

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**Quebra de Simetria de Cargas em Estruturas
Eletrônicas Blindadas**

Por

JOÃO BATISTA DINIZ

Brasília-DF, 29 de Março de 2008.

TESE DE DOUTORADO

**Quebra de Simetria de Cargas em Estruturas
Eletrônicas Blindadas**

Por

João Batista Diniz

Orientador

Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira

Co-orientador

Dr. André Luiz Almeida Penna

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília

como requisito para a obtenção do grau

de Doutor em Física

Quebra de Simetria de Cargas em Estruturas Eletrônicas Blindadas

João Batista Diniz

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira
(Orientador) IFD/UnB

Prof. Dr. Noélio Dantas de Oliveira
IF/UFU

Prof. Dr. Tertius Lima Fonseca
IF/UFG

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva
IFD/UnB

Prof. Dr. Tarcísio Marciano da Rocha Filho
IFD/UnB

Brasília, 29 de Março de 2008

Prof. Dr. Tarcísio Marciano da Rocha Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física
Universidade de Brasília

“O deslumbramento das coisas e as leis do universo reside em parte na simetria que revelam. Esta é de extraordinária utilidade na sistematização do conhecimento científico.”

W. Heisenberg

**À Minha Esposa
Yara Diniz e ao
meu Filho Luigi
Matheus.**

Agradecimentos

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira, pela paciência, seriedade, segurança e criatividade com que conduziu este trabalho e por tudo que contribuiu na minha formação.

Ao amigo e co-orientador Dr. André Luiz de Almeida Penna, pela atenção que devotou a este trabalho e por seu importante auxílio em muitos temas difíceis.

À minha família, pelo respeito, apoio irrestrito e aceitação de minhas decisões.

A todos os professores do Instituto de Física que contribuíram para a minha formação.

Aos amigos Cássia Donato, Mendeli Vainstein, Ismael Costa, Bernhard Enders, Rafael Morgado, Luciano Calheiros, Jefferson Adriany, pela convivência, discussão e cooperação neste trabalho de tese.

Aos parentes e amigos, Clemon Lopes Campos Junior e Maria Marta Diniz e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho

Ao CNPq, pela bolsa de Doutorado, que possibilitou este trabalho.

Índice

Resumo	7
Abstract	8
1 Introdução	9
2 Quebra de Simetria de Cargas Induzida pela Blindagem	13
2.1 Teoria de Landau	13
2.2 A Degenerescência de Cargas	16
2.3 O Cálculo da Densidade Eletrônica	25
2.4 Uma Crítica ao Método Usado	26
3 A Degenerescência de Cargas para os Estados Excitados	29
3.1 A Generalização para os Orbitais Não-Esféricos	34
3.1.1 O Cálculo da Energia Cinética	34
3.1.2 O Cálculo da Energia Potencial	36
3.1.3 O Cálculo da Constante de Normalização	37
3.2 A Generalização para os Orbitais Esféricos	38
3.3 Orbital $2s$	39

3.4	Orbital $2p$	43
3.5	Orbital $3d$	44
3.6	Os Resultados Numéricos	45
4	O Efeito da Quebra da Simetria de Cargas na Polarização	52
4.1	Polarização e Efeito Stark	52
4.2	A Polarização no Átomo de Hidrogênio Blindado	54
4.2.1	Cálculo do Elemento de Matriz Generalizado	55
5	A Simetria de Cargas na Molécula de H_2^+ Blindada	62
5.1	A Molécula de H_2^+ Blindada	63
6	Conclusão	71
	Apêndice A	74
	Apêndice B	75
	Apêndice C	76
	Referências Bibliográficas	77

Resumo

Nesta tese, estudaremos o fenômeno de blindagem em estruturas eletrônicas, partindo de um modelo que apresenta quebra de simetria de cargas. No potencial de Thomas-Fermi $\exp(-qr)/r$, essa teoria prevê que a carga nuclear α , do átomo de hidrogênio blindado no estado fundamental, degenera-se em $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$, dando origem a uma carga dual γ na função de onda do elétron. Neste modelo, a energia total do sistema é função explícita de um "parâmetro de ordem" $\lambda = \gamma - \alpha$ que tem grande analogia com a magnetização M na teoria de Landau. Assim, a carga nuclear efetiva α será fortemente responsável pela energia de ligação do sistema, enquanto o parâmetro de ordem λ definirá a blindagem na função de onda. Um dos aspectos mais importantes desta formulação é a presença de soluções não-triviais para o mínimo de energia, onde o parâmetro de ordem λ assume valores não-nulos para o parâmetro de Thomas-Fermi, $q \neq 0$, o que implica em uma quebra da simetria de cargas $\alpha \neq \gamma$ na estrutura eletrônica do sistema. Mostraremos que cada estado excitado n e l do átomo de hidrogênio blindado apresentará uma carga nuclear efetiva $\alpha_{n,l}$, uma carga dual $\gamma_{n,l}$ e também um parâmetro de ordem $\lambda_{n,l}$ para a energia. Com base na equação da energia generalizada, estudaremos: os parâmetros críticos $q_{n,l}^*$ da transição ligado não-ligado para alguns estados, a densidade eletrônica desses estados, bem como o efeito da quebra da simetria de cargas na polarização e no efeito Stark. Por último, estenderemos este modelo para analisar o efeito das cargas α e γ na molécula de H_2^+ blindada.

Abstract

In this thesis, we will study the screening phenomenon in electronic structures based on a charge symmetry breaking model. For a Thomas-Fermi potential $exp(-qr)/r$, this theory predicts that the nuclear charge α , in the ground state of the screened Hydrogen atom, is degenerated $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$, giving rise to a dual charge γ in the electron wavefunction. In this model, the total energy of the system is a function of the "order parameter" $\lambda = \gamma - \alpha$ which is similar to magnetization M in the Landau Theory. Then the effective nuclear charge α will be basically responsible for the binding energy of the system, while the order parameter λ will define the screening in the wave function. One of the most important aspects of this formulation is the presence of nontrivial solutions for the energy minimum. It means that the order parameter λ assumes a non-null value for $q \neq 0$, which leads to a charge symmetry breaking $\alpha \neq \gamma$ in the electronic structure. We will show that each excited state n and l , of the screened Hydrogen atom, will present an effective nuclear charge $\alpha_{n,l}$, a dual charge $\gamma_{n,l}$ as well as an order parameter $\lambda_{n,l}$ for the energy. Starting from generalized energy equation we will study: the critical parameter $q_{n,l}^*$ in the bound-unbound transition for some states, the electronic density, and the charge symmetry breaking in the polarization and Stark effect. Finally, we will extend this model to deal with the charges α and γ in the H_2^+ screened molecule.

Capítulo 1

Introdução

O estudo do átomo de hidrogênio blindado oferece perspectivas importantes. Primeiro, como um problema de física atômica com uma prescrição simples, com possíveis utilizações em problemas relacionados a transição de fase Metal-Isolante [1–3]. Em 1926, J.D. Bernal sugeriu que qualquer substância poderá tornar-se metálica desde que seja submetida a pressões suficientemente altas [4]. Sua idéia básica era que quando a distância entre átomos, numa mesma molécula, for igual a distância destes aos átomos das moléculas vizinhas, os elétrons não podem distinguir os átomos, tornando este material um condutor.

Em física da matéria condensada há um grande interesse no estudo da transição Metal-Isolante em materiais submetidos a altas pressões. Sabemos que para baixas pressões o hidrogênio forma um cristal molecular. Sob altíssimas pressões e a baixa temperatura, o hidrogênio sofre várias transições, assumindo a forma de um cristal monoatômico metálico. Nas regiões intermediárias, 2-4 Mbar, a estrutura não está bem definida, entretanto sabemos que nesta região também ocorrem transições. Nas últimas décadas foram desenvolvidos métodos experimentais capazes de produzir pressões estáticas de alguns milhões de atmosfera [5,6]. Pressões desta magnitude são necessárias para transformação em metal, de cristais de elementos leves como H, C, I etc., em isolantes a baixas pressões.

O hidrogênio possui ainda a característica de ser o mais simples de todos os metais possíveis. Devido a sua pequena massa nuclear e a natureza metálica, apresentada na fase condensada em altas densidades, e também pode exibir estados de ordenamento eletrônico interessantes com a possibilidade de ser um supercondutor em altas temperaturas [7]. O hidrogênio pode não ser um sólido, mas sim um líquido metálico [8] e com possibilidades de ser o primeiro líquido supercondutor conhecido [9].

Embora duas décadas tenham decorrido sem que o hidrogênio metálico tenha sido obtido por um tempo suficiente para que suas propriedades possam ser determinadas com precisão, nos últimos anos resultados experimentais mostraram [10] a existência da fase metálica para o O_2 em pressões bem menores do que as necessárias para o H_2 e resultados teóricos sugerem que compostos de H podem tornar-se um metal supercondutor a altas temperaturas [11].

Recentemente [12], foi sugerida uma nova forma de abordar o efeito de blindagem na estrutura do átomo de hidrogênio, que leva em conta os efeitos da simetria da carga nuclear. Nesse cenário, o potencial de Thomas-Fermi quebra a simetria de cargas desse sistema, onde a blindagem é caracterizada por uma degenerescência de cargas na função de onda do elétron. Este mecanismo permite escrever a energia total do sistema em função de duas cargas: uma carga nuclear efetiva e uma carga dual. Neste modelo, a diferença entre as cargas dual e nuclear produz um parâmetro de ordem na energia, muito similar à teoria de Landau para o modelo de Ising. Neste caso, é possível mostrar que a energia total é invariante sob a transformação de paridade para parâmetro de ordem. Um dos objetivos desta tese é estudar o mecanismo de quebra de simetria de cargas do estado fundamental e dos estados excitados do átomo de hidrogênio blindado, onde pretendeu-se obter uma forma geral para a energia desse sistema. Em seguida, estudou-se o efeito da degenerescência de cargas na polarização no efeito Stark nesse modelo.

Esta tese será apresentada conforme a estrutura a seguir:

No capítulo 2, investigamos a quebra de simetria de cargas $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$ no átomo de hidrogênio blindado devido ao potencial de Thomas-Fermi. Neste modelo, uma nova carga dual γ surge como responsável pela blindagem na função de onda, enquanto a carga nuclear efetiva α define a energia de ligação do sistema. Mostramos também que um parâmetro de ordem $\lambda = \gamma - \alpha$ surge e que a quebra de simetria de cargas em nosso modelo é similar à quebra de simetria na teoria Ginzburg-Landau [13].

No capítulo 3, investigamos o efeito da quebra de simetria de carga $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$ nos estados excitados do átomo de Thomas-Fermi. Neste modelo uma carga nuclear efetiva $\alpha_{n,l}$ surge para cada estado excitado (n, l, m) , e com ela uma carga dual associada $\gamma_{n,l}$, onde n é o número quântico principal, l é o número quântico secundário e m é o número quântico magnético. O modelo mostra que todos os estados quânticos (com número n, l) apresentam duas cargas efetivas, $\alpha_{n,l}$ e $\gamma_{n,l}$, que dependem do parâmetro de Thomas-Fermi q . Mostramos, então, que todos os estados quânticos dependem hierarquicamente da blindagem de todos estados quânticos anteriores com os mesmos números quânticos angulares. De maneira diferente, formulamos expressões analíticas para obter a energia dos estados quânticos a partir do conceito de quebra de simetria de carga. Para testar este modelo, calculamos numericamente os parâmetros de Thomas-Fermi q^* dos primeiros orbitais, em que ocorre a transição do estado ligado para o não-ligado. Finalmente, comparamos nossos resultados com os melhores valores encontrados na literatura.

No capítulo 4 calculamos a divisão das linhas espectrais atômicas do átomo de hidrogênio blindado submetido a um campo elétrico externo e homogêneo. Isso também é conhecido como efeito Stark [14]. Neste capítulo, estudamos o efeito da degenerescência de cargas produzida pela energia nas linhas atômicas espectrais. Nós mostramos o comportamento da polarização e do efeito Stark em função do parâmetro de Thomas-Fermi e

da carga nuclear desse sistema. Nesse caso, uma função de onda sem blindagem produz uma estranha polarização remanescente no sistema. Por outro lado, no nosso modelo, que leva em conta a presença de uma carga dual, mostramos que não há polarização remanescente.

No capítulo 5, estudamos o efeito da degenerescência de cargas na molécula de hidrogênio blindada. Analisamos o comportamento da energia, carga nuclear efetiva α e do parâmetro de blindagem λ em função do parâmetro Thomas-Fermi q . Encontramos os valores críticos α^* , λ^* e q^* para os quais a energia de ligação é zero para o estado fundamental da molécula de hidrogênio blindada. Neste contexto, observamos um interessante fenômeno de supercongelamento do parâmetro de ordem λ da molécula para valores menor que $q = 0,6$.

Capítulo 2

Quebra de Simetria de Cargas Induzida pela Blindagem

Neste capítulo estudamos uma nova abordagem do fenômeno de blindagem em estruturas eletrônicas que leva em conta a presença da degenerescência da carga nuclear $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$ no sistema atômico. Neste contexto, aparece uma nova carga γ , que denominamos de carga dual, e isso resulta em um parâmetro de ordem não-nulo $\lambda = \gamma - \alpha$ para a energia do sistema. O ponto crucial deste modelo é a existência de dois mínimos não-nulos para a energia que caracterizam uma quebra de simetria de cargas $\alpha \neq \gamma$. Como mostraremos, este modelo apresenta grande similaridade com a Teoria da Magnetização de Landau. Assim, antes de estudar como a blindagem pode induzir uma quebra de simetria de cargas em sistemas eletrônicos, vamos, na próxima seção, apresentar um breve resumo sobre a Teoria de Landau.

2.1 Teoria de Landau

A teoria de Landau é uma das mais importantes teorias formuladas para a compreensão dos fenômenos de transições de fase de segunda ordem que ocorrem na natureza [13]. Basicamente, Landau formulou uma teoria para descrever a transição de fase em materiais com magnetização M antes e depois da temperatura crítica T_c , sugerindo que a energia

livre desses sistemas deverão obedecer a duas condições fundamentais: 1) que a energia livre \mathcal{F} deve ser uma função analítica da magnetização M , e 2) que em $T > T_c$ a energia possui um mínimo e para $T < T_c$ ela possui dois mínimos. A magnetização M é definida como um parâmetro de ordem desse sistema. Baseado nessas condições, podemos escrever uma expressão fenomenológica para a energia livre como uma expansão de Taylor no parâmetro de ordem M

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_o + aM^2 + bM^4 + \dots, \quad (2.1)$$

onde vamos negligenciar todas as potências superior a 4. Os termos ímpares são nulos, já que esperamos $\mathcal{F}(-M) = \mathcal{F}(M)$. Para $a > 0$ e $b > 0$, existe uma única fase no sistema, que chamamos de solução trivial e para $a < 0$ e $b > 0$, temos duas fases, que chamamos de solução não-trivial. Na solução não-trivial, a constante a deverá mudar de sinal na temperatura crítica $T = T_c$. Isto pode ser alcançado supondo simplesmente que $a = a_o(T - T_c)$. Assumindo esse requerimento, temos que

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_o + a_o(T - T_c)M^2 + bM^4. \quad (2.2)$$

Minimizando a Eq. (2.2), obtemos

$$2a_o(T - T_c)M + 4bM^3 = 0, \quad (2.3)$$

com as seguintes soluções

$$M = \begin{cases} M_o = 0 & \text{para } T > T_c \\ M_o = \pm \sqrt{-\frac{a_o(T - T_c)}{2b}} & \text{para } T < T_c. \end{cases} \quad (2.4)$$

Na figura (2.1) verificamos que a curva (a) possui uma temperatura maior do que a temperatura crítica $T > T_c$ e, por conseguinte, existe apenas uma solução, isto é, um mínimo em $M_o = 0$. Na curva (b), temos a temperatura do sistema inferior a temperatura

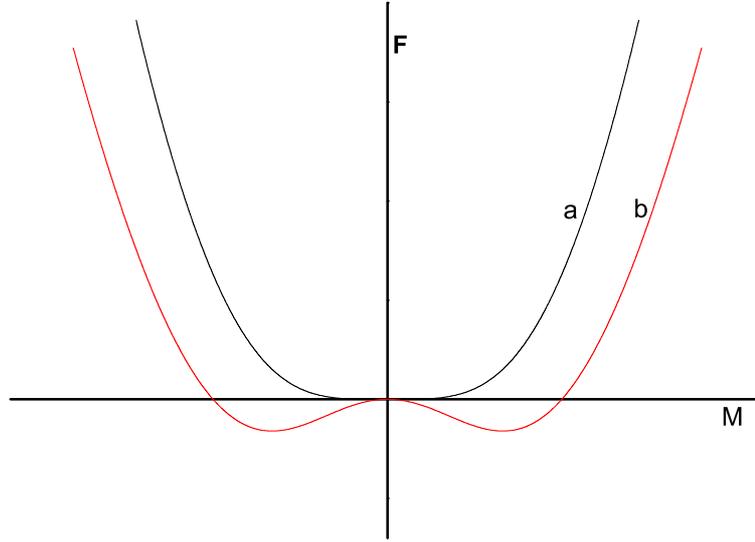


Figura 2.1: Plotamos a energia livre de Landau \mathcal{F} em função da magnetização M . A curva (a) para $T > T_c$ e a curva (b) é para $T < T_c$.

crítica, $T < T_c$ e, conseqüentemente, isto permite duas soluções, isto é, dois mínimos em $M_o = \pm[-a_o(T - T_c)/2b]^{1/2}$. Note que a equação $2bM^2 + a_o(T - T_c) = 0$, com mínimo em $M_o = 0$, representa uma parábola. Por outro lado, a equação $6bM^2 + a_o(T - T_c) = 0$ representa uma nova parábola modificada com dois mínimos em $M_o = \pm[-a_o(T - T_c)/2b]^{1/2}$. Desta forma, a energia livre do sistema exibe dois valores

$$\mathcal{F} = \begin{cases} \mathcal{F}_o & \text{para } T > T_c \\ \mathcal{F}_o - \frac{a_o^2(T - T_c)^2}{4b} & \text{para } T < T_c. \end{cases} \quad (2.5)$$

Este modelo mostra que abaixo da temperatura crítica T_c , o sistema magnético muda drasticamente as suas características físicas. A teoria de Landau para a transição de fase pode ser vista também como uma teoria de "quebra espontânea de simetria" no sistema. Em poucas palavras, para temperaturas acima da temperatura crítica T_c , um material ferromagnético apresenta os spins orientados aleatoriamente em todas as direções, o que resulta em uma fase totalmente desordenada e com grande simetria espacial. Porém,

abaixo da temperatura crítica T_c , os spins passam a se orientar em uma única direção, exibindo uma magnetização espontânea. Neste caso, dizemos que o sistema está em sua fase ordenada, que é menos simétrica. Note que a existência da magnetização espontânea (spins em uma mesma direção) implica uma orientação espacial privilegiada no material. Assim, a transição da fase desordenada para a fase ordenada (menos simétrica) denota o que chamamos de quebra de simetria no sistema. A magnetização que surge para valores abaixo de T_c é então representada pela solução não-trivial da energia livre (2.5).

Na próxima seção, vamos mostrar que estruturas atômicas simples apresentam uma quebra de simetria de cargas [13, 15–17] na presença de blindagem. Vamos ver também que este modelo é análogo à Teoria de Landau para a magnetização.

2.2 A Degenerescência de Cargas

Neste seção, vamos introduzir um novo conceito que denominamos de quebra de simetria de cargas [18], em um átomo de hidrogênio blindado simples, com um potencial de Thomas-Fermi na forma [20]

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \exp(-qr), \quad (2.6)$$

que representa a interação entre um elétron e um próton de carga absoluta e envolvida por um gás de elétrons com densidade \mathcal{N} . Neste caso, denotamos o parâmetro de Thomas-Fermi por $q = (6\pi e^2 \mathcal{N} / k_B T_f)^{1/2}$, onde k_B e T_f são a constante de Boltzmann e a temperatura de Fermi, respectivamente. Este é o sistema mais simples de blindagem onde podemos aplicar, explicitamente, a idéia da quebra da simetria de cargas (QSC). Nesta seção, mostraremos três pontos fundamentais. O primeiro ponto é a existência de uma degenerescência de cargas $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$ na função de onda do átomo de hidrogênio blindado, quando temos um potencial de Thomas-Fermi. O segundo ponto está baseado nesta

degenerescência de cargas, onde mostraremos que a energia total do sistema depende fortemente de um parâmetro de ordem $\lambda = \gamma - \alpha$, na qual a energia é invariante sob a transformação de paridade $\lambda \Rightarrow -\lambda$. Porém, neste caso, o estado fundamental deste sistema não partilha desta simetria. Finalmente, mostraremos também que a energia tem uma solução trivial para $q = 0$, com um mínimo em $\lambda_o = 0$, e uma solução não-trivial para $q \neq 0$, com dois mínimos não-nulos em $\pm\lambda_o$. Como veremos, isto resulta em uma quebra da simetria de cargas, mostrando uma forte analogia com a teoria de Landau para a magnetização.

A visualização da degenerescência de cargas na função de onda do elétron devido a blindagem não é um procedimento simples. Para demonstrar a sua existência, vamos, inicialmente, escrever a equação de Schrodinger no espaço dos momentos [21]

$$\tilde{\Psi}_{k+1}(p) = \frac{2}{p^2 - 2E_{k+1}} \int \tilde{V}(p' - p) \tilde{\Psi}_k(p') d^3 p', \quad (2.7)$$

onde $\tilde{\Psi}_k(p)$ e $\tilde{V}(p)$ são as transformadas de Fourier da função de onda e do potencial Eq. (2.6), respectivamente; $k = 1, 2, \dots$ é a ordem de iteração. Note que o potencial $\tilde{V}(p)$ é fixado, enquanto que a função de onda $\tilde{\Psi}_{k+1}(p)$ é modificada para cada k . Aqui a energia E_k está associada à carga nuclear α_k da seguinte maneira

$$\alpha_k^2 = -2E_k. \quad (2.8)$$

Se $\tilde{\Psi}_k(p)$ é esfericamente simétrica, podemos calcular a integral da parte angular, substituindo Eq. (2.6) na Eq. (2.7), para obter

$$\tilde{\Psi}_{k+1}(p) = \frac{2}{p^2 + \alpha_{k+1}^2} \int_0^\infty \tilde{\Psi}_k(p') f(p', p) p'^2 dp', \quad (2.9)$$

onde

$$f(p, p') = -\frac{1}{2\pi p p'} \ln \left[\frac{(p' + p)^2 + q^2}{(p' - p)^2 + q^2} \right]. \quad (2.10)$$

Agora podemos iniciar o processo iterativo: Primeiro vamos usar $\Psi_1 = e^{-\alpha_1 r}$ com a transformada de Fourier

$$\tilde{\Psi}_1(p) = \frac{1}{(p^2 + \alpha_1^2)^2}, \quad (2.11)$$

onde eliminamos a constante de normalização. Agora, substituímos Eq. (2.11) na Eq. (2.9), para obter

$$\tilde{\Psi}_2(p) = \frac{1}{(p^2 + \alpha_2^2)(p^2 + \gamma_2^2)}, \quad (2.12)$$

onde $\gamma_2 = \alpha_1 + q$. Assim, podemos introduzir a Eq. (2.12) na Eq. (2.9), então

$$\tilde{\Psi}_3(p) = \frac{1}{(p^2 + \alpha_3^2)} \left[\frac{1}{p} \arctan \left[\frac{(\gamma_2 - \alpha_2)p}{p^2 + \gamma_3^2} \right] \right], \quad (2.13)$$

com

$$\gamma_3^2 = (\gamma_2 + q)(\alpha_2 + q). \quad (2.14)$$

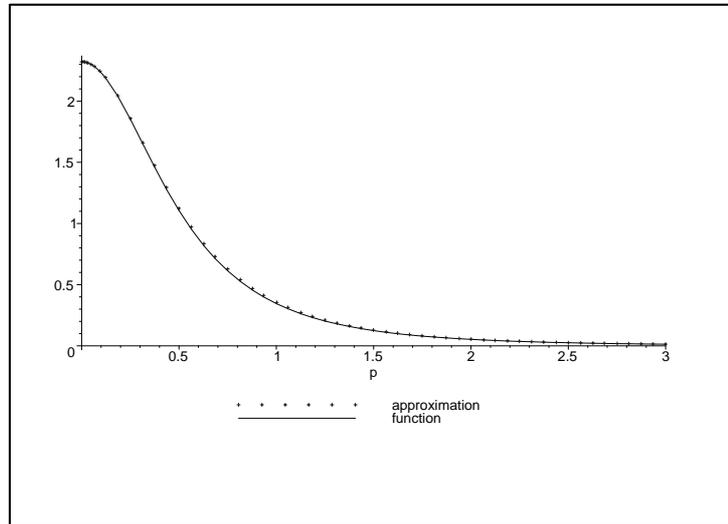


Figura 2.2: Esta figura mostra as curvas das funções Eq. (2.13) e Eq. (2.15) para $q = 0, 5$.

Com uma boa aproximação (veja a figura (2.2)) , podemos substituir o arctan por seu argumento para obter

$$\tilde{\Psi}_3(p) = \frac{1}{(p^2 + \alpha_3^2)(p^2 + \gamma_3^2)}. \quad (2.15)$$

Nota-se que a Eq. (2.15) reproduz a forma Eq. (2.12). Seguindo o mesmo procedimento, podemos usar Eq. (2.15) em um processo iterativo até a ordem k , que resulta

$$\tilde{\Psi}_k(p) = \frac{1}{(p^2 + \alpha_k^2)(p^2 + \gamma_k^2)}, \quad (2.16)$$

e

$$\gamma_k^2 = (\gamma_{k-1} + q)(\alpha_{k-1} + q). \quad (2.17)$$

Note que escolhendo $\gamma_1 = \alpha_1$, a Eq. (2.16) reproduz as Eqs. (2.11), (2.12) e (2.15). Neste método, a energia e os parâmetros melhoram em cada iteração, de tal maneira que o resultado final é melhor do que aquele obtido usando apenas a Eq. (2.13). Para um número grande de iterações, o parâmetro k pode ser dispensado e a Eq. (2.16) é finalmente escrita como

$$\tilde{\Psi}(p) = \frac{1}{(p^2 + \alpha^2)(p^2 + \gamma^2)}. \quad (2.18)$$

As cargas α e γ denotam a degenerescência de carga na função de onda do átomo de hidrogênio blindado. Note que para $q = 0$ a função de onda Eq. (2.11) exibe somente um pólo físico $p = i\alpha$, que é a solução descrição para potencial de Coulomb tradicional. Por outro lado, para $q \neq 0$, observamos que a Eq. (2.18) exibe dois pólos físicos, respectivamente em $p = i\alpha$ e $p = i\gamma$, definidos na parte superior do plano complexo. Isto nos mostra um aspecto curioso relacionado ao parâmetro de Thomas-Fermi q : há uma degenerescência de cargas $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$ quando temos um sistema com blindagem. De fato, a função de onda desse sistema apresenta uma carga γ que doravante vamos denominar de carga dual¹.

A transformada inversa de Fourier da Eq. (2.18) produz a função de onda blindada do estado fundamental, a saber

$$\Psi(r) = \frac{e^{-\alpha r} - e^{-\gamma r}}{(\gamma - \alpha)r}. \quad (2.19)$$

¹O "termo dual" refere a degenerescência de carga $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$ que é um pair (ou dual). Então denotamos γ por carga dual.

Podemos, então, escrever a energia total E do sistema em função das cargas α e γ , a partir da Eq. (2.19) e da hamiltoniana que é dada por

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (2.20)$$

onde $V(\vec{r})$ é o potencial de Thomas-Fermi. Assim, a equação da energia é dada por

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}\alpha\gamma\left\{1 + \frac{4(\alpha + \gamma)}{(\gamma - \alpha)^2} \ln\left[\frac{(2\alpha + q)(2\gamma + q)}{(\gamma + \alpha + q)^2}\right]\right\} \\ &= \frac{1}{2}(\sigma^2 - \frac{\lambda^2}{4})\left\{1 + \frac{8\sigma}{\lambda^2} \ln\left[1 - \frac{\lambda^2}{(2\sigma + q)^2}\right]\right\}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

onde usamos as seguintes transformações de variáveis

$$\lambda = \gamma - \alpha, \quad (2.22)$$

$$\sigma = \frac{\alpha + \gamma}{2}. \quad (2.23)$$

Assim, definimos λ como um parâmetro de ordem neste modelo, que representa a diferença entre a carga nuclear e a carga dual no sistema. O parâmetro σ representa a carga média com a qual podemos definir as equações

$$\alpha = \sigma - \frac{\lambda}{2}$$

$$\gamma = \sigma + \frac{\lambda}{2},$$

que são simétricas em relação à transformação de paridade

$$\lambda \Rightarrow -\lambda. \quad (2.24)$$

Note que isto implica substituir α por γ e vice versa. De fato, esta transformação preserva a invariância sobre a simetria paridade da Eq. (2.21), e então a energia total é invariante

sobre o grupo de simetria \mathbb{Z}_2 . Note que a energia $E(\sigma, \lambda)$ é uma função par do parâmetro de ordem λ indicando uma analogia com o mecanismo da energia livre de Landau. É também importante observar que o parâmetro de ordem λ é similar ao da magnetização no modelo Ising.

Na figura (2.3), plotamos a energia do estado fundamental do átomo de Thomas-Fermi em função do parâmetro de ordem λ . Na curva (a), temos $q = 0$; na curva (b), temos $q = 0,5$; e na curva (c), temos $q = 0,8$. As curvas foram obtidas pela minimização da equação da energia Eq. (2.21) em relação a σ . Para $q = 0$, temos o potencial de Coulomb, com o mínimo trivial em $\lambda_o = 0$ e, neste caso, não existe quebra de simetria. Para as curvas (b) e (c), temos $q \neq 0$, e então a equação da energia permite dois mínimos em $\lambda = +\lambda_o$ ou $\lambda = -\lambda_o$. Isto significa que um parâmetro de ordem não nulo $\lambda = \gamma - \alpha$ resulta em uma quebra espontânea da simetria de cargas nesse sistema.

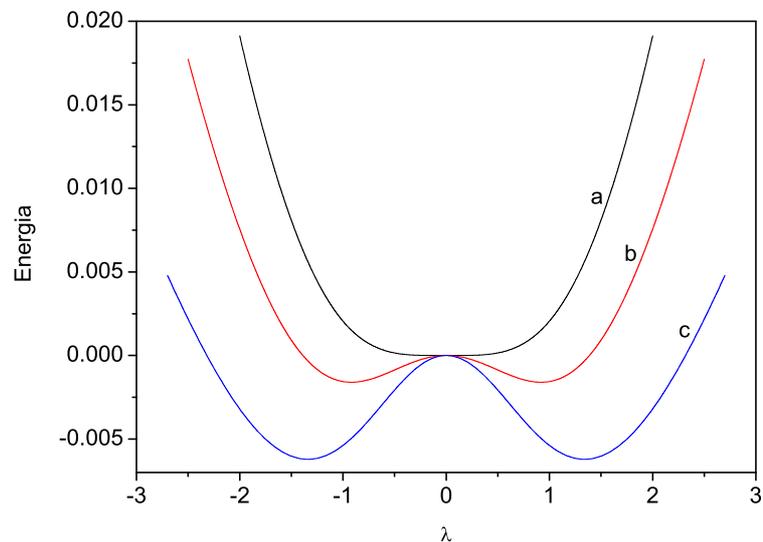


Figura 2.3: Energia em função do parâmetro de ordem λ (unidades atômicas). A figura mostra a quebra de simetria de carga para o potencial de Thomas-Fermi. A curva (a): $q = 0$; a curva (b): $q = 0,5$; curva (c): $q = 0,8$.

A analogia com a teoria de Landau é simples se tomarmos a expansão em série da energia $E(\sigma, \lambda)$ para valores pequenos de λ

$$E(\sigma, \lambda) = E(\sigma, 0) + c_1 \lambda^2 + c_2 \lambda^4, \quad (2.25)$$

onde

$$c_1 = \frac{(2\sigma^2 + 4\sigma q + q^2)\sigma}{(2\sigma + q)^4} - \frac{1}{8} \quad (2.26)$$

$$c_2 = \frac{(8\sigma^2 + 12\sigma q + q^2)\sigma}{3(2\sigma + q)^6}. \quad (2.27)$$

Conseqüentemente, para quaisquer valores de q e σ , o coeficiente c_2 é sempre positivo. Para $q = 0$, obtemos $\alpha = \gamma = \sigma = 1$ e $c_1 = 0$, e então o sistema exhibe um mínimo trivial em $\lambda_o = 0$ e ausência de quebra de simetria de carga, como discutimos anteriormente. Para q pequeno, a carga média σ muda muito lentamente, veja a figura (2.5), e assim obtemos da Eq. (2.26) que $c_1 \sim -aq$ ($a > 0$), que resulta em dois valores para o mínimo de energia em $\pm\lambda_o$, com

$$\lambda_o = \sqrt{-\frac{c_1}{2c_2}} \sim q^{1/2}. \quad (2.28)$$

Observe que este resultado é muito similar à teoria de Landau. Isto também tem uma forte analogia com o modelo Ising, que é grupo simétrico do tipo \mathbb{Z}_2 . Neste caso, λ é similar a magnetização M , e q é similar $(T - T_c)$, onde T_c é a temperatura crítica (veja seção 1).

Note que o átomo de hidrogênio não blindado surge como um caso particular de nosso modelo quando consideramos $q = 0$ e $\lambda = 0$ na Eq. (2.19), em que não existe quebra de simetria (veja a curva (a) na figura (2.3). Nesta circunstância, as cargas α e γ são iguais, isto é, degeneradas. Baseado na degenerescência de carga da Eq. (2.19), para $q = 0$ obtemos um pólo físico em $p = i\alpha$, que leva a uma função de onda trivial do átomo de hidrogênio não blindado, a saber, $\psi(r) = e^{-\alpha r}$. Por outro lado, para $q \neq 0$, existem dois

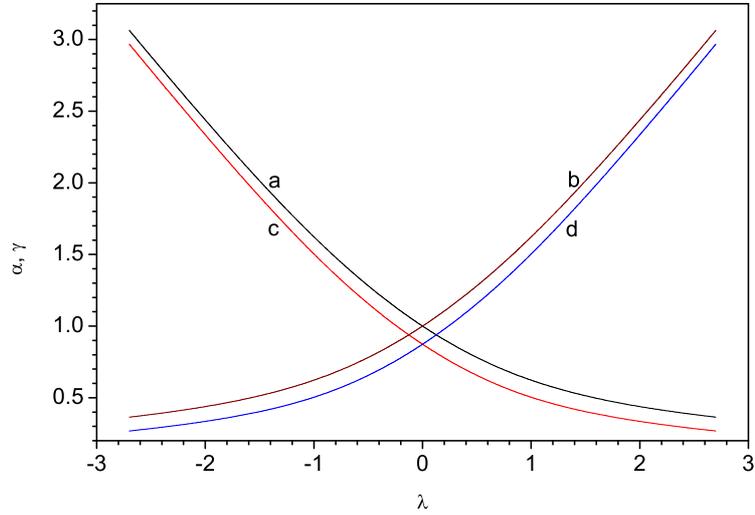


Figura 2.4: Simetria de espelho de carga (unidade atômica). Plotamos as cargas α e γ como função de λ . As curvas (a) e (b) para $q = 0$, as curvas (c) e (d) para $q = 0,5$. As curvas (a) e (c): carga nuclear. As curvas (b) e (d): carga dual.

pólos físicos em $p = i\alpha$ e $p = i\gamma$ que origina um parâmetro de ordem $\lambda = \gamma - \alpha$. Assim, podemos reescrever a função de onda blindada Eq. (2.19) como

$$\psi(r) = e^{-\alpha r} \phi(\lambda r), \quad (2.29)$$

onde

$$\phi(x) = \frac{(1 - e^{-x})}{x}, \quad (2.30)$$

é uma função de blindagem. Neste caso, é interessante verificar que o parâmetro de ordem λ torna-se o parâmetro de blindagem da função de onda.

Na figura (2.4), mostramos o "espelho de cargas" e ilustramos a quebra de simetria de carga conforme mostrado na figura (2.3). Aqui mostramos as cargas α e γ como função de λ . Nas curvas (a) e (c), plotamos a carga nuclear α , e nas curvas (b) e (d) a carga dual γ . As curvas (a) e (b) são para $q = 0$, enquanto as curvas (c) e (d) são para $q = 0,5$. Verificamos que quando λ cresce, α decresce, e a carga dual γ cresce. Note a simetria

"espelho de cargas" em $\lambda = 0$. Em poucas palavras, se nós escolhermos $\lambda > 0$, então α é a carga nuclear, onde observamos que $\alpha < 1$, e a carga dual $\gamma > 1$. Por outro lado, se $\lambda < 0$, então α torna-se a carga dual e γ torna-se a carga nuclear blindada. Para o mesmo valor de λ , vemos que para $q \neq 0$, ambas as cargas decrescem quando comparadas com $q = 0$. Em qualquer circunstância, para $q \neq 0$ necessitamos de uma quebra de simetria de carga $\gamma \neq \alpha$ que produz $\lambda \neq 0$ para minimizar a energia.

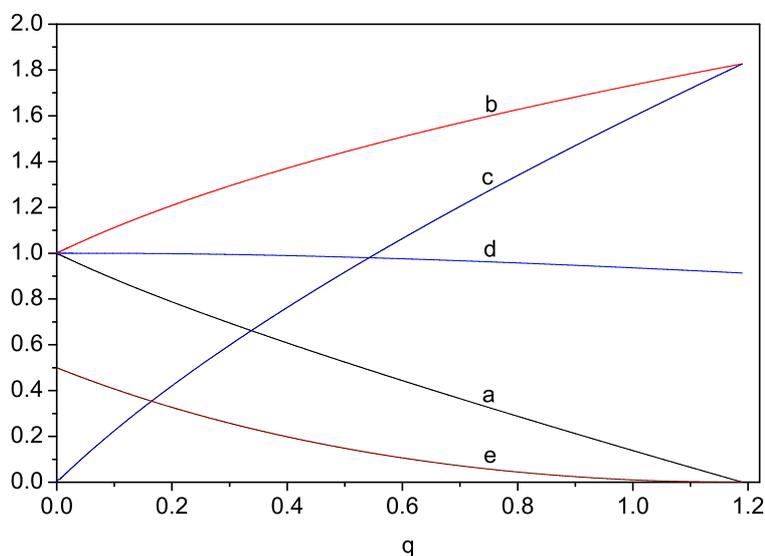


Figura 2.5: Principais parâmetros como função de q (unidade atômica). Curva (a) carga nuclear α ; curva (b) carga dual γ ; curva (c) parâmetro de ordem λ ; curva (d) carga média σ ; curva (e) energia de ligação.

Na figura (2.5) plotamos os principais parâmetros como função de q . A curva (a) é para a carga nuclear α , a curva (b) é para a carga dual γ , a curva (c) é o parâmetro de ordem $\lambda = \gamma - \alpha$, a curva (d) é a carga média σ e a curva (e) representa a energia de ligação $-E(\sigma, \lambda)$. Note que a carga nuclear efetiva decresce enquanto a carga dual cresce. A carga média σ permanece muito próxima de 1, isto é, $\sigma \lesssim 1$. Neste caso, os valores de α e γ se compensam, exibindo uma espécie de conservação de cargas, isto é, o que

a carga nuclear efetiva perde a carga dual ganha. Entretanto, convém observar que, para uma blindagem muito forte, observa-se uma pequena perda na carga média. Finalmente, para $q = q^* = 1,1901$, a carga nuclear e a energia desaparecem, não havendo mais estado ligado, como era esperado. Neste caso, temos uma carga dual crítica $\gamma^* = \lambda^* = 1,9248$ para a transição ligado não-ligado. Neste ponto também, a carga σ assume seu menor valor $\sigma = 0,96024$.

Para finalizar, discutimos aqui o conceito de quebra de simetria de carga para um sistema blindado de Thomas-Fermi. Partimos da observação teórica da presença de dois pólos na função de onda de um átomo de hidrogênio blindado, e verificamos a degenerescência de cargas $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$. Mostramos que a degenerescência de cargas produz um parâmetro de ordem λ . Verificamos que a energia do sistema tem dois mínimos não-triviais em $\pm\lambda_o$. Para q pequeno, obtemos que $\lambda_o \sim q^{1/2}$, que é análogo à teoria de Landau para a transição de fase. Mostramos também que a energia do sistema é invariante sobre a transformação de paridade de λ , contudo, o estado fundamental não é invariante para esta simetria de carga. De fato, isto simplesmente indica uma quebra de simetria de carga para este sistema.

2.3 O Cálculo da Densidade Eletrônica

Vamos agora obter as densidades eletrônicas críticas para o átomo e a molécula² de hidrogênio blindadas. Para isto, podemos partir da energia de Fermi, próxima ao valor absoluto $T = 0$, para o cálculo desses valores. A energia de Fermi é definida como

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m}, \quad (2.31)$$

onde k_f representa o módulo dos vetores de onda dos estados mais excitados que se encontram ocupados a $T = 0$. A relação entre a densidade eletrônica \mathcal{N} do sistema e o

²Estamos usando aqui o parâmetro crítico q^* da molécula de H_2^+ blindada, obtido no capítulo 5.

número de onda k_f é dada por $k_f = (3\pi^2\mathcal{N})^{\frac{1}{3}}$. Assim, voltando à equação da energia de Fermi, temos

$$E_f = \frac{\hbar^2(3\pi^2\mathcal{N})^{\frac{1}{3}}}{2m} = k_B T_f. \quad (2.32)$$

O parâmetro de Thomas-Fermi é definido como

$$q = \left[\frac{6\pi e^2 \mathcal{N}}{E_f} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.33)$$

Tabela 2.1: Valores da densidade eletrônica para alguns elementos (em $10^{22}/cm^3 \mathcal{N}$). O asterisco (*) representa valor da densidade para os elementos com blindagem para o parâmetro crítico q^* .

H_2	* H	* H_2^+	Li	Na	K
5,1	31,1	81,1	4,7	2,65	1,40

Então, substituindo a Eq. (2.32) em Eq. (2.33) e isolando a densidade \mathcal{N} , obtemos

$$\mathcal{N} = \left(\frac{\pi}{192a_0^3} \right) q^6 \simeq 1,1 \times 10^{23} q^6, \quad (2.34)$$

onde $a_0 = 0,529 \times 10^{-8} cm$ é o raio de Bohr. Na Eq. (2.34), o parâmetro de Thomas-Fermi q é dado em unidades atômicas ($q = qa_0$). Note que um pequeno incremento no parâmetro q altera significativamente a densidade eletrônica \mathcal{N} . Ou melhor, uma grande variação na densidade eletrônica é necessário para causar uma pequena alteração nos valores de q . Isto explica porque é tão importante obter q^* com grande precisão. A tabela (2.1) mostra alguns valores da densidade eletrônica para o átomo e a molécula blindadas na transição ligado e não-ligado (para o parâmetro q^*), bem como as densidades usuais de alguns metais [7].

2.4 Uma Crítica ao Método Usado

Uma crítica a este método poderia ser do tipo: se trocarmos o potencial de Thomas-Fermi pelo potencial do átomo de hidrogênio mais um termo de perturbação, uma função

de onda com dois parâmetros Eq. (2.19) necessariamente, geraria uma energia melhor do que uma função com um parâmetro apenas, como a Eq. (2.11). Todavia, é interessante verificar que este sistema não apresenta uma degenerescência de cargas $\alpha \rightarrow (\alpha, \gamma)$. Assim, a natureza do potencial é importante para gerar a quebra da simetria de cargas. Considere então o potencial do átomo de hidrogênio com um oscilador harmônico

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} + kr^2 \quad (2.35)$$

onde k é a constante. Utilizando a função de onda Eq. (2.19), a energia (em unidades atômicas) pode ser escrita como

$$E(\sigma, \lambda) = \frac{1}{8} (4\sigma^2 - \lambda^2) \left[1 + \frac{8\sigma}{\lambda^2} \ln \left[\sigma^2 - \frac{\lambda^2}{4} \right] \right] + \frac{k}{2} \left[\frac{12\sigma^2 - \lambda^2}{(4\sigma^2 - \lambda^2)\sigma} \right], \quad (2.36)$$

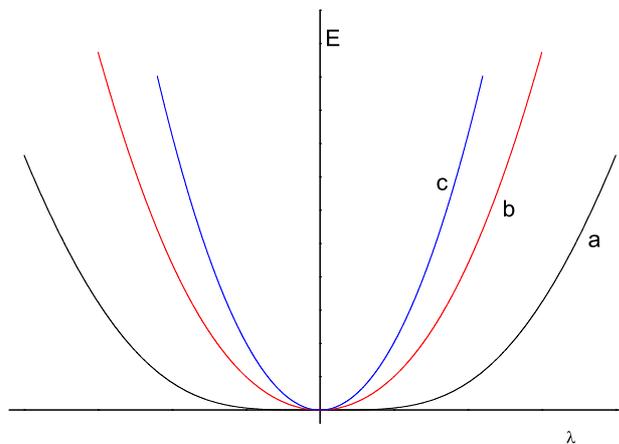


Figura 2.6: Energia em função do parâmetro de ordem λ (unidades atômicas). A figura mostra curva (a) para $k = 0$, curva (b) para $k = 0, 1$ e curva (c) para $k = 0, 5$. Verifica-se que a medida que o valor de k aumenta a curva aproxima-se da origem.

A figura (2.6) mostra a energia em função do parâmetro de ordem λ . Como na figura (2.3), nós minimizamos a energia em relação a σ . A curva (a) é para $k = 0$, curva (b) é para $k = 0.1$ e a curva (c) é para $k = 0.5$. Note que em todas as curvas existe apenas um

mínimo na energia para $\lambda = 0$, isto é, não há quebra de simetria de cargas. Mais do que isto, o aumento do valor de k puxa a curva mais ainda para a origem.

Capítulo 3

A Degenerescência de Cargas para os Estados Excitados

Neste capítulo, vamos estender o conceito de degenerescência de cargas, formulado no capítulo anterior, para calcular o efeito da blindagem para os estados excitados do átomo de hidrogênio. Assim, vamos generalizar as relações de recorrências obtidas no capítulo anterior. Primeiramente, é interessante observar que nossos parâmetros contêm três índices: um índice n ($n = 1, 2, 3, \dots$) que caracteriza os níveis de energia do átomo de hidrogênio, um índice l ($l = 1, 2, \dots, n - 1$) que caracteriza o número quântico secundário e um índice j que representa a ordem de iteração no método iterativo. A primeira equação de recorrência é a relação entre a carga efetiva e a energia, que mantemos na forma

$$\alpha_{n,l,j+1}^2 = -2n^2 E_{n,l,j}. \quad (3.1)$$

Como uma generalização da Eq. (2.8). Note que a carga e a energia mantém uma relação de recorrência fechada. Observe também que devido a blindagem, cada nível tem sua própria carga nuclear efetiva. Para o átomo de hidrogênio sem blindagem, é importante notar que para cada estado excitado $n > 1$, nós podemos substituir a carga nuclear $\alpha_{n,l}$ por $\alpha_{n,l} \rightarrow \alpha_{n,l}/n$ nas funções de onda. Este resultado pode ser usado para estender as equações do estado fundamental sem blindagem para o caso dos estados excitados com blindagem. Observe que o nosso modelo admite uma carga nuclear $\alpha_{n,l}$ para cada estado

excitado e assim podemos substituir $\alpha_{1,0,j} \rightarrow \alpha_{n,l,j}/n$ nas novas funções de onda.

A segunda relação de recorrência vem das seguintes observações: nos estados excitados do átomo de hidrogênio sem blindagem, podemos substituir $\alpha_{n,l} \rightarrow \alpha_{n,l}/n$; então, no caso com blindagem, podemos fazer $\alpha_{n,l,j} \rightarrow \alpha_{n,l,j}/n$. Deste modo, substituindo as extensões $\gamma_{n,l} \rightarrow \gamma_{n,l,j}/n$ e $\alpha_{n,l} \rightarrow \alpha_{n,l,j}/n$, obtemos a segunda relação de recorrência

$$\gamma_{n,l,j+1}^2 = (\gamma_{n,l,j} + nq)(\alpha_{n,l,j} + nq), \quad (3.2)$$

que é válida para qualquer nível n . Quando a blindagem é nula, $q = 0$, temos que $\gamma_{n,l} = \alpha_{n,l}$. Para $q \neq 0$, a quebra de simetria produz um “parâmetro de ordem”

$$\lambda_{n,l,j} = \gamma_{n,l,j} - \alpha_{n,l,j}, \quad (3.3)$$

em conformidade com o mecanismo de quebra da simetria de cargas, como foi discutido no capítulo anterior. Isto denota que para cada estado excitado do átomo de hidrogênio, podemos definir um parâmetro de ordem equivalente àquele discutido para o estado fundamental. Nesse caso, é possível também observar o fenômeno da degenerescência de cargas para cada nível eletrônico em função das cargas $\alpha_{n,l,j}$ e $\gamma_{n,l,j}$. Com esta generalização, podemos compreender o efeito de blindagem para qualquer estado quântico analiticamente. Observe também que no limite $j \rightarrow \infty$, temos $\alpha_{n,l,j} \rightarrow 0$ e assim a relação de recorrência Eq. (3.2) produz o valor crítico de $\gamma_{n,l}^*$

$$\gamma_{n,l}^* = \frac{(1 + \sqrt{5})}{2} nq_{n,l}^*, \quad (3.4)$$

onde $q_{n,l}^*$ cai mais rapidamente do que q_{1s}^*/n (aproximadamente $q_{n,l}^* \sim q_{1s}^*/n^2$), de modo que

$$\frac{\gamma_{n,l}^*}{q_{n,l}^*} \sim n \frac{\gamma_{1s}^*}{q_{1s}^*}. \quad (3.5)$$

Este resultado faz com que $\gamma_{n,l}$ cresça inicialmente para afastar-se de $\alpha_{n,l}$ e depois decresça para satisfazer a Eq. (3.4).

De maneira simples, podemos escrever a Hamiltoniana do átomo de hidrogênio na forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 + \hat{V}(r), \quad (3.6)$$

onde a energia total é dada por

$$E(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, q) = \langle \Psi(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r, \theta, \phi)(r) | \hat{H} | \Psi(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r, \theta, \phi)(r) \rangle. \quad (3.7)$$

Vamos então propor um critério para construção das funções de onda generalizadas para os estados quânticos, partindo da Eq. (2.19), e vamos escrevê-la na forma mais geral possível, como

$$\Psi(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r, \theta, \phi) = \Phi_{n,l,m}(r) R_{n,l,m}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r) Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (3.8)$$

aqui consideramos

$$\Phi_{n,l,m}(r) = n A_{n,l,m} e^{-\frac{1}{n}\alpha_{n,l}r} \phi(\lambda_{n,l}r/n), \quad (3.9)$$

onde $\phi(x)$ é a função de blindagem, Eq. (2.30). As funções $R_{n,l,m}$ são polinômios da parte radial do átomo de hidrogênio, $Y_{l,m}$ são os harmônicos esféricos e $A_{n,l,m}$ é a constante de normalização que é calculada pela condição de normalização

$$\langle \Psi_{n,l,m} | \Psi_{n,l,m} \rangle = \int \Psi_{n,l,m} \Psi_{n,l,m} d^3r = 1. \quad (3.10)$$

A função $R_{n,l,m}$ da parte radial do átomo de hidrogênio é definida como

$$R_{n,l,m}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r) = L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r) r^l, \quad (3.11)$$

onde usamos a definição da função de Laguerre em série, dada por

$$L_n^\alpha(x) = \sum_{m=0}^n \binom{n+\alpha}{n-m} \frac{(-x)^m}{m!}. \quad (3.12)$$

Para o átomo de hidrogênio, a função de Laguerre acima assume a forma $L_{n'}^\alpha(r) = L_{n-l-1}^{2l+1}$, e então podemos definir a função de Laguerre blindada

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha, \gamma, r) = \sum_{i=0}^{n-l-1} (-1)^i g_{i+1}(\alpha_1, \dots, \alpha_{n,l}; \gamma_1, \dots, \gamma_{n,l}) \binom{n+l}{n-l-i-1} \frac{r^i}{i!}. \quad (3.13)$$

onde $n = 1, 2, 3 \dots ns$ são os números quânticos. Os coeficientes de blindagem $g_i(\alpha, \gamma)$ são obtidos via ortogonalização de Gram-Schmidt da função de onda Eq. (3.8), na forma

$$\langle \Psi_{n,l,m} | \Psi_{n',l,m} \rangle = \int \Psi_{n,l,m} \Psi_{n',l,m} dv = \delta_{n,n'}. \quad (3.14)$$

Esta expressão pode ser desenvolvida analiticamente para $n \neq n'$ como

$$M_{l,m} \int \Phi_n \Phi_{n'} L_{n-l-1}^{2l+1}(r) L_{n'-l-1}^{2l+1}(r) r^{2l+2} dr = 0, \quad (3.15)$$

onde

$$M_{l,m} = \int \Upsilon_{l,m}^* \Upsilon_{l,m} d\Omega \quad (3.16)$$

e os harmônicos esféricos são calculado usando a equação

$$\Upsilon_l^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (3.17)$$

para $m \geq 0$, e $\Upsilon_l^m(\theta, \phi) = (-1)^{|m|} \Upsilon_l^{|m|*}(\theta, \phi)$ para $m < 0$. Os polinômios de Legendre associados podem ser calculados como

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

para $m \geq 0$, e finalmente temos

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

Assim, substituindo a Eq. (3.13) na Eq. (3.15), obtemos a equação

$$\int \Phi_n \Phi_{n'} \sum_{i=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^i}{i!} \binom{n+l}{n-l-i-1} \sum_{j=0}^{n'-l-1} \frac{(-1)^j}{j!} \binom{n'+l}{n'-l-j-1} r^{2l+i+j+2} dr M_{l,m} = 0,$$

que pode ser reescrita como

$$\sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{j=0}^{n'-l-1} C_{i,j} \int \Phi_n \Phi_{n'} r^{2l+i+j+2} M_{l,m} = 0,$$

onde

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

e

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

A expressão final é dada por

$$\sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{j=0}^{n'-l-1} C_{i,j} R_{i,j} M_{l,m} = 0.$$

Dividindo a equação acima por $M_{l,m}$, temos

$$\sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{j=0}^{n'-l-1} C_{i,j} R_{i,j} = 0, \quad (3.18)$$

Agora podemos assumir que $n' = n + 1$ (com $n \geq 1$) sejam inteiros positivos. A expressão Eq. (3.18) nos permite obter os coeficientes g_i analiticamente. É interessante observar que este procedimento dá origem há uma hierarquia na blindagem atômica: todos os estados n, l e m dependem agora dos parâmetros de todos os orbitais inferiores (n_s, l, m) para $1 < n < n_s$, com a mesma simetria angular. Isto implica que para cada estado excitado n_s , os coeficientes de blindagem g_{i+1} dependem iterativamente das hierarquias de todos os coeficientes anteriores g_{i+1} , com $g_1 = 1$, $g_2 = g_2(\alpha_1, \gamma_1, \alpha_2, \gamma_2, g_1)$ e $g_3 = g_3(\alpha_2, \gamma_2, \alpha_3, \gamma_3, g_1, g_2)$ de tal maneira que podemos generalizar para

$$g_{i+1} = g_{i+1}(\alpha_i, \gamma_i, \alpha_{i+1}, \gamma_{i+1}, g_1, \dots, g_i). \quad (3.19)$$

Isto resulta que, nesse modelo, todos os estados quânticos dependem hierarquicamente das cargas de todos estados quânticos anteriores, quando levamos em conta os mesmos números quânticos angulares.

Na próxima seção, vamos aplicar o conceito da degenerescência de cargas na generalização da função de onda do átomo de hidrogênio para calcular analiticamente a energia dos estados excitados. O nosso procedimento de cálculos é baseado na função de onda generalizada (3.8) que inclui a definição em série das funções de Laguerre. Nosso objetivo agora é obter equações generalizadas para estudar os efeitos da blindagem nos orbitais atômicos.

3.1 A Generalização para os Orbitais Não-Esféricos

Para calcular a equação da energia $E_{n,l}$ dos estados quânticos com ($l \neq 0$), utilizamos as Eqs. (3.8), (3.9) e (3.11). Como consequência de nossas séries de métodos os orbitais não esféricos não tem pontos de singularidades e então eles são mais simples do que os orbitais esféricos que necessita de um tratamento específico na próxima seção.

3.1.1 O Cálculo da Energia Cinética

Vamos então calcular a equação generalizada da energia cinética para os estados excitados, partindo das expressões

$$\Psi_{n,l,m}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r, \theta, \phi) = \Phi(r)r^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r) Y_{n,l,m}(\theta, \phi)$$

$$\hat{\nabla}^2 \Psi_{n,l,m} = \left(\hat{\nabla}^2 \chi(r) - \frac{l(l-1)}{r^2} \chi(r) \right) Y_{n,l,m}$$

$$\chi(r) = \Phi(r) \sum_i^{n-l-1} (-1)^i g_i(\alpha, \gamma) \binom{n+l}{n-l-i-1} \frac{r^i}{i!},$$

onde a energia cinética é dada por

$$\begin{aligned} K_{n,l} &= \langle \Psi_{n,l,m}(r) | -\hat{\nabla}^2 | \Psi_{n,l,m}(r) \rangle, \\ &= M_{l,m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{l(l+1)}{r^2} \chi^2(r) r^2 dr - M_{l,m} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(r) \hat{\nabla}^2 \chi(r) r^2 dr, \end{aligned}$$

ou

$$K_{n,l} = f(\alpha, \gamma) M_{l,m} \left[\int_{-\infty}^{\infty} (\Phi(r) r^{i+2}) \nabla^2 (\phi(r) r^j) dr - l(l+1) \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^2(r) dr \right],$$

onde

$$f(\alpha, \gamma) = \sum_i^{n-l-1} \sum_j^{n-l-1} \frac{(-1)^{i+j}}{i! j!} g_i(\alpha, \gamma) g_j(\alpha, \gamma) \binom{n+l}{n-l-i-1} \binom{n+l}{n-l-j-1}.$$

Depois de uma extensa computação algébrica esta integral resulta em

$$K_{n,l}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}) = \sum_{j=0}^{n-l-1} \sum_{i=0}^{n-l-1} C_{ij}(g_{i+1}, g_{j+1}) F_{ij}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}). \quad (3.20)$$

onde

$$C_{ij}(g_{i+1}, g_{j+1}) = \frac{(-1)^{i+j}}{i! j!} \binom{n+l}{n-l-i-1} \binom{n+l}{n-l-j-1} g_{i+1}(\alpha, \gamma) g_{j+1}(\alpha, \gamma), \quad (3.21)$$

e

$$\begin{aligned} F_{ij}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}) &= \kappa_n (\beta - 1) \left\{ 2^{\beta-2} \left[\beta(\beta - 1) (\gamma_{n,l}^2 + \alpha_{n,l}^2) (\gamma_{n,l} + \alpha_{n,l})^{-(\beta+1)} - \left[\frac{(\beta^2 - \delta^2)}{2} \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + 2l(l+1) \right] (\gamma_{n,l} + \alpha_{n,l})^{1-\beta} \right] - \frac{1}{8} (\beta - \delta^2 + 4l(l+1)) (\gamma_{n,l}^{1-\beta} + \alpha_{n,l}^{1-\beta}) \right\}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

com

$$\kappa_n(x) = 2^{-x} n^x \frac{\Gamma(x)}{(\gamma_{n,l} - \alpha_{n,l})^2}$$

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

$$\delta = i - j$$

onde $\Gamma(x)$ é a função gamma.

3.1.2 O Cálculo da Energia Potencial

Agora vamos calcular a equação generalizada da energia potencial para os estados excitados, partindo da expressão

$$\Psi(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r, \theta, \phi) = \Phi_{n,l,m}(r) R_{n,l,m}(\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l}, r) \Upsilon_{l,m}(\theta, \phi), \quad (3.23)$$

onde $R_{n,l,m}$ é a função da parte radial do átomo de hidrogênio Eq.(3.11) e $\Upsilon_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos Eq. (3.17). Partindo das definições acima, podemos escrever a equação da energia potencial como

$$\begin{aligned} U_{n,l}(\alpha_n, \gamma_n, q) &= - \int \Psi_{n,l,m}^* \frac{e^{-qr}}{r} \Psi_{n,l,m} dv \\ &= \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{j=0}^{n-l-1} S_{i,j} g_{i+1} g_{j+1} \int_0^\infty \Phi_n^2(r, \alpha, \gamma) r^{2l+i+j+2} dr \int \Upsilon_{l,m}^* \Upsilon_{l,m} d\Omega. \end{aligned}$$

que resulta em

$$U_{n,l}(\alpha_n, \gamma_n, q) = C_{i,j}(g_{i+1}, g_{j+1}) M_{l,m} \int_0^\infty \Phi_n^2(r, \alpha, \gamma) r^{2l+i+j+2} dr.$$

O cálculo desta integral nos fornece a forma analítica do potencial que podemos escrever de forma mais sintética como

$$U_{n,l}(\alpha_n, \gamma_n, q) = \sum_{j=0}^{n-l-1} \sum_{i=0}^{n-l-1} C_{ij}(g_{i+1}, g_{j+1}) G_{ij}(\alpha_n, \gamma_n, q), \quad (3.24)$$

onde $C_{ij}(g_{i+1}, g_{j+1})$ já foi definido (3.21), e $G_{ij}(\alpha_n, \gamma_n, q)$ é dado por

$$G_{ij}(\alpha_n, \gamma_n, q) = 2^\beta \kappa_n(\beta) \left[(2\alpha_n + nq)^{-\beta} - 2(\alpha_n + \gamma_n + nq)^{-\beta} + (2\gamma_n + nq)^{-\beta} \right]. \quad (3.25)$$

3.1.3 O Cálculo da Constante de Normalização

Para calcular a constante de normalização $S_{n,l}(\alpha_n, \gamma_n)$, vamos utilizar a função de onda Eq. (3.8) e pela condição de ortonormalização podemos fazer o produto interno como

$$S_{n,l}(\alpha_n, \gamma_n) = \langle \Psi_{n,l,m} | \Psi_{n,l,m} \rangle = \int \Psi_{n,l,m}^* \Psi_{n,l,m} dv = \int |\Psi_{n,l,m}|^2 dv$$

Para realizar esse cálculo, precisamos da função radial $R_{n,l,m}$ blindada do átomo de hidrogênio, que é definida pela Eq. (3.11), e dos harmônicos esféricos que são definidos pela equação Eq. (3.17). Então, através das equações citadas, podemos realizar o cálculo da constante de normalização, a saber

$$S_{n,l}(\alpha, \gamma) = \int \Phi_n^2 L_{n-l-1}^{2l+1}(r) L_{n-l-1}^{2l+1}(r) r^{2l+2} dr M_{l,m}, \quad (3.26)$$

Assim, substituindo a Eq. (3.13) na Eq. (3.15), obtemos a equação

$$S_{n,l}(\alpha, \gamma) = \int \Phi_n^2 \sum_{i=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^i}{i!} \binom{n+l}{n-l-i-1} \sum_{j=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^j}{j!} \binom{n+l}{n-l-j-1} r^{2l+i+j+2} dr M_{l,m},$$

que pode ser reescrita como

$$S_{n,l}(\alpha, \gamma) = \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{j=0}^{n-l-1} C_{i,j} M_{l,m} R_{i,j},$$

onde

$$R_{i,j} = \int \Phi_n^2 r^{2l+i+j+2} dr.$$

A forma final analítica da constante de normalização é dada por

$$S_{n,l}(\alpha_n, \gamma_n) = \sum_{j=0}^{n-l-1} \sum_{i=0}^{n-l-1} C_{ij}(g_{i+1}, g_{j+1}) H_{ij}(\alpha_n, \gamma_n), \quad (3.27)$$

onde

$$H_{ij}(\alpha_n, \gamma_n) = \kappa_n(\beta + 1) \left[\alpha_n^{-(\beta+1)} - 2^{\beta+2} (\alpha_n + \gamma_n)^{-(\beta+1)} + \gamma_n^{-(\beta+1)} \right] \quad (3.28)$$

3.2 A Generalização para os Orbitais Esféricos

Ao examinar as equações da energia cinética, Eq. (3.20), e potencial, Eq. (3.24), para os estados quânticos com simetria esféricas, ($l = 0$), notamos a existência de alguns pontos de singularidades nas funções gamma $\Gamma(\beta - 1)$ e $\Gamma(\beta)$, para $\beta = 0$ e 1 . Para que possamos fazer uma análise mais detalhada deste caso, precisamos tomar os primeiros termos das séries (3.20) e (3.24). Então, expandindo a expressão (3.20) com ($l = 0$) e $g_1 = 1$, encontramos

$$\begin{aligned} K_{n,0}(\alpha, \gamma) &= C_{00}F_{00} + 2C_{01}F_{01} + \sum_{j=1}^{n-1} C_{1j}F_{1j} + \sum_{j=2}^{n-1} C_{0j}F_{0j} + \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{i=2}^{n-1} C_{ij}F_{ij} \\ &= \frac{n}{2(\alpha_{n,0} + \gamma_{n,0})} + \frac{n^2(n-1)}{2(\alpha_{n,0} + \gamma_{n,0})^2} g_2 + \sum_{j=1}^{n-1} C_{1j}F_{1j} + \sum_{j=2}^{n-1} C_{0j}F_{0j} + \\ &\quad + \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{i=2}^{n-1} C_{ij}F_{ij}, \end{aligned} \quad (3.29)$$

onde as funções F_{00} e F_{01} exibem pólos em $\beta = 0$ e $\beta = 1$, respectivamente. Se aplicarmos o limite de $\beta \rightarrow 0$ e $\beta \rightarrow 1$ nas funções F_{00} e F_{01} , respectivamente, obtemos os seguintes valores

$$F_{00} = \lim_{\beta \rightarrow 0} F(\beta, \alpha, \gamma) = \frac{1}{2n(\alpha_{n,0} + \gamma_{n,0})} \quad (3.30)$$

$$F_{01} = \lim_{\beta \rightarrow 1} F(\beta, \alpha, \gamma) = \frac{1}{2(\alpha_{n,0} + \gamma_{n,0})^2}. \quad (3.31)$$

Analogamente, podemos expandir a expressão (3.24) para $l = 0$

$$\begin{aligned}
U_{n,0}(\alpha, \gamma, q) &= -C_{00}G_{00} - \sum_{j=1}^{n-1} C_{0j}G_{0j} - \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} C_{ij}G_{ij} \\
&= n^2 \ln \left[\frac{(2\alpha_{n,0} + nq)(2\gamma_{n,0} + nq)}{(\alpha_{n,0} + \gamma_{n,0} + nq)^2} \right] - \sum_{j=1}^{n-1} C_{0j}G_{0j} - \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} C_{ij}G_{ij},
\end{aligned} \tag{3.32}$$

onde a função G_{00} exibe um pólo em $\beta = 0$, cujo o limite é dado por

$$G_{00} = \lim_{\beta \rightarrow 0} G(\beta, \alpha, \gamma, q) = -\ln \left[\frac{(2\alpha_{n,0} + nq)(2\gamma_{n,0} + nq)}{(\alpha_{n,0} + \gamma_{n,0} + nq)^2} \right]. \tag{3.33}$$

Finalmente, devemos ainda enfatizar a presença da degenerescência de cargas $\alpha \rightarrow (\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l})$ nessas equações. É importante observar que obtemos expressões analíticas que podem ser usadas para calcular os efeitos de blindagem no átomo de hidrogênio. Como exemplo, vamos mostrar os cálculos dos estados $2s$, $2p$ e $3d$ para o átomo de hidrogênio de Thomas-Fermi, nas próximas seções.

3.3 Orbital $2s$

A demonstração da equação da energia para o nível $2s$ é obtida com ajuda das equações (3.29) e (3.32), tomando $n = 2$ e $l = 0$. Para calcular o coeficiente de blindagem g_2 , utilizamos a função de onda $\Psi_{2s}(r)$, que é facilmente obtida das equações (3.9) e (3.13)), de tal forma que

$$\Psi_{2,0}(r) = \Phi_{2s} L_1^1(\alpha_{2s}, \gamma_{2s}, g_1, g_2, r) \tag{3.34}$$

o cálculo de $L_1^1(\alpha_{2s}, \gamma_{2s}, g_1, g_2, r)$ é obtido da Eq. (3.13), e através do procedimento de ortogonalização de Gram-Schmidt, temos $\langle \Psi_{1s}(r) | \Psi_{2s}(r) \rangle = 0$ (e considerando $g_1 = 1$) encontramos

$$g_2 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{G}_1}{\mathcal{G}}, \tag{3.35}$$

aqui definimos $\mathcal{G} = \mathcal{G}_2 + \mathcal{G}_3 + \mathcal{G}_4 + \mathcal{G}_5 + \mathcal{G}_6$, e

$$\mathcal{G}_1 = (2\alpha_{1s} + \gamma_{2s} + \alpha_{2s} + 2\gamma_{1s})(2\alpha_{1s} + \alpha_{2s})(2\alpha_{1s} + \gamma_{2s})(\alpha_{2s} + 2\gamma_{1s})(2\gamma_{1s} + \gamma_{2s})$$

$$\mathcal{G}_2 = 8\alpha_{1s}\alpha_{2s}^2\gamma_{1s} + 8\alpha_{1s}\gamma_{2s}^2\gamma_{1s} + 5\alpha_{1s}\alpha_{2s}\gamma_{2s}^2 + 5\alpha_{2s}^2\gamma_{2s}\gamma_{1s} + 20\alpha_{1s}\alpha_{2s}\gamma_{1s}^2 + 5\alpha_{1s}\gamma_{2s}\alpha_{2s}^2$$

$$\mathcal{G}_3 = \gamma_{2s}^3\alpha_{1s} + \alpha_{2s}^3\gamma_{1s} + \gamma_{2s}^3\gamma_{1s} + \gamma_{2s}^2\alpha_{2s}^2 + \alpha_{1s}\alpha_{2s}^3 + \alpha_{2s}\gamma_{2s}^3 + \alpha_{2s}^3\gamma_{2s} + 16\alpha_{1s}^2\gamma_{1s}^2$$

$$\mathcal{G}_4 = 4\gamma_{2s}^2\gamma_{1s}^2 + 4\alpha_{2s}^2\gamma_{1s}^2 + 16\alpha_{1s}\gamma_{1s}^3 + 4\gamma_{1s}^3\gamma_{2s} + 16\alpha_{1s}^3\gamma_{1s} + 4\alpha_{2s}\gamma_{1s}^3 + 20\alpha_{1s}^2\gamma_{2s}\gamma_{1s}$$

$$\mathcal{G}_5 = 8\gamma_{2s}\alpha_{2s}\gamma_{1s}^2 + 24\alpha_{1s}\gamma_{2s}\alpha_{2s}\gamma_{1s} + 8\alpha_{1s}^2\alpha_{2s}\gamma_{2s} + 20\alpha_{1s}^2\alpha_{2s}\gamma_{1s} + 20\alpha_{1s}\gamma_{2s}\gamma_{1s}^2 + 5\gamma_{2s}^2\alpha_{2s}\gamma_{1s}$$

$$\mathcal{G}_6 = 4\alpha_{1s}^2\alpha_{2s}^2 + 4\alpha_{1s}^3\gamma_{2s} + 4\alpha_{1s}^2\gamma_{2s}^2 + 4\alpha_{1s}^3\alpha_{2s}.$$

Se considerarmos $q = 0$ e os parâmetros $\alpha_{n,l}(q) = \gamma_{n,l}(q) = 1$, retornamos à função sem blindagem para o estado $2s$ com $g_2 = 1/2$. Um procedimento análogo pode ser feito para os estados $3s$ e $3p$, onde encontramos os coeficientes de blindagem do estado $3s$ nesses limites iguais a $g_2 = 2/3$ e $g_3 = 4/9$; e para o estado $3p$ temos $g_3 = 4/9$ e $g_2 = 1$.

Das equações (3.29) e (3.32), obtemos a equação da energia total, como

$$E_{2,0} = \frac{1}{S_{2,0}}(K_{2,0} + U_{2,0}). \quad (3.36)$$

Da Eq. (3.27), encontramos

$$S_{2,0} = \frac{\mathcal{K}_1}{\mathcal{K}}, \quad (3.37)$$

onde

$$\mathcal{K}_1 = \frac{1}{2}\gamma_{2s}^3(\gamma_{2s} + \alpha_{2s})^3\alpha_{2s}^3,$$

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = & -2\gamma_{2s}^4g_2\alpha_{2s} + \gamma_{2s}^4g_2^2 + 2\gamma_{2s}^4\alpha_{2s}^2 - 10\gamma_{2s}^3g_1\alpha_{2s}^2 + 5\gamma_{2s}^3g_2^2\alpha_{2s} + 4\gamma_{2s}^3\alpha_{2s}^3 + \\ & + 2\gamma_{2s}^2\alpha_{2s}^4 + 12\gamma_{2s}^2g_2^2\alpha_{2s}^2 - 10\gamma_{2s}^2g_2\alpha_{2s}^3 - 2\gamma_{2s}g_2\alpha_{2s}^4 + 5\gamma_{2s}g_2^2\alpha_{2s}^3 + g_2^2\alpha_{2s}^4. \end{aligned}$$

As equações da energia cinética e potencial são, respectivamente

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

$$U_{2,0} = \frac{4}{(\gamma_{2s} - \alpha_{2s})^2} \ln \left[\frac{(2\alpha_{2s} + 2q)(2\gamma_{2s} + 2q)}{(\alpha_{2s} + \gamma_{2s} + 2q)^2} \right] + \frac{4g_2}{(\alpha_{2s} + q)(\alpha_{2s} + \gamma_{2s} + 2q)(\gamma_{2s} + q)} +$$

$$- \frac{(\alpha_{2s}^2 + 4\gamma_{2s}\alpha_{2s} + 6\alpha_{2s}q + 6q^2 + \gamma_{2s}^2 + 6\gamma_{2s}q)g_2^2}{(\alpha_{2s} + q)^2(\alpha_{2s} + \gamma_{2s} + 2q)^2(\gamma_{2s} + q)^2}.$$

Essas equações evoluem com muitos parâmetros. Desta forma, precisamos de um método capaz de obter os valores da energia final usando essas equações analíticas, e levando em conta a interdependência entre esses parâmetros. Partindo desse pressuposto, podemos usar um método iterativo para essas variáveis, onde os parâmetros são calculados numericamente. O procedimento é simples, e pode ser implementado usando FORTRAN 95 (veja apêndice A). Em linhas gerais, podemos escrever o processo iterativo como

$$\alpha_{2s,k+1}^2 = -8E_{2,0}(\alpha_{2s,k}, \gamma_{2s,k}, q). \quad (3.38)$$

com ($k = 1, 2, \dots$). Para cada valor de q as equações (3.2) e (3.38) estabelecem relações de recorrências fechadas, que depois de algumas iterações convergem para α e γ fixos. No entanto, o fato da convergência ser atingida após algumas iterações, podemos obter resultado analítico fazendo $j \rightarrow \infty$, $\alpha_j \rightarrow \alpha$, $\gamma_j \rightarrow \gamma$ e $E_j \rightarrow E$. Então

$$\gamma_{2s} = \frac{\alpha_{2s} + 2q + \sqrt{(\alpha_{2s} + 2q)(\alpha_{2s} + 10q)}}{2}. \quad (3.39)$$

e

$$\alpha_{2s}^2 = -64\pi A_{2s}^2 (S'_1 + S'_2 + S'_3), \quad (3.40)$$

onde

$$S'_1 = \frac{1}{4(\alpha_{2s} + \gamma_{2s})} - \frac{2}{(\alpha_{2s} - \gamma_{2s})^2} \ln \left[\frac{(\alpha_{2s} + \gamma_{2s} + 2q)^2}{4(\alpha_{2s} + q)(\gamma_{2s} + q)} \right],$$

$$S'_2 = g_2 \left(-\frac{1}{(\alpha_{2s} + \gamma_{2s})^2} + \frac{4}{(\alpha_{2s} + q)(\gamma_{2s} + q)(\alpha_{2s} + \gamma_{2s} + 2q)} \right),$$

e

$$S'_3 = g_2^2 \left(\frac{\alpha_{2s}^2 + 6\alpha_{2s}\gamma_{2s} + \gamma_{2s}^2}{2\alpha_{2s}\gamma_{2s}(\alpha_{2s} + \gamma_{2s})^3} - 2 \frac{(\alpha_{2s}^2 + \gamma_{2s}^2 + 4\alpha_{2s}\gamma_{2s} + 6\alpha_{2s}q + 6\gamma_{2s}q + 6q^2)}{(\alpha_{2s} + q)^2(\gamma_{2s} + q)^2(\alpha_{2s} + \gamma_{2s} + 2q)^2} \right),$$

e limite de $E \rightarrow 0$ as Eqs. (3.1), (3.39) e (3.40) encontramos os valores críticos dos parâmetros $\alpha_{2s}^* = 0$,

$$\lambda_{2s}^* = 0,95159, \quad (3.41)$$

e

$$q_{2s}^* = 0,29400. \quad (3.42)$$

Podemos ainda mostrar que no limite $\gamma \rightarrow \alpha$, ou simplesmente $\lambda \rightarrow 0$, a Eq. (3.36) é dada por

$$E_{2s} = \frac{\alpha_{2s}^2}{8} - \frac{1}{2} \frac{\alpha_{2s}^3}{(\alpha_{2s} + q)^{2s}} + \frac{\alpha_{2s}^4}{(\alpha_{2s} + q)^3} - \frac{3}{4} \frac{\alpha_{2s}^5}{(\alpha_{2s} + q)^4}, \quad (3.43)$$

que é a equação da energia do átomo de hidrogênio excitado sem blindagem na função de onda. Esta equação também pode ser obtida com a função de onda

$$\Psi_{2s_{sb}}(r) = A_{2s_{sb}} e^{-\frac{\alpha_{2s} r}{2}} (1 - g_1 r), \quad (3.44)$$

onde

$$A_{2s} = \left(\frac{\alpha_{2s}^3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}},$$

é constante de normalização, e

$$g_1 = \frac{1}{2}\alpha_2.$$

3.4 Orbital 2p

De maneira análoga ao orbital 2s, podemos calcular a energia do subnível 2p, assumindo $n = 2$ e $l = 1$. Sabemos que a carga nuclear efetiva e a energia estão ligadas pela equação

$$\alpha_{2p}^2 = -8E_{2p}. \quad (3.45)$$

A energia total é dada por

$$E_{2,1} = \frac{1}{S_{2,1}}(K_{2,1} + U_{2,1}), \quad (3.46)$$

onde

$$S_{2,1} = \frac{2\gamma_{2p}^4 + 10\alpha_{2p}\gamma_{2p}^3 + 24\alpha_{2p}^2\gamma_{2p}^2 + 10\alpha_{2p}^3\gamma_{2p} + 2\alpha_{2p}^4}{\gamma_{2p}^3(\gamma_{2p} + \alpha_{2p})^3\alpha_{2p}^3}. \quad (3.47)$$

A energia cinética e potencial são respectivamente

$$K_{2,1} = \frac{5\alpha_{2p}^2 + 14\gamma_{2p}\alpha_{2p} + 5\gamma_{2p}^2}{4(\gamma_{2p} + \alpha_{2p})^3\gamma_{2p}\alpha_{2p}},$$

$$U_{2,1} = -\frac{\alpha_{2p}^2 + 4\gamma_{2p}\alpha_{2p} + 6\alpha_{2p}q + 6q^2 + \gamma_{2p}^2 + 6\gamma_{2p}q}{(\alpha_{2p} + q)^2(\alpha_{2p} + \gamma_{2p} + 2q)^2(\gamma_{2p} + q)^2}.$$

As Eqs. (3.2) e (3.49) também estabelecem relações fechadas de recorrência, que convergem para α e γ , após algumas iterações. Fazendo $j \rightarrow \infty$, $\alpha_j \rightarrow \alpha$, $\gamma_j \rightarrow \gamma$ e $E_j \rightarrow E$ nas equações de recorrências deste estado, encontramos

$$\gamma_{2p} = \frac{\alpha_{2p} + 2q + \sqrt{(\alpha_{2p} + 2q)(\alpha_{2p} + 10q)}}{2}, \quad (3.48)$$

e

$$\alpha_{2p}^2 = -8E_{2p}. \quad (3.49)$$

Onde as Eqs. (3.48) e (3.49), podem ser resolvidas para um determinado valor de q , resultando em $\alpha_{2p} = \alpha_{2p}(q)$ e $E_{2p} = E_{2p}(q)$. Usando computação numérica (veja apêndice B), podemos fazer $E \rightarrow 0$ nas equações (3.1), (3.48) e (3.49), para obter os valores críticos dos parâmetros $\alpha_{2p}^* = 0$,

$$\lambda_{2p}^* = 0,63233, \quad (3.50)$$

e

$$q_{2p}^* = 0,19500. \quad (3.51)$$

Como esperado $q_{2p}^* < q_{2s}^*$, pois a energia do orbital 2p em q_{2p}^* é maior do que a energia do orbital 2s. Usando o método iterativo verificamos que a energia do subnível 2p converge mais rapidamente para zero que a do subnível 2s, confirmando a desigualdade anterior.

Mais uma vez, tomando o limite $\gamma \rightarrow \alpha$, isto é, $\lambda \rightarrow 0$, na equação da energia do estado 2p do hidrogênio com blindagem, encontramos

$$E_{2p} = \frac{\alpha_2^2}{8} - \frac{\alpha_2^5}{4(\alpha_2 + q)^4}, \quad (3.52)$$

que é a energia do átomo de hidrogênio do estado 2p sem blindagem na função de onda.

3.5 Orbital 3d

Como um último exemplo, apresentamos a equação da energia do orbital 3d, usando as equações (3.20) e (3.24), com $l = 2$. Análogo aos exemplos anteriores, a energia total é dada por

$$E_{3,2} = \frac{1}{S_{3,2}}(K_{3,2} + U_{3,2}), \quad (3.53)$$

com $S_{3,2} = Q_1/Q$, onde

$$Q_1 = 729(\gamma_{3d}^8 + 7 \alpha_{3d}\gamma_{3d}^7 + 23 \alpha_{3d}^2\gamma_{3d}^6 + 49 \alpha_{3d}^3\gamma_{3d}^5 + 80 \alpha_{3d}^4\gamma_{3d}^4 + 49 \alpha_{3d}^5\gamma_{3d}^3 + \\ + 23 \alpha_{3d}^6\gamma_{3d}^2 + 7 \alpha_{3d}^7\gamma_{3d} + \alpha_{3d}^8),$$

$$Q = 4 \gamma_{3d}^5(\gamma_{3d} + \alpha_{3d})^5 \alpha_{3d}^5.$$

A energia cinética e potencial são, respectivamente

$$K_{3,2} = \frac{27}{8} \frac{7 \gamma_{3d}^6 + 49 \alpha_{3d}\gamma_{3d}^5 + 161 \alpha_{3d}^2\gamma_{3d}^4 + 286 \gamma_{3d}^3\alpha_{3d}^3 + 161 \alpha_{3d}^4\gamma_{3d}^2 + 49 \alpha_{3d}^5\gamma_{3d} + 7 \alpha_{3d}^6}{(\gamma_{3d} + \alpha_{3d})^5 \gamma_{3d}^3 \alpha_{3d}^3}$$

$$U_{3,2} = -486 \frac{(2 \alpha_{3d} + 3 q)^{-4} - 2(\alpha_{3d} + \gamma_{3d} + 3 q)^{-4} + (2 \gamma_{3d} + 3 q)^{-4}}{(\gamma_{3d} - \alpha_{3d})^2}.$$

Partindo dessas expressões, podemos aplicar os métodos iterativo e variacional para obter resultados numéricos (veja apêndice C) para os valores críticos do parâmetro q^* de Tomas-Fermi como também para a carga dual γ^* , na transição metal-isolante.

3.6 Os Resultados Numéricos

Nessa seção, vamos mostrar os principais resultados numéricos desse trabalho. Baseado no conceito de quebra de simetria de carga, visto na seção 1 desse capítulo, formulamos as funções de ondas generalizadas para os estados quânticos do átomo de hidrogênio blindado, para em seguida obter a energia de ligação $E_{n,l}(q)$ como função do parâmetro de Tomas-Fermi q . Os resultados foram obtidos através dos métodos iterativo e variacional. Nesse modelo, os estados excitados dependem hierarquicamente de todos os estados quânticos inferiores com o mesmo número quântico angular e, como consequência, há uma dependência também de todos os coeficientes de blindagem dos orbitais inferiores $g_i(\alpha, \gamma)$.

Para $q = 0$ todas as energias iniciam com os valores $E_{n,l} = -1/2n^2$ do átomo de hidrogênio não blindado, até atingir o valor $E_{n,l}(q_{n,l}^*) = 0$. Como consequência, observamos que para um mesmo l e $n_1 > n_2$, temos que $q_{n_1,l}^* < q_{n_2,l}^*$. Por outro lado, se o termo

angular na energia cinética é positivo e cresce com $l(l + 1)$ para o mesmo n , isto resulta em $q_{n,l_1}^* < q_{n,l_2}^*$ com $(l_1 > l_2)$.

Na tabela (3.1) mostramos os parâmetros críticos q^* de Thomas-Fermi, como obtidos por muitos autores. Utilizamos o processo de minimização das equações (3.36), (3.46) e (3.53) para obter os parâmetros críticos variacionais q_v^* . Nas últimas linhas, apresentamos nossos resultados para os processos iterativo q_I^* e variacional q_v^* . O cálculo das equações para os orbitais $3s$ e $3p$ são obtidos a partir da equação geral (3.8). Vamos omitir o desenvolvimento dos cálculos desses resultados, por se tratar de expressões muito grandes, entretanto, vamos apresentar os resultados numéricos.

Os parâmetros críticos q^* de Thomas-Fermi têm sido calculados por uma variedade de métodos. Vamos citar alguns trabalhos importantes: Rogers, Grasboke, e Harwood usaram um método de integração numérica que resultou em bons valores para os estados excitados, mas com um valor não tão preciso para o estado fundamental. O nosso q_V^* variacional para o estado fundamental é mais preciso, e concorda com os valores obtido por Gomes, Chacham e Mohallem q_{GCM}^* , e também por Nauenberg q_N^* . Os valores obtidos por Gazeau e Maquet são iguais aos de Rogers et al, veja a tabela (3.1).

Para os estados excitados, nossos resultados variacionais são coerentes com os resultados obtidos por Stubbins q_S^* e por Patil q_P^* . Nós devemos enfatizar que Stubbins e Patil têm encontrado diferentes parâmetros q^* para cada estado quântico, que também é uma característica do nosso modelo. Note, entretanto, que para o estado fundamental, os resultados de Stubbins e Patil são menos precisos que o nosso. Por exemplo, para o estado $2s$, nossos resultados (iterativo e variacional) estão de acordo com Patil. Quando comparamos o nosso método com o modelo de Rogers et al, verificamos que o nosso resultado do estado fundamental é 23% melhor. Para o estado $2p$, nosso resultado é excelente e concorda com o resultado de Stubbins. É importante ver que os métodos de Stubbins

e Patil têm produzido diferentes parâmetros q^* para cada estado quântico, que vem de acordo com o nosso modelo. Acreditamos que a existência de parâmetros distintos q^* é mais apropriado fisicamente para um modelo de blindagem quântico.

Assim, uma propriedade interessante do nosso modelo é que ele permite obter, analiticamente, diferentes parâmetros críticos $q_{n,l}^*$ para cada estado quântico. Isto é muito importante para o estudo da transição metal-isolante em matéria condensada. Em resumo, é possível definir o limite da transição dos estados ligados para cada orbital atômico, onde $E_{n,l}$ e $\alpha_{n,l}^*(q_{n,l}^*) = 0$. É interessante também lembrar que os nossos valores de $q_{n,l}^*$ estão diretamente relacionados à existência de uma carga dual crítica $\gamma_{n,l}^*$ (ainda não relatada na literatura) para cada número quântico n e l . Este mecanismo está fortemente associado à existência da quebra da simetria de carga do sistema, como foi discutido no capítulo 2. Assim, para o átomo não blindado ($q = 0$), existe uma simetria de carga que corresponde a $\gamma_{n,l} = \alpha_{n,l}$, que implica $\lambda_{n,l} = 0$, como esperado. Este é o caso do potencial de Coulomb. Para o potencial de Thomas-Fermi, a carga dual crítica γ^* e o parâmetro crítico q^* obedecem uma relação natural (razão de ouro)

$$\gamma_{n,l}^* = \frac{(1 + \sqrt{5})}{2} n q_{n,l}^*. \quad (3.54)$$

Na tabela (3.2), mostramos a carga dual crítica γ^* para os primeiros estados quânticos. Usando o método iterativo, verificamos que a relação entre o nosso parâmetro de Thomas-Fermi crítico q^* e a carga dual γ^* é dada pela razão de ouro, $\gamma^*/nq^* = (1 + \sqrt{5})/2 = 1,6180$, de acordo com a equação (3.54). Isto confirma a previsão inicial de nosso modelo para o qual a razão dos parâmetros críticos γ^* e q^* deve obedecer uma relação natural.

Na figura (3.1) mostramos o comportamento da carga nuclear efetiva α_{2s} , da carga dual γ_{2s} e do parâmetro de blindagem λ_{2s} em função do parâmetro de Thomas-Fermi q . Usamos a equação da energia (3.36) para calcular os parâmetros variacionais. Note que

Tabela 3.1: Valores críticos do parâmetro de Thomas-Fermi q^* (unidades atômicas) para o estado fundamental e para os primeiros estados excitados como calculados por vários autores. q_{RGH}^* (Rogers, Graboske, e Harwood) [22]: Integração numérica. q_N^* (Nauenberg) [23]: método iterativo. q_{GCM}^* (Gomes, Chacham e Mohallem) [24]: método variacional. q_{RO}^* (Roussel e O’Connell) [25]: método variacional. q_{GM}^* (Gazeau e Maquet) [26]: técnicas de distância finitas. q_S^* (Stubbins) [27]: método variacional. q_P^* (Patil) [28]: método iterativo. q_I^* : nosso resultado pelo método iterativo. q_V^* : nosso resultado pelo método variacional.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
q_{RGH}^*	1,0000	0,2500	0,2500	0,1111	0,1111	0,1111
q_N^*	1,1906	—	—	0,0789	—	—
q_{GCM}^*	1,1906	—	—	—	—	—
q_{RO}^*	0,9987	0,2487	0,2487	0,1098	0,1098	0,1098
q_{GM}^*	1,0000	0,2500	0,2500	0,1111	0,1111	0,1111
q_S^*	1,1500	0,2000	0,2200	0,1200	0,1000	0,0800
q_P^*	1,1500	0,3000	0,2000	—	0,1100	0,0800
q_I^*	1,1896	0,2940	0,1950	0,10885	0,0836	0,0696
q_V^*	1,1910	0,3066	0,2200	0,1300	0,1100	0,0910

γ_{2s} cresce suavemente no início para afastar-se de α_{2s} , e depois decresce para satisfazer a razão de ouro. Por outro lado, a carga nuclear efetiva decresce até $\alpha_{2s} = 0$, onde não existe mais estado ligado. Em geral, esse fenômeno está diretamente relacionado ao efeito de blindagem para qualquer estado quântico do átomo de hidrogênio. A figura (3.1) também mostra que para $q = 0$, temos $\lambda_{2s} = 0$, isto é, não existe blindagem, e nesta circunstância a simetria de carga é restaurada para $\gamma_{2s} = \alpha_{2s}$. Isto confirma a nossa hipótese da degenerescência de carga para o átomo hidrogênio não blindado. Além disso, observamos que existe uma quebra de simetria de carga, ou seja $\gamma_{2s} \neq \alpha_{2s}$ para $q \neq 0$, como pode ser diretamente observado nas curvas (a) e (b). Como esperado, também

Tabela 3.2: Parâmetros Críticos q^* e γ^* (unidades atômicas) para a transição estado ligado-não ligado calculado pelo método iterativo. Mostramos os primeiros estados excitados do átomo de hidrogênio blindados. Na última linha mostramos o número de ouro.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
q^*	1,18960	0,29400	0,19500	0,10885	0,08360	0,06960
γ^*	1,92480	0,95159	0,63233	0,52872	0,40609	0,33798
γ^*/nq^*	1,61803	1,61830	1,62135	1,61910	1,61917	1,61867

Tabela 3.3: Mostra a densidade eletrônica crítica obtida através do uso do nosso parâmetro variacional crítico q_v^* na Eq. (2.34). Observe que os estados excitados desaparecem para uma blindagem pequena.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
q_v^*	1,19100	0,30660	0,22000	0,13000	0,11000	0,09100
\mathcal{N}^*	$3,14 \times 10^{24}$	$9,14 \times 10^{20}$	$1,25 \times 10^{20}$	$5,30 \times 10^{18}$	$1,95 \times 10^{18}$	$6,25 \times 10^{17}$

notamos que a curva (b) tende para $\alpha_{2s}^* = 0$. Assim, também observamos que as curvas (a) e (c) se encontram no valor crítico da carga dual $\gamma_{2s}^* = 0.95159$. Para qualquer outro estado, comportamento de $\alpha_{n,l}$, $\gamma_{n,l}$ e $\lambda_{n,l}$ é muito similar ao obtido na figura 1, então, não precisamos reproduzi-los aqui.

Na figura (3.2), plotamos a energia $E(q)$ em função de q para os estados 2s, 2p, 3p e 3d. Isto mostra que o método variacional, curvas (a), (c), (e) e (g), é melhor do que o método iterativo para todos os casos. De fato, o método variacional permite que o parâmetro γ seja livre, o que melhora o processo minimização. Podemos verificar ainda que, à medida que o parâmetro q cresce, o módulo da energia de ligação decresce. Por outro lado, podemos observar que $q_{n,l}^*$ decresce à medida que o números quânticos n e l crescem para todos os estados quânticos. Também observamos que esse comportamento é similar para a carga dual crítica $\gamma_{n,l}^*$, como pode ser analisado na tabela (3.2). Finalmente,

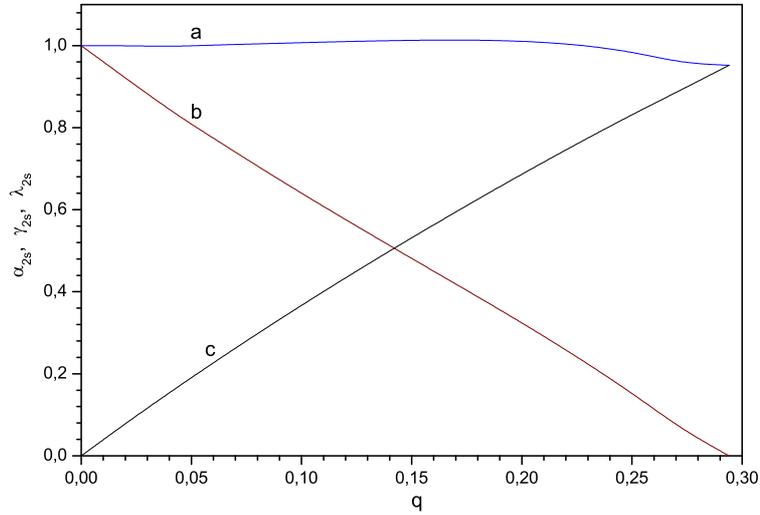


Figura 3.1: α , γ e λ (unidades atômicas) como função do parâmetro de Thomas-Fermi q (unidades atômicas), para o estado $2s$. Curva (a), carga dual γ_{2s} ; Curva (b), carga nuclear α_{2s} ; Curva (c), parâmetro de blindagem λ_{2s} .

podemos concluir que o átomo de hidrogênio não blindado é a mais simple e mais bonita exceção da natureza na qual as cargas $\alpha_{n,l}$ e $\gamma_{n,l}$ são iguais para todos os níveis, isto é, $\gamma_{n,l} = \alpha_{n,l} = 1$.

Para encerrar este capítulo, vamos fazer um breve comentário acerca da relação entre o parâmetro de Thomas-Fermi q e a função de partição do átomo de hidrogênio. Neste nosso modelo, derivamos uma regra geral que mostra que quando n e l crescem, o parâmetro $\alpha_{n,l}$ decresce e, conseqüentemente, os valores de $q_{n,l}^*$ decrescem também. Isto significa que para todos os valores finitos de q existirá um mínimo n_o e l_o tal que $q_{n,l}^* < q_{n_o,l_o}$. Portanto, existirá um número máximo de estados ligados $N = 2n_o^2$ que depende do parâmetro q . Note que este resultado é muito interessante, pois isto nos poderá ajudar a entender um velho problema em mecânica estatística, onde a função de partição de um átomo de

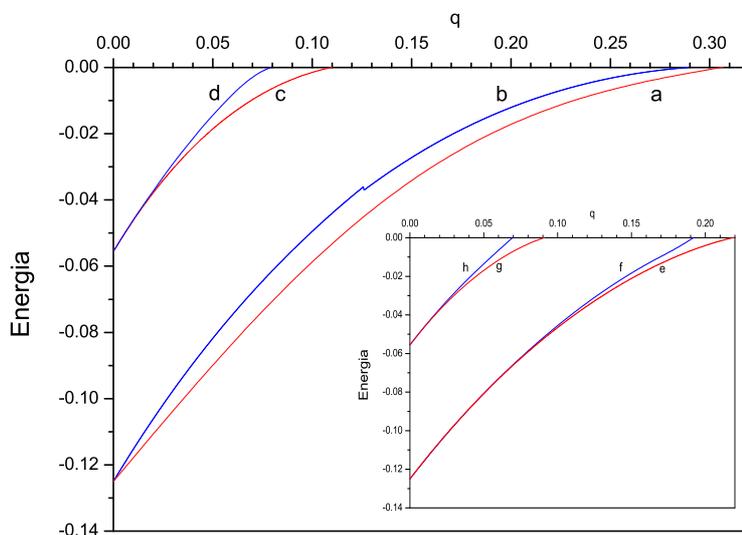


Figura 3.2: Energia $E(q)$ (unidades atômicas) como função de q (unidades atômicas) para alguns estados quânticos. Método variacional: curvas (a), (c), (e) e (g). Método Iterativo: curvas (b), (d), (f) e (h). Curvas (a) e (b): estado $2s$. Curvas (c) e (d): estado $3p$. Curvas (e) e (f): estado $2p$. Curvas (g) e (h): estado $3d$.

hidrogênio

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-E_n/k_B T} > 2 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 = \infty, \quad (3.55)$$

diverge desde que $E_n/k_B T < 0$ e temos um número infinito de estados ligados. No nosso caso, como q limita o número de estados ligados, a função de partição é finita.

Capítulo 4

O Efeito da Quebra da Simetria de Cargas na Polarização

4.1 Polarização e Efeito Stark

Neste capítulo vamos fazer um estudo sobre a polarização e o efeito stark em sistemas hidrogenóides. Sabemos que o átomo de hidrogênio é esfericamente simétrico. Entretanto, na presença de um campo elétrico externo, ele fica polarizado. O cálculo da polarização é conhecido desde os primórdios da mecânica quântica [14], e pode ser obtido diretamente calculando-se o momento de dipolo. Quando um átomo é colocado num campo elétrico externo, as nuvens eletrônicas se deformam de modo que os centros de cargas positiva e negativa não mais coincidem. Se esse campo elétrico externo for aplicado em um átomo ou molecular apolar, é possível induzir a formação de um momento de dipolo que possui o mesmo sentido do campo elétrico. Como o elétron possui carga negativa, o seu movimento ocorre no sentido oposto ao do campo elétrico. Este deslocamento cria um momento de dipolo \vec{p} que aponta no mesmo sentido do campo elétrico. Dizemos que o momento de dipolo foi induzido pelo campo e que o átomo ou molécula foi polarizado pelo campo. Quando o campo é removido, o momento de dipolo induzido e a polarização desaparecem. Isso resulta que a polarizabilidade pode ser definida como a resposta de um sistema devido à aplicação de um campo elétrico externo " \vec{E} ". A polar-

izabilidade estática do estado fundamental do átomo de hidrogênio é um fenômeno muito estudado [29–32]. Contudo, há poucos trabalhos sobre polarizabilidade dos estados excitados do átomo de hidrogênio blindado. Este estudo é de interesse particular no campo de física atômica, para estimar a precisão das técnicas computacionais empregadas. Além do mais, a polarizabilidade é uma medida útil para a descrição teórica de interações interatômica, na teoria do espalhamento elétron-átomo, bem como no estudo das propriedades óticas de materiais [33, 34].

O efeito stark é caracterizado pelo desdobramento dos níveis de energia dos átomos quando submetidos à presença de um campo elétrico, estático, homogêneo e uniforme. Além do estudo dos níveis de energia, a vida média dos elétrons sofre também os efeitos da polarização, que são ionizados em função da intensidade do campo elétrico. Quando o átomo de hidrogênio é submetido a um campo elétrico externo e uniforme, ocorre a separação das linhas espectrais em várias outras, as quais apresentam aproximadamente a mesma frequência.

A quantidade de mudanças ou divisões é denominada de deslocamento do efeito stark. Em geral, o campo distingue os efeitos Stark de primeira e segunda ordem. O efeito de primeira ordem é linear na presença de um campo elétrico, enquanto o efeito de segunda ordem é quadrático no campo. Para ocorrer a divisão dos níveis de energia pela aplicação de um campo elétrico externo, é necessário que o átomo de hidrogênio seja polarizado e, conseqüentemente, ocorre a interação com o momento de dipolo elétrico. No entanto, verifica-se também que o momento de dipolo depende fortemente da intensidade do campo elétrico aplicado. De fato, observa-se que os níveis de energia dos estados excitados do átomo, respondem à intensidade quadrática do campo elétrico. Este fenômeno é também chamado de efeito estático quadrático [14]. O efeito estático quadrático é importante para entender sobre os aspectos quânticos relacionados ao fenômeno da po-

larizabilidade do átomo de hidrogênio.

4.2 A Polarização no Átomo de Hidrogênio Blindado

Nesse capítulo propormos uma teoria para descrever o efeito estático quadrático em um átomo de hidrogênio blindado. Pretendemos analisar o comportamento da polarizabilidade estática para os estados excitados deste sistema. Para incluir o efeito de blindagem neste modelo, substituímos o potencial de Coulomb pelo potencial de Thomas-Fermi [20]. Para estudar o efeito stark neste sistema, tomemos primeiramente o átomo de hidrogênio submetido a um campo elétrico homogêneo $\vec{\mathcal{E}}$ na direção positiva do eixo z . A hamiltoniana do sistema pode ser dividida em duas partes

$$H = \frac{P^2}{2m_e} + V(r) + e|\vec{\mathcal{E}}|z = H_0 + H_1, \quad (4.1)$$

onde H_0 e H_1 são as hamiltonianas não perturbada e perturbada respectivamente. É suposto que os autovalores de energia não perturbados e os auto-estados são completamente conhecidos. O spin do elétron é irrelevante neste caso, desde que todos os operadores de spin comutam com a hamiltoniana perturbada H_1 , então podemos ignorar os graus de liberdade do spin do sistema. Isto implica que o sistema possui autovalores de energia não degenerados. Isto não é verdade para os níveis de energia com $n \neq 1$ do átomo de hidrogênio, devido as propriedades especiais do potencial de Coulomb puro. Se ignoramos os graus de liberdade de spin do sistema, somente os estados excitados do átomo de hidrogênio (ou $n \neq 1$) apresentam autovalores de energia degenerados. Então, o efeito stark é caracterizado pela a mudança, $\Delta E_{n,l,m}$, no nível de energia do átomo de hidrogênio excitado induzido por um campo elétrico, que é dado por

$$\Delta E_{n,l,m} = e|\vec{\mathcal{E}}|\langle \Psi_{n,l,m} | z | \Psi_{n',l',m'} \rangle + e^2 |\vec{\mathcal{E}}|^2 \sum_{n',l',m' \neq n,l,m} \frac{|\langle \Psi_{n,l,m} | z | \Psi_{n',l',m'} \rangle|^2}{E_{n,l,m} - E_{n',l',m'}}. \quad (4.2)$$

onde definimos uma base fixa com os índices n , l e m . É importante lembrar que $\Psi_{n,l,m}$ representa a função de onda generalizada

$$\Psi_{n,l,m} = \Psi_{n,l,m}(\alpha, \gamma, r), \quad (4.3)$$

como definida pela Eq. (3.8), onde α é a carga nuclear efetiva e γ é a carga dual. Note que o elemento de matriz $\langle \Psi_{n,l,m} | z | \Psi_{n',l',m'} \rangle$ é zero, a menos que $l' = l \pm 1$ e $m' = m$. Esse requerimento é conhecido como as regras de seleção para os números quânticos l e m [14]. Aplicando a regra de seleção para a Eq. (4.2), obtemos como resultado

$$\Delta E_{n,l,m} = e^2 |\vec{\mathcal{E}}|^2 \sum_{n'} \sum_{l'=\pm 1} \frac{|\langle \Psi_{n,l,m} | z | \Psi_{n',l',m} \rangle|^2}{E_{n,l,m} - E_{n',l',m}}. \quad (4.4)$$

Isto significa que todos os termos que variam linearmente com a intensidade do campo elétrico $|\vec{\mathcal{E}}|$ desaparecem pela simetria angular. Desta maneira, a polarizabilidade $\eta_{n,l,m}$ do átomo de hidrogênio excitado está associado ao deslocamento de energia ($\Delta E_{n,l,m}$), como

$$\Delta E_{n,l,m} = -\frac{1}{2} \eta_{n,l,m} |\vec{\mathcal{E}}|^2. \quad (4.5)$$

De (4.4), obtemos

$$\eta_{n,l,m} = 2e^2 \sum_{n',l',m'} \frac{|\langle \Psi_{n,l,m} | z | \Psi_{n',l',m} \rangle|^2}{E_{n,l,m} - E_{n',l',m}}. \quad (4.6)$$

A partir desse arcabouço teórico, vamos analisar, na próxima seção, o efeito da degenerescência de cargas na polarizabilidade nos estados excitados do átomo de hidrogênio.

4.2.1 Cálculo do Elemento de Matriz Generalizado

Para estudar a polarizabilidade e o efeito Stark nesse sistema, precisamos primeiramente calcular a equação da energia $E_{n,l}$ e o elemento de matriz $\langle \Psi_{n,l,m} | z | \Psi_{n',l',m} \rangle$ partindo da função de onda blindada (3.8). Para facilitar, vamos utilizar a constante de normalização (3.27) e a equação da energia total generalizada (3.7) obtidas no capítulo 3.

Nessas circunstâncias, o elemento de matriz é dado por

$$\langle \Psi_{n,l,m} | z | \Psi_{n',l',m} \rangle = \int \Psi_{n,l,m} z \Psi_{n',l',m} dv = \int \Psi_{n,l,m} r \cos \theta \Psi_{n',l',m} dv. \quad (4.7)$$

Para calcular a polarizabilidade e o efeito Stark nós usamos uma base fixa, levando em conta, é claro, as regras de seleção para os estados quânticos. Assim, substituindo o elemento de matriz generalizado, temos

$$\eta_{n,l,m} = 2e^2 \sum_{n',l',m'} \frac{|\int \Psi_{n,l,m} r \cos \theta \Psi_{n',l',m} dv|^2}{E_{n,l,m} - E_{n',l',m}}, \quad (4.8)$$

veja que pela regra de seleção, n assume qualquer valor diferente de 1, $l = \pm 1$ e $m = 0$. Com isso, podemos calcular a polarizabilidade e o efeito Stark de qualquer nível em relação a uma determinada base desejada. Finalmente, essas equações são dadas por

$$\Delta E_{n,l,m} = e^2 |\vec{\mathcal{E}}|^2 \sum_{n'} \sum_{l'=\pm 1} \frac{|\int \Psi_{n,l,m} r \cos \theta \Psi_{n',l',m} dv|^2}{E_{n,l,m} - E_{n',l',m}}. \quad (4.9)$$

Na figura (4.1) mostramos a polarizabilidade η em função de q . Vários métodos foram utilizados, tais como, método variacional com blindagem (MVCB) e sem blindagem (MVSB), método iterativo com blindagem (MICB) e sem blindagem (MISB). Utilizamos diferentes métodos com a finalidade de identificar o mais eficiente. Nesse caso, o método variacional é mais eficiente, produzindo melhores resultados para nossos parâmetros. Vale lembrar que para todos os cálculos, nós usamos uma função de onda com blindagem que implementa uma melhora significativa no valor da energia para cada estado excitado do átomo de hidrogênio blindado. Além disso, a função de onda com blindagem faz mais sentido físico. Por exemplo, utilizando uma função de onda não-blindada, verificamos que o resultado é fisicamente insatisfatório, pois as curvas (b) e (d) exibem uma polarizabilidade remanescente ($\eta(q^*) \neq 0$ para todo q^*). As curvas (a) e (c) representam respectivamente os MVCB e o MICB, onde a função de onda é blindada. Neste caso, a energia é zero para o parâmetro crítico q^* . Note que a carga nuclear efetiva também é zero

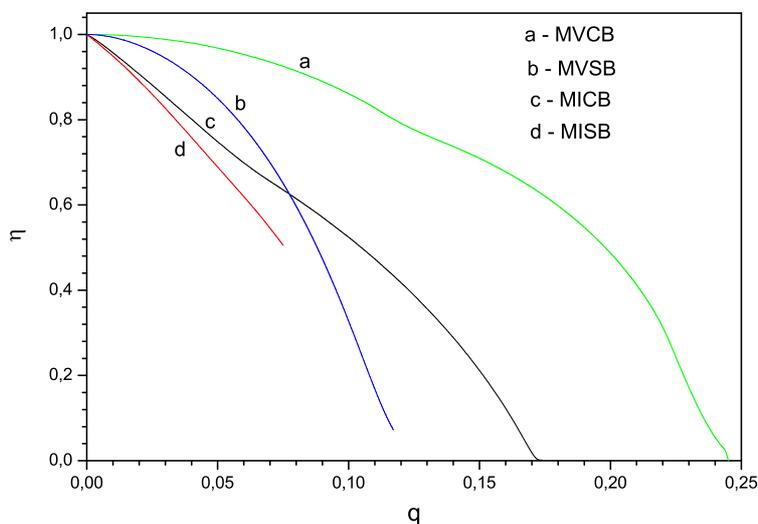


Figura 4.1: Gráfico da polarizabilidade em (unidade atômica) como uma função do parâmetro de Thomas-Fermi q (unidade atômica) para a base $1s$. Curva (a), Método variacional com blindagem na função de onda (MVCB); curva (b), método variacional sem blindagem na função de onda (MVSb); curva (c), método iterativo com blindagem na função de onda (MICB) e curva (d), método iterativo sem blindagem na função de onda (MISB).

$\alpha^* = 0$, e assim não temos mais o efeito da polarizabilidade remanescente, que também implica $\eta = 0$. Verificamos, como esperado, que os valores críticos encontrados para os parâmetros de Thomas-Fermi q , através do MVCB, são melhores do que os encontrados pelo MICB. Também verificamos que os resultados encontrados pelo MVSb são melhores do que os MISB. Nestes cálculos, utilizamos como base o estado fundamental $1s$ para obter os elementos de matrizes: $\langle 1s|z|2p\rangle$ e $\langle 1s|z|3p\rangle$. Por simplicidade, não desenvolvemos os cálculos para outros possíveis elementos de matrizes, como $\langle 1s|z|4p\rangle$ e $\langle 1s|z|5p\rangle$, mas enfatizamos que a teoria apresentada nesse capítulo permite obter o efeito de polarizabilidade para qualquer estado do átomo de hidrogênio blindado.

Na figura (4.2) plotamos a polarizabilidade em função da carga nuclear efetiva α . As curvas (a) e (c) são calculadas usando o MVCB e MICB respectivamente. Note que a

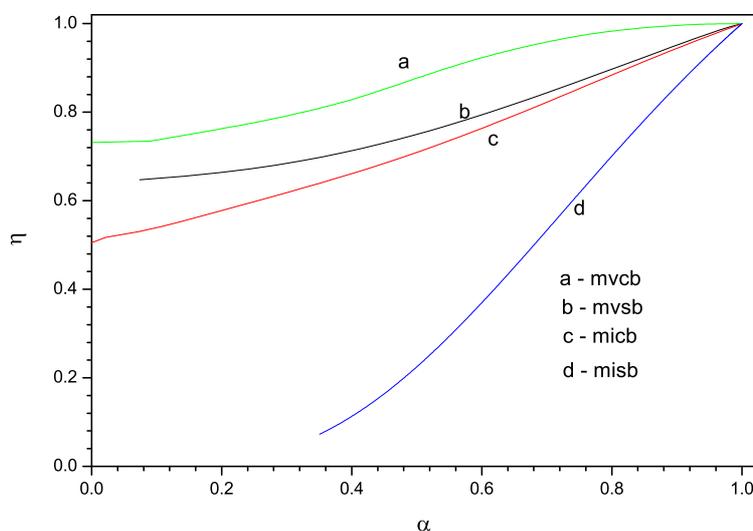


Figura 4.2: Polarizabilidade (unidade atômica) como função da carga nuclear efetiva α (unidade atômica). Curvas (a) e (b) método variacional com e sem blindagem respectivamente; curvas (b) e (d) método iterativo com e sem blindagem respectivamente.

carga nuclear efetiva é zero, $\alpha^* = 0$, como esperávamos. As curvas (b) e (d) são obtidas pelo MVSb e MISB. Neste caso, nós temos $\alpha^* \neq 0$, que resulta em uma polarizabilidade remanescente.

Na Figura (4.3), plotamos as curvas (a), (b) e (c) pelo MVCb para diferentes elementos de base. Nós calculamos os elementos de matrizes $\langle 1s|z|2p \rangle + \langle 1s|z|3p \rangle$, $\langle 2p|z|3s \rangle + \langle 2p|z|3d \rangle$ e $\langle 2s|z|3p \rangle$. Note que à medida que a blindagem do potencial de Thomas-Fermi aumenta, a polarizabilidade diminui em função da diminuição de energia de ligação entre próton-elétron.

Na figura (4.4), plotamos a polarizabilidade em função da carga nuclear efetiva α . Usando o MVCb, calculamos os elementos de matrizes $\langle 1s|z|2p \rangle + \langle 1s|z|3p \rangle$, $\langle 2p|z|3s \rangle + \langle 2p|z|3d \rangle$ e $\langle 2s|z|3p \rangle$, respectivamente para as curvas (a), (b) e (c). Percebe-se que, à medida que a carga nuclear aumenta, a polarizabilidade também aumenta, como

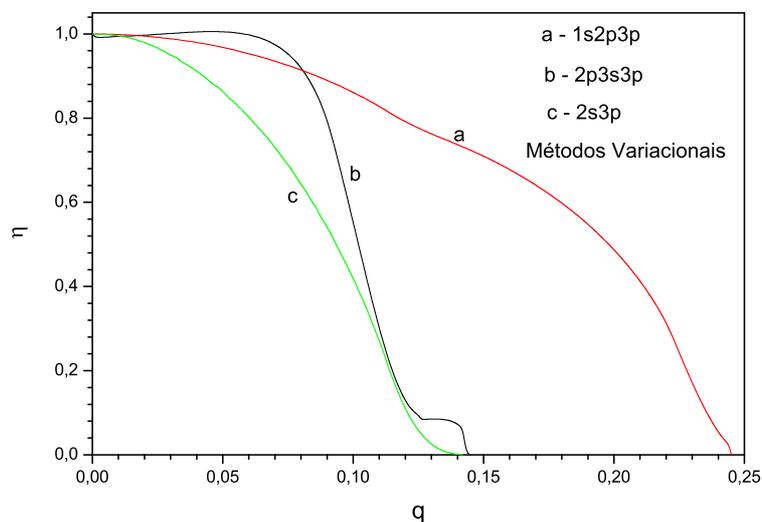


Figura 4.3: Polarizabilidade (unidade atômica) como função do parâmetro de Thomas-Fermi q (unidade atômica). Curvas (a), (b) e (c) utilizamos o método variacional com blindagem, para os elementos de matrizes $\langle 1s|z|2p\rangle + \langle 1s|z|3p\rangle$, $\langle 2p|z|3s\rangle + \langle 2p|z|3d\rangle$ e $\langle 2s|z|3p\rangle$ respectivamente.

esperado, pois quando a carga nuclear efetiva aumenta o parâmetro de Thomas-Fermi diminui.

Na figura (4.5) mostramos o efeito Stark em função do parâmetro de Thomas-Fermi q . Utilizamos o MVCB para plotar as curvas (a), (b) e (c) para os elementos de matrizes $\langle 2s|z|3p\rangle$, $\langle 2p|z|3s\rangle + \langle 2p|z|3d\rangle$ e $\langle 1s|z|2p\rangle + \langle 1s|z|3p\rangle$ respectivamente. Notamos que, a medida que o parâmetro de Thomas-Fermi cresce o efeito Stark também cresce, isto implica que há um aumento das divisões das linhas espectrais.

Na figura (4.6) mostramos o efeito Stark em função da carga nuclear efetiva $\alpha_{n,l}$. Utilizamos também o MVCB para plotar as curvas (a), (b) e (c) para os elementos de matrizes $\langle 2s|z|3p\rangle$, $\langle 2p|z|3s\rangle + \langle 2p|z|3d\rangle$ e $\langle 1s|z|2p\rangle + \langle 1s|z|3p\rangle$ respectivamente. Notamos que, a medida que a carga nuclear efetiva cresce o efeito Stark decresce, isto implica que com o crescimento da carga nuclear efetiva as divisões das linhas espectrais diminui.

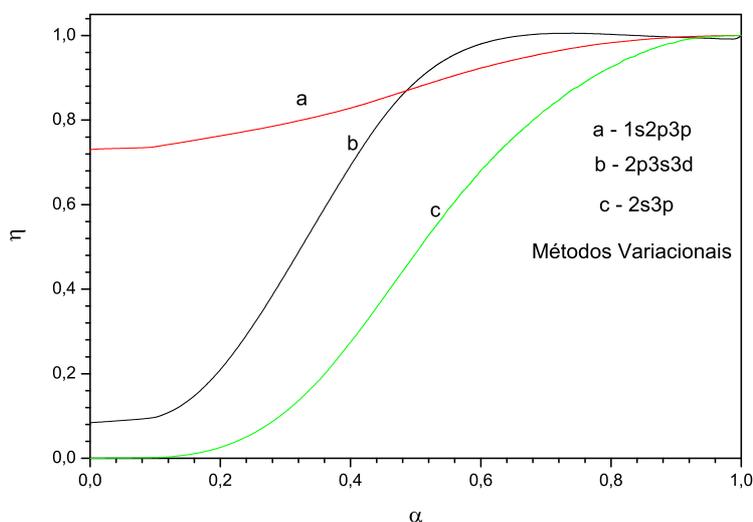


Figura 4.4: Polarizabilidade (unidade atômica) como função da carga nuclear efetiva α (unidade atômica). Curvas (a), (b) e (c) utilizamos o método variacional com blindagem, para os elementos de matrizes $\langle 1s|z|2p\rangle + \langle 1s|z|3p\rangle$, $\langle 2p|z|3s\rangle + \langle 2p|z|3d\rangle$ e $\langle 2s|z|3p\rangle$ respectivamente.

Em conclusão, como foi visto nos capítulos 2 e 3 o efeito de blindagem induz uma carga dual $\gamma_{n,l}$, isto é, $\alpha_{n,l} \rightarrow (\alpha_{n,l}, \gamma_{n,l})$. A existência da carga dual induz uma quebra de simetria de carga no sistema, de modo que aparece um novo parâmetro $\lambda_{n,l} = \gamma_{n,l} - \alpha_{n,l}$. Este efeito já foi visto nos níveis de energia, isto é, os resultados são melhores com blindagem embora representa pequenas correções. No caso da polarizabilidade o efeito é dominante, ao ponto de uma pequena blindagem, $q \approx 0,05$, os valores da polarizabilidade diferem em valor mais de 20%, veja figura (4.3). Para o efeito Stark a mudança é dramática como pode ser vista na figura (4.5), onde verificamos valores do efeito Stark bastante diferenciados quando consideramos ou não a carga dual $\gamma_{n,l}$.

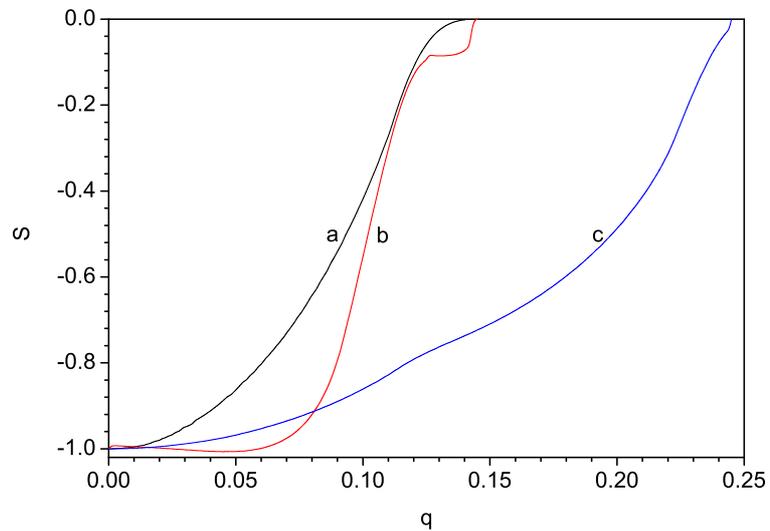


Figura 4.5: Efeito Stark (unidade atômica) como função do parâmetro de Thomas-Fermi q (unidade atômica). Curvas (a), (b) e (c) utilizamos o método variacional com blindagem, para os elementos de matrizes $\langle 1s|z|2p \rangle + \langle 1s|z|3p \rangle$, $\langle 2p|z|3s \rangle + \langle 2p|z|3d \rangle$ e $\langle 2s|z|3p \rangle$ respectivamente.

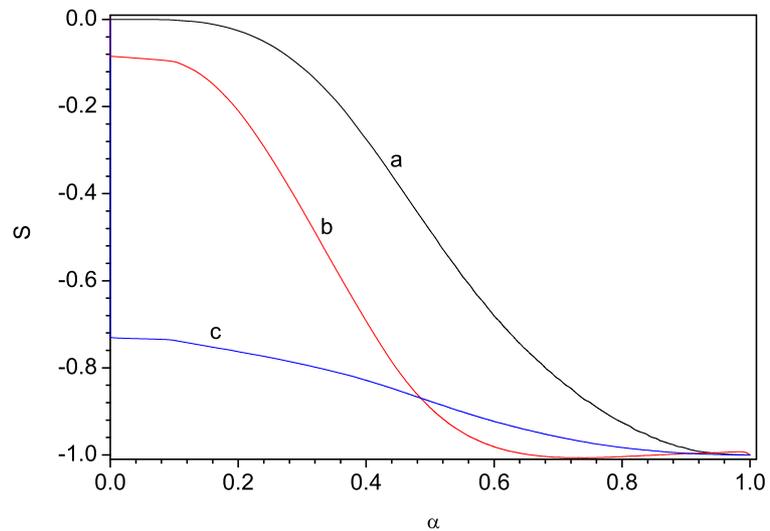


Figura 4.6: Efeito Stark (unidade atômica) em função da carga nuclear efetiva α (unidade atômica). Curvas (a), (b) e (c) utilizamos o método variacional com blindagem, para os elementos de matrizes $\langle 1s|z|2p \rangle + \langle 1s|z|3p \rangle$, $\langle 2p|z|3s \rangle + \langle 2p|z|3d \rangle$ e $\langle 2s|z|3p \rangle$ respectivamente.

Capítulo 5

A Simetria de Cargas na Molécula de H_2^+ Blindada

Neste capítulo, vamos estudar a molécula H_2^+ blindada. Embora existam vários estudos sobre o átomo de hidrogênio blindado (veja referências no capítulo 1), a literatura é muito escassa no tratamento da molécula de hidrogênio. Tal estudo é importante, já que o estado molecular é a forma isolada que o hidrogênio aparece na natureza. O estado molecular é também a forma em que se apresenta o sólido de hidrogênio antes de uma possível transição metal-isolante. Para estudarmos a molécula de hidrogênio blindada H_2^+ , utilizamos como ponto de partida as funções atômicas blindadas, obtidas no capítulo 2, para o átomo de hidrogênio blindado. Vamos estudar também a relação entre os efeitos de blindagens quânticos e a simetria de carga na molécula de hidrogênio H_2^+ blindada. Nesse modelo, a simetria de carga da molécula é quebrada no potencial de Thomas-Fermi $\exp(-qr)/r$. Vamos mostrar que a blindagem q promove uma degenerescência de carga nesse sistema. O estudo da degenerescência de cargas na molécula de hidrogênio blindada é relevante para descrever muitas propriedades dos átomos alcalinos, no estudo do hidrogênio sobre alta pressão [2,6], em moléculas adsorvida em superfície metálica [36–42], assim como em propriedades de macro-moléculas [43]. Em matéria condensada, podemos encontrar aplicações na transição metal-isolante [44–48]. Este

modelo pode ser útil também para o entendimento de polímeros carregados [14,49–52], na síntese de nanoestruturas carregadas e outras aplicações no estudo do estado sólido [53].

5.1 A Molécula de H_2^+ Blindada

Nosso ponto de partida é a molécula H_2^+ blindada, onde fixamos os prótons nas posições $(0, 0, -R/2)$ e $(0, 0, +R/2)$, enquanto \mathbf{r} denota a posição do elétron, veja figura (5.1). Nesta estrutura, a função de onda molecular é dada pela combinação

$$\xi(r) = \Psi(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}) + \Psi(\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}), \quad (5.1)$$

onde $\Psi(r)$ é a função atômica blindada para o estado fundamental, Eq. (2.19), e \vec{R} a distância entre os íons. Vamos então escrever a Hamiltoniana do sistema molecular blindado, considerando o potencial de Thomas-Fermi Eq. (2.6) como

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2m} + V(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}) + V(\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}) - V(\vec{R}), \quad (5.2)$$

onde $V(\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2})$ e $V(\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2})$ são as interações elétron-próton, enquanto $-V(\vec{R})$ representa a interação próton-próton. Note que a Hamiltoniana e a função de onda são invariantes pela transformação $r \rightarrow -r$. Então, usando a simetria envolvida e o operador Hamiltoniano \hat{H} , podemos calcular a energia E do sistema molecular

$$E = \frac{\langle \xi(r) | \hat{H} | \xi(r) \rangle}{\langle \xi(r) | \xi(r) \rangle} = \frac{\langle \Psi(|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|) | \hat{H} | \Psi(|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|) \rangle + \langle \Psi(|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|) | \hat{H} | \Psi(|\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}|) \rangle}{\langle \Psi(|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|) | \Psi(|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|) \rangle + \langle \Psi(|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|) | \Psi(|\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}|) \rangle}. \quad (5.3)$$

Usando a Eq. (5.3), e depois de uma extensa computação algébrica, a energia é dada por

$$E = K + U + \frac{e^{-qR}}{R}, \quad (5.4)$$

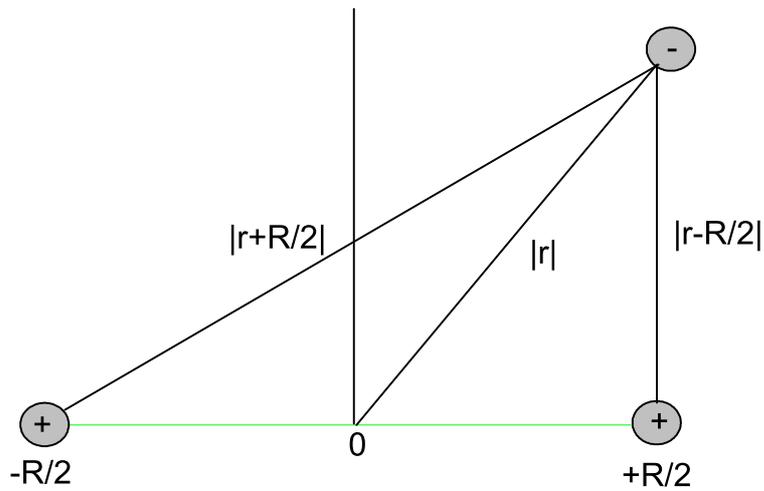


Figura 5.1: Representação esquemática da molécula de H_2^+ .

onde obtemos as expressões

$$K = \frac{1}{N} \left[\frac{e^{-\alpha R}}{2} \left(\frac{4\alpha\gamma}{R\lambda} - \alpha\delta + \frac{2\lambda}{R} \right) - \frac{e^{-\gamma R}}{2} \left(\frac{4\alpha\gamma}{R\lambda} + \gamma\delta + \frac{2\lambda}{R} \right) + \frac{\lambda^2}{2} \right],$$

$$U = \frac{\delta}{N} \left[2A(q) - \frac{[A(q) - A(-q)]e^{-qR}}{qR} + B(q) + B(-q) + C(\alpha, \lambda) + C(\gamma, -\lambda) \right],$$

onde $\delta = \alpha + \gamma$, e N é a constante de normalização

$$N = \frac{\lambda^2}{\alpha\gamma} + e^{-\gamma R} \left(\frac{4}{R\lambda} + \frac{\delta}{\gamma} \right) + e^{-\alpha R} \left(-\frac{4}{R\lambda} + \frac{\delta}{\alpha} \right),$$

e

$$A(q) = \ln \left[\frac{(2\alpha + q)(2\gamma + q)}{(\delta + q)^2} \right],$$

$$B(q) = -\frac{e^{qR}}{qR} \left\{ Ei((2\alpha + q)R) + Ei((2\gamma + q)R) - 2Ei((\delta + q)R) \right\},$$

$$C(\eta, \rho) = -\frac{2e^{-\eta R}}{\eta R} \left\{ \ln \left[\frac{(2\eta + q)(\rho + q)}{(2\eta + \rho + q)q} \right] + Ei((\rho + q)R) + \right.$$

$$\left. -Ei(qR) \right\} - \frac{2e^{\eta R}}{\eta R} \left\{ Ei((2\eta + q)R) - Ei((\delta + q)R) \right\},$$

onde denotamos $Ei(x)$ como a função exponencial integral.

Utilizamos dois métodos para plotarmos as curvas: O primeiro é o método variacional que consiste em minimizar a Eq. (5.4) em relação a α e λ . O segundo, é o método iterativo, ou de recorrência, que associa a Eq. (2.8) com a Eq. (5.4), considerando a Eq. (3.2) como uma primeira aproximação.

Definimos o processo iterativo partindo das Eqs. (2.8) e (5.4). Esse método nos permite obter o valor da energia e os parâmetros α e λ em função de q . Além disso, comparamos os resultados obtidos para o método iterativo com aqueles obtidos para o método variacional.

Na figura (5.2), mostramos a energia $E(R)$ em função da distância interatômica R . Para as curvas (a), (b) e (c) temos $q = 0$. Na curva (a), mostramos o processo iterativo, que exibe um mínimo em $R_{eq} = 2,330$ e energia de ligação $E_a = -0,5761$. Na curva (b), mostramos os resultados do processo variacional para a função de onda não-blindada ($\lambda = 0$), que tem um mínimo em $R_{eq} = 1,925$ e energia de ligação $E_b = -0,5865$. Na curva (c), usamos o processo variacional, que exibe valores equivalentes à energia dada pela curva (b). Como esperado, o resultado do processo variacional é melhor do que o processo iterativo. O processo de minimização produz melhores resultados para os parâmetros α e λ , em comparação com o processo iterativo. Isto, de fato, melhora também o valor variacional da energia.

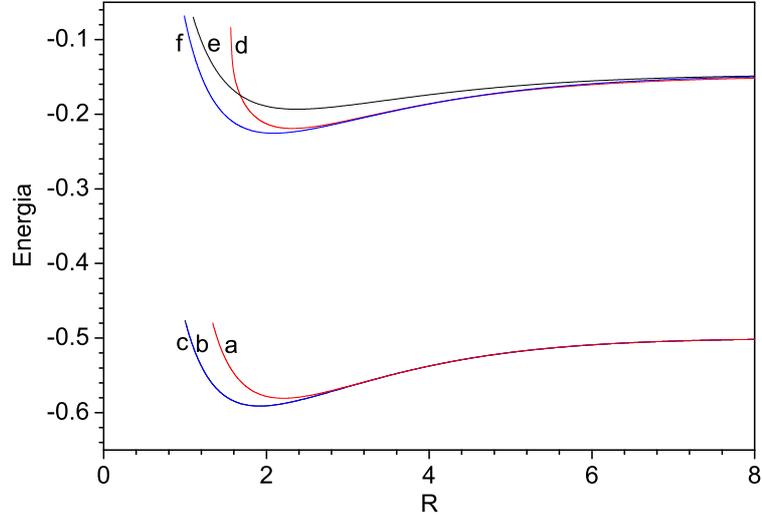


Figura 5.2: Energia em função da distância interprotônica R (unidades atômicas). Curvas (a), (b) e (c) representa os resultados para $q = 0$. Curvas (d), (e) e (f) são para $q = 0,5$. Curvas (a) e (d): processo iterativo; curvas (b) e (e): processo variacional para a função de onda não blindada; curvas (c) e (f): processo variacional.

Nas curvas (d), (e) e (f) temos $q = 0,5$. Novamente, a energia variacional da função de onda com blindagem é melhor do que a função de onda não-blindada. Isto pode ser verificado a partir dos resultados: curva (f), $E_f = -0,2255$ para $R_{eq} = 2,08$; curva (e), $E_e = -0,1933$ para $R_{eq} = 2,39$. Note também que o processo iterativo com blindagem é melhor do que processo variacional sem blindagem, como pode ser verificado: curva (d), $E_d = -0,21913$ para $R_{eq} = 2,32$; curva (e), $E_e = -0,1933$ para $R_{eq} = 2,39$.

Na figura (5.3), plotamos a energia de ligação E_b em função do parâmetro de Thomas-Fermi q . A curva (a) é para o processo variacional; a curva (b) é para o processo iterativo, e a curva (c) é para o processo variacional da função de onda não-blindada ($\lambda = 0$). Note que para q muito pequeno, o processo variacional para a função de onda não-blindada produz resultados melhores do que o processo iterativo para a função de onda blindada. Para valores de $q > 0,08$, o processo iterativo para a função de onda blindada, produz

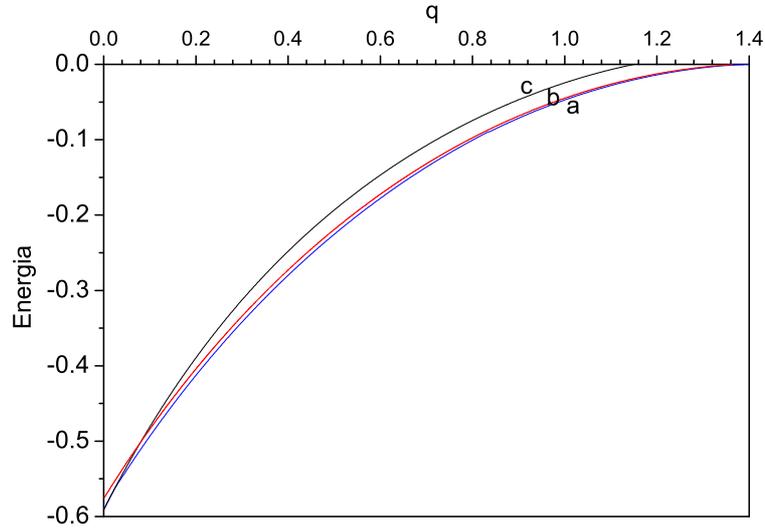


Figura 5.3: Energia de ligação em função do parâmetro de Thomas-Fermi q (unidade atômica). Curva (a): processo variacional; curva (b): processo iterativo; curva (c): processo variacional para a função de onda não blindada .

resultados melhores do que o processo variacional para função de onda não-blindada. Ou seja, existe um ponto onde a blindagem na função de onda não pode ser desprezado e um método iterativo fraco pode produzir resultados melhores que um método variacional sem blindagem na função de onda. Em todos os casos o método variacional com blindagem produz os melhores resultados. Note que a energia de ligação é nula para os parâmetros $q_v^* = 1,3964$, $q_i^* = 1,3670$ e $q^* = 1,1510$, respectivamente para o processo variacional, iterativo e variacional sem blindagem. Nesse modelo, podemos calcular a carga dual crítica γ^* , para a transição ligado-não ligado, usando os métodos variacional e iterativo, a saber: $\gamma^* = 1,9176$, método variacional; $\gamma^* = 2,2108$, método iterativo.

Na figura (5.4) plotamos o raio de equilíbrio R_{eq} em função do parâmetro de Thomas-Fermi q , para os três processos. Na figura (a), utilizamos o processo variacional; na figura (b), processo iterativo; e na figura (c), o processo variacional para a função de

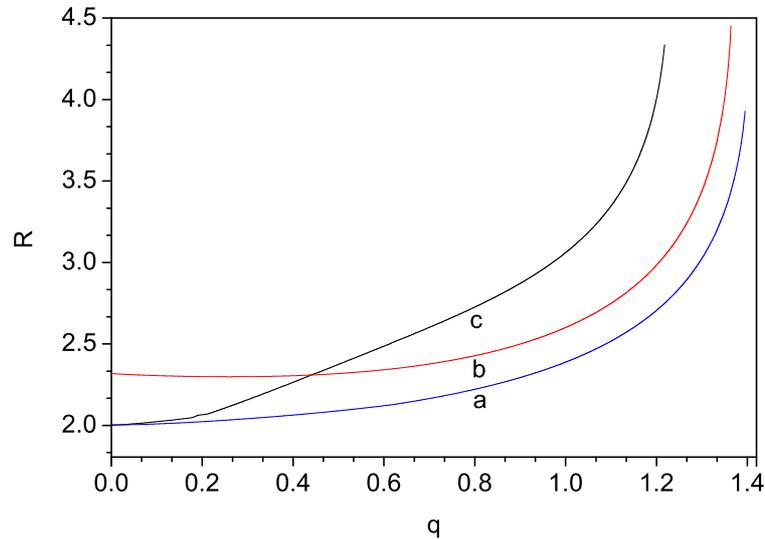


Figura 5.4: Distância interprotônica R como uma função do parâmetro de Thomas-Fermi q (unidade atômica). Curva (a): processo variacional; curva (b): processo iterativo; curva (c): processo variacional para a função de onda sem blindagem.

onda não-blindada. Note que quando o parâmetro de Thomas-Fermi q cresce a distância inter-atômica também cresce e, conseqüentemente, isto implica que a blindagem facilita a separação dos íons. Quando aproximamos da região crítica, R_{eq} cresce até atingir o valor crítico. Na curva (a), temos $R_{eq}^* = 3,9713$ e $q^* = 1,3964$; na curva (b) temos $R_{eq}^* = 4,3905$ e $q^* = 1,3641$; e na curva (c), temos $R_{eq}^* = 4,3117$ e $q^* = 1,2184$. Vale lembrar que o valor crítico para o sistema atômico é $q^* = 1,1906$. Para um dado valor de q , note que um resultado melhor significa uma energia de ligação maior e um raio menor. Contudo, quando comparamos as curvas (b) e (c), notamos que na região $0,08 < q < 0,46$, temos $R_c < R_b$, e assim $E_b < E_c$. Isto ocorre porque os parâmetros α , λ e R produzem valores melhores para a energia, e não somente R . Em qualquer circunstância, a curva (a) produz um valor melhor para E , e um menor raio R_{eq} , como esperado.

Na figura (5.5), plotamos a carga nuclear efetiva α e o parâmetro de blindagem λ em

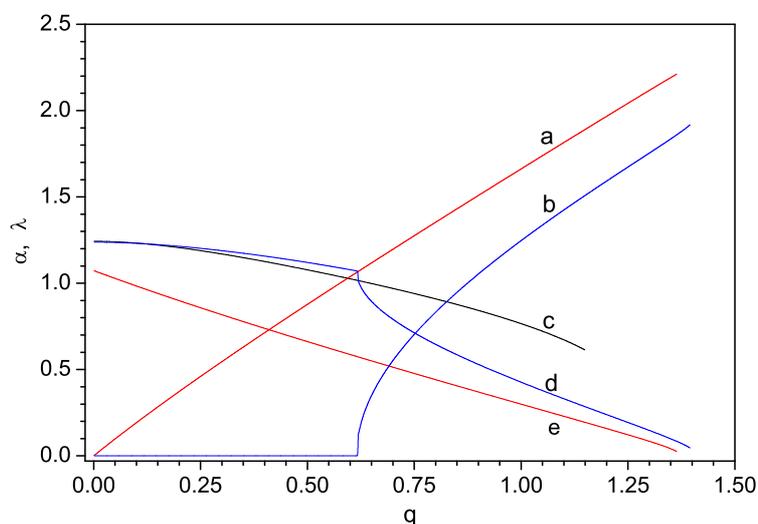


Figura 5.5: A carga nuclear efetiva α e o parâmetro de blindagem λ versus o parâmetro de Thomas-Fermi q (unidades atômicas). As curvas (a) e (b) mostram o parâmetro λ obtido dos processos iterativo e variacional respectivamente. Curvas (c), (d) e (e) mostram a carga nuclear efetiva α para o processo variacional com a função de onda não blindada, o processo variacional e iterativo com a função de onda blindada respectivamente.

função de q . Esse quadro é crítico para ilustrar a diferença entre os métodos e a sutileza da física. Nas curvas (a) e (b), mostramos λ para os processos iterativo e variacional com a função de onda blindada. Nas curvas (a) e (b), notamos que λ é uma função crescente com q . Observe que para o método iterativo, o crescimento da curva é contínuo e para o método variacional (mais preciso), a curva inicia com um valor pequeno (da ordem de $(\lambda < 10^{-4})$), mas a blindagem torna-se efetiva somente para $q \simeq 0,6$ ou $\alpha \simeq 1,0$. Isto é, de fato, muito interessante, pois somente para cargas menores do que a carga atômica, o parâmetro de blindagem torna-se não nulo para o método variacional. O amortecimento da curva (a) é limitado pela relação de recorrência, Eq. (2.8). Nas curvas (c), (d) e (e) mostramos α para o método variacional com a função de onda não-blindada, para o método variacional com a função de onda blindada e para método iterativo com a função

de onda blindada, respectivamente. Na curva (c), vemos o decaimento de α em função de q . Isto mostra um valor crítico e finito em $\alpha^* = 0,6167$, na transição metal isolante; na curva (d), percebe-se um rápido decaimento de α para $q \simeq 0,60$. Isto mostra a sincronização entre a mudança no comportamento de α e λ . Assim que, α atinge a carga atômica, λ cresce devido ao decréscimo de α . Esse *fenômeno de supercongelamento* em λ (para $\alpha < 1$) pode ser compreendido em termos do raio de Bohr $a_H = \alpha^{-1}$. Para grandes valores de α , temos que o raio de Bohr é pequeno, e então a blindagem não é efetiva. Note que, esse fenômeno de crescimento rápido da blindagem não foi observado no estado fundamental do átomo de hidrogênio blindado nem nos estados excitados. Também observamos que ambas as curvas (d) e (e) mostram $\alpha^* = 0$ na transição ligado-não ligado. Esse resultado é muito importante para a interpretação dessa transição. Obtivemos resultados semelhantes ao processo variacional, usando um programa de força bruta, ou seja, cada vez que o programa roda, comparamos a energia atual com a anterior (buscando o menor valor).

Capítulo 6

Conclusão

Nesta tese, estudamos a quebra de simetria de cargas no átomo de hidrogênio blindado. Baseados no conceito da degenerescência de cargas, formulamos equações analíticas para calcular a blindagem nos estados excitados do átomo de hidrogênio. Analisamos também o efeito da quebra de simetria de cargas na polarização e o efeito Stark no átomo de hidrogênio.

No capítulo 2 estudamos a quebra de simetria de carga no estado fundamental do átomo de hidrogênio. Verificamos que para $q \neq 0$, a energia do sistema apresenta dois mínimos não-triviais (não-nulos). Como consequência, existe uma quebra da simetria de cargas na estrutura eletrônica $\alpha \neq \gamma$ que produz um parâmetro de ordem não-nulo $\lambda = \gamma - \alpha$. Para valores pequenos de λ , mostramos que a equação da energia é análoga à Teoria de Landau para a magnetização M , indicando mais uma evidência que reforça a nossa hipótese da quebra da simetria de cargas. A quebra de simetria de carga pode ser uma ferramenta interessante para o entendimento de sistema blindado quânticos em geral, tal como: em física de gels polímeros carregados [49–51], na física moderna de nanoestruturas [52], em átomos adsorvido em metais [38], na transição de fase do hidrogênio sobre pressão e outras aplicações interessantes [53–55].

No capítulo 3, usamos o conceito da degenerescência de cargas, desenvolvido ante-

riormente, para obter equações analíticas para a energia $E_{n,l}$ dos estados excitados com blindagem. Partindo da equação da energia, analisamos os parâmetros críticos envolvidos, tais como: carga nuclear crítica $\alpha_{n,l}^* = 0$, a carga dual crítica $\gamma_{n,l}^*$ e o parâmetro crítico de Thomas-Fermi $q_{n,l}^*$. Mostramos que existe uma relação intrínseca entre q^* e a carga dual crítica γ^* através da razão de ouro. Mostramos também que cada estado excitado apresenta, nesta formulação, uma carga nuclear efetiva $\alpha_{n,l}$ e uma carga dual $\gamma_{n,l}$ e então definimos um parâmetro de ordem $\lambda_{n,l} = \gamma_{n,l} - \alpha_{n,l}$ generalizado para cada nível eletrônico. Verificamos que existe um limite máximo para o parâmetro $q_{n,l}$: $q_{n,l} \rightarrow q_{n,l}^*$, que implica $E_{n,l}(q_{n,l}^*) \approx 0$ e $\alpha_{n,l}(q_{n,l}^*) = 0$, e assim blindagem é máxima neste ponto, caracterizando a transição estado ligado-não ligado. Os resultados numéricos mostraram que, à medida que deslocamos no sentido dos estados mais excitados, o valor do parâmetro crítico de Thomas-Fermi $q_{n,l}^*$ diminui, como esperávamos. O cálculo preciso do $q_{n,l}^*$ é importante para obter a densidade eletrônica associada a cada estado excitado blindado. Neste caso, note que a densidade eletrônica $N_{n,l} \sim q_{n,l}^6$ é bastante sensível às pequenas variações do parâmetro $q_{n,l}$. Obtemos, então, os valores de $q_{n,l}^*$ pelo método variacional e iterativo e comparamos estes valores com os melhores resultados na literatura.

No capítulo 4, estudamos o efeito da quebra da simetria de cargas na polarização do átomo de hidrogênio e no efeito Stark. Usando os resultados analíticos obtidos para a energia dos estados excitados, obtemos os elementos de matriz generalizados para a polarizabilidade deste sistema. Um resultado importante do nosso modelo, é a ausência completa de polarização remanescente. Nos modelos tradicionais, a energia fica muito próxima de zero no valor crítico q^* , revelando uma polarização residual (ou remanescente). Contudo, este resultado é fisicamente problemático, pois, nesse ponto crítico (estado ligado-não ligado), há ruptura da estrutura atômica e a polarização deveria ser zero. Quando consideramos o modelo da quebra da simetria de cargas, esse resultado pode ser corrigido,

mostrando que no limite da blindagem crítica a polarização é zero.

No capítulo 5, estudamos o fenômeno de blindagem na molécula de hidrogênio considerando a quebra da simetria de cargas estudada no capítulo 2. Mostramos que o conceito da degenerescência de cargas do átomo de hidrogênio pode ser estendida para a molécula de hidrogênio blindada. Usando este modelo, obtemos uma expressão analítica para o estado fundamental de uma molécula H_2^+ blindada. Neste caso, partimos da função de onda $\phi(r)$ para calcular uma expressão analítica para a energia Eq. (5.4). Na molécula blindada, foi observado um fenômeno de supercongelamento associado ao parâmetro de ordem $\lambda = \gamma - \alpha$, onde a blindagem parece ser não-efetiva [12]. Com o cálculo da energia, pudemos obter os valores do parâmetro crítico q^* e da carga dual crítica γ^* desse sistema analiticamente, com uma boa precisão. Além disso, deixamos como uma perspectiva futura a aplicação do modelo da quebra de simetria de cargas em estruturas moleculares blindadas mais complexas.

Apêndice A

Método Variacional e Iterativo: Orbital 2s

Apêndice B

Método Variacional e Iterativo:

Orbital 2p

Apêndice C

Método Variacional e Iterativo:

Orbital 3d

Referências Bibliográficas

- [1] F. George, Jr.Chapline, *Phys. Rev. B* **(6)**, 2067 (1972).
- [2] R.J. Hemley, H.K.Mao, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 857-860 (1988).
- [3] M. Holzmann, D.M. Ceperley, C Pierleoni, K. Ester, *Phys. Rev. E* **68**, 046707 (2003).
- [4] J. D. Bernal, *J. Chem Phys.* **1**, 515 (1933).
- [5] Marvin Ross, *Phys. Rev. B* **54**, 9589 (1996).
- [6] H.K. Mao, R.J. Hemley, *Science* **244**, 1462 (1989).
- [7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (1976).
- [8] W. Barbee II, A. Garcia, M.L.Cohen, *Lett. Nature* **340**, 369 (1989).
- [9] J.E. Jaffe, N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, **23**, 6176 (1981).
- [10] M. Bastea, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 3108 (2001).
- [11] N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187002 (2004).
- [12] J.B. Diniz, A.L.A. Penna, S.L. Garavelli, F.A. Oliveira, *solid state Commun.* **146**, 169 (2008).

- [13] M. Le Bellac, *Quantum and Statistical Field Theory*, Clarendon Press, Oxford (2002).
- [14] M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, *Solid State Commun.* **113**, 549 (2000).
- [15] J. van Wezel and J. van den Brink, *Phys. Rev. B* **77**, 064523 (2008).
- [16] L.E. Sadler et al, *Nature* **443**, 312 (2006).
- [17] C. Won et al, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 077203 (2007).
- [18] Nesta tese, o termo "quebra da simetria de cargas" não deve ser confundido com o fenômeno da quebra da invariância do isospin [19] que ocorre na física nuclear e tem a mesmo nome.
- [19] G.A. Miller, B.M.K. Nefkens, I. Slaus, *Phys. Rept.* **194**, 1 (1990).
- [20] H. Yukawa, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **17**, 48 (1935) and (**19**), 1084 (1937).
- [21] S. L. Garavelli, F. A. Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1310 (1991).
- [22] F. G. Rogers, H. C. Graboske Jr., D. J. Harwood, *Phys. Rev. A* **1**, 1577 (1970).
- [23] M. Nauenberg, *Phys. Rev. A* **8**, 2217 (1973).
- [24] O. A. Gomes, Chacham H, Mohallem Jr, *Phys. Rev. A* **1**, 228 (1994).
- [25] K.M. Roussel, R.F. O'Connell, *Phys. Rev. A* **9**, 52 (1974).
- [26] J.P. Gazeau, A. Maquet, *Phys. Rev. A* **20**, 727 (1979).
- [27] C. Stubbins, *Phys. Rev. A* **48**, 220 (1993).
- [28] S.H. Patil, *J. Phys. A* **34**, 3153 (2001).

- [29] D. M. Bishop, J. Pipen, *Chem. Phys. Lett* **236**, 15 (1995).
- [30] C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. A* **61**, 20 (1941).
- [31] K. D. Sen, J. Garza, T. Vargas, N. Acquino, *Phys. Lett. A* **295**, 299 (2002).
- [32] H. E. Montgomery, *Chem. Phys. Lett.* **352**, 529 (2002).
- [33] T. M. Miller, B. Bederson, *Phys. Rev. A* **14**, 1572 (1976).
- [34] T. M. Miller, B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **13**, 1 (1977).
- [35] E. Moore, B. Gherman, D. Yaron, *J. Chem. Phys.* **106**, 4216 (1997).
- [36] J.E. Valdés, et al., *Phys. Rev. A* **68**, 064901 (2003).
- [37] N.R. Arista, *Nucl. Instrum. Meth. B* **164**, 108 (2000).
- [38] R. Díez Muiño, A. Salin, *Phys. Rev. B* **62**, 5207 (2000).
- [39] I.S. Bitensky, V.Kh. Ferleger, I.A. Wojciechowski, *Nucl. Instrum. Meth. B* **125**, 69 (1997).
- [40] I.A. Wojciechowski et al, *Nucl. Instrum. Meth. B* **143**, 473 (1998).
- [41] Y. Susuki, *Phys. Rev. A* **56**, 2918 (1997)
- [42] J. Diaz-Valdes et. al., *Nucl. Instrum. Meth. B* **254**, 69 (2007).
- [43] P.L. Taylor, Bing-Chang Xu, F.A. Oliveira, T.P. Doerr, *Macromolecules* **25**, 1694 (1992).
- [44] N.F. Mott, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 667 (1968).
- [45] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor, Francis, London (1990).

- [46] A.J. Peter, K. Navaneethakrishnan, *Physica Status Solidi B* **220**, 897 (2000).
- [47] A.J. Peter, *Solid State Commun.* **129**, 169 (2004).
- [48] I.B. Spielman, W.D. Phillips, J.V. Porto, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 086401 (2007).
- [49] J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, R. Ober, *J. Phys. A* **6**, 951 (1973).
- [50] Y. Rabin, P. Pekarski, R. Bruisnma, *Europhys. Lett.* **24**, 145 (1993).
- [51] X. Schlagberger, J. Bayer, J.O. Rädler, R.R. Netz, *Europhys. Lett.* **76**, 346 (2006).
- [52] M.H. Sorensen, N.A. Mortensen, M. Brandbyge, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 102105 (2007).
- [53] F. Chen, W.D. Kirkey, M. Furis, M.C. Cheung, A.N. Cartwright, *Solid State Commun.* **125**, 617 (2003).
- [54] C. Ciuti, G. Bastard, *Solid State Commun.* **133**, 537 (2005).
- [55] L.V Butov, *Solid State Commun.* **127**, 89 (2003).