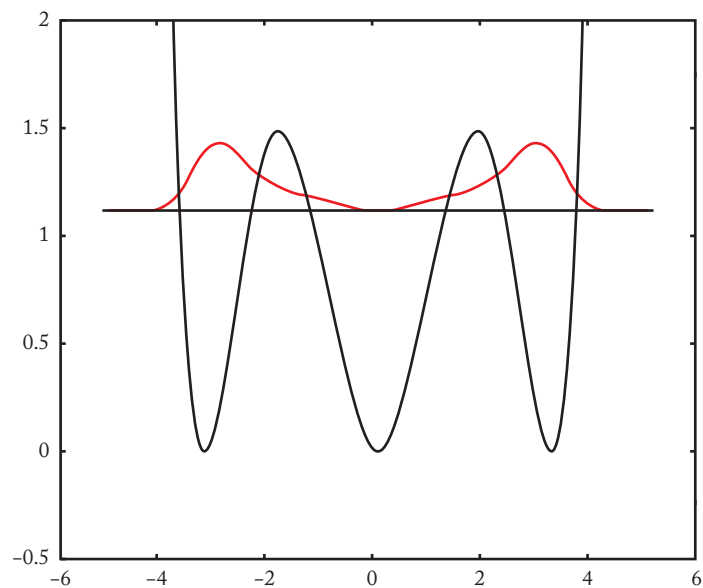


Figura 18 Densidade de probabilidade para o primeiro estado excitado $E_1 = 1,12217$ u.a.

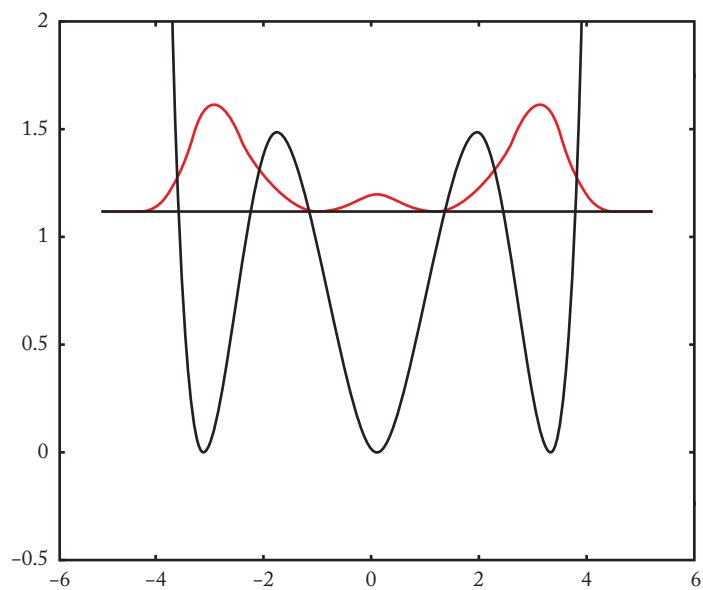


Figura 19 Densidade de probabilidade para o segundo estado excitado $E_2 = 1,20713$ u.a.

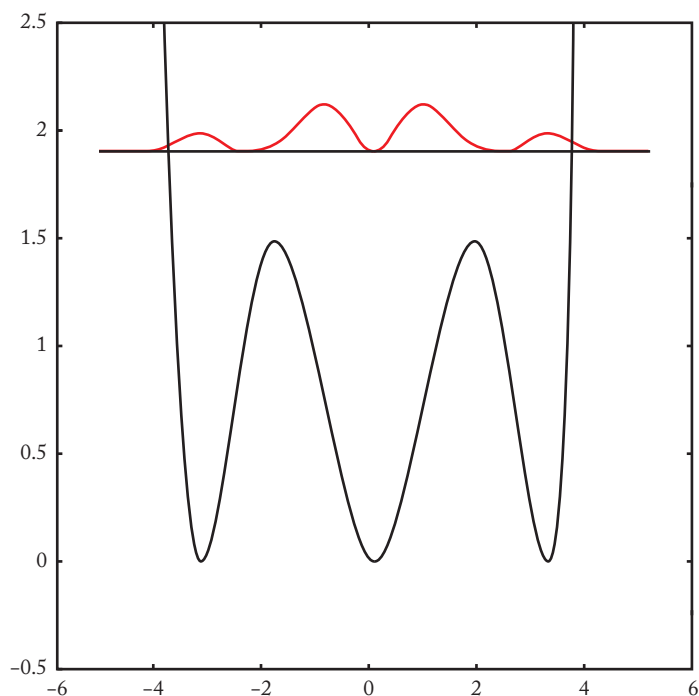


Figura 20 Densidade de probabilidade para o terceiro estado excitado $E_3 = 1,82455$ u.a.

Um comentário adicional sobre tunelamento pode ser realizado aproveitando-se os modelos estudados acima. Nota-se que o tunelamento está diretamente relacionado com a energia da partícula e a largura da barreira potencial. O modelo pioneiro desenvolvido para descrever o decaimento nuclear via partícula alfa³¹ está representado na Figura 21. Pode-se observar que a densidade de probabilidade decai exponencialmente dentro da região classicamente proibida.

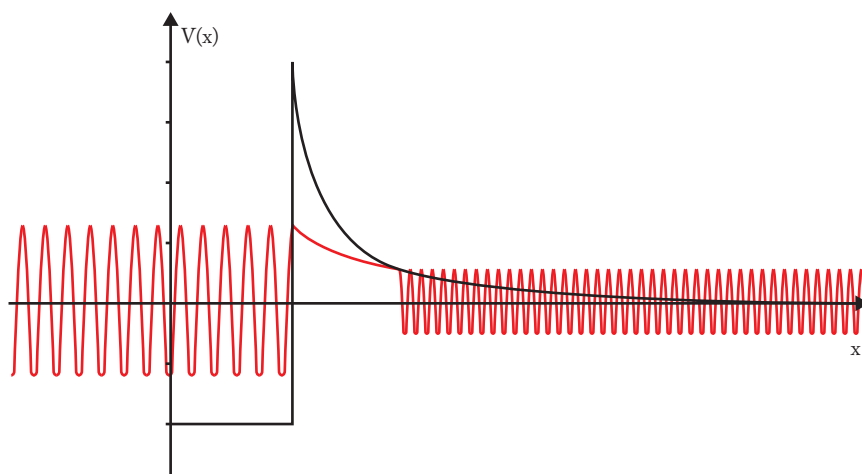


Figura 21 Função de onda do processo de decaimento radioativo via partícula alfa.

Adaptada de Rioux e Johnson.³²

31 Gamow (1928).

32 Rioux e Johnson (2004).

A Figura 21 apresenta uma solução do modelo de barreira desenvolvido por Gamow³³ para descrever o decaimento nuclear via partícula alfa (núcleo do átomo de He). Essas partículas estão presas ao núcleo pela força nuclear forte que poderia ser representada pela barreira de potencial com decaimento $1/r$ da Figura 21. O resultado representa a probabilidade de uma partícula alfa, com energia inferior à altura da barreira, passar da região à esquerda para a à direita tunelando pela região classicamente proibida situada no centro, com consequente emissão desta pelo núcleo. As oscilações da função de onda são características de uma partícula submetida a um potencial constante. A função de onda dentro da barreira é não nula e decai exponencialmente, mas esta seria nula para uma partícula que obedecesse à mecânica clássica. A probabilidade de tunelamento é conhecida como taxa de transmissão, a qual provoca o aparecimento das oscilações à direita da Figura 21.

4.5 POÇO MÚLTIPLO

No modelo de poço múltiplo, a forma de descrever o potencial será modificada. Será utilizado somente um termo polinomial de sexto grau para limitar a função trigonométrica periódica seno, que em conjunto descreverá o potencial múltiplo desejado. Esse potencial de poço múltiplo poderia simular, por exemplo, a região limitada de um cristal. Esse potencial pode ser descrito da seguinte forma:

$$V(x) = -k_1 + k_2x^6 + k_3\text{sen}^2(\pi x) \quad \text{Equação 25}$$

No programa padrão utilizado, o potencial agora será substituído por aquele dado pela equação 25 com parâmetros $k_1 = 5$, $k_2 = 0,0001$, $k_3 = 5$ e $m = 1$ u.a., com a finalidade de estudar o poço múltiplo com as seguintes modificações:

```

pi=acos(-1.)
xk1=5.
Xk2=0.0001
xk3=5.
pot=-xk1+xk2*x**6+xk3*sin(pi*x)**2

```

sendo **acos** e **sin** as funções trigonométricas arco cosseno e seno, respectivamente.

O potencial descrito pela equação 25 está apresentado na Figura 22 junto com a correspondente energia, função de onda e densidade de probabilidade do estado fundamental; a função de onda está desenhada sobre a linha da energia.

33 Gamow (1928).

Uma vez encontrado o estado fundamental caracterizado por uma função de onda sem nó, pode-se procurar logo na vizinhança acima, em energia, o primeiro estado excitado, que possui uma função de onda com somente um nó. A função de onda para os estados fundamental e os cinco primeiros excitados com energias $E_0 = -2,590777$, $E_1 = -2,4056304$, $E_2 = -2,131825$, $E_3 = -1,79411$, $E_4 = -1,4058945$ e $E_5 = -0,975599$ u.a. está apresentada na Figura 23. Na Figura 24 estão apresentadas as densidades de probabilidade para esses mesmos estados. Os espaçamentos energéticos entre os estados aumentam com a excitação. A diferença inicial de energia é em torno de 0,2 u.a., chegando a 0,4 u.a. entre o quarto e quinto estados excitados.

O comportamento geral da densidade de probabilidade é similar ao correspondente ao poço duplo. Em particular, podem-se observar na densidade de probabilidade (Figura 24) os seguintes comportamentos: a densidade de probabilidade está concentrada no poço central para o estado fundamental, mas para estados cada vez mais excitados, a densidade fica mais distribuída entre os poços do potencial múltiplo. Isso ocorre devido ao tunelamento, uma vez que a energia de todos esses estados excitados estudados estão abaixo dos picos internos da energia potencial. Muito acima desses picos, o poço global comporta-se aproximadamente como um potencial sêxtuplo para estados muito excitados, com as densidades de probabilidade concentrando-se nas bordas do poço múltiplo, como faz o oscilador harmônico para estados muito excitados.³⁴

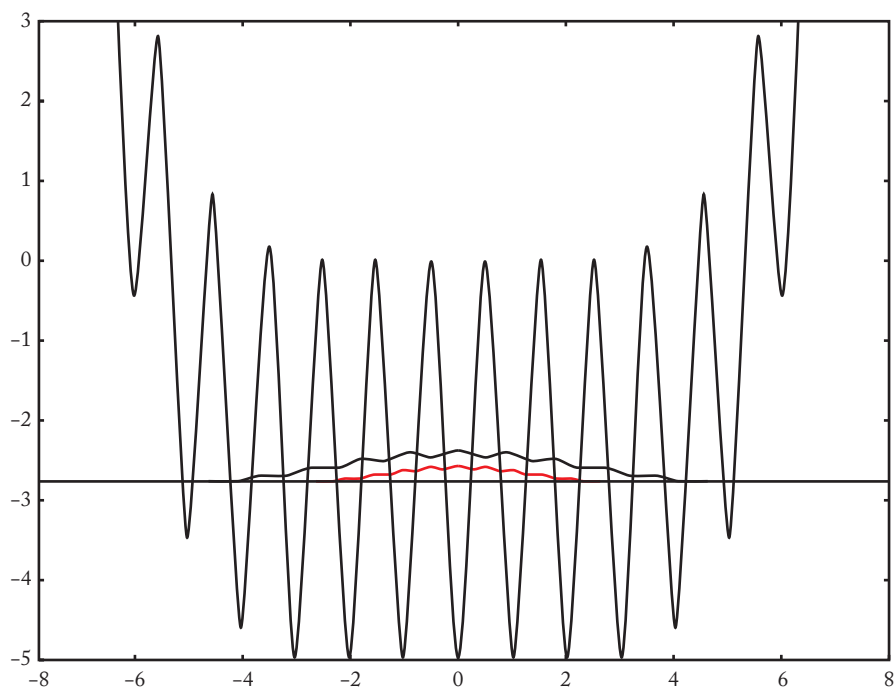


Figura 22 Função de onda (linha preta) e densidade de probabilidade (linha vermelha) para o estado fundamental com energia $E_0 = -2,590777$ u.a.

34 Levine (2014).

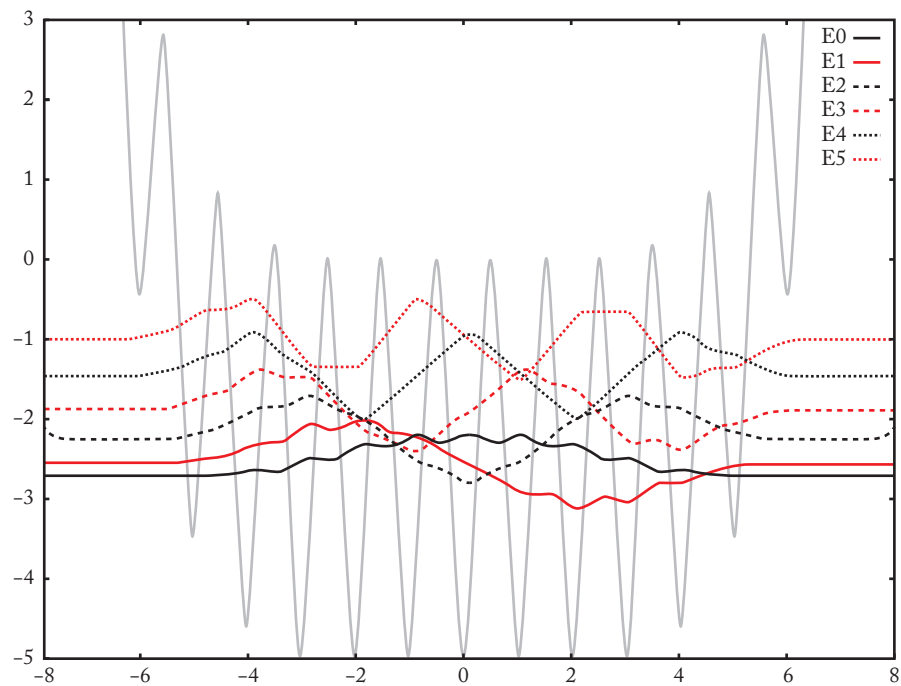


Figura 23 Função de onda para o estado fundamental e os cinco primeiros estados excitados com energias $E_0 = -2,590777$; $E_1 = -2,4056304$; $E_2 = -2,131825$; $E_3 = -1,79411$; $E_4 = -1,4058945$; $E_5 = -0,975599$ u.a.

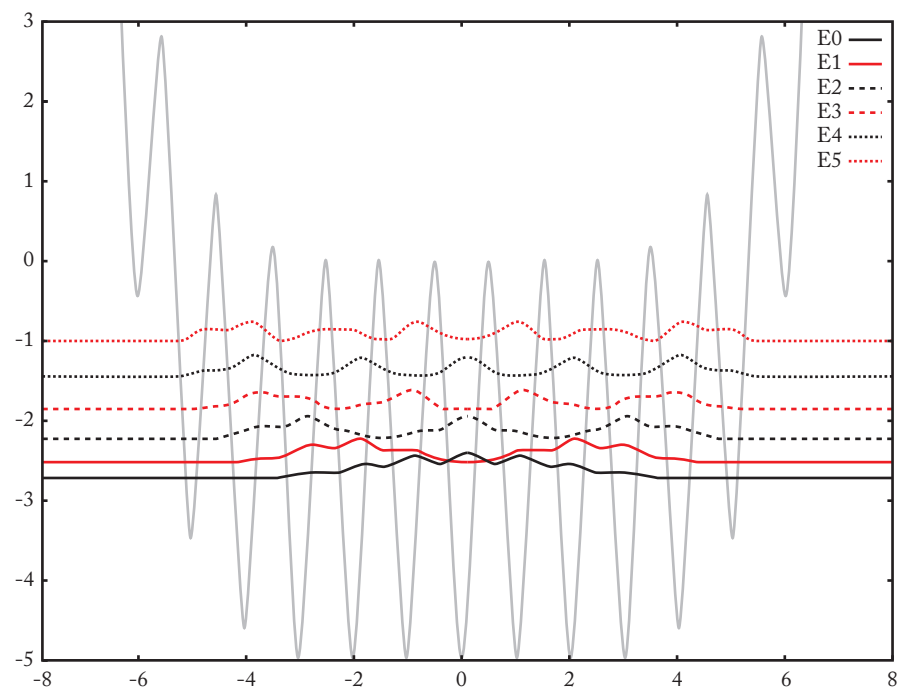


Figura 24 Densidade de probabilidade para o estado fundamental e os cinco primeiros estados excitados com energias $E_0 = -2,590777$; $E_1 = -2,4056304$; $E_2 = -2,131825$; $E_3 = -1,79411$; $E_4 = -1,4058945$; $E_5 = -0,975599$ u.a.

4.6 OSCILADOR DE MORSE

O oscilador harmônico é um modelo apropriado para estudar diversos aspectos importantes da mecânica quântica como energia do ponto zero, tunelamento e vibração molecular para baixas excitações. Entretanto, esse modelo necessita de correções anarmônicas para descrever melhor as vibrações moleculares e principalmente a dissociação molecular. Philip M. Morse obteve uma função que descreve muito bem a curva de potencial de moléculas diatômicas,³⁵ que pode ser estendida para todas as demais moléculas, dada por:

$$V(x) = D_e(1 - e^{-a(x-x_e)})^2, \quad \text{Equação 26}$$

sendo D_e a energia de dissociação da molécula, x_e a geometria de equilíbrio da molécula e a descreve a largura do potencial dada por

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

sendo k a constante de força no mínimo de potencial e $V(x = x_e) = 0$. O potencial de Morse é mostrado na Figura 25 junto com o potencial do oscilador harmônico para efeito de comparação. Os parâmetros D_e (energia de dissociação) e D_0 (energia de dissociação relativa ao ponto zero de energia) do potencial de Morse são também mostrados na Figura 25.

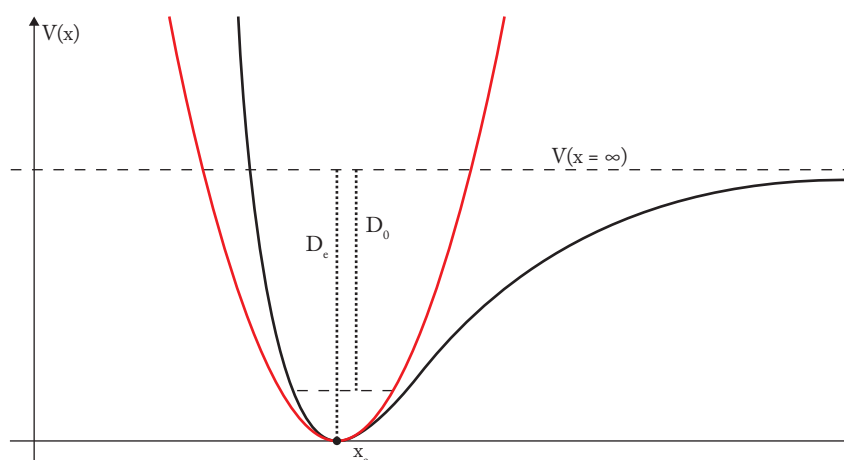


Figura 25 Potencial de Morse (linha preta) *versus* potencial do oscilador harmônico (linha vermelha), fora de escala.

35 Morse (1929).

O oscilador harmônico se aproxima ao potencial de Morse na vizinhança da região de equilíbrio ($x = x_e$). O alargamento da curva de Morse, conforme x aumenta, ocorre devido ao processo de dissociação, e a assimetria dessa mesma curva para x menores ocorre devido à barreira que evita a superposição dos núcleos. Eventualmente para energia vibracional suficientemente grande, a molécula pode dissociar quando $V(x = \infty) = 0$. O potencial de Morse é a combinação de um termo de repulsão de curto alcance, para x pequeno, e um termo atrativo de longo alcance, para x grande. A energia efetiva de dissociação é definida como a diferença da energia potencial com os núcleos muito afastados e a energia potencial no nível de energia do ponto zero.

Diferentemente do oscilador harmônico, a curva de Morse possui um número finito de níveis de energia vibracional para os estados ligados. Resolvendo a equação de Schrödinger para o potencial de Morse têm-se as seguintes energias vibracionais:³⁶

$$E_{vib} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu_e - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \frac{h^2 \nu_e^2}{4D} \quad \text{Equação 27}$$

sendo ν_e a frequência de vibração característica e ν o número quântico assumindo valores inteiros $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$. O primeiro termo de E_{vib} é idêntico à equação de energia do oscilador harmônico. Entretanto, a E_{vib} obtida com o potencial de Morse não é igualmente espaçada como a energia do oscilador harmônico. A diferença entre os níveis de energia no potencial de Morse diminui com o aumento do número quântico ν .

No programa padrão será utilizado o potencial de Morse, dado pela equação 26, para a molécula de H_2 , com $\mu = 916,57$ (massa reduzida envolvendo dois prótons – em u.a.), $D_e = 0.176$ u.a., $a = 1,02$ (u.a.)⁻¹ e $x_e = 1,40$ u.a.³⁷ Esse potencial e parâmetros aparecem no programa como:

```

xm=916.57
De=0.176
a=1.02
xe=1.40
pot=De*(1-exp(-a*(x-xe)))**2

```

Para o estado vibracional fundamental ($\nu = 0$), a energia (do ponto zero) é $E_0 = 0.009852557$ u.a. O potencial de Morse para a molécula de H_2 e a energia E_0 é mostrado na Figura 26.

³⁶ Id. ibid.

³⁷ Herzberg e Huber (1978).

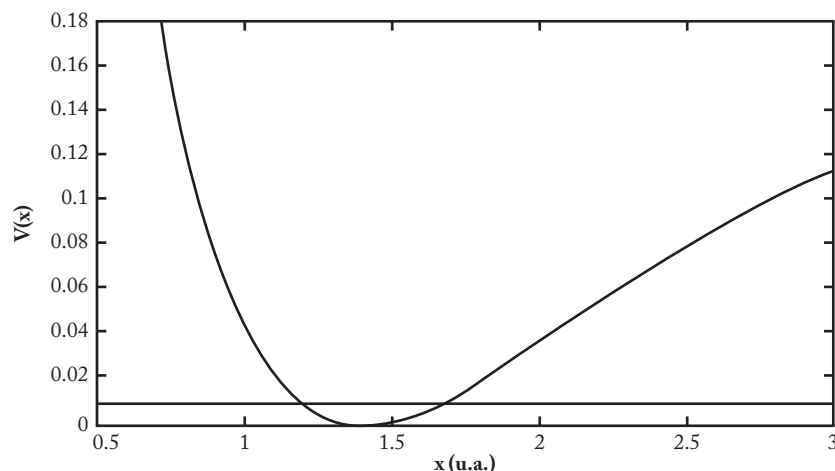


Figura 26 Potencial de Morse para molécula de H_2 e a energia do estado fundamental ($\nu = 0$) $E_0 = 0,009852557$ u.a.

No geral, poços de potencial profundos e estreitos apresentam maior energia de dissociação, que está relacionada ao fato de os núcleos se distanciarem com maior dificuldade. Para poços rasos e largos, tem-se o caso inverso, em que a ligação seria mais fraca, com maior propensão de a molécula dissociar.

A aplicação dessas curvas de potenciais do tipo Morse ao caso molecular é possível devido à aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação permite desacoplar as equações de movimentos eletrônico e nuclear e a separação dos movimentos permite que a função de onda seja separada em uma parte eletrônica e outra nuclear. Neste caso, a curva de Morse adaptada à molécula de H_2 descreve o movimento nuclear ou a vibração nuclear. A função de onda vibracional para o estado fundamental para a molécula de H_2 está apresentada na Figura 27.

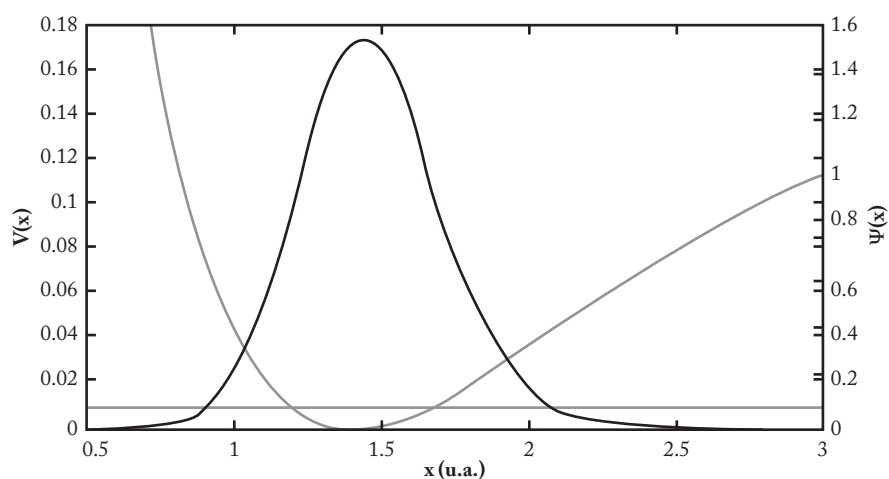


Figura 27 Função de onda para o estado vibracional fundamental ($\nu = 0$) de energia $E_0 = 0,009852557$ u.a.

Uma oscilação anarmônica se dá quando a força restauradora não é proporcional ao deslocamento dos átomos na molécula. Entretanto, para pequenos deslocamentos em torno do mínimo do potencial, a aproximação harmônica seria suficiente para descrever a vibração molecular. As limitações do modelo do oscilador harmônico surgem de sua própria simplicidade. No modelo do oscilador harmônico, os níveis energéticos são igualmente espaçados, mas experimentalmente se verifica espaçamento desigual entre os níveis energéticos. O modelo do oscilador harmônico também não prediz a dissociação molecular.

A função de onda (Figura 27) e a densidade de probabilidade (Figura 28) mostram que o sistema no estado fundamental está centrado na posição de equilíbrio da molécula (x_e) e decai exponencialmente de forma quase gaussiana, semelhante ao oscilador harmônico. O potencial cresce rapidamente para $x \rightarrow 0$ devido à repulsão entre os núcleos.

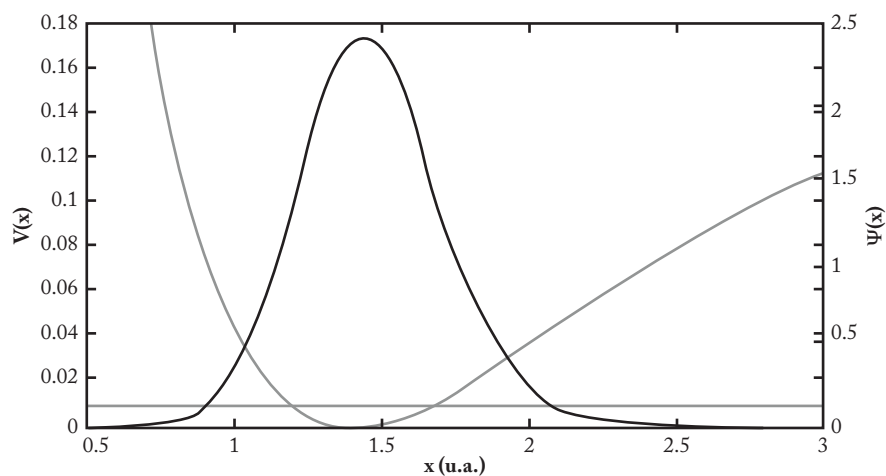


Figura 28 Densidade de probabilidade para o estado vibracional fundamental ($v = 0$) de energia $E_0 = 0,009852557$ u.a.

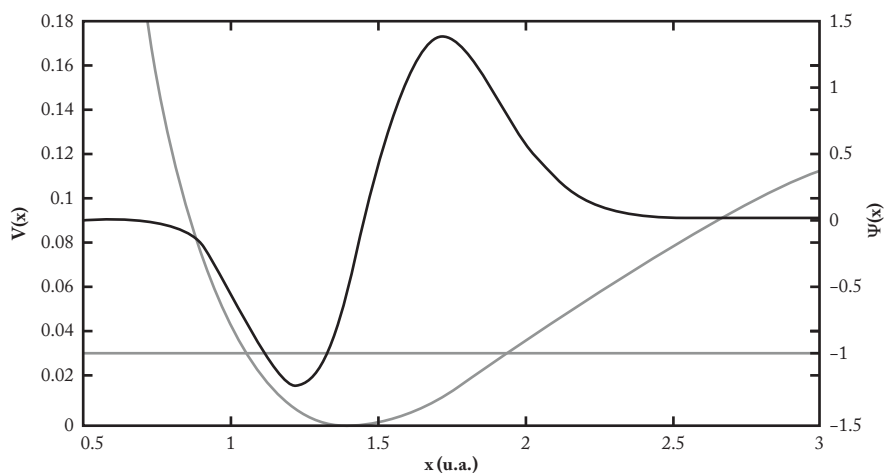


Figura 29 Função de onda para o primeiro estado excitado ($v = 1$) de energia $E_1 = 0,028706310$ u.a.

A função de onda e a densidade de probabilidade para o primeiro estado excitado estão representadas nas figuras 29 e 30, respectivamente. Como era de se esperar, esse estado tem um nó aproximadamente na região do mínimo de potencial semelhante ao oscilador harmônico.

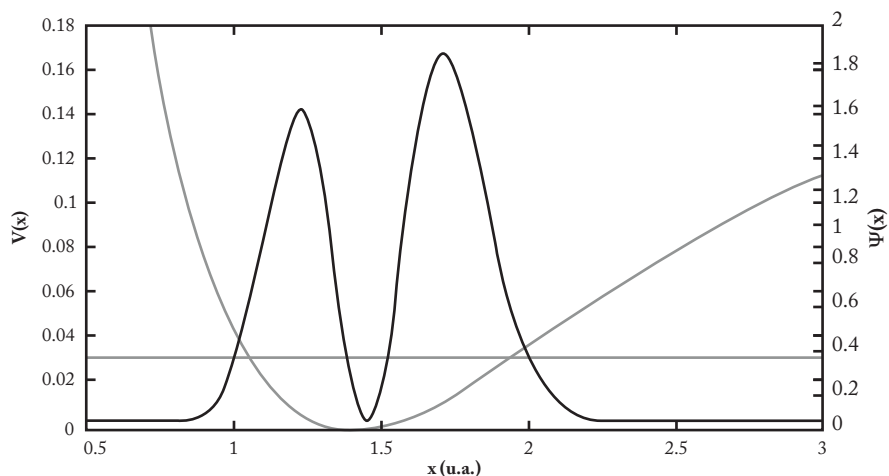


Figura 30 Densidade de probabilidade para o primeiro estado excitado ($v = 1$) de energia $E_1 = 0,028706310$ u.a.

Nota-se que a densidade de probabilidade (Figura 30) é menor para regiões de x menores com os átomos mais próximos quando comparada com regiões para x maiores com os átomos mais distantes. Isso ocorre devido ao termo repulsivo do potencial para valores menores de x representando maior repulsão entre os núcleos quando próximos.

4.7 ÁTOMO DE HIDROGÊNIO (POTENCIAL DE COULOMB – SOLUÇÕES RADIAIS)

O sistema formado por um elétron e um próton em movimento em torno do centro de massa do sistema, conhecido como átomo de hidrogênio, é um dos modelos mais importantes na mecânica quântica, junto com o oscilador harmônico. Usualmente esse problema é tratado como um elétron, com $m \approx m_e$, submetido a um potencial central do tipo de Coulomb. A resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio ou para um átomo hidrogenoide, um elétron interagindo com uma carga Z , pode ser realizada analiticamente para o limite não relativístico.

As soluções do átomo de hidrogênio são muito importantes para auxiliar a resolução de átomos com mais de um elétron. O problema de um átomo multieletrônico não tem solução analítica devido a repulsão intereletrônica. Entretanto este pode ser resolvido numericamente considerando uma função de onda tentativa dada por uma combinação de linear de funções hidrogenoides ou orbitais atômicos adaptada ao sistema. Moléculas também podem ser resolvidas utilizando-se

procedimento similar, ou seja, os orbitais moleculares podem ser descritos como a combinação linear de orbitais atômicos.

A equação de Schrödinger tridimensional independente do tempo pode ser utilizada para resolver o problema do átomo de hidrogênio. Entretanto, para que a solução seja analítica, é necessário fazer a separação das variáveis. Como um problema de potencial central tem simetria esférica, não se pode utilizar as coordenadas cartesianas para resolvê-lo. Por exemplo, o potencial de Coulomb é inversamente proporcional à distância (r) entre o elétron e o centro da força, ou seja,

$$V(r) = \frac{-1}{r}$$

Como r é dado pela função $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$, a utilização das coordenadas cartesianas não permitirá a separação das variáveis x , y e z . Para resolver esse problema em particular, de separação de variáveis, o sistema de coordenada deve conter r como uma das variáveis. A coordenada esférica satisfaz essa condição e pode ser utilizada para resolver o problema da separação de variáveis para o átomo de hidrogênio.³⁸ A equação de Schrödinger em coordenadas esféricas pode ser dada por:

$$H\psi(r, \theta, \phi) \equiv \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

O operador laplaciano, que descreve a energia cinética, é da seguinte forma:³⁹

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Introduzindo o operador L^2 , quadrado do momento angular

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

o operador hamiltoniano fica então:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

³⁸ Levine (2014).

³⁹ Id. *ibid.*

Para resolver a equação de Schrödinger, primeiramente se considera que a função de onda tridimensional pode ser separável em um produto de outras duas funções como:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

A função $R(r)$ descreve a parte radial do problema e a função $Y(\theta, \phi)$ a angular, sendo esta última função é conhecida como harmônicos esféricos.

As equações de autovalores que descrevem a componente z do momento angular e o quadrado do momento angular total são dadas por:

$$L_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi) \text{ e } L^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi)$$

sendo l e m inteiros dados por $l \geq 0, m = -l, \dots, l$. Os números quânticos l e m representam o momento angular e sua projeção no eixo z , respectivamente.

A equação radial separada satisfaz

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [V(r) - E] = l(l+1)$$

e finalmente a equação de Schrödinger radial pode ser dada por

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_{nl}(r)}{\partial r} \right) + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl} \quad \text{Equação 28}$$

Definindo $X(r) \equiv rR(r)$ e substituindo na equação 28, tem-se

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 X(r)}{dr^2} + [E - V_{ef}(r)] X(r) = 0 \quad \text{Equação 29}$$

A equação 29 é uma equação de Schrödinger unidimensional, o que permite resolver utilizando o método numérico mencionado anteriormente.

O potencial efetivo (V_{ef}) é dado pelo termo atrativo de Coulomb e pelo potencial centrífugo repulsivo para o caso do momento angular não nulo:

$$V_{ef}(r) = \frac{-Z}{r} q_e^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \quad \text{Equação 30}$$

com

$$q_e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Neste modelo também serão consideradas as unidades atômicas, ou seja, \hbar , q_e e massa do elétron igual à unidade. A energia do átomo de hidrogênio obtida pela equação de Schrödinger é a mesma daquela obtida pelo modelo de Bohr, ou seja,

$$E_n = \frac{-Z^2}{2n^2}$$

em unidades atômicas.

No programa padrão utilizado neste texto serão considerados os potenciais de Coulomb e o centrífugo dados como o potencial efetivo apresentado na equação 30, assim como os parâmetros Z e l . Esse potencial, substituindo r por x , e parâmetros aparecem no programa como:

$$Z=1$$

$$l=0$$

$$\text{pot} = (-Z/x) + (l*(l+1))/(2*x**2)$$

Neste exemplo será considerado $Z = 1$ e $l = 0$, ou seja, se a energia for $-1/2$ u.a., a solução desse problema representa o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio. A função de onda para esse estado foi obtida com o procedimento numérico discutido e pode ser observada na Figura 31. A solução da equação 29 com o potencial efetivo dado pela equação 30 dá diretamente a distribuição radial discutida mais abaixo e não a função de onda usual.⁴⁰

40 Id. *ibid.*, Atkins (1983).

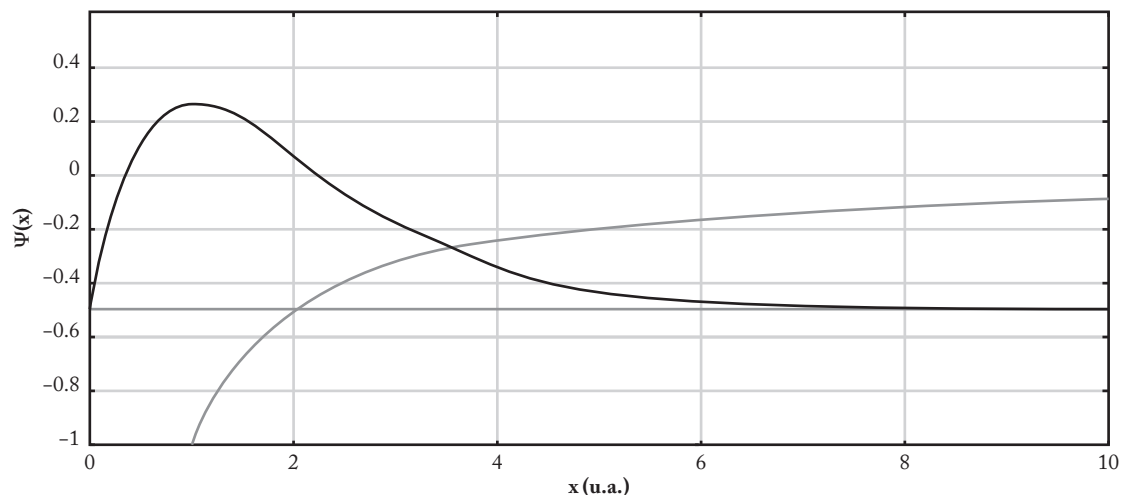


Figura 31 Função de onda para $l = 0$ e $n = 1$, $E = -0,50$ u.a. – função radial 1s, em cinza a energia potencial.

O potencial de Coulomb ($-1/r$) é singular em $r = 0$ e é sempre atrativo, como representado na Figura 31. A função de onda 1s tem valor não nulo na origem.⁴¹ Entretanto, a distribuição radial e a densidade de probabilidade são nulas na origem, ou seja, a probabilidade de encontrar o elétron sobre o próton é nula.

A densidade de probabilidade é obtida multiplicando-se o quadrado da função de onda pelo jacobiano (J) da transformação cartesiana-esférica, sendo $J = r^2 \sin(\theta)$, como explicado a seguir. Uma função de onda está normalizada se

$$\int |\psi|^2 J d\tau = 1$$

ou

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

ou

$$\int |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 1$$

Os integrandos acima contêm a função de onda ao quadrado multiplicado pelo jacobiano da transformação (J). $J = 1$ para o integrando descrito por coordenadas cartesianas e $J = r^2 \sin(\theta)$ para coordenadas esféricas. Considerando agora o seguinte resultado parcial, integrando somente nas variáveis angulares com $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$, tem-se que:

$$\int |Y_{nlm}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1$$

41 Levine (2014).

então:

$$\int |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \int |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

Desta última equação pode-se definir a distribuição radial como $rR_{nl}(r)$, cujo quadrado seria a densidade de probabilidade radial. Desta forma, a distribuição radial e densidade de probabilidade radial se anulam para $r = 0$.

A função de onda para $n = 2$ e $l = 1$, que equivale à função radial $2p_0$ com m nulo para um grau de liberdade, está representada na Figura 32. A $m = \pm 1$ descreveria a projeção do momento angular em dimensões maiores que 1. O potencial não é mais singular e apresenta um mínimo limitado para $r \neq 0$, pois ao potencial de Coulomb foi adicionado o potencial centrífugo, uma vez que o momento angular é não nulo. Esse é o potencial efetivo comentado acima.

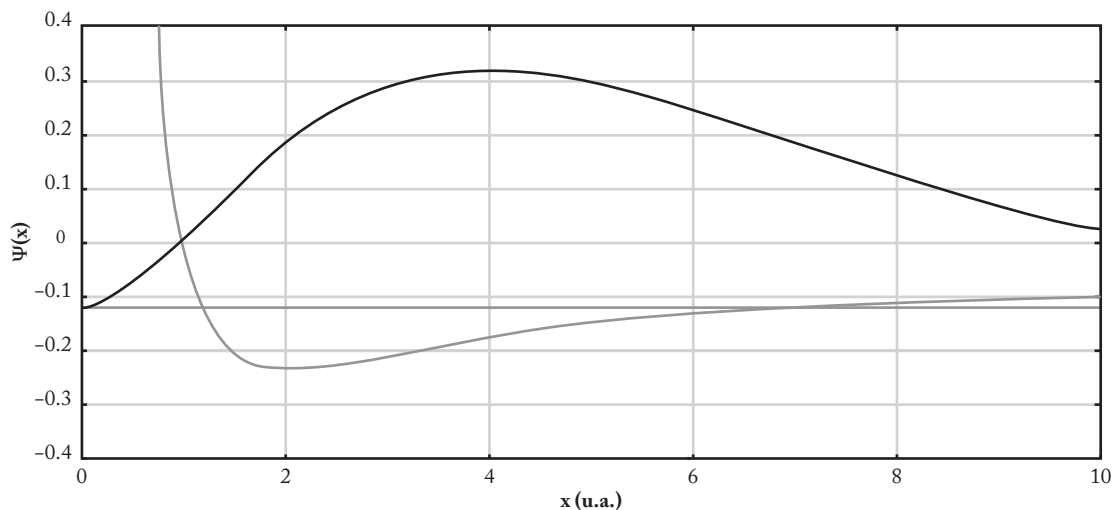


Figura 32 Função de onda para $n = 2$ e $l = 1$ ($m = 0$), $E = -0,125$ u.a. – função radial $2p_0$, em cinza a energia potencial.

O potencial efetivo diverge para a região de energia positiva quando $l \neq 0$ para $r \rightarrow 0$. A energia potencial é repulsiva para a região de r pequeno e atrativa para r grande. Adicionalmente, quanto maior for o momento angular, menor a probabilidade de encontrar o elétron próximo ao próton devido o termo centrífugo.

A equação 29 pode ser resolvida analiticamente utilizando um procedimento análogo ao problema do oscilador harmônico como a expansão em séries de potência e evitando os pontos singulares.⁴² A equação 29 permite obter a energia (em unidades atômicas) para o átomo de hidrogênio, e esta pode ser dada por:

⁴² Id. ibid.

$$E = \frac{-Z^2}{2n^2} \quad \text{Equação 31}$$

sendo $n \geq l + 1$ o *número quântico principal*. Para um dado n encontram-se soluções para $l = 0, 1, \dots, n - 1$.

A parte radial da função de onda pode ser dada por:

$$R_{nl}(r) = \frac{-2Z}{na_0} \left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right] s^l e^{-s/2} L_{n+l}^{2l+1}(s) \quad \text{Equação 32}$$

sendo $s \equiv \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_0}$ e $L_{n+l}^{2l+1}(s)$ o polinômio de Laguerre de grau $n - l - 1$. A

s funções radiais e angulares

podem ser encontradas em livros-textos.⁴³

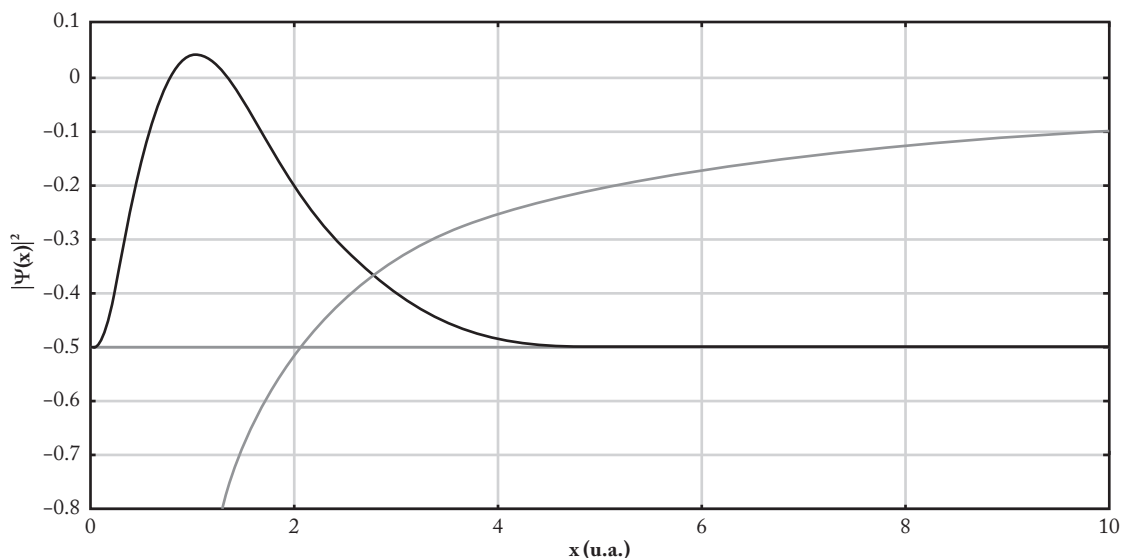


Figura 33 Densidade de probabilidade radial para $n = 1$ e $l = 0$ ($1s$), $E = -0,50$ u.a., em cinza a energia potencial.

A densidade de probabilidade radial ou total, uma vez que o orbital $1s$ não depende da parte angular, é apresentada na Figura 33. Existe um pico de densidade de probabilidade em $r = 1$ ($= a_0$), que é o mesmo valor encontrado para o raio do átomo de hidrogênio para $n = 1$ no modelo de Bohr. A densidade de probabilidade radial para o orbital $2s$ está apresentada na Figura 34. Neste caso, nota-se a presença de um nó e de dois máximos de probabilidade.

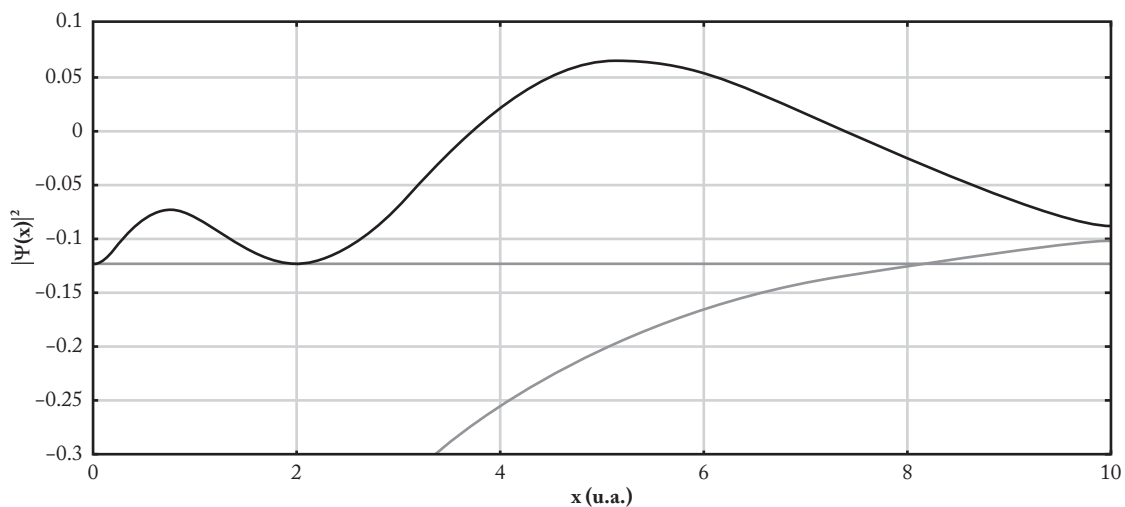


Figura 34 Densidade de probabilidade radial para $n = 2$ e $l = 0$ ($2s$), $E = -0,125$ u.a., em cinza a energia potencial.

43 Id. *ibid.*, Atkins (1983).

O máximo absoluto para as funções radiais do tipo $l = n - 1$ é dado por $r = n^2 a_0 / Z$, que coincide também com o resultado do modelo de Bohr, ou seja, o pico do orbital 1s para o átomo de hidrogênio está em $r = 1$ u.a., para o orbital 2p em $r = 4$ u.a., no orbital 3d em $r = 9$ u.a. e assim por diante. O número de nós da função de onda é dado por $n - l - 1$. Como último exemplo, a densidade de probabilidade radial para o orbital 2p está apresentada na Figura 35. Neste caso, não existem nós ($n - l - 1 = 2 - 1 - 1 = 0$) e há somente um máximo de probabilidade coincidente com o modelo de Bohr.

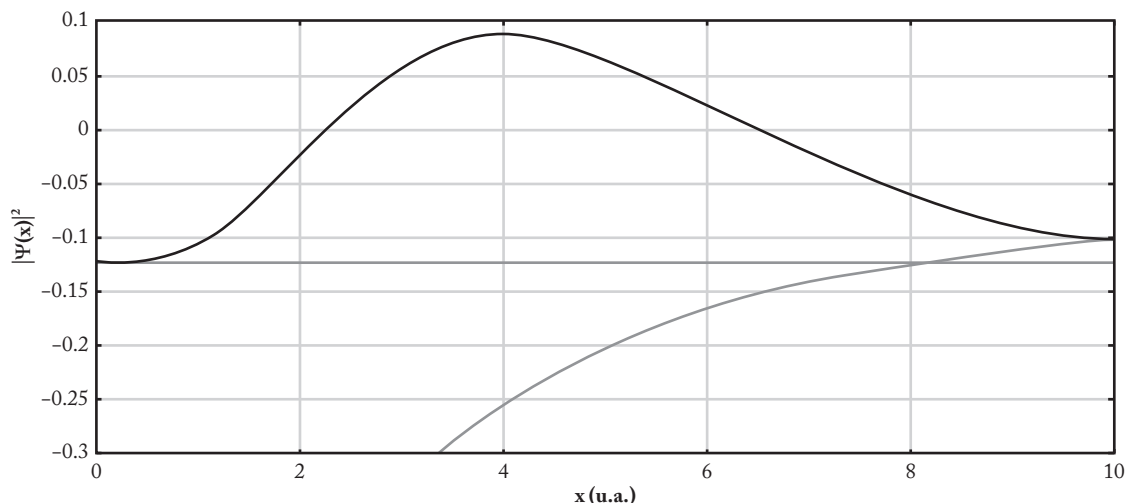


Figura 35 Densidade de probabilidade radial para $n = 2$ e $l = 1$ (2p), $E = -0,125$ u.a., em cinza a energia potencial.

4.8 ESTADO FUNDAMENTAL DO ÁTOMO DE HE (APROXIMAÇÃO DE HARTREE)

No capítulo anterior foi discutido que o átomo de hidrogênio pode ser resolvido analiticamente. Entretanto, para átomos com mais de um elétron aparecem termos de repulsão elétron-elétron que impedem sua separabilidade e conseqüentemente sua resolução analítica. Assim, o átomo de He deve ser resolvido de forma aproximada. A repulsão entre os elétrons faz aparecer dois termos, o de repulsão intereletrônica propriamente dito, denominado termo de Coulomb, e outro denominado termo de troca. O termo de troca aparece devido à propriedade de indistinguibilidade que os elétrons (e outras partículas) possuem. Esse termo é puramente quântico e que representaria as possíveis ocupações orbitais que um elétron poderia ter. As funções de ondas, além de conter a indistinguibilidade das partículas, também precisam ser antissimétricas devido ao fato de o elétron possuir *spin* semi-inteiro, isto é, os elétrons, que são férmions, estão limitados ao Princípio da Exclusão de Pauli.⁴⁴

⁴⁴ Levine (2014).

A primeira e mais importante correção para descrever, por exemplo, o átomo de He é a teoria de campo médio ou Hartree-Fock.⁴⁵ Essa teoria obtém a energia média de interação de um elétron com os demais elétrons do sistema. A energia média ou do campo médio⁴⁶ é uma aproximação equivalente a uma perturbação de primeira ordem,⁴⁷ que recupera quase toda a energia do sistema. Entretanto essa aproximação não consegue descrever a correlação eletrônica, a qual consiste em considerar a interação “instantânea” e não somente média de um elétron sobre os demais. A correlação eletrônica pode ser obtida com métodos pós-Hartree-Fock, como interação de configurações, *coupled cluster* e teorias de perturbação de segunda ou mais ordem.⁴⁸ Não serão consideradas tais teorias aqui, as quais são discutidas em diversos livros de química quântica mais avançados.⁴⁹

A aproximação de Hartree⁵⁰ é anterior ao método de Hartree-Fock, pois não contém a indistinguibilidade dos elétrons e nem a antissimetria, a que a função de onda eletrônica precisa obedecer. Essa teoria é mais limitada que o método de Hartree-Fock, mas permite a obtenção analítica de um potencial efetivo médio da interação dos elétrons. Com esse potencial efetivo pode-se resolver numericamente a equação de Schrödinger, que não tem solução analítica devido à forma desse potencial.

Douglas Hartree procurou resolver a equação de Schrödinger para muitos corpos a partir de princípios físicos fundamentais propiciando o início para a formulação de métodos aproximativos mais sofisticados.⁵¹ Ele sugeriu que a função de onda eletrônica de um átomo com N elétrons poderia ser dada como produto de N funções de onda de um elétron

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \psi(1)\psi(2)\dots \psi(N)$$

Hartree assumiu que cada elétron se move em um potencial médio correspondente a $N - 1$ elétrons, sendo que esse campo médio descreveria o efeito que um determinado elétron sentiria dos outros $N - 1$ elétrons de forma efetiva. O fato de a função de onda ser descrita como produto implica a separabilidade ou independência dos elétrons. Correções a essa aproximação se dão pelos métodos que recuperam a energia de correlação.

Considerando que o orbital $1s$ do átomo de He no estado fundamental com a configuração $1s^2$ pode ser descrito aproximadamente pelo orbital $1s$ de um átomo hidrogenoide (com $Z = 2$), a função de onda do orbital $1s$ do átomo de He pode ser dada por:

$$\psi(i) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0} \quad \text{Equação 33}$$

45 Szabo e Ostlund (1996).

46 Id. *ibid.*

47 Id. *ibid.*

48 Levine (2014), Szabo e Ostlund (1996).

49 Id. *ibid.*

50 Braga (2007).

51 Blinder e House (2018).

Como a repulsão intereletrônica pode ser descrita por:

$$V_{rep} = \frac{1}{r_{12}} \quad \text{Equação 34}$$

a energia média do elétron 1 no campo do elétron 2 pode ser representada por:

$$\bar{E}(r_1) = \int \psi^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(r_2) d\tau_2 \quad \text{Equação 35}$$

Integrando analiticamente a equação 35, obtém-se que a energia média (em u.a.) da interação do elétron 1 com o elétron 2 no orbital $1s$ é dada por:⁵²

$$\bar{E}(r_1) = \frac{1}{r_1} \left[1 - \left(1 + \frac{Zr_1}{2} \right) e^{-2Zr_1} \right] \quad \text{Equação 36}$$

O resultado apresentado na equação 36 considera que a função de onda é dada pela equação 33 com $Z = 2$. Com essa energia média de interação pode-se construir o potencial efetivo ($E_{ef}(r_1)$) do elétron 1 no campo do elétron 2 simplesmente adicionando o termo de Coulomb da interação elétron 1 com o núcleo de carga Z da seguinte forma:

$$E_{ef}(r_1) = -\frac{Z}{r_1} + \frac{1}{r_1} \left[1 - \left(1 + \frac{Zr_1}{2} \right) e^{-2Zr_1} \right] = \frac{-1}{r_1} \left[Z + \left(1 + \frac{Zr_1}{2} \right) e^{-2Zr_1} - 1 \right] \quad \text{Equação 37}$$

O $E_{ef}(r_1)$ dado pela equação 37 obedece os seguintes limites assintóticos: a) para $r_1 \rightarrow 0$, isto é, quando o elétron 1 se encontra próximo ao núcleo, tem-se $E_{ef}(r_1) = -\frac{Z}{r_1}$, representando que o elétron 2 não blindo o elétron 1; b) para $r_1 \rightarrow \infty$, isto é, quando o elétron 1 se encontra muito afastado do núcleo, tem-se $E_{ef}(r_1) = -\frac{(Z-1)}{r_1}$, o que representa uma blindagem total do elétron 2, e neste caso o elétron 1 sente um núcleo com carga efetiva $Z - 1$. Esse potencial efetivo está ilustrado na Figura 36.

No programa padrão utilizado neste texto será considerado o potencial efetivo para $Z = 2$ apresentado na equação 37. Esse potencial é dado ao se substituir r_1 por x no programa como:

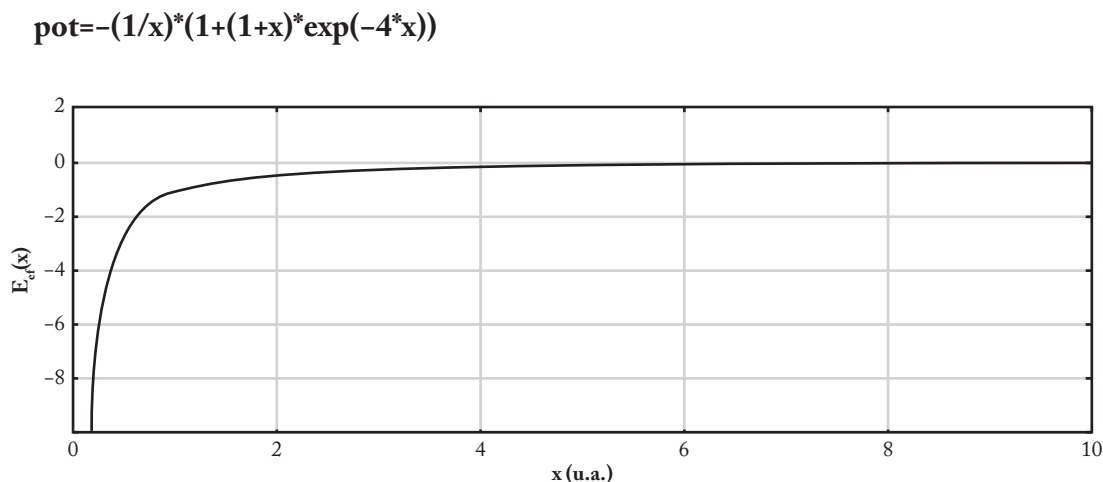


Figura 36 Potencial efetivo (E_e) de um dos elétrons pela teoria de Hartree para átomo de hélio no estado fundamental.

A função de onda aproximada para o orbital $1s$ do átomo de hélio no estado fundamental, obtida numericamente, está representada na Figura 37. A função de onda assim como a energia do estado fundamental foram obtidas utilizando o mesmo procedimento para os sistemas anteriores. Neste caso, somente foi computado um estado, pois para o cálculo de estados excitados do átomo de He como o $1s^1 2s^1$ as funções de onda utilizadas na integral 35 deveriam ser funções do tipo $1s$ e $2s$. Outros estados também poderiam ser alcançados utilizando outras funções hidrogenoides.

A energia do estado fundamental do átomo de He obtida pelos métodos de Hartree e de Hartree-Fock-Roothaan,⁵³ utilizando uma combinação linear de bases atômicas melhores que a $1s$, como as def2-SV(P) e def2-QZVPPD,⁵⁴ comparadas à energia exata, está apresentada na Tabela 1. Quando se utiliza no método de Hartree-Fock uma função de onda dada por uma combinação linear de orbitais atômicos ou equivalente, este método é denominado Hartree-Fock-Roothaan. A energia exata dada na Tabela 1 foi obtida por métodos numéricos pós-Hartree-Fock não relativísticos com as melhores correções disponíveis, que recuperam a energia de correlação.

Tabela 1 Energia em unidades atômicas para o átomo de He no estado fundamental.

Método	Exato numérico ⁵⁵	Hartree-Fock-Roothaan (def2-SV(P)) ⁵⁶	Hartree-Fock-Roothaan (def2-QZVPPD) ⁵⁷	Hartree (1s)
Energia	-2,903724375	-2,855160	-2,861625	-2,726438

53 Szabo e Ostlund (1996).

54 Pritchard *et al.* (2019).

55 Levine (2014).

56 Pritchard *et al.* (2019).

57 Id. *ibid.*

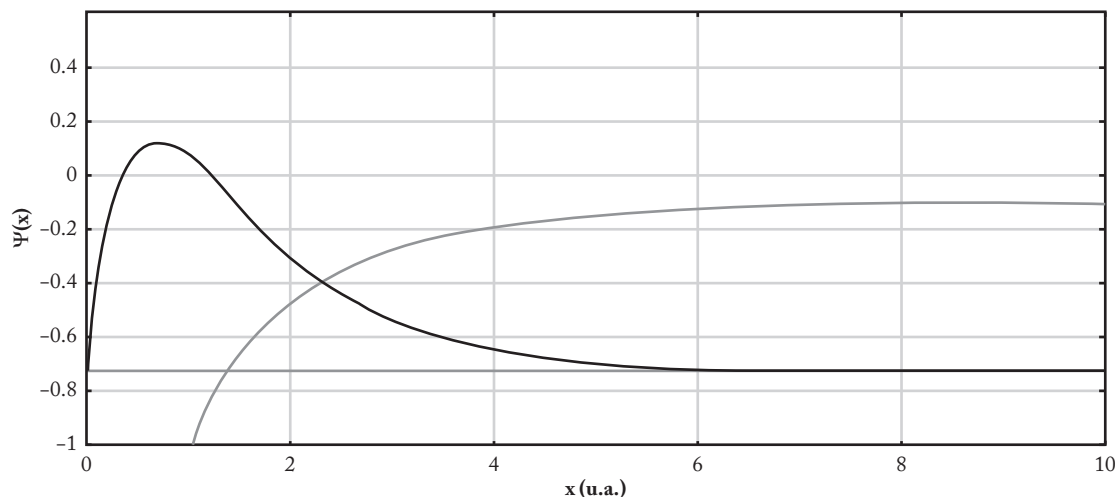


Figura 37 Distribuição radial para o orbital 1s do átomo de hélio no estado fundamental com $E_{1s} = -0,738219$ u.a. e $E_{\text{tot}} = -2,726438$ u.a., em cinza a energia potencial.

A energia total obtida pela teoria de Hartree para o estado fundamental é $-2,726438$ u.a. A energia total do estado fundamental foi obtida considerando que a energia calculada, com o programa desenvolvido neste texto para um dos elétrons no campo do outro no orbital 1s, é $E_{1s^1} = -0,738219$ u.a. Desta forma, a energia para os dois elétrons é $2E_{1s^1} = -1,476438$ u.a. A soma dessas duas energias computa duas vezes a energia (positiva) de repulsão intereletrônica média, isto é, a energia de repulsão do elétron 1 com o elétron 2 e vice-versa. Desta forma é necessário subtrair uma vez essa energia de repulsão. A energia de repulsão elétron-elétron (no orbital 1s) pode ser calculada analiticamente, e esta, para $Z = 2$, pode ser dada por:⁵⁸

$$E_{\text{rep}} = \frac{5}{8} Z = 1,25 \text{ u.a.} \quad \text{Equação 38}$$

A energia total E_{tot} é obtida subtraindo-se E_{rep} da energia $2E_{1s^1}$, isto é, $E_{\text{tot}} = -1,476438 - 1,250000 = -2,726438$ u.a. O erro associado a esse resultado, utilizando a teoria de Hartree em relação ao resultado experimental, é em torno de 6%, enquanto para o método Hartree-Fock-Roothaan, que considera a antissimetria das funções de onda, a indistinguibilidade dos elétrons e ainda utilizando funções (base) maiores que a função mínima (orbitais 1s), o erro é menor que 2%. Adicionalmente, se for considerada a correção de perturbação em primeira ordem utilizando a função 1s, obtém-se a energia de $-2,75$ u.a. para o estado fundamental.⁵⁹ Analogamente para o método variacional obtém-se $-2,85$ u.a.⁶⁰ No geral, resultados utilizando a teoria de Hartree-Fock são

58 Levine (2014), Braga (2007).

59 Levine (2014).

60 Id. ibid.

equivalentes à teoria de perturbação de primeira ordem, considerando funções de bases equivalentes para descrever os sistemas.

No geral, descrever átomos e moléculas de mais de um elétron é sempre um desafio, utilizando métodos simples como os descritos neste texto. Entretanto tais métodos são a base para a compreensão e o desenvolvimento de métodos e teorias mais sofisticados.

4.9 MOLÉCULA-ÍON DE H_2^+ (UNIDIMENSIONAL)

A molécula-íon de H_2^+ pode também ser tratada quanticamente em 1-D (um grau de liberdade). Como nos demais sistemas já estudados, bastaria somente substituir o termo de energia potencial da molécula-íon de hidrogênio em 1-D, dado abaixo na equação de Schrödinger

$$V_{1D}(z) = \frac{-Z}{|z - R/2|} - \frac{Z}{|z + R/2|} + \frac{Z^2}{R} \quad \text{Equação 39}$$

Os dois primeiros termos do potencial acima descrevem, para $Z = 1$, a atração elétron-próton, e o último a repulsão próton-próton.

As soluções obtidas com esse potencial em 1-D são diferentes das usuais em 3-D devido ao severo confinamento unidimensional.⁶¹ Por exemplo, as curvas de potencial do estado fundamental e do primeiro estado excitado se cruzam, o que não ocorre no caso em 3-D. Entretanto, em situações experimentais de forte confinamento em 1-D postula-se que tal cruzamento deveria ocorrer. Similares características de confinamento também poderiam ocorrer no átomo de H em 1-D e em diversos outros sistemas.⁶² Devido à maior complexidade deste sistema em 1-D, resolveu-se somente apresentar este comentário. Alguns resultados sobre a molécula-íon de H_2^+ em 1-D estão apresentados em López-Castillo.⁶³

61 López-Castillo (2021).

62 Loudon (2016).

63 López-Castillo (2021).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este texto pode ser utilizado por alunos de graduação e pós-graduação, assim como jovens pesquisadores que tiveram uma formação mecânico-quântica mais formal e analítica.

Existem alguns textos na literatura que descrevem e realizam aplicações numéricas em sistemas físicos. Por exemplo, o livro *Uma introdução aos métodos de simulação computacional*⁶⁴ descreve numericamente oscilações, movimentos caóticos e quânticos e processos aleatórios. Textos mais específicos com aplicações numéricas para descrever sistemas químicos também podem ser encontrados. Por exemplo, pode-se utilizar o modelo da urna de Ehrenfest, baseada em sorteios aleatórios, para descrever a cinética química de diversas reações.⁶⁵ Mais voltado à mecânica quântica é o livro *Mecânica quântica visual*,⁶⁶ no qual diversos modelos, desde os básicos até os mais complexos, são discutidos. Estudos analíticos introdutórios para descrever a molécula de H_2^+ também são encontrados,⁶⁷ assim como várias alternativas para resolver o problema do átomo de hidrogênio.⁶⁸

Neste texto foi utilizada a resolução direta da equação de Schrödinger independente do tempo em uma dimensão, entretanto existem diversos métodos muito mais sofisticados para descrever quanticamente sistemas físicos e químicos. Geralmente, métodos computacionais para resolver a equação de Schrödinger de sistemas de muitos corpos partem do método de Hartree-Fock-Roothaan para posterior correção.⁶⁹ Essas correções podem ser perturbativas ou variacionais.⁷⁰ Correções perturbativas implicam corrigir o cálculo de partida em ordens diversas, utilizando-se usualmente correções em até terceira ou quarta ordem.⁷¹ Para problemas dependentes do tempo, como interação da radiação com a matéria, podem-se utilizar perturbações dependentes do tempo.⁷² Outra forma de obter correções ao método de partida seria considerar combinações lineares de funções de ondas em expansões crescentes, como os métodos de interação de configurações e *coupled cluster*.⁷³ Os coeficientes dessas combinações são obtidos minimizando-se de forma variacional a energia. Outro método para resolver a equação de Schrödinger pode utilizar diretamente a densidade de probabilidade, cujo método é denominado Teoria do Funcional de Densidade (DFT em inglês).⁷⁴ Atualmente o método DFT é o mais largamente utilizado nos estudos, por exemplo, de desenvolvimento de novos materiais. Métodos que utilizam a analogia entre as equações de

64 Gould e Tobochnik (1996).

65 López-Castillo e Souza Filho (2007).

66 Thaller (2000).

67 Moreno e Teixeira (1999).

68 Custodio (2002).

69 Szabo e Ostlund (1996), Blinder e House (2018).

70 Szabo e Ostlund (1996).

71 Id. *ibid.*

72 Levine (2014).

73 Szabo e Ostlund (1996).

74 Kohn (1999), Morgon e Custodio (1995).

Schrödinger e estocásticas de Monte Carlo denominam-se Método de Monte Carlo Quântico.⁷⁵ Métodos semiclássicos, que consideram de forma combinada as físicas clássica e quântica de sistemas regulares e caóticos,⁷⁶ permitem resolver problemas em estados muito excitados e também realizar interpretações da mecânica quântica. Por exemplo, o átomo de He⁷⁷ e a molécula de H₂⁷⁸ foram estudados nessas aproximações. No geral, os métodos numéricos usuais para resolver a equação de Schrödinger apresentam resultados excelentes para descrever sistemas de muitos corpos, como átomos e moléculas. Entretanto existem algumas limitações essenciais, principalmente no que se refere ao uso dos modelos de partida baseados em partículas independentes para descrever átomos e moléculas.⁷⁹

75 Delfino Angelotti *et al.* (2008).

76 Gutzwiller (1990).

77 Wintgen, Richter e Tanner (1992).

78 López-Castillo (2008).

79 Id. (2020).

APÊNDICE

A - PYTHON

```
#
#           Python
# Metodos Euler e RK 2 e 4 para EDO de segunda ordem
#           Oscilador Harmonico
#
# function f
import math

def f(x,y,z):
    result1 = z
    return result1

# function g
def g(x,y,z):
    xk=1.0
    pot=0.5*xk*x**2
    m=1.0
    ee=0.50
    result2 = -2*m*(ee-pot)*y
    return result2

##### open files #####
f1 = open('file1.txt', 'w')
f2 = open('file2.txt', 'w')
f3 = open('file3.txt', 'w')
f4 = open('file4.txt', 'w')
#####

xk1 = [0,0]
xk2 = [0,0]
xk3 = [0,0]
xk4 = [0,0]
# numero de passos
```

```
n=100000
# variavel independente
x0=-5
xn=5
# variaveis dependentes
y0=5.7233136e-06
z0=0.0
# passo
h=(xn-x0)/n
# contador para integracao
xnn=0.0
# iniciar
x=x0
y=y0
z=z0
k=0

for I in range(1,n+1):
    yold=y
    zold=z
    x=x0+I*h

# metodo de Euler
# xk1[0]=h*f(x,y,z)
# xk1[1]=h*g(x,y,z)
# y += xk1[0]
# z += xk1[1]

# metodo de Euler modificado ou RK2
# xk1[0]=h*f(x,y,z)
# xk1[1]=h*g(x,y,z)
# xk2[0]=h*f(x+h,y+xk1[0],z+xk1[1])
# xk2[1]=h*g(x+h,y+xk1[0],z+xk1[1])
# y += xk1[0]/2+xk2[0]/2.
# z += xk1[1]/2+xk2[1]/2.

# metodo RK4
xk1[0]=h*f(x,y,z)
xk1[1]=h*g(x,y,z)
```

```

xk2[0]=h*f(x+h/2.,y+xk1[0]/2.,z+xk1[1]/2.)
xk2[1]=h*g(x+h/2.,y+xk1[0]/2.,z+xk1[1]/2.)
xk3[0]=h*f(x+h/2.,y+xk2[0]/2.,z+xk2[1]/2.)
xk3[1]=h*g(x+h/2.,y+xk2[0]/2.,z+xk2[1]/2.)
xk4[0]=h*f(x+h,y+xk3[0],z+xk3[1])
xk4[1]=h*g(x+h,y+xk3[0],z+xk3[1])
y += xk1[0]/6.+xk2[0]/3.+xk3[0]/3.+xk4[0]/6.
z += xk1[1]/6.+xk2[1]/3.+xk3[1]/3.+xk4[1]/6.
# integracao via trapezio
xnn += (y*y+yold*yold)*abs(h)/2.

print("%15.7e %15.7e" %(x, yold), file=f1)
print("%15.7e %15.7e" %(x, zold), file=f2)
print("%15.7e %15.7e" %(x, yold*yold), file=f3)

# normalizacao
xnm=1.0/math.sqrt(xnn)
y0new=y0*xnm
# psi quadrado
y2=y*y

print("%15.7e %15.7e" %(xn, y), file=f1)
print("%15.7e %15.7e" %(xn, z), file=f2)
print("%15.7e %15.7e" %(xn, y2), file=f3)
print("%15.7e %15.7e %15.7e" %(y0,xnn,y0new), file=f4)

f1.close()
f2.close()
f3.close()
f4.close()

# final do programa

```

B – FORTRAN

```

program OH
implicit none
!CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
!           Fortran
! Metodos Euler e RK 2 e 4 para EDO de segunda ordem
!           Oscilador Harmonico
!CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
    REAL(KIND=8) :: xn
    REAL(KIND=8) :: x0, y0, z0
    REAL(KIND=8) :: h
    REAL(KIND=8) :: x, y, z
    REAL(KIND=8) :: XNN, XNM
    REAL(KIND=8) :: k
    REAL(KIND=8) :: yold, zold
    REAL(KIND=8) :: y0new, y2
    REAL(KIND=8) :: f, g
    INTEGER :: i, n
        REAL(KIND=8), DIMENSION(10):: xk1, xk2, xk3, xk4
!   Passos
    n=100000
!       variavel independente
!
        x0=-5.0D0
    xn=5.0D0
!       variaveis dependentes
    y0=5.720447D-6
        z0=0.0D0
!   passo
    h=(xn-x0)/n
!   para a integracao
        XNN=0.D0
!   iniciar
        x=x0
        y=y0
        z=z0
    k=0

```

```

DO 100 i=0,n-1
  yold=y
  zold=z
  x=x0+i*h
!
!   metodo de Euler
!
!   xk1(1)=h*f(x,y,z)
!   xk1(2)=h*g(x,y,z)
!   y=y+xk1(1)
!   z=z+xk1(2)
!
!   metodo de Euler Modificado
!
!   xk1(1)=h*f(x,y,z)
!   xk1(2)=h*g(x,y,z)
!   xk2(1)=h*f(x+h,y+xk1(1),z+xk1(2))
!   xk2(2)=h*g(x+h,y+xk1(1),z+xk1(2))
!   y=y+xk1(1)/2+xk2(1)/2
!   z=z+xk1(2)/2+xk2(2)/2
!
!   metodo de Runge-Kutta quarta ordem
!
!   xk1(1)=h*f(x,y,z)
!   xk1(2)=h*g(x,y,z)
!   xk2(1)=h*f(x+h/2,y+xk1(1)/2,z+xk1(2)/2)
!   xk2(2)=h*g(x+h/2,y+xk1(1)/2,z+xk1(2)/2)
!   xk3(1)=h*f(x+h/2,y+xk2(1)/2,z+xk2(2)/2)
!   xk3(2)=h*g(x+h/2,y+xk2(1)/2,z+xk2(2)/2)
!   xk4(1)=h*f(x+h,y+xk3(1),z+xk3(2))
!   xk4(2)=h*g(x+h,y+xk3(1),z+xk3(2))
!   y=y+xk1(1)/6+xk2(1)/3+xk3(1)/3+xk4(1)/6
!   z=z+xk1(2)/6+xk2(2)/3+xk3(2)/3+xk4(2)/6
!
!   Integracao via trapezio
!
!   XNN=XNN+(y*y+yold*yold)*DABS(h)/2
!   imprimir psi
!   WRITE(22,*)x,yold

```

```

!      imprimir a derivada de psi
      WRITE(23,*)x,zold
!      imprimir psi*psi
      WRITE(24,*)x,yold*yold
100   CONTINUE
!      normalizacao
      XNM=1.0D0/DSQRT(XNN)
      y0new=y0*XNM
!      psi quadrado
      y2=y*y
      WRITE(30,*)y0,XNN,y0new
      WRITE(22,*)xn,y
      WRITE(23,*)xn,z
      WRITE(24,*)xn,y2
      STOP
END PROGRAM OH

```

```

FUNCTION f(x,y,z)
REAL(KIND=8) :: x,y,z,f
      f=z
      return
END

```

```

FUNCTION g(x,y,z)
REAL(KIND=8) :: x, y, z, xk, pot, m, EE, g
      xk=1.0d0
      pot=0.5d0*xk*x**2
      m=1.0d0
      EE=0.50d0
      g=-2*m*(EE-pot)*y
!
!      WRITE(25,*)x,pot
!      WRITE(26,*)x,EE
      return
END

```

C - MATLAB

```
%          Versão para o MATLAB
% Método de RK 4ª para EDO de segunda ordem (Eq de Schroedinger)
% independente do tempo - Oscilador harmônico quântico

%----- INÍCIO DO PROGRAMA -----
% cria vetores linha com 10 posições preenchidas com zeros
xk1=zeros(1,10);
xk2 = xk1;
xk3 = xk1;
xk4 = xk1;

%Passos
n = 100000;

% Variáveis independentes
x0 = -5;
xn = 5;

% Variáveis dependentes
y0 = 0.00001;
z0 = 0.0;

% passo p/ integração
h = (xn-x0)/n;

m = 1; % massa
EE = 0.500; % Energia
xk = 1.0; % Constante elástica
XNN = 0.0; % Recebe o valor da integral de psi^2

%iniciar
x = x0;
y = y0;
z = z0;
k = 0;
```

```

psi=zeros(1,n); % vetor para armazenar o valor de psi de cada passo
psi2=psi;      % vetor para armazenar o valor de psi^2 de cada passo
zz=psi;        % vetor para armazenar o valor de z de cada passo
xx=psi;        % vetor para armazenar o valor de x de cada passo

for ii=0:n-1
    yold = y;
    zold = z;
    x = x0 + ii*h;

    xk1(1)=h*z;
    xk1(2)=h*(-2*m*(EE-0.5*xk*x^2)*y);
    xk2(1)=h*(z+xk1(2)/2);
    xk2(2)=h*(-2*m*(EE-0.5*xk*(x+h/2)^2)*(y+xk1(1)/2));
    xk3(1)=h*(z+xk2(2)/2);
    xk3(2)=h*(-2*m*(EE-0.5*xk*(x+h/2)^2)*(y+xk2(1)/2));
    xk4(1)=h*(z+xk3(2));
    xk4(2)=h*(-2*m*(EE-0.5*xk*(x+h)^2)*(y+xk3(1)));
    y=y+xk1(1)/6 + xk2(1)/3 + xk3(1)/3 + xk4(1)/6;
    z=z+xk1(2)/6 + xk2(2)/3 + xk3(2)/3 + xk4(2)/6;

% Integração

    XNN=XNN+(y*y+yold*yold)*(h/2);

% Armazena valores de psi, psi^2, z e x
    psi(ii+1)=yold;
    psi2(ii+1)=yold^2;
    zz(ii+1)=z;
    xx(ii+1)=x;
end

%----- GRÁFICOS DE PSI, Z E PSI^2 -----
plot(xx,psi,xx,zz,xx,psi2)
title('Oscilador Harmônico Quântico - Autofunção e densidade de probabilidade')
xlabel('posição x')
ylabel('amplitude')
legend('psi(x)', 'z(x)', '|psi(x)|^2')
%-----

```

```

% normalização
  XNM=1.0/sqrt(XNN);
  y0new=y0*XNM;
% psi quadrado
  y2=y^2;

% PARA IMPRIMIR NA TELA OS VALORES ABAIXO, BASTA APAGAR
% O SINAL DE PORCENTAGEM QUE ANTECEDE A VARIÁVEL

% y0
% XNN
% y0new
% [xn,y]
% [xn,z]
% [xn,y2]

% ----- FIM DO PROGRAMA -----

```

D – SCILAB

```

//          Versão para o SciLab
// Método de RK 4ª para EDO de segunda ordem (Eq de Schroedinger)
// independente do tempo - Oscilador harmônico quântico

//----- INÍCIO DO PROGRAMA -----
// cria vetores linha com 10 posições preenchidas com zeros
xk1=zeros(1,10);
xk2 = xk1;
xk3 = xk1;
xk4 = xk1;

//Passos
n = 100000;

// Variáveis independentes
x0 = -5;

```

```

xn = 5;

// Variáveis dependentes
y0 = 0.00001;
z0 = 0.0;

// passo p/ integração
h = (xn-x0)/n;

m = 1; // massa
EE = 0.500; // Energia
xk = 1.0; // Constante elástica
XNN = 0.0; // Recebe o valor da integral de psi^2

//iniciar
x = x0;
y = y0;
z = z0;
k = 0;
psi=zeros(1,n); // vetor para armazenar o valor de psi de cada passo
psi2=psi; // vetor para armazenar o valor de psi^2 de cada passo
zz=psi; // vetor para armazenar o valor de z de cada passo
xx=psi; // vetor para armazenar o valor de x de cada passo

for ii=0:n-1
    yold = y;
    zold = z;
    x = x0 + ii*h;

    xk1(1)=h*z;
    xk1(2)=h*(-2*m*(EE-0.5*xk*x^2)*y);
    xk2(1)=h*(z+xk1(2)/2);
    xk2(2)=h*(-2*m*(EE-0.5*xk*(x+h/2)^2)*(y+xk1(1)/2));
    xk3(1)=h*(z+xk2(2)/2);
    xk3(2)=h*(-2*m*(EE-0.5*xk*(x+h/2)^2)*(y+xk2(1)/2));
    xk4(1)=h*(z+xk3(2));
    xk4(2)=h*(-2*m*(EE-0.5*xk*(x+h)^2)*(y+xk3(1)));
    y=y+xk1(1)/6 + xk2(1)/3 + xk3(1)/3 + xk4(1)/6;
    z=z+xk1(2)/6 + xk2(2)/3 + xk3(2)/3 + xk4(2)/6;

```

```

// Integração

XNN=XNN+(y*y+yold*yold)*(h/2);

// Armazena valores de psi, psi^2, z e x
psi(ii+1)=yold;
psi2(ii+1)=yold^2;
zz(ii+1)=z;
xx(ii+1)=x;
end

//----- GRÁFICOS DE PSI, Z E PSI^2 -----
plot(xx,psi,xx,zz,xx,psi2)
title('Oscilador Harmônico Quântico - Autofunção e densidade de probabilidade')
xlabel('posição x')
ylabel('amplitude')
legend('psi(x)', 'z(x)', '|psi(x)|^2')
//-----

// normalização
XNM=1.0/sqrt(XNN);
y0new=y0*XNM;
// psi quadrado
y2=y^2;

// PARA IMPRIMIR NA TELA OS VALORES ABAIXO, BASTA APAGAR
// AS BARRAS QUE ANTECEDEM A VARIÁVEL

// y0
// XNN
// y0new
// [xn,y]
// [xn,z]
// [xn,y2]

// ----- FIM DO PROGRAMA -----

```


REFERÊNCIAS

- ABREU, L.; LÓPEZ-CASTILLO, A. Sintonização de estados quânticos: um estudo numérico do oscilador harmônico quântico. *Quím. Nova*, v. 35, p. 1692-1695, 2012.
- ATKINS, P. W. *Molecular quantum mechanics*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1983.
- BLINDER, S. M.; HOUSE, J. E. *Mathematical physics in theoretical chemistry*. Amsterdã: Elsevier, 2018.
- BORN, M. The statistical interpretation of quantum mechanics. *Nobel Lecture*, 11 dez. 1954.
- BRAGA, J. P. *Fundamentos de química quântica*. Viçosa: Editora da UFV, 2007.
- CUSTODIO, R.; SANTOS POLITI, J. R.; SEGALA, M.; ANDRADE HAIDUKE, R. L.; CYRILLO, M. Quatro alternativas para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. *Quím. Nova*, v. 25, n. 1, p. 159-170, 2002.
- DELFINO ANGELOTTI, W. F.; FONSECA, A. L.; BARRETO TORRES, G.; CUSTODIO, R. Uma abordagem simplificada do método Monte Carlo quântico: da solução de integrais ao problema da distribuição eletrônica. *Quím. Nova*, v. 31, n. 2, p. 433-444, 2008.
- GAMOW, G. Zur Quantentheorie des Atomkernes. *Z. Physik*, v. 51, p. 204-212, 1928.
- GONZÁLEZ, M. A. *Collection SFN*, v. 12, p. 169-200, 2011.
- GOULD, H.; TOBOCHNIK, J. *An introduction to computer simulation methods: applications to physical systems*. Boston: Addison-Wesley, 1996.
- GUTZWILLER, M. C. *Chaos in classical and quantum mechanics*. Nova York: Springer, 1990.
- HALPEN, A. M.; RAMACHANDRAN, B. R. E. D. Glendening. *J. Chem. Educ.*, v. 84, p. 1067-1072, 2007.
- HERZBERG, G.; HUBER, K. P. *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*. Nova York: Springer, 1978.
- KOHN, W. Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, v. 71, p. 1253, 1999.
- KONDRATYEV, V. *The structure of atoms and molecules*. 2. ed. Moscou: MIR Publishers, 1967.
- LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. 7. ed. Londres: Pearson Education, 2014.
- LÓPEZ-CASTILLO, A. Semiclassical study of the one-dimensional hydrogen molecule. *Chaos*, v. 18, n. 3, 033130, 2008.
- LÓPEZ-CASTILLO, A. Searching for distinct classes of atomic and molecular states using convergence and separability criteria. *Theo. Chem. Acc.*, v. 139, n. 149, 2020.
- LÓPEZ-CASTILLO, A. On the chemical bond complexity of the H_2^+ in 1-D: the ground-state avoided crossing. *Comp. Theo. Chem.*, v. 1205, 113438, 2021.

- LOPEZ-CASTILLO, A.; MORGON, N. H. *ChemistrySelect*, v. 4, p. 13867-13875, 2019.
- LÓPEZ-CASTILLO, A.; SOUZA FILHO, J. C. Simulação do equilíbrio: o método de Monte Carlo. *Quím. Nova*, v. 30, n. 7, p. 1759-1762, 2007.
- LOUDON, R. One-dimensional hydrogen atom. *Proc. R. Soc. A*, v. 472, 20150534, 2016.
- MORENO, R. R. M.; TEIXEIRA, L. S. G. *Química Nova*, v. 22, p. 882, 1999.
- MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. *Quím. Nova*, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.
- MORSE, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.*, v. 34, p. 57-64, 1929.
- NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica*. 2. ed. São Paulo: Blücher, 2014. v. 4, cap. 7.9.
- PRITCHARD, B. P.; ALTARAWY, D.; DIDIER, B.; GIBSON, T. D.; WINDUS, T. L. A new basis set exchange: an open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *J. Chem. Inf. Model.*, v. 59, n. 11, p. 4814-4820, 2019.
- RIOUX, F.; JOHNSON, B. J. Using optical transforms to teach quantum mechanics. *Chem. Educator*, v. 9, p. 12-16, 2004.
- SOVERS, O. J.; KERN, C. W.; PITZER, R. M.; KARPLUS, M. J. *Chem. Phys.*, v. 49, p. 2592, 1968.
- SPERANDIO, D.; MENDES, J. T.; MONKEN E SILVA, L. H. *Cálculo numérico: características matemáticas e computacionais dos métodos numéricos*. São Paulo: Prentice Hall, 2003.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola: Dover, 1996.
- THALLER, B. *Visual quantum mechanics: selected topics with computer-generated animations of quantum-mechanical phenomena*. Nova York: Springer, 2000.
- WINTGEN, D.; RICHTER, K.; TANNER, G. The semiclassical helium atom. *Chaos*, v. 2, n. 19, 1992.

COLEÇÃO

APONTAMENTOS

Ciências exatas, da terra e engenharias

EdUFSCar

- **ACIDENTES EM EDIFICAÇÕES DEVIDOS À AÇÃO DO VENTO**
João Alfredo Azzi Pitta
- **AÇÕES DEVIDAS AO VENTO EM EDIFICAÇÕES**
João Alfredo Azzi Pitta
- **CALCULADORA GRÁFICA HP 50G APLICADA À ENGENHARIA**
Rodrigo Fajardo Filgueiras, Pedro Davies Rezende, Marco Aurélio Queiroz Rodrigues e Vinicius Noboru Kuranoto
- **CARTILHA DA LÓGICA, A - 2ª EDIÇÃO**
Maria do Carmo Nicoletti
- **CARTILHA PROLOG, A**
Maria do Carmo Nicoletti
- **CONTEXTO CURRICULAR DO ESTADO DE SÃO PAULO: REFLEXÕES VIA REGISTROS DE REPRESENTAÇÃO SEMIÓTICA, O**
Paulo César Oliveira (Org.)
- **CONTROLE DIGITAL DE PROCESSOS QUÍMICOS COM MATLAB E SIMULINK**
Wu Hong Kwong
- **CONTROLE NA FABRICAÇÃO DE ÁLCOOL**
Cláudio Hartkopf Lopes e Maria Teresa Mendes Ribeiro Borges
- **CURSO DE FÍSICA COMPUTACIONAL I PARA FÍSICOS E ENGENHEIROS FÍSICOS**
Regiane Aparecida Ragi Pereira
- **DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS POR HPLC**
Quezia B. Cass e Ana Lúcia Gusmão Degani
- **DESENVOLVIMENTO DE NOVOS EMPREENDIMENTOS**
Ana Lucia Vitale Torkomian e Edemilson Nogueira
- **DIMENSIONAMENTO DE ELEMENTOS ESTRUTURAIS EM AÇO SEGUNDO A NBR 8800:2008**
Alex Sander Clemente de Souza
- **ELETRICIDADE APLICADA À ENGENHARIA**
Maria Zanin e Ioshiaqui Shimbo
- **EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS COM MAPLE V**
José Antonio Salvador
- **ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS**
Abigail Salles Lisbão
- **EVAPORADORES**
Everaldo Cesar da Costa Araujo
- **EXERCÍCIOS APLICADOS À FÍSICO-QUÍMICA DOS POLÍMEROS**
Abigail Salles Lisbão
- **EXPERIMENTOS PARA LABORATÓRIO DE FÍSICO-QUÍMICA**
Elton Sitta, José Mario Aquino, Manoel G. P. Homem e Sonia R. Biaggio
- **FERRAMENTAS PARA O DESENVOLVIMENTO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA: CURRÍCULO, ESTÁGIO NO EXTERIOR E DOCÊNCIA**
Daniel Rodrigo Leiva, Douglas Henrique Milanez e Tomaz Toshimi Ishikawa (Organizadores)
- **FERRAMENTAS PARA O DESENVOLVIMENTO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA: INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO, EMPREENDEDORISMO TECNOLÓGICO E PROPRIEDADE INTELECTUAL**
Daniel Rodrigo Leiva, Douglas Henrique Milanez e Tomaz Toshimi Ishikawa (Organizadores)
- **FERRAMENTAS PARA O DESENVOLVIMENTO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA: PESQUISA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**
Daniel Rodrigo Leiva, Douglas Henrique Milanez e Tomaz Toshimi Ishikawa (Organizadores)
- **FUNDAMENTOS DA TEORIA DE CONJUNTOS FUZZY**
Maria do Carmo Nicoletti e Heloisa de Arruda Camargo
- **FUNDAMENTOS DA TEORIA DOS GRAFOS PARA COMPUTAÇÃO**
Maria do Carmo Nicoletti e Estevam Rafael Hruschka
- **GUIA DE OPERAÇÃO DO APLICATIVO CAD NX PARA USO EM PROJETO MECÂNICO DE PRODUTO**
Gustavo Franco Barbosa, Yu Kawahara, Juan Wesley dos Santos e Cleber Roberto Costa
- **HIPERTEXTO DE MÉTODOS DE MATEMÁTICA APLICADA COM MAPLE V**
José Antonio Salvador
- **INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA: REDES DE TROCADORES DE CALOR**
Wu Hong Kwong
- **INTRODUÇÃO À BIOFÍSICA ESTRUTURAL**
Ignez Caracelli e Julio Zukerman-Schpector
- **INTRODUÇÃO À MATEMÁTICA PARA CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**
Magda da Silva Peixoto
- **INTRODUÇÃO À TECNOLOGIA AGROINDUSTRIAL**
Cláudio Hartkopf Lopes e Maria Teresa Mendes Ribeiro Borges
- **INTRODUÇÃO AO CONTROLE DE PROCESSOS QUÍMICOS COM MATLAB – VOLUMES I E 2**
Wu Hong Kwong
- **INTRODUÇÃO AO CONTROLE PREDITIVO COM MATLAB**
Wu Hong Kwong
- **INTRODUÇÃO AOS CONCEITOS E CÁLCULOS DA QUÍMICA ANALÍTICA: 1. EQUILÍBRIO QUÍMICO E INTRODUÇÃO À QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA**
Orlando Fatibello Filho
- **INTRODUÇÃO AOS CONCEITOS E CÁLCULOS DA QUÍMICA ANALÍTICA: 2. EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE E APLICAÇÕES EM QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA**
Orlando Fatibello Filho
- **INTRODUÇÃO AOS CONCEITOS E CÁLCULOS DA QUÍMICA ANALÍTICA: 3. EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE (OU DE PRECIPITAÇÃO) E APLICAÇÕES EM QUÍMICA ANALÍTICA**
Orlando Fatibello Filho
- **INTRODUÇÃO AOS CONCEITOS E CÁLCULOS DA QUÍMICA ANALÍTICA: 4. EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO E APLICAÇÕES EM QUÍMICA ANALÍTICA**
Orlando Fatibello Filho
- **INTRODUÇÃO AOS CONCEITOS E CÁLCULOS DA QUÍMICA ANALÍTICA: 5. EQUILÍBRIO DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO E APLICAÇÕES EM QUÍMICA ANALÍTICA**
Orlando Fatibello Filho
- **INTRODUÇÃO ÀS LIGAÇÕES QUÍMICAS**
José de Anchieta Rodrigues
- **LIGAÇÕES EM ESTRUTURAS DE AÇO**
Alex Sander Clemente de Souza
- **LÓGICA PARA PRINCIPIANTES**
Mark J. R. Cass
- **LOGÍSTICA: VISÃO GLOBAL E PICKING**
Daniel Fernando Bozutti, Miguel A. Bueno-da-Costa e Remigio Ruggeri
- **MATLAB: FUNDAMENTOS E PROGRAMAÇÃO**
Carlos Eugenio Vendrametto Junior e Selma Helena de Vasconcelos Arenales

COLEÇÃO

APONTAMENTOS

Ciências exatas, da terra e engenharias

EdUFSCar

- **MECÂNICA DOS SÓLIDOS I: TEORIA E EXERCÍCIOS ILUSTRATIVOS**
José Sergio Komatsu e André Luis Christoforo
- **MECÂNICA DOS SÓLIDOS E INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS NUMÉRICOS PARA ENGENHARIA CIVIL**
André Luis Christoforo e Walter Libardi
- **MECÂNICA DOS SÓLIDOS ELEMENTAR: TEORIA E EXERCÍCIOS ILUSTRATIVOS**
José Sergio Komatsu e André Luis Christoforo
- **MODELO DE APRENDIZADO DE MÁQUINA BASEADO EM EXEMPLARES: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E ALGORITMOS, O**
Maria do Carmo Nicoletti
- **MODELOS PROBABILÍSTICOS APLICADOS À ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**
Reinaldo Morabito
- **PLANEJAMENTO FATORIAL EM QUÍMICA: MAXIMIZANDO A OBTENÇÃO DE RESULTADOS**
Edenir Rodrigues Pereira Filho
- **PRODUTOS EDUCACIONAIS: CONTRIBUIÇÕES DE PESQUISAS NA EDUCAÇÃO MATEMÁTICA**
Wu Hong Kwong
- **PROGRAMAÇÃO LINEAR: UMA ABORDAGEM PRÁTICA**
Paulo César Oliveira (Org.)
- **RAIOS X: DIFRAÇÃO E ESPECTROSCOPIA**
José de Anchieta Rodrigues
- **REDAÇÃO DE RELATÓRIOS PARA QUÍMICOS**
André Fernando de Oliveira, Astréa F. de Souza Silva e Mário Alberto Tenan
- **SISTEMAS NUMÉRICOS E TRATAMENTO DE INTEIROS NO PASCAL**
Maria do Carmo Nicoletti e Sandra Abib
- **TROCADORES DE CALOR**
Everaldo Cesar da Costa Araujo
- **USO DO EXCEL PARA QUÍMICOS, O**
André Fernando de Oliveira, Astréa F. de Souza Silva, Mário Alberto Tenan, Marcos Flores Júnior e Sérgio Lineu Olivo

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Editora da Universidade Federal de São Carlos
Via Washington Luís, km 235
13565-905 - São Carlos | SP | Brasil
Telefax (16) 3351-8137
www.edufscar.com.br
edufscar@ufscar.br

ISBN 978-85-7600-540-7



9 788576 005407