



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Wallas Santos Nascimento

Sobre um Estudo de Sistemas Quânticos Confinados Inspirado na Teoria da Informação

Salvador

Outubro de 2018

Wallas Santos Nascimento

**Sobre um Estudo de Sistemas Quânticos Confinados
Inspirado na Teoria da Informação**

Tese apresentada ao Programa de Pesquisa e Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Universidade Federal da Bahia – UFBA

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

Salvador

Outubro de 2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Nascimento, Wallas Santos
Sobre um Estudo de Sistemas Quânticos Confinados
Inspirado na Teoria da Informação / Wallas Santos
Nascimento. -- Salvador, 2018.
143 f. : il

Orientador: Frederico Vaconcellos Prudente.
Tese (Doutorado - Pós-Graduação em Física) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física,
2018.

1. Sistemas Quânticos Confinados. 2. Teoria da
Informação. 3. Entropias informacionais de Shannon. I.
Prudente, Frederico Vaconcellos. II. Título.

Wallas Santos Nascimento

Sobre um Estudo de Sistemas Quânticos Confinados Inspirado na Teoria da Informação

Tese apresentada ao Programa de Pesquisa e Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente
Orientador – UFBA

Prof. Dr. Elso Drigo Filho
UNESP

Prof. Dr. Rogério Custodio
UNICAMP

Prof. Dr. Micael Dias de Andrade
UFBA

Prof. Dr. Marcos Melo de Almeida
UFBA

Salvador
Outubro de 2018

Monólogo Ao Pé De Ouvido

Chico Science

Modernizar o passado

É uma evolução musical

Cadê as notas que estavam aqui?

Não preciso delas!

Basta deixar tudo soando bem aos ouvidos

O medo dá origem ao mal

O homem coletivo sente a necessidade de lutar

O orgulho, a arrogância, a glória

Enche a imaginação de domínio

São demônios os que destroem o poder

Bravio da humanidade

Viva Zapata!

Viva Sandino!

Viva Zumbi!

Antônio conselheiro!

Presidenta Dilma Rousseff !

Todos os panteras negras

Lampião sua imagem e semelhança

Eu tenho certeza eles também cantaram um dia.

Ao amigo Eric Pinto.

Agradecimentos

O trabalho que segue contou com a presença e ajuda de várias pessoas. O agradável dever de expressar minha gratidão se faz presente aqui com o recurso da escrita.

Inicialmente, agradeço a minha família que sempre foi símbolo de amor, conforto e carinho. Os meus agradecimentos mais do que especiais a minha mãe Edes Maranduba Santos Nascimento, ao meu pai Pedro Almeida Nascimento e ao meu irmão Pedro Almeida Nascimento Júnior. Meu muito obrigado aos sorrisos e abraços dos meus tão queridos afilhados Matheus Vinícius e Antonia Gabrielle. Enfim, agradecimentos a toda minha família.

Agradeço a todos os professores que me forneceram as ferramentas necessárias para adquirir conhecimentos e construir as bases para a minha formação de indivíduo autônomo e crítico. Meu obrigado aos mestres do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, do Colégio KOLPING, do Colégio Agrotécnico de Ribeira do Pombal, do Centro de Educação Infante Juvenil e do Colégio Cecília Rodrigues da Conceição.

Em especial quero agradecer ao professor Frederico Vasconcellos Prudente, trabalhar com um professor que eu admiro é ao mesmo tempo uma responsabilidade e um privilégio enorme. Nesses oito anos de excelente orientação foram muitos os momentos de elucidações de dúvidas, conversas sobre física e os meandros da academia. Indubitavelmente os aspectos pessoais também se firmam ao longo do tempo e aqui me permito a linguagem informal para dizer: meu muito obrigado Fred, pelos ensinamentos, pela paciência e pela confiança depositada em mim.

Agradeço ao pessoal do Centro de Atendimento à Pós-Graduação (CEAPG) sempre tão solícitos e generosos em ajudar e fornecer informações, em especial às pessoas que tive mais contato nesse período: Lúcia Helena, Marcos Paulo, João Paulo e Marli Cabral. Ainda, obrigado a todas e a todos os servidores do Instituto de Física da UFBA.

O compromisso da construção de uma universidade como centro de formação democrático, plural e justo não escapou da minha atenção. Os esforços empreendidos nessa direção foram extenuantes, mas recompensadores como sempre é a luta pela construção de um mundo que seja a casa de todos. Expresso aqui o meu orgulho de participar do Diretório Acadêmico mais aguerrido do planeta, o bom e velho DAFIS. A todas às companheiras e aos companheiros de confabulações para a construção de um ambiente universitário solidário e generoso meu muito obrigado. E como sempre: só a luta muda a vida, VENCEREMOS!

Agradeço aos companheiros e às companheiras que tornaram essa trajetória possível e, além de tudo, mais agradável: Rosana Andrade, Fernanda Rocha, Elenilson Nery,

Leonardo Cerqueira, Felipe Ventura, Balbino Pomponet, Alexsandro da Silva, Bruno Santos, Manuela Arruda, Mabele de Jesus, Humberto Almeida, Isabela Moraes, Elvis Santos, Mariana Medeiros, Patrícia Hepp, Letícia Silva, Anderson Roque, Yuri Hamayano, João Ricardo, Rafael Menezes, Luan Baraúna, Ademir Santos, Gleidson Santos e outros que em dados momentos fizeram parte dessa trajetória.

Meu muito obrigado aos amigos de desde sempre que mesmo geograficamente distantes sempre continuam afetuosamente próximos: Girlaine Damaceno, Paulo Leiz, Weverson Cavalcante e Fabrício Gama. Meu agradecimento também especial ao meu amigo Antônio Genival colaborador desde o primeiro momento em minha empreitada pela capital baiana.

Agradeço aos amigos de longa data com os quais caminho dividindo sonhos e identidade de aspirações: Antonio Lafayette, Sergio Floquet, Iuri Boaventura, Júnior Pedroza e Eric Pinto.

Meu obrigado aos trabalhadores brasileiros pelo financiamento e apoio às instituições de educação pública que tive a oportunidade de cursar em minha trajetória estudantil.

Aos muitos brasileiros cabra-cegas que tentaram atravessar a escuridão para tomar os céus de assalto a minha eterna gratidão e admiração.

Por fim, agradeço aos criadores do abn $\text{T}_{\text{E}}\text{X}2$ por disponibilizarem este modelo de trabalho.

(Este trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.)

Sejam sempre capazes de sentir no mais fundo qualquer injustiça cometida contra qualquer pessoa em qualquer parte do mundo. É a qualidade mais linda de um revolucionário.

Che Guevara

Resumo

O presente trabalho apresenta a entropia informacional de Shannon explorando suas principais características, primeiramente em sua área de origem, a saber a Teoria da Informação e posteriormente promovendo uma ligação entre a Teoria da Informação e a Teoria Quântica por meio das entropias de Shannon nos espaços das posições S_r e dos momentos S_p . A relação de incerteza entrópica derivada da soma de S_r e S_p também recebe atenção. Inicialmente novas expressões para as entropias de Shannon S_r e S_p além da soma entrópica foram propostas para assegurar suas características adimensionais. Seguindo, estudamos o comportamento dessas quantidades em sistemas quânticos confinados, além disso analisamos como elas podem ser usadas para as análises de regiões específicas dos sistemas como as de confinamento rigoroso. Ainda empreendemos estudos dos efeitos de correlação eletrônica e das energias de excitação média por meio da construção utilizando a linguagem informacional. Os sistemas quânticos confinados utilizados para estudo foram os sistemas unidimensionais submetidos a uma função potencial do tipo quadrado infinito (partícula confinada em uma caixa) e a uma função potencial do tipo harmônica (oscilador harmônico), os sistemas submetidos a funções potenciais centrais como a função potencial do tipo esférica com barreiras de potencial infinita (partícula confinada em uma gaiola) e a uma função potencial coulombiana (átomos de H_c , He_c^+ e Li_c^{++}) e, por fim, também analisamos os sistemas contendo dois elétrons (H_c^- , He_c e Li_c^+).

Palavras-chaves: Sistemas Quânticos Confinados. Teoria da Informação. Entropias Informacionais de Shannon.

Abstract

The present work analyzes the Shannon informational entropy exploring its main characteristics, first in its original field, namely Information Theory and later promoting a connection between Information Theory and Quantum Theory using the Shannon entropies in the position S_r and momentum S_p spaces. The entropic uncertainty relation derivative of the sum of S_r and S_p also receives attention. Initially novel expressions to the Shannon entropies S_r and S_p besides of the entropy sum were proposed to ensure their dimensionless characteristic. Following, we study the behavior of these quantities in confined quantum systems, furthermore we analyze how they can be used for analysis of specific regions of the systems such as rigorous containment. In addition, we study the effects of electron correlation and the mean excitation energies through of the construction using the informational language. The confined quantum systems used for study were the one-dimensional systems submitted to a infinite potential well (particle confined in a box), and to potential harmonic (harmonic oscillator), systems subject to central potential as the spherical type with infinite potential barrier (confined particle in a cage) and to a Coulomb potential (atoms of H_c , He_c^+ e Li_c^{++}) and, finally, we analyzed the systems containing two electrons (atoms of H_c^- , He_c e Li_c^+).

Keywords: Confined quantum systems. Information Theory. Shannon informational entropies.

Sumário

	Lista de ilustrações	viii
	Lista de tabelas	xi
1	INTRODUÇÃO	1
2	TEORIA DA INFORMAÇÃO	6
2.1	Teoria Matemática da Comunicação ou Teoria da Informação	6
3	ADJUNÇÃO ENTRE A TEORIA DA INFORMAÇÃO E A TEORIA QUÂNTICA	11
3.1	Entropia da informação e Teoria Quântica - modo usual	11
3.2	Entropias da Informação modificadas	14
3.3	Entropias da informação como uma medida de correlação	18
3.4	Caracterização de excitações eletrônicas via formalismo informacional	21
4	SISTEMAS FÍSICOS DE INTERESSE	26
4.1	Sistemas quânticos confinados espacialmente	26
4.2	Sistemas confinados submetidos a uma função potencial unidimensional	30
4.2.1	Função potencial do tipo quadrado infinito	31
4.2.2	Função potencial do tipo harmônica	32
4.3	Sistemas confinados submetidos a uma função potencial central	35
4.3.1	Função potencial do tipo esférica infinita	38
4.3.2	Função potencial do tipo coulombiana	39
4.4	Sistemas confinados de duas partículas	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Sistemas confinados submetidos a uma função potencial unidimensional	45
5.1.1	Função potencial do tipo quadrado infinito	45
5.1.2	Função potencial do tipo harmônica	51
5.1.3	Análises para as regiões de confinamento rigoroso	60
5.2	Sistemas confinados submetidos a uma função potencial central	63
5.2.1	Função potencial do tipo esférica infinita	63
5.2.2	Função potencial do tipo coulombiana	68
5.2.3	Análises para as regiões de confinamento rigoroso	76

5.3	Sistemas confinados de duas partículas	80
5.3.1	Análises para as regiões de confinamento rigoroso	98
5.4	Caracterização de excitações eletrônicas via formalismo informacional	106
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
	 APÊNDICES	 113
	APÊNDICE A – ANÁLISE DIMENSIONAL	114
A.1	Definições	114
A.2	Funções transcendentais e quantidades físicas	116
	APÊNDICE B – MÉTODO VARIACIONAL	118
B.1	O Formalismo Variacional	118
	APÊNDICE C – PARÂMETROS VARIACIONAIS	120
	APÊNDICE D – FUNÇÃO DE CORTE DO TIPO SENO	123
	APÊNDICE E – O MÉTODO DE HYLLERAAS	127
E.1	As coordenadas de Hylleraas	127
	APÊNDICE F – LISTA DE PUBLICAÇÕES	130
	Referências	131

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama de um sistema de comunicação.	7
Figura 2 – Distribuições de probabilidade referentes aos sistemas pictóricos A , B e C	10
Figura 3 – Curva característica do poder de freamento em função das energias dos íons incidentes na matéria alvo.	23
Figura 4 – Representação esquemática da função potencial do tipo quadrado infinito.	31
Figura 5 – Curva representando uma aproximação parabólica (curva tracejada) de um potencial arbitrário.	33
Figura 6 – Curva representando uma aproximação parabólica (curva tracejada) de um potencial arbitrário e onde são erguidas barreiras de potencial confinantes na posição x_c	35
Figura 7 – Valores esperados das energias E em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$	46
Figura 8 – Entropias de Shannon S_x e S_p em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$	47
Figura 9 – Densidades de probabilidade no espaço das posições $ \phi_1(x) ^2$, $ \phi_2(x) ^2$ e $ \phi_3(x) ^2$ em função de x e as densidades de probabilidade no espaço dos momentos $ \tilde{\phi}_1(p) ^2$, $ \tilde{\phi}_2(p) ^2$ e $ \tilde{\phi}_3(p) ^2$ em função de p para a partícula confinada em uma caixa. Distância de confinamento $x_c = 6,0$ u.a..	47
Figura 10 – Valores da soma entrópica S_t em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$	48
Figura 11 – Valores esperados das energias E em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$	51
Figura 12 – Entropias de Shannon S_x e S_p em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$	52
Figura 13 – Densidades de probabilidade no espaço das posições $ \psi_0(x) ^2$, $ \psi_1(x) ^2$ e $ \psi_2(x) ^2$ em função de x e as densidades de probabilidade no espaço dos momentos $ \tilde{\psi}_0(p) ^2$, $ \tilde{\psi}_1(p) ^2$ e $ \tilde{\psi}_2(p) ^2$ em função de p para o oscilador harmônico. Frequência angular de $\omega = 0,500$ u.a..	53
Figura 14 – Densidades de probabilidade no espaço das posições $ \psi_0(x) ^2$ em função de x e no espaço dos momentos $ \tilde{\psi}_0(p) ^2$ em função de p para o oscilador harmônico. Os valores de ω são $0,5$ u.a., $2,5$ u.a. e $5,0$ u.a.	54
Figura 15 – Valores da soma entrópica S_t em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$	54

Figura 16 – Valores esperados da energia E em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando as barreiras de potencial infinitas no estado quântico fundamental.	58
Figura 17 – Entropias de Shannon S_x e S_p em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando as barreiras de potencial infinitas no estado quântico fundamental.	58
Figura 18 – Valores da soma entrópica S_t em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando as barreiras de potencial infinitas no estado quântico fundamental.	59
Figura 19 – Valores da quantidade ξ em função da distância de confinamento x_c	61
Figura 20 – Valores da quantidade τ em função da distância de confinamento x_c	61
Figura 21 – Valores esperados das energias E em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$	64
Figura 22 – Entropias de Shannon S_r e S_p em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$	65
Figura 23 – Soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$	65
Figura 24 – Valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	70
Figura 25 – Entropias de Shannon S_r e S_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	70
Figura 26 – Soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	71
Figura 27 – Valores das quantidades ε_1 , ε_2 e ε_3 em função do raio de confinamento r_c	77
Figura 28 – Valores das quantidades η_1 , η_2 e η_3 em função do raio de confinamento r_c (regressão linear).	77
Figura 29 – Valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	81
Figura 30 – Valores esperados das energias cinética E_c a) e potencial E_p b) em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	83
Figura 31 – Energias de correlação μ_1 e μ_2 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	84
Figura 32 – Entropias de Shannon a) S_r e b) S_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	86
Figura 33 – Soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	87

Figura 34 – Entropias de Shannon de correlação β_1 , β_2 e β_3 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	88
Figura 35 – Valores das quantidades v_1 a) e v_2 b) em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+	98
Figura 36 – Valores esperados da energia de interação entre os elétrons E_{ee} em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+	99
Figura 37 – Valores da quantidade Λ em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+	100
Figura 38 – Energias de excitação média I_m em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	107

Lista de tabelas

Tabela 1	– Valores esperados das energias E em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1, n = 2$ e $n = 3$	49
Tabela 2	– Entropias de Shannon S_x e S_p , bem como a soma entrópica S_t em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1, n = 2$ e $n = 3$	50
Tabela 3	– Valores esperados das energias E em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0, n = 1$ e $n = 2$	55
Tabela 4	– Entropias de Shannon S_x e S_p , bem como a soma entrópica S_t em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0, n = 1$ e $n = 2$	56
Tabela 5	– Valores esperados da energia E , entropias de Shannon S_x e S_p , bem como a soma entrópica S_t em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando o modelo de barreias de potencial infinitas no estado quântico fundamental.	59
Tabela 6	– Valores esperados da energia E e da quantidade ξ em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa e_x^- e para o oscilador harmônico confinado por barreias de potencial e_{osc}^- . Estado fundamental.	62
Tabela 7	– Valores das entropias de Shannon S_x e S_p , da soma entrópica S_t e da quantidade τ em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa e_x^- e para o oscilador harmônico confinado por barreias de potencial e_{osc}^- . Estado fundamental.	63
Tabela 8	– Valores esperados das energias E em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1, n = 2$ e $n = 3$	66
Tabela 9	– Entropias de Shannon S_r e S_p em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1, n = 2$ e $n = 3$	67
Tabela 10	– Valores da soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1, n = 2$ e $n = 3$	68
Tabela 11	– Valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c, He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	72
Tabela 12	– Entropia de Shannon S_r em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c, He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	73

Tabela 13 – Entropia de Shannon S_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	74
Tabela 14 – Valores da soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	75
Tabela 15 – Valores esperados da energia E e das quantidades ε_1 , ε_2 e ε_3 em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola (e_c^-) e para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} . Estado fundamental.	78
Tabela 16 – Valores da soma entrópica S_t e das quantidades η_1 , η_2 e η_3 em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola (e_c^-) e para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} . Estado fundamental.	79
Tabela 17 – Valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	90
Tabela 18 – Valores esperados da energia cinética E_c em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	91
Tabela 19 – Valores esperados da energia potencial E_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	92
Tabela 20 – Energias de correlação μ_1 e μ_2 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	93
Tabela 21 – Entropia de Shannon S_r em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	94
Tabela 22 – Entropia de Shannon S_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	95
Tabela 23 – Valores da soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	96
Tabela 24 – Entropias de Shannon de correlação β_1 , β_2 e β_3 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	97
Tabela 25 – Valores esperados da energia cinética E_c e da quantidade v_1 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Estado fundamental.	102
Tabela 26 – Valores esperados da energia potencial E_p e da quantidade v_2 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Estado fundamental.	103
Tabela 27 – Valores esperados da energia de interação eletrostática entre os elétrons E_{ee} em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Estado fundamental.	104
Tabela 28 – Valores da soma entrópica S_t e da quantidade Λ em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Estado fundamental.	105
Tabela 29 – Energias de excitação média I_m (e.V.) em função do raio de confinamento r_c (u.a.) para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	108

Tabela 30 – Quantidades físicas tidas como padrão de dimensão e os respectivos símbolos.	114
Tabela 31 – Unidades atômicas que possuem nome e símbolos próprios.	115
Tabela 32 – Parâmetros variacionais α em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando o modelo de barreias de potencial infinitas no estado quântico fundamental.	120
Tabela 33 – Parâmetros variacionais para os raios de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	121
Tabela 34 – Parâmetros variacionais para os raios de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.	122
Tabela 35 – Valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	124
Tabela 36 – Entropias de Shannon S_r e S_p e soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	125
Tabela 37 – Parâmetros variacionais para os raios de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.	126

1 Introdução

*A História é a mais importante das ciências,
sei que sem História não há realidade objetiva.*

César Lattes

É relativamente natural, que no esforço do intelecto humano de elaborar teorias para a construção das ciências, conceitos e ideias acabem por transpor fronteiras, encontrando aplicabilidades em áreas diferentes daquelas em que foram pensadas originalmente, nesse sentido, a discussão envolvendo entropia é emblemática. O entendimento e interpretação dessa quantidade pode se dar através de pelo menos três grandes áreas do conhecimento, a saber: a Termodinâmica, a Mecânica Estatística e a Teoria da Informação. Nesse cenário de pluralidade de visões, muitas vezes complementares, podemos perceber que conceitos e ideias nas ciências são mutáveis, podendo ao longo do tempo sofrerem adaptações, utilizando a instigante construção de linguagem de Batel Anjo: *“Existem conceitos que resistem à passagem do tempo, uns pela sua importância, outros pela sua capacidade de se adaptar a novos domínios da ciência. A entropia, mais do que qualquer outro conceito, mantém viva sua importância, a sua utilidade, e porque não, o seu mistério.”* [1].

A Termodinâmica se propõe a fazer um estudo de propriedades macroscópicas da matéria sem considerar do que ela é formada. Historicamente ela surge da sistematização de um conjunto de leis empíricas, ou seja, obtidas através da observação e a sumarização de resultados experimentais. O conceito de entropia nesse arcabouço surge dos trabalhos de Rudolf Clausius a partir dos estudos de Sadi Carnot envolvendo máquinas térmicas. Em seus estudos Rudolf Clausius deriva a relação $\Delta S \geq 0$ para um sistema termicamente isolado. Tal relação pode ser entendida como uma enunciação da segunda lei da Termodinâmica, onde temos que em uma transformação termodinâmica irreversível a quantidade ΔS , ou seja, a variação da entropia sempre aumenta até que o sistema atinja um estado de equilíbrio ($\Delta S > 0$). Por outro lado, quando o processo termodinâmico que o sistema experimenta é reversível, a quantidade ΔS é nula, isto é, não temos variação de entropia ($\Delta S = 0$). Dessa maneira, a entropia é uma função de estado que pode ser interpretada como uma medida de irreversibilidade de processos físicos [2–4].

Com a noção de que a matéria é constituída por componentes microscópicos (teoria atomista) e a inclusão de métodos estatísticos para o tratamento dos sistemas temos a constituição das bases fundamentais da chamada Mecânica Estatística. Um primeiro passo para a construção dessa área pode ser tomado já desde o surgimento da teoria cinética dos

gases, passando pela derivação da função de distribuição das velocidades em um gás ideal no estado de equilíbrio por James Maxwell e chegando até os trabalhos de Ludwig Boltzmann que introduz as noções de microestado e macroestado. Assim, é possível estabelecer uma primeira interpretação estatística da segunda lei da Termodinâmica através da relação $S \sim \omega^1$, nessa ordem, entropia estatística e o número de microestados acessíveis ao sistema. Avançando nesse cenário destaca-se ainda a formalização da Mecânica Estatística utilizando a ideia de ensemble estatístico apresentada por Josiah Gibbs, nesse enquadramento surgem as expressões para a entropia de Boltzmann $S_B = \kappa_B \ln \omega$ e a entropia de Boltzmann-Gibbs $S_{BG} = -\kappa_B \sum_i p_i \ln p_i$, respectivamente, nas formulações dos ensembles microcanônico e canônico. Desta forma, baseado nas expressões S_B e S_{BG} temos essas quantidades podendo ser interpretadas como uma medida de desordem do sistema² [7–9].

As tentativas dos seres humanos em diversas épocas de elaborarem mecanismos de comunicações eficientes são inúmeras, sendo justamente nesse esforço que se dá a construção da Teoria Matemática da Comunicação ou Teoria da Informação. Nesse campo o problema central a ser tratado é de como se reproduzir uma mensagem emitida em um ponto de origem até um ponto de destino deixando de lado as questões da semântica em detrimento às questões de engenharia. Um dos principais conceitos que surge nessa construção é o de entropia da informação ou entropia de Shannon que é uma medida da informação³ originada na escolha de uma dada mensagem dentre um repertório definido por uma fonte de informação [11–13].

Originalmente, tida como uma área autônoma, a Teoria Matemática da Comunicação ou Teoria da Informação passou a ter seus conceitos e principais ideias utilizadas em diversas áreas do conhecimento, principalmente, por meio de sua entropia informacional. Na Física, no contexto da conexão entre Teoria da Informação e Teoria Quântica, são definidas as entropias da informação nos espaços das posições S_r e dos momentos S_p , bem como uma relação de incerteza entrópica baseada na soma $S_t = S_r + S_p$ [14].

Desde as primeiras aplicações, em meados da década de 80, o estudo da entropia da informação no contexto da física atômica e molecular vem obtendo êxito nas descrições e estudo de sistemas quânticos [15–22]. Nesse sentido, já estão postas relações analíticas para uma partícula confinada em uma caixa [23, 24], para o oscilador harmônico [25, 26] e para o átomo de hidrogênio [27, 28]. Além disso, a complexidade dos sistemas [29–31] e caracterizações de processos químicos [32–34] têm feito uso com sucesso das entropias

¹ A célebre relação $S = \kappa_B \ln \omega$ gravada no túmulo de Boltzmann e muitas vezes atribuídas a ele é, mais precisamente, derivada nos trabalhos de Max Planck sobre radiação de corpo negro [5].

² Nesse contexto a desordem é medida pelo número de maneiras de arranjar os estados microscópicos desde que o estado macroscópico permaneça inalterado [6].

³ Em relação à informação recentemente tem se estruturado uma proeminente área de pesquisa: a Informação Quântica. Nessa linha de pesquisa podemos caracterizar duas vertentes, uma primeira que utiliza o conceito de informação com a perspectiva utilizada por Shannon e que desemboca nos chamados computadores quânticos e uma segunda que trata informação como o próprio objeto de estudo da Teoria Quântica [10].

da informação. Ainda, mais especificamente sobre a soma entrópica, temos trabalhos indicando possíveis relações universais para essa quantidade [35–37] e estudos envolvendo qualidade de funções de base [38–40]. Além do que, nesse quadro, os sistemas quânticos confinados espacialmente tem recebido atenção considerável em anos recentes [41–51].

Os sistemas quânticos confinados espacialmente, classe de sistemas físicos de interesse do presente trabalho, que tem suas primeiras aplicações feitas no início da década de 1930 [52–54], a princípio, não é um problema novo na Física. Entretanto, com o advento da capacidade computacional ao que tange o processamento de dados e com o aprimoramento de técnicas e metodologias para a efetivação do confinamento essa temática continua a ser vibrante e atual [55–63]. A introdução da situação de confinamento do sistema, ou seja, a delimitação espacial da atuação da partícula (por exemplo, elétrons ou núcleos de átomos), induz mudanças nas propriedades do sistema confinado em relação ao sistema livre. Tais alterações podem ocorrer, por exemplo, nos espectros de energias, frequências de transição e polarizabilidade [64–66], e se dá devido a interação entre as propriedades quantum-mecânicas da gaiola de confinamento e do objeto confinado [67]. Adicionalmente, em uma primeira aproximação, átomos e moléculas sob altas pressões e objetos astrofísicos densos podem ser tratados como um sistema quântico confinado em barreiras esféricas de potencial infinitas (ver as Refs. [68] e [69] e as referências nelas contidas).

O presente trabalho, utilizando a entropia da informação no contexto da física atômica e molecular juntamente com a relação de incerteza entrópica, tem como objetivo apresentar um estudo envolvendo sistemas quânticos confinados inspirado na Teoria da Informação.

Inicialmente, identificamos um ponto sensível na análise dimensional das expressões usuais das entropias da informação e da soma entrópica. Essa nuance também já foi detectada em trabalhos recentes [70, 71]. Em todo caso, propomos novas formas para as referidas expressões formuladas em termos de constantes fundamentais da física. Desta forma, indicamos que nossas expressões propostas apresentam um caráter mais geral.

As regiões onde os efeitos do confinamento são severos, ou seja, as regiões de confinamento rigoroso também recebem atenção no nosso estudo. Tais regiões são associadas a uma densidade de probabilidade muito concentrada, em contraste com as regiões de confinamento fraco, onde as densidades de probabilidade são menos compactas. Além disso, nessa região, os efeitos de confinamento podem ser tais que o elétron passa a estar ligado, primordialmente, ao potencial confinante (cavidade) ao invés do potencial nuclear, assim, os níveis de energia experimentam uma forte quantização. Eventualmente a situação de confinamento pode se tornar tão efetiva que dá surgimento ao chamados pontos quânticos que, em essência, é tido como um átomo artificial com um número de elétrons onde o potencial do núcleo é substituído pelo potencial de confinamento [72]. Do ponto de vista

energéticas análises já estão disponíveis na literatura [73,74] e, no presente estudo, propomos uma discussão por meio das entropias da informação de Shannon.

O problema de muitos corpos é caracterizado quando as partículas constituintes do sistema interagem simultaneamente entre si, surgindo daí os efeitos de correlação. Especificamente, tratamos das interações entre os elétrons e dos efeitos que isso acarreta, conhecidos em termos gerais como os chamados efeitos de correlação eletrônica. Sem embargo do êxito dos estudos apresentados por meio da energia de correlação para mensurar as interações entre os elétrons, trabalhos baseados nas entropias da informação tem obtido êxito nesse tópico [75–82]. O estudo que apresentamos visa preencher uma lacuna existente nesse tema ao que tange ao tratamento do grau dos efeitos de correlação utilizando a linguagem informacional para sistemas quânticos confinados espacialmente.

Por fim, um último aspecto que o presente trabalho objetiva abarcar é uma análise das excitações eletrônicas. Através dessa quantidade pode-se caracterizar como a matéria absorve energia independentemente da natureza e velocidade da partícula incidente em um alvo. Utilizando uma aproximação local de plasma, juntamente com a entropia da informação, um modelo para esse fenômeno fornece um caminho para a determinação da energia média de excitação [83–86]. Aqui, buscamos aplicar esse modelo em sistemas quânticos confinados espacialmente.

Com o propósito de abranger o conjunto de tópicos apresentados empreendemos o nosso trabalho contendo 6 Capítulos e 6 Apêndices, aos quais passamos a expor, em seguida, os seus principais pontos.

No Capítulo 2 apresentamos as principais ideias envolvendo a Teoria Matemática da Comunicação ou Teoria da Informação que usaremos posteriormente em todo o trabalho. Uma definição que recebe atenção especial nesse capítulo é o de entropia da informação ou entropia de Shannon, quantidade utilizada para medir informação.

No Capítulo 3 indicamos, inicialmente, um ponto de conexão entre Teoria da Informação e a Teoria Quântica. Nesse capítulo já expomos um aspecto inédito do presente trabalho que são as expressões modificadas para as entropias da informação e soma entrópica dimensionalmente consistentes. Além disso, são apresentados as propriedades e fenômenos físicos a serem tratados juntamente como, ou de que forma, essas questões podem ser abordadas do ponto de vista informacional.

No Capítulo 4 passamos em revista os sistemas quânticos confinados espacialmente de interesse. Mais especificamente, fazemos uso de sistemas unidimensionais submetidos à função potencial do tipo quadro infinito (partícula confinada em uma caixa) e a função potencial do tipo harmônica (oscilador harmônico). Os sistemas submetidos a potenciais centrais também são utilizados para estudo, nomeadamente são usadas a função potencial do tipo esférica com barreiras infinitas (partícula confinada em uma gaiola) e a função

potencial coulombiana (átomos hidrogenoides confinados). Encerrando, sistemas contendo dois elétrons são retratados (átomos isoeletrônicos ao hélio confinado).

No Capítulo 5 são analisados os resultados obtidos e uma discussão acerca deles é empreendida e, no Capítulo 6 são sumarizados os principais resultados e aspectos abordados no corrente estudo.

Em relação aos Apêndices: 1) no Apêndice A disponibilizamos uma revisão de questões envolvendo as definições de dimensão física e sistemas de unidades, dedicando especial atenção às quantidades físicas que surgem nos argumentos das funções transcendentais, 2) no Apêndice B pontuamos alguns aspectos do método Método Variacional que é utilizado para resolver aproximadamente a equação de Schrödinger, 3) no Apêndice C organizamos os parâmetros variacionais determinados ao longo do trabalho, 4) no Apêndice D, a título de completeza, apresentamos alguns resultados das quantidades de interesse utilizando uma função de corte diferente da utilizada no corpo principal da tese, 5) no Apêndice E é apresentado o método de Hylleraas que, baseado em coordenadas relativas, introduz diretamente na função de onda do sistema um termo que correlaciona o movimento dos elétrons e, por fim, 6) no Apêndice F listamos os artigos publicados oriundos da nossa pesquisa.

2 Teoria da Informação

Para aqueles que estudaram as ciências físicas é muito significativo que uma expressão como entropia surja nessa teoria como medida de informação.[...] Portanto, ao encontrarmos o conceito de entropia na Teoria da Comunicação, temos o direito de ficarmos bastante agitados[...].

Warren Weaver

O capítulo em questão objetiva apresentar as bases e os principais aspectos da Teoria Matemática da Comunicação ou Teoria da Informação, além de pontuar as quantidades essenciais que serão utilizadas ao longo do trabalho. Nessa construção organizamos as definições sem adentrar aos sutis aspectos de engenharia e matemática intrínsecos à teoria, entretanto, indicamos quando necessário material para aprofundamento.

2.1 Teoria Matemática da Comunicação ou Teoria da Informação

Na literatura convencionou-se que a Teoria Matemática da Comunicação ou, simplesmente, Teoria da Informação tem início no ano de 1948 com a publicação do trabalho de Claude Shannon¹ chamado *A Mathematical Theory of Communication* [11]. Não obstante a importância desse trabalho o esforço de elaborar tal teoria conta com contribuições anteriores e, naturalmente, posteriores a essa data. Nesse sentido, temos os trabalhos de Harry Nyquist [88] sugerindo uma quantificação dos dados telegráficos e de Ralph Hartley [89] delimitando a ideia de informação e indicando sua medida por meio de uma função logarítmica. Além disso, o esforço de Warren Weaver é essencial para ampliar os horizontes de aplicabilidades dos trabalhos de Shannon levando a Teoria Matemática da Comunicação a incluir um espectro grande de processos, como, por exemplo, comunicações orais, música, fotografia, cinema e etc [13].

No estudo das ciências é importante o delineamento das definições dos termos que nela são tratados e a determinação do problema central em questão. Uma das sensibilidades ao se trabalhar com a Teoria da Informação é que alguns dos termos que compõem o seu arcabouço têm aplicações diárias no sentido do senso comum, não corroborando,

¹ Conhecido como pai da Teoria da Informação, Claude Elwood Shannon teve dupla graduação em Matemática e Engenharia. Nos laboratórios Bell trabalhou principalmente na chamada *Teoria da Comunicação dos Sistemas de Sigilo*, teoria que lidava com criptografia de dados, esse projeto foi finalizado em 1945, porém foi mantido de forma secreta até 1948. Logo após esse período ele passa a se dedicar a construção de uma Teoria da Comunicação em termos mais gerais [87].

necessariamente, ao significado de como a teoria os trata. Desse modo é essencial buscar definir univocamente os termos que a Teoria da Informação faz uso.

Na perspectiva de delimitação anteriormente apontada entende-se por comunicação o processo em que um mecanismo influencia ao outro por meio de uma mensagem partilhada entre ambos. Ademais, o problema central da teoria em questão é como reproduzir em um ponto de destino uma mensagem (ou a mais aproximada possível) emitida em um ponto de origem. O modelo geral do sistema de comunicação pode ser representado pelo diagrama da Figura 1, sendo composto das seguintes partes [12]

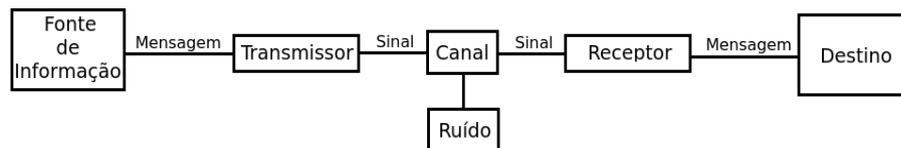


Figura 1 – Diagrama de um sistema de comunicação.

- a *fonte de informação* que seleciona uma mensagem dentre um grupo de mensagens disponíveis. Essas mensagens podem ser frases completas a serem escolhidas ou, ainda, tal repertório pode ser composto por uma sequência de símbolos elementares podendo ser tomados como exemplo as 26 letras e o espaço que formam os 27 caracteres da língua portuguesa (a fonte seleciona um caractere por vez até a formação de uma mensagem completa a ser enviada),
- o *transmissor* que transforma a mensagem em um sinal (codificação) que é enviado pelo *canal* de comunicação,
- o *ruído* que introduz alterações externas impostas ao sinal, também conhecido como deformações,
- o *receptor* que recupera a mensagem original enviada (decodificação) e, finalmente,
- a mensagem chega ao seu *destino*.

Adicionalmente, o esquema apontado abstrai os aspectos semânticos da mensagem focando nos processos ligados estritamente à engenharia. Em outras palavras, a Teoria da Informação tem originalmente como base a busca de soluções em problemas e questões ligados aos tópicos mais técnicos da engenharia.

Um conceito que tem papel fundamental dentro da presente teoria e que talvez seja aquele que mais se distancia da ideia reproduzida no senso comum é o de informação. Tida no cotidiano como algo relacionado ao conhecimento, aqui a definição de informação é unívoca e quantificável, sendo compreendida como uma medida da escolha de uma

mensagem dentre um repertório disponível, além disso tal quantidade é diretamente proporcional à variabilidade do referido repertório. Ainda, a definição de informação está atrelada a ideia de incerteza, pois essa última também é proporcional ao aumento do repertório. Assim, informação e incerteza são duas noções que estão intrinsecamente ligadas.

Nesse cenário Shannon apresenta uma quantidade que caracteriza-se por mensurar a quantidade de informação ou incerteza originada na escolha de uma dada mensagem dentre um repertório disponível por uma fonte de informação. Tal quantidade, para o caso em que a fonte trabalha de forma discreta, é dada por [11]

$$S(p_1, \dots, p_n) = -\sum_{i=1}^n p_i \log_2(p_i) , \quad (2.1)$$

onde n representa o grupo de mensagens completas, p_i é a probabilidade de ocorrência de cada mensagem i com as restrições $\sum_{i=1}^n p_i = 1$ e $p_i \geq 0$. Convenciona-se que $0 \log_2 0 \equiv 0$, caso em que temos $i = a$ e $p_a = 0$. Para o caso onde a fonte de informação trabalha de forma contínua deriva-se uma equação análoga a Eq. (2.1) dada por [11]

$$S(p(x)) = -\int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) \log_2 p(x) , \quad (2.2)$$

onde $p(x)$ é uma densidade de probabilidade contínua com as restrições $\int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) = 1$ e $p(x) \geq 0$.

A escolha da base da função logarítmica é arbitrária, desde logo, uma mudança de seu valor indica na prática um processo de multiplicação da função por uma constante. Por outro lado, a definição da base define a unidade de medida informacional, tomando como exemplo, quando a base do logaritmo é 10 a unidade informacional é o Hartley ou quando a base é o número $e = 2,718$ a unidade é o nat.

Nos trabalhos ligados diretamente aos sistemas de comunicação a unidade informacional que recebe destaque é o bit². Tal unidade provem da definição da base 2 para a função logarítmica e na prática representa uma escolha fundamental entre dois eventos, podendo ser reproduzida por um circuito elétrico onde temos um interruptor que estando aberto ou fechado permite ou não a passagem de corrente [90].

A origem das Eqs. (2.1) e (2.2) parte de um princípio axiomático. Ou seja, demonstre-se que as referidas equações cumprem as três propriedades abaixo requeridas para S exercer o papel de mensurar quantidade de informação:

1. S é contínua em p_i ,

² Do inglês *binary digit*.

2. se todos os eventos i tem iguais probabilidades, ou seja, $p_i = p_2 = \dots = p_n$ a quantidade de informação é máxima, sendo S é uma função monotonicamente crescente com o número de eventos possíveis n e
3. se uma escolha é dividida em duas escolhas sucessivas o S original deve ser a soma ponderada dos valores individuais de S . Essa propriedade, na prática tem a função de garantir que S seja simétrica em relação aos seus argumentos, ou seja, garante que $S\left(\frac{a}{b}, \frac{c}{d}\right) = S\left(\frac{c}{d}, \frac{a}{b}\right)$.

A demonstração que as Eqs. (2.1) e (2.2) cumprem tais propriedades em alguns momentos é bastante intrincada na sua forma original [11] e sua demonstração foge do escopo do presente trabalho. Entretanto, na literatura temos construções bastante inventivas que permitem chegar às quantidades que medem informação sem adentrar em uma elaboração matemática mais sutil [90–94].

Um primeiro ponto de proximidade que podemos considerar entre a Teoria da Informação e a Física (uma segunda conexão é apresentada no Capítulo 3 trabalhando-se com densidades de probabilidade) é sugerindo que as Eqs. (2.1) e (2.2) sejam analisadas no contexto da entropia de Boltzmann-Gibbs, pelo menos em dois sentidos:

1. a fonte de informação recebe um tratamento estatístico levando em consideração o repertório constituído das várias mensagens, analogamente como a Mecânica Estatística descreve um sistema macroscópico levando em consideração os seus constituintes microscópicos e
2. a quantidade de informação é proporcional a liberdade de escolha (variabilidade) do repertório oriundo da fonte de informação, assim como a fórmula de Boltzmann-Gibbs é proporcional a quantidade total de microestados acessíveis a um dado sistema macroscópico.

Nessas circunstâncias a Eq. (2.1) no caso discreto ou a Eq. (2.2) no caso contínuo são conhecidas como entropia da informação ou entropia de Shannon. Nesse ponto surge a noção de informação sendo, de alguma forma, ligada à entropia.

As definições da entropia de Shannon para sistemas discretos e contínuos, nessa ordem, dadas pelas Eqs. (2.1) e (2.2), possuem propriedades semelhantes. Entretanto, uma diferença que surge entre as duas formulações é que a Eq. (2.2) pode assumir valores negativos (ver pag. 631 da Ref. [11]), enquanto que a Eq. (2.1) adota apenas valores positivos. Além disso, avançando nas articulações dessas noções, conceitos como por exemplo as entropias de Shannon relativa, conjunta e condicional, e também os teoremas de positividade da entropia relativa e subaditividade emergem [91, 95].

Para ilustrar a associação das ideias envolvendo entropia, informação e incerteza apresentamos na Figura 2 distribuições de probabilidade referentes aos sistemas pictóricos A , B e C .

No sistema A a distribuição de probabilidade é equiprovável, ou seja, todos os eventos i tem igual probabilidade de ocorrer, sendo máxima a variabilidade do sistema, bem como a quantidade de informação, incerteza e entropia em relação aos outros sistemas.

No sistema B , que é um sistema intermediário entre os sistemas A e C , constatamos a existência de uma tendência à ocorrência de certos eventos i em relação a outros, ou seja, alguns eventos tem maior probabilidade de ocorrer. Desta maneira a variabilidade do sistema é menor, conseqüentemente possui menor quantidade de informação, incerteza e entropia em relação ao sistema A .

O sistema C é um caso limite dos três sistemas em que a tendência de ocorrência de determinados eventos é maior, assim sendo a variabilidade do sistema é menor, da mesma maneira que a informação, incerteza e entropia em comparação aos outros sistemas.

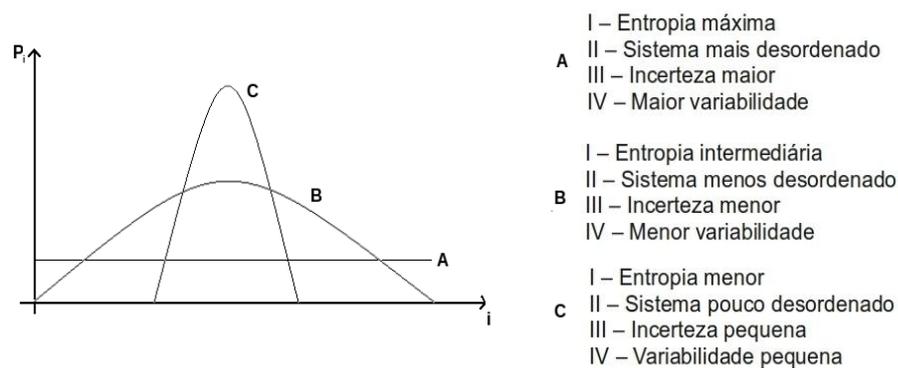


Figura 2 – Distribuições de probabilidade referentes aos sistemas pictóricos A , B e C .

A Teoria da Informação é bastante robusta no tratamento de telecomunicações pois, entre outras aplicações, é possível quantificar a informação enviada de um ponto de origem a um ponto de destino. Mais especificamente, o teorema de Shannon para codificação de canais sem ruído tem sido utilizado com êxito no esquema de compressão e codificação de uma mensagem [91].

3 Adjunção entre a Teoria da Informação e a Teoria Quântica

*E no entanto surge uma relação,
Uma pequena relação que se expande como a sombra
De uma nuvem na areia, uma forma na encosta de um morro.*

Wallace Stevens

No presente capítulo apresentamos o arcabouço teórico da adjunção entre a Teoria da Informação e a Teoria Quântica. Inicialmente, discutimos o modo convencional do uso da entropia da informação no contexto da Teoria Quântica na seção 3.1. Seguindo, e já adentrando a uma contribuição inédita do nosso estudo, sugerimos expressões modificadas para as entropias da informação e para a soma entrópica que são mais gerais e dimensionalmente consistentes na seção 3.2. Por fim, examinamos as aplicações onde o formalismo informacional auxilia no estudo de sistemas quânticos nas seções 3.3 e 3.4.

3.1 Entropia da informação e Teoria Quântica - modo usual

A entropia da informação ou entropia de Shannon, quantidade tida como fundamental para a Teoria da Informação, é constituída a partir de uma distribuição de probabilidade adimensional discreta p_i (ver Eq. (2.1)) ou contínua $p(x)$ (ver Eq. (2.2)).

Por outro lado, no contexto probabilístico da Mecânica Quântica, Max Born [96] formulou a interpretação de que a quantidade $\rho(\vec{r})d\vec{r} = |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ é identificada como a probabilidade de que uma medida da posição \vec{r} , no estado $\psi(\vec{r})$, seja um valor compreendido entre \vec{r} e $\vec{r} + d\vec{r}$. Sendo $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$ reconhecida como uma função densidade de probabilidade no espaço das posições tendo dimensão de inverso de posição. Ainda, por uma aplicação da transformada de Fourier na função $\psi(\vec{r})$ obtemos sua correspondente $\tilde{\psi}(\vec{p})$ que, por sua vez, compõem uma densidade de probabilidade no espaço dos momentos $\gamma(\vec{p}) = |\tilde{\psi}(\vec{p})|^2$ tendo dimensão de inverso de momento.

Uma conexão possível entre a Teoria da Informação e a Teoria Quântica pode ser estabelecida com base nas densidades de probabilidade que figuram em ambas às teorias. Aproximadamente desde a década de 1980, utilizando a noção de entropia da informação (ver Eq. (2.2)) e as densidades de probabilidade $\rho(\vec{r})$ e $\gamma(\vec{p})$, normalizadas à unidade e em unidades atômicas, definem-se as entropias da informação adimensionais nos espaços das

posições e dos momentos, respectivamente, por [14]

$$S_r = - \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \ln(\rho(\vec{r})) . \quad (3.1)$$

e

$$S_p = - \int d\vec{p} \gamma(\vec{p}) \ln(\gamma(\vec{p})) . \quad (3.2)$$

As quantidades S_r e S_p são tidas como quantidades mais satisfatórias que as medidas fornecidas pelo desvio padrão¹ para o tratamento de incerteza ou espriamento de distribuições de probabilidade pois, além de caracterizarem distribuições gaussianas, conseguem mapear outras distribuições [97, 98]. Além do mais, S_r pode ser interpretada como um indicador de localização ou deslocalização de uma partícula no espaço e S_p como um medidor de incerteza na determinação do momento de uma partícula.

Na Teoria Quântica as relações de incerteza são tidas como uma das peculiaridades que surgem em relação à Teoria Clássica. Assim, estando o sistema em um estado $\Phi(\vec{r})$, a medida de quaisquer dois observáveis A e B é feita dentro de uma dada precisão. A forma mais geral dessa proposição é expressa no princípio de incerteza generalizado [99], ou seja,

$$\langle (\Delta_\Phi \hat{A}) \rangle \langle (\Delta_\Phi \hat{B}) \rangle \geq \frac{1}{2} \left| \int \Phi^*(\vec{r}) [\hat{A}, \hat{B}] \Phi(\vec{r}) d\vec{r} \right| , \quad (3.3)$$

em que $\langle (\Delta_\Phi \hat{A}) \rangle$ e $\langle (\Delta_\Phi \hat{B}) \rangle$ são os desvios padrão e $[\hat{A}, \hat{B}]$ é o comutador dos observáveis A e B . Em particular, tratando-se dos observáveis posição X e momento P temos o princípio de incerteza de Heisenberg, isto é,

$$\langle (\Delta_\Phi \hat{X}) \rangle \langle (\Delta_\Phi \hat{P}) \rangle \geq \left(\frac{\hbar}{2} \right) . \quad (3.4)$$

Em suma, essa relação mostra que não é possível medir simultaneamente com máxima precisão a posição e o momento de uma partícula.

Uma quantidade proveniente da soma entrópica das quantidades S_r e S_p é a relação de incerteza entrópica², sendo expressa como [100]

$$S_t = S_r + S_p = - \int \int d\vec{r} d\vec{p} \rho(\vec{r}) \gamma(\vec{p}) \ln(\rho(\vec{r}) \gamma(\vec{p})) \geq D (1 + \ln \pi) , \quad (3.5)$$

onde D representa a dimensão espacial do sistema. A partir dessa relação de incerteza envolvendo as entropias da informação pode-se derivar a relação de Heisenberg, nesse sentido a relação (3.5) tem um caráter mais geral. Além disso, dentre outras propriedades, ela é invariante por uma transformada de escala [39] e atinge seu valor mínimo quando se trabalha com funções de onda gaussianas [45].

¹ O desvio padrão é definido como $\langle (\Delta \hat{A}) \rangle = \sqrt{\langle (\hat{A})^2 \rangle - (\langle \hat{A} \rangle)^2}$, onde \hat{A} é o operador de um dado observável físico A .

² Em 1975 Iwo Bialynicki-Birula e Jerzy Mycielski apresentam um elegante desenvolvimento teórico partindo das entropias de Shannon e chegando até a relação de incerteza entrópica, em homenagem aos autores desse trabalho essa relação de incerteza também é conhecida como relação BBM [100].

Por seu posto, apesar de fornecer resultados promissores para descrições e estudos de sistemas quânticos a construção usual apresentada até esse ponto carece de uma maior discussão acerca da análise dimensional das Eqs. (3.1) e (3.2) e da relação (3.5).

Para explicitar a questão pontuada anteriormente seguiremos com uma análise dimensional das quantidades de interesse. Por uma questão de simplicidade nas Eqs. (3.1) e Eq. (3.2), juntamente com a relação (3.5), computaremos as densidades de probabilidade em uma dimensão $\rho(x)$ e $\gamma(p)$ (pode-se estender essa análise para sistemas em maiores dimensões) e não estando necessariamente em unidades atômicas. Ademais, indicaremos as dimensões das quantidades físicas entre colchetes [dimensão], quantidades adimensionais ou sem dimensões físicas indicaremos por [1] e a igualdade dimensional será simbolizada por [=].

Primeiramente, tomemos as Eqs. (3.1) e (3.2) em uma dimensão, sendo dadas, respectivamente, por

$$S_x = - \int_{x_0}^{x_1} dx \rho(x) \ln(\rho(x)) , \quad (3.6)$$

$$S_p = - \int_{p_0}^{p_1} dp \gamma(p) \ln(\gamma(p)) \quad (3.7)$$

e

$$S_t = S_x + S_p = - \int_{x_0}^{x_1} \int_{p_0}^{p_1} dx dp \rho(x) \gamma(p) \ln(\rho(x) \gamma(p)) \geq (1 + \ln \pi) , \quad (3.8)$$

onde x_0 e x_1 são dois valores de posições distintos e p_0 e p_1 valores diferentes de momentos da partícula.

Iniciando a análise dimensional pela Eq. (3.6) temos

$$S_x [=][L] \left[\frac{1}{L} \right] \ln \left[\frac{1}{L} \right] . \quad (3.9)$$

Seguimos para a Eq. (3.7) com

$$S_p [=][P] \left[\frac{1}{P} \right] \ln \left[\frac{1}{P} \right] . \quad (3.10)$$

Já para a relação (3.8) escrevemos

$$S_t [=][L][P] \left[\frac{1}{L} \right] \left[\frac{1}{P} \right] \ln \left[\left[\frac{1}{L} \right] \left[\frac{1}{P} \right] \right] . \quad (3.11)$$

As quantidades entre colchetes [L] e $\left[\frac{1}{L} \right]$ indicam, nessa ordem, dimensões de comprimento e inverso de comprimento. Ainda [P] e $\left[\frac{1}{P} \right]$, respectivamente, indicam dimensões de momento e inverso de momento. Assim, concluímos que as densidades de probabilidade $\rho(x)$ e $\gamma(p)$ acabam por introduzir na função logarítmica grandezas que possuem dimensões físicas.

Entretanto, como resultado conhecido, as funções transcendentais como por exemplo as funções logarítmicas, exponenciais, trigonométricas, entre outras, não comportam grandezas físicas dimensionais em seus argumentos (para uma discussão sobre dimensão física e sistemas de unidades ver Apêndice A), gerando assim uma possível inconsistência nas expressões usuais dadas pelas Eqs. (3.6) e (3.7) e na relação (3.8), para o problema unidimensional, e pelas Eqs. (3.1) e (3.2) e na relação (3.5) para o caso geral.

Para contornar a questão das dimensões físicas inseridas na função logarítmica que compõe as quantidades S_r , S_p e S_t apresentamos na seção 3.2 modificações nessas expressões de modo a assegurar uma análise dimensional fisicamente consistente.

3.2 Entropias da Informação modificadas

A respeito da sensibilidade envolvendo a análise dimensional nas Eq. (3.1) e (3.6), trabalhos recentes já apresentam discussões sobre essa situação. São recomendadas soluções como, por exemplo, inserir no argumento da função logarítmica: uma função tendo o inverso de volume recíproco em unidades apropriadas [70] ou uma função densidade de probabilidade eletrônica calculada em cima do núcleo do átomo [71]. Entretanto, tais propostas são indicadas para situações bem determinadas, sendo a primeira utilizando densidades de probabilidade com um contorno bem delimitado e a segunda tratando-se do cenário onde os valores de S_r adotam apenas valores não negativos.

Uma maneira de contornar o problema das quantidades físicas nos argumentos das funções transcendentais é utilizar uma constante auxiliar com dimensão apropriada de modo a balancear as dimensões envolvidas. Inserindo a constante unitária λ com dimensão de comprimento $[L]$ na Eq. (3.6) temos

$$S_x = - \int_{x_0}^{x_1} dx \rho(x) \ln(\lambda \rho(x)) . \quad (3.12)$$

Assim a Eq. (3.12) tem a seguinte análise dimensional consistente

$$S_{x[=]}[L] \left[\frac{1}{L} \right] \ln \left[[L] \left[\frac{1}{L} \right] \right] . \quad (3.13)$$

Seguindo, para determinarmos uma expressão geral adimensional no formato da Eq. (3.6) definamos

$$f(x) = \rho(x) \ln(\lambda \rho(x)) \quad (3.14)$$

na Eq. (3.12), ficando com

$$S_x = - \int_{x_0}^{x_1} dx f(x) . \quad (3.15)$$

Fazendo uma mudança da variável dimensional x para a variável adimensional u e definindo uma função auxiliar $g(u)$ temos

$$x = \lambda u = g(u) \implies \frac{dg(u)}{du} = \lambda \quad (3.16)$$

e

$$dx = \frac{dg(u)}{du} du . \quad (3.17)$$

Substituindo as relações (3.16) e (3.17) na integral (3.15) temos

$$S_u = - \int_{\lambda u_0}^{\lambda u_1} f(g(u)) \frac{dg(u)}{du} du , \quad (3.18)$$

com $u_0 = \frac{x_0}{\lambda}$ e $u_1 = \frac{x_1}{\lambda}$.

Reescrevendo a Eq. (3.18) levando em consideração a derivada apontada na relação (3.16) temos

$$S_u = - \int_{\lambda u_0}^{\lambda u_1} f(g(u)) \lambda du . \quad (3.19)$$

Recuperando uma expressão análoga à Eq. (3.14) a partir da integral (3.19) temos

$$S_u = - \int_{\lambda u_0}^{\lambda u_1} \rho(\lambda u) \ln(\lambda \rho(\lambda u)) \lambda du . \quad (3.20)$$

Definindo $\tilde{\rho}(u) = \lambda \rho(\lambda u)$ na integral (3.20) obtemos

$$S_u = - \int_{\lambda u_0}^{\lambda u_1} du \tilde{\rho}(u) \ln(\tilde{\rho}(u)) , \quad (3.21)$$

onde $\tilde{\rho}(u)$ e u são quantidades adimensionais.

Para a Eq. (3.7) podemos empreender um processo análogo, ou seja, utilizando a constante unitária κ com a dimensão de momento $[P]$ temos

$$S_p = - \int_{p_0}^{p_1} dp \gamma(p) \ln(\kappa \gamma(p)) . \quad (3.22)$$

Assim a Eq. (3.22) tem a seguinte análise dimensional consistente

$$S_p [=] [P] \left[\frac{1}{P} \right] \ln \left[[P] \left[\frac{1}{P} \right] \right] . \quad (3.23)$$

E, analogamente ao caso anterior, partindo da Eq. (3.22) e fazendo $p = \kappa v$ podemos chegar a

$$S_v = - \int_{\kappa v_0}^{\kappa v_1} dv \tilde{\gamma}(v) \ln(\tilde{\gamma}(v)) , \quad (3.24)$$

onde $\tilde{\gamma}(v)$ e v são quantidades adimensionais.

As integrais (3.6) e (3.21) e as integrais (3.7) e (3.24) possuem entre si formas bastante semelhantes. Entretanto, do ponto de vista da análise dimensional, os pares de integrais apresentados guardam entre si uma profunda diferença. As Eqs. (3.21) e (3.24) podem ser consideradas, respectivamente, versões reescritas das Eqs. (3.6) e (3.7) e são tidas como expressões gerais que não guardam, do ponto de vista dimensional, inconsistência física, em razão das quantidades $\tilde{\rho}(u)$ e $\tilde{\gamma}(v)$ serem por definição adimensionais.

No contexto da Teoria Quântica, no estudo de átomos e moléculas, uma escolha conveniente é definir λ em termos do raio de Bohr a_0 , por meio da relação $\lambda = a_0$, onde ambas as quantidades possuem dimensão de comprimento $[L]$. Assim a Eq. (3.12) fica sendo dada por

$$S_x = - \int_{x_0}^{x_1} dx \rho(x) \ln((a_0) \rho(x)) . \quad (3.25)$$

Por outro lado, definimos a constante κ com dimensão de momento³ $[P]$ por meio da relação $\kappa = \left(\frac{\hbar}{a_0}\right)$ e substituindo-a na Eq. (3.22) temos

$$S_p = - \int_{p_0}^{p_1} dp \gamma(p) \ln \left(\left(\frac{\hbar}{a_0}\right) \gamma(p) \right) . \quad (3.28)$$

Seguindo, utilizando as Eqs. (3.25) e (3.28) para compor a soma entrópica temos

$$S_t = - \int_{x_0}^{x_1} \rho(x) \ln((a_0) \rho(x)) dx - \int_{p_0}^{p_1} \gamma(p) \ln \left(\left(\frac{\hbar}{a_0}\right) \gamma(p) \right) dp . \quad (3.29)$$

Reescrevendo a expressão para S_t obtemos

$$S_t = - \int_{x_0}^{x_1} \int_{p_0}^{p_1} dx dp [\rho(x) \gamma(p)] \left[\ln((a_0)\rho(x)) + \ln \left(\left(\frac{\hbar}{a_0}\right)\gamma(p) \right) \right] . \quad (3.30)$$

Fazendo uma escolha conveniente e trabalhando com as propriedades da função logarítmica chegamos a

$$S_t = - \int_{x_0}^{x_1} \int_{p_0}^{p_1} dx dp [\rho(x) \gamma(p)] \left[\ln((a_0) \left(\frac{\hbar}{a_0}\right) \rho(x)\gamma(p)) \right] . \quad (3.31)$$

Desta forma, chegamos à expressão da soma entrópica, da qual deriva-se a relação de incerteza entrópica, em termos da constante fundamental \hbar , isto é,

$$S_t = - \int_{x_0}^{x_1} \int_{p_0}^{p_1} dx dp [\rho(x) \gamma(p)] [\ln(\hbar \rho(x) \gamma(p))] . \quad (3.32)$$

Fazendo uma análise dimensional da Eq. (3.32) encontramos

$$S_t [=] [L][P] \left[\frac{1}{L} \right] \left[\frac{1}{P} \right] \ln \left[[E][T] \left[\frac{1}{L} \right] \left[\frac{1}{P} \right] \right] . \quad (3.33)$$

³ Fazendo uma análise dimensional de κ , levando em consideração que $[\hbar] = [E][T]$ e $[a_0] = [L]$, onde $[E]$ é a dimensão de energia e $[L]$ dimensão de comprimento, temos

$$[\kappa] = \frac{[E][T]}{[L]} . \quad (3.26)$$

Lembrando que $[E] = \frac{[M][L]^2}{[T]^2}$, onde $[M]$ tem dimensão de massa e $[T]$ dimensão de tempo, temos

$$[\kappa] = \frac{[M][L]^2[T]}{[L][T]^2} = \frac{[M][L]}{[T]} , \quad (3.27)$$

onde justamente o último é a dimensão de momento $[P]$.

Lembrando que $[E] = \frac{[M][L]^2}{[T]^2}$, prosseguimos,

$$S_t[=][1] \ln \left[\frac{[M][L]^2}{[T]^2} [T] \left[\frac{1}{L} \right] \left[\frac{1}{P} \right] \right] . \quad (3.34)$$

Levando em consideração que $[P] = \frac{[M][L]}{[T]}$ ficamos com

$$S_t[=][1] \ln \left[\frac{[M][L]^2}{[T]^2} [T] \left[\frac{1}{L} \right] \left[\frac{1}{\frac{[M][L]}{[T]}} \right] \right] . \quad (3.35)$$

E, finalmente,

$$S_t[=][1] \ln[1] . \quad (3.36)$$

Desta forma, constatamos que a expressão de S_t sugerida pela Eq. (3.32) é dimensionalmente consistente.

Generalizando as expressões (3.25), (3.28) e (3.32) para um sistema n -dimensional chegamos a

$$S_r = - \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \ln((a_0^D) \rho(\vec{r})) , \quad (3.37)$$

$$S_p = - \int d\vec{p} \gamma(\vec{p}) \ln \left(\left(\frac{\hbar}{a_0} \right)^D \gamma(\vec{p}) \right) \quad (3.38)$$

e

$$S_t = - \int \int d\vec{r} d\vec{p} [\rho(\vec{r}) \gamma(\vec{p})] \left[\ln(\hbar^D \rho(\vec{r}) \gamma(\vec{p})) \right] . \quad (3.39)$$

A adoção do expoente D no argumento da função logarítmica auxilia no balanceamento da dimensionalidade, levando em consideração que nessa construção as densidades de probabilidade $\rho(\vec{r})$ e $\gamma(\vec{p})$ são definidas em D dimensões.

De forma sintética, as novas expressões aqui sugeridas para as entropias da informação no contexto da física atômica e molecular dadas pelas Eqs. (3.37), (3.38) e (3.39) (ou no caso do sistema unidimensional as Eqs. (3.25), (3.28) e (3.32)) sendo formuladas em termos das constantes físicas fundamentais a_0 e \hbar são dimensionalmente consistentes. Tais expressões são independentes dos sistemas de unidades empregadas e do sistema quântico a ser tratado (incluindo sistemas de dimensões arbitrárias, ver Refs. [101–104]). Utilizando o sistema de unidades atômicas as expressões sugeridas na presente seção recuperam as formas usuais apontadas na seção 3.1.

Nas duas próximas seções 3.3 e 3.4 discutimos as propriedades e características de interesse no presente trabalho dos sistemas quânticos de forma a argumentar de que forma essas questões podem ser estudadas utilizando as entropias da informação no contexto da física atômica e molecular.

3.3 Entropias da informação como uma medida de correlação

A computação das interações entre os elétrons que compõem os átomos, isto é, os efeitos de correlação eletrônica, conduz a uma melhor descrição das propriedades moleculares e atômicas em relação a quando tais efeitos não são levados em consideração. A correlação eletrônica não é observada diretamente no sistema, no sentido que não existe nenhum operador na Mecânica Quântica ligado a ela. Logo, a sua medida é realizada de forma indireta.

A princípio, o estudo da correlação eletrônica se estrutura ao redor de duas fontes fundamentais. Uma primeira que se refere à simetria dos elétrons originando uma interação entre eles por intermédio de uma força de troca, produzindo a chamada correlação de Fermi. Uma segunda fonte primordial surge do efeito da repulsão entre os elétrons por meio de uma força eletrostática dando origem a denominada correlação de Coulomb [105].

No intuito de simplificação da exposição ao que tange à correlação de Fermi tratemos de um sistema composto por dois elétrons. A função de onda total desse sistema pode ser escrita como um produto de funções spin-orbitais ocupadas, conhecida como produto de Hartree, isto é

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)_d = \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\beta_a(w_1)\beta_b(w_2) , \quad (3.40)$$

onde $\phi(\vec{r})$ é a função de onda orbital e $\beta(w)$ é a função de onda de spin dos elétrons 1 e 2 nos estados rótulos como a e b . De acordo com o produto de Hartree o movimento dos elétrons é completamente independente entre si e dizemos ser não correlacionado. Em termos gerais, a fragilidade desse modelo é a distinguibilidade dos elétrons, indicado na função de onda total pelo rótulo d .

Uma função de onda mais refinada para descrever um sistema de dois elétrons leva em consideração que esses são indistinguíveis devendo, desta forma, serem tratados de forma idêntica. Essa suposição pode ser expressa através de uma simetrização ou antissimetrização do produto de Hartree, desta forma a função de onda total (para satisfazer o princípio de Pauli deve ser antissimétrica) é escrita como

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)_{ind} = \frac{1}{2} [\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) \pm \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)] [\beta_a(w_1)\beta_b(w_2) \mp \beta_a(w_2)\beta_b(w_1)] , \quad (3.41)$$

onde o rótulo ind indica a indistinguibilidade do modelo. Com essa construção o movimento de um elétron depende do movimento do outro, nesse caso dizemos que o movimento é correlacionado. Temos aí uma primeira aparição de uma parcela da correlação eletrônica tanto inseridos na parte espacial como na parcela de spin.

Para clarificar de que forma a consideração dos elétrons serem indistinguíveis gera uma dependência entre os seus movimentos trataremos, nesse ponto, da chamada força de troca, manifestação de caráter puramente quântico e que não possui análogo na Mecânica Clássica.

Isto posto, tomemos um sistema unidimensional de dois elétrons e levemos apenas em consideração a parte espacial da função spin-orbital. Inicialmente, para um sistema onde os elétrons são distinguíveis temos

$$\varphi(x_1, x_2)_d = \phi_a(x_1)\phi_b(x_2) \quad (3.42)$$

e para um sistema onde os elétrons são indistinguíveis escrevemos

$$\varphi(x_1, x_2)_{ind} = [\phi_a(x_1)\phi_b(x_2) \pm \phi_a(x_2)\phi_b(x_1)] . \quad (3.43)$$

Ainda, o valor esperado do quadrado da distância de separação entre os dois elétrons é dado por

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle - 2\langle x_1 x_2 \rangle . \quad (3.44)$$

Prosseguindo, determinaremos o valor esperado do quadrado da distância de separação entre os elétrons distinguíveis $\varphi(x_1, x_2)_d$ representado pela Eq. (3.42) e para os elétrons indistinguíveis $\varphi(x_1, x_2)_{ind}$ postos pela Eq. (3.43) [106].

Para o caso das partículas distinguíveis utilizando o produto de Hartree dada pela Eq. (3.42) temos que:

$$\langle x_1^2 \rangle = \int x_1^2 |\phi_a(x_1)|^2 dx_1 = \langle x^2 \rangle_a , \quad (3.45)$$

$$\langle x_2^2 \rangle = \int x_2^2 |\phi_b(x_2)|^2 dx_2 = \langle x^2 \rangle_b \quad (3.46)$$

e

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \int x_1 |\phi_a(x_1)|^2 dx_1 \int x_2 |\phi_b(x_2)|^2 dx_2 = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b . \quad (3.47)$$

Substituindo as Eqs. (3.45), (3.46), (3.47) na Eq. (3.44) obtemos o valor esperado do quadrado da distância de separação entre os elétrons distinguíveis como sendo

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_d = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b . \quad (3.48)$$

Por outro lado, para o caso das partículas indistinguíveis representada pela função de onda dada Eq. (3.43) temos

$$\langle x_1^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b \right) , \quad (3.49)$$

onde

$$\langle x^2 \rangle_a = \int x_1^2 |\phi_a(x_1)|^2 dx_1 \quad (3.50)$$

e

$$\langle x^2 \rangle_b = \int x_1^2 |\phi_b(x_1)|^2 dx_1 . \quad (3.51)$$

Além disso,

$$\langle x_2^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b \right) , \quad (3.52)$$

onde

$$\langle x^2 \rangle_a = \int x_2^2 |\phi_a(x_2)|^2 dx_2 \quad (3.53)$$

e

$$\langle x^2 \rangle_b = \int x_2^2 |\phi_b(x_2)|^2 dx_2 . \quad (3.54)$$

Ainda,

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \pm 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2 , \quad (3.55)$$

em que

$$\langle x \rangle_{ab} \equiv \int x \phi_a^*(x) \phi_b(x) dx. \quad (3.56)$$

Substituindo as Eqs. (3.49), (3.52), (3.55) na Eq. (3.44) obtemos o valor esperado do quadrado da distância de separação entre os elétrons indistinguíveis, ou seja,

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{ind} = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2 \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \mp 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2 . \quad (3.57)$$

Examinando as respostas dos valores esperados do quadrado da distância de separação entre os elétrons distinguíveis e indistinguíveis, dados nessa ordem, pelas Eqs. (3.48) e (3.57), concluímos que é a parcela dada em termos de $\langle x \rangle_{ab}$ (Eq. (3.56)) que diferencia os dois resultados. É justamente tal parcela de onde sobressai uma sobreposição das funções de onda dos dois elétrons em questão, resultando em uma interação mútua por meio da chamada força de troca. Desta forma, evidenciamos de que modo a tomada de suposição de indistinguilidade dos elétrons acarreta naturalmente com a inclusão da interação entre eles, chamado de forma geral como correlação de Fermi.

Uma segunda fonte de correlação tem origem no termo de interação de natureza eletrostática entre os elétrons, de carácter repulsivo, essa contribuição se refere à chamada correlação de Coulomb e sua manifestação se dá, do ponto de vista didático, de forma mais clara de que a exposta anteriormente. Com a inclusão do termo $V_{ee} (|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ na equação de Schrödinger computamos as interações entre os elétrons de maneira contínua, ou seja, uns influenciando diretamente o movimento individual dos outros ou por meio de médias eletrônicas. A inclusão dessa parcela na equação de Schrödinger do sistema apresenta uma melhora muito significativa em relação à quando esse termo não é levado em consideração.

Do ponto de vista quantitativo o modo comumente usado para medir os efeitos de correlação é por meio de uma análise energética. Uma definição operacional que recebeu notável atenção na literatura é a de energia de correlação dada por

$$E_{corr} \equiv E_{ex} - E_{HF} , \quad (3.58)$$

onde E_{ex} é uma energia tida como exata e E_{HF} é o valor da energia calculada por meio do método aproximativo de Hartree-Fock⁴ [109]. Além dessa definição, outras medidas de efeitos de correlação baseados nas energias são utilizadas com sucesso [110–114].

⁴ No método aproximativo de Hartree-Fock as interações entre os elétrons são consideradas como valores médios, desta forma não é levado em consideração os efeitos de correlação em sua completude. Uma série de métodos estão postos na literatura para incluir os efeitos de correlação no sistema [107, 108].

A energia de correlação, apesar de ser muito pequena em comparação com a energia total do sistema, é muitas vezes da mesma ordem de grandeza das diferenças de energia que se deseja calcular ou da ordem de grandeza das energias das ligações químicas. Desta forma, dentre outras propriedades dos sistemas quânticos em estudo, por exemplo energias de dissociação e espectros de transição tem uma descrição mais sofisticada quando se leva em consideração tais efeitos.

Não obstante o êxito dos estudos utilizando a energia como uma medida de correlação, medidas baseadas na entropia da informação têm recebido atenção. Em determinadas situações é sabido que a computação das interações eletrônicas no sistema provoca o aumento da correlação eletrônica, acarretando uma deslocalização da densidade de carga do sistema. Enquanto que o efeito da retirada da interação entre os elétrons é justamente fabricar uma densidade mais compacta e localizada. As quantidades S_r e S_p , que podem servir como medidas de localização e deslocalização, são tratadas como boas estimativas para mensurar o grau de interação entre os elétrons. A soma entrópica S_t também tem guardado sucesso na quantificação dos efeitos da interação entre os elétrons.

A observação dos efeitos de correlação em sistemas quânticos livres (não confinados espacialmente) por meio da soma entrópica S_t já apresenta resultados na literatura. Tendo como exemplos estudos realizados com átomos de Lítio [115] e Berílio [116], juntamente com alguns elementos de suas respectivas séries isoeletrônicas (no caso do lítio com algumas exceções), concluindo que os valores de S_t aumentam com a inclusão de efeitos de correlação nas funções de onda dos sistemas.

Além disso, investigação numérica envolvendo cálculos de funções de onda Hartree-Fock restrito e utilizando funções obtidas através de configurações de interações simples e duplas (CISD⁵), para os compostos H₂O, HF, NH₃, CO, HCN, CH₃, OH, CH₃F, C₂H₆, HCl, HOOH e HNO mostram que existe uma tendência, com apenas algumas exceções, que na proporção que se leva em consideração os efeitos de correlação, os valores de S_r aumentam enquanto que os valores de S_p diminuem. Além disso, os valores de S_t aumentam [117]. Um estudo analítico interpretando a soma entrópica como indicador do grau de correlação e uma conexão entre S_t e energia de correlação é obtida para o átomo de hélio e alguns elementos de sua série isoeletrônica [118].

3.4 Caracterização de excitações eletrônicas via formalismo informacional

O estudo de excitações eletrônicas tratado no presente trabalho se dá no contexto das interações que uma partícula carregada incidente tem com um material alvo. Ao

⁵ Do inglês *Configuration Interaction Singles and Doubles*.

penetrar em um meio material a partícula paulatinamente transfere energia cinética para o referido meio. Mais precisamente, no caso eletrônico⁶ a transferência de energia acontece por meio de colisões inelásticas entre as partículas incidentes que são normalmente íons e os elétrons dos átomos que compõem o meio material alvo. Tais interações podem gerar processos físicos como ionização e/ou excitação eletrônica dos íons e dos átomos, capturas eletrônicas ou emissões de radiações eletromagnéticas [120].

A análise da capacidade de um material em ser penetrado por uma partícula carregada é caracterizada pela taxa de energia perdida pela partícula por unidade de comprimento atravessado da matéria. Essa quantidade recebe o nome de poder de freamento e é escrita como [120]

$$P_f = -\frac{dE}{dx}. \quad (3.59)$$

Com essa definição, a Eq. (3.59) que é uma quantidade de importância central nesse tipo de estudo tem dimensão de força, sendo assim fisicamente identificada como uma espécie de força freadora.

Uma primeira análise que fazemos acerca do comportamento físico da quantidade P_f diz respeito à curva de freamento em função da energia da partícula incidente [121]. Na Figura 3 temos uma representação dessa curva dividida em três regiões. Na região III temos os íons com as energias mais altas, nessa região a excitação dos elétrons das camadas internas do alvo é preponderante para o freamento eletrônico e, ainda, os processos de excitação e ionização são relativamente bem caracterizados pela chamada energia de excitação média I_m .

Ao passo que o íon avança às camadas mais internas do alvo (regiões $III \rightarrow II \rightarrow I$) ele passa a capturar elétrons e experimenta um processo gradual de neutralização. Na região II temos como principal característica a ocorrência do pico de Bragg, abaixo desse pico o processo de freamento depende predominantemente das estruturas eletrônicas da partícula incidente e do alvo. Por fim, na região I o estado de ionização do íon é praticamente nulo e o poder de freamento é proporcional à velocidade do íon.

As expressões para o poder de freamento são obtidas dentro do escopo das chamadas Teorias de Freamento. Inicialmente, Bohr [122] propõe um estudo calculando o poder de freamento utilizando conceitos oriundos da Física Clássica. Nesse modelo o íon incidente é tratado como uma partícula pontual que se desloca com velocidade \vec{v} , com carga Ze e massa $M_{ion} \gg m_e$, onde m_e é a massa do elétron alvo. Nesse constructo temos que a velocidade do íon é muito maior do que a velocidade orbital do elétron. A Ref. [123] apresenta de forma didática um esquema para a expressão derivada por Bohr.

⁶ Os processos de interações são habitualmente divididos em dois grupos, a saber: 1) trata da interação da partícula incidente com o alvo como um todo (freamento nuclear) e 2) analisa as interações entre a partícula incidente e os elétrons dos átomos que compõem o alvo (freamento eletrônico) [119].

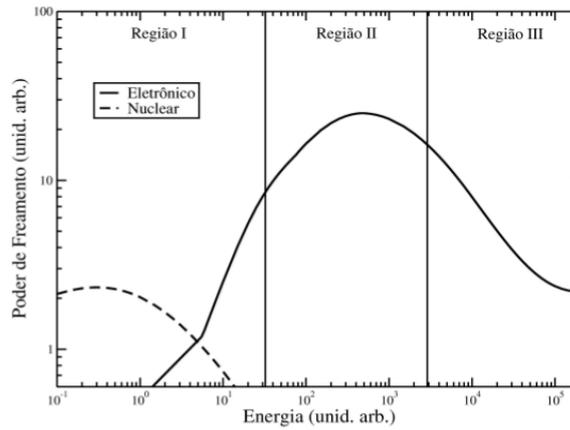


Figura 3 – Curva característica do poder de freamento em função das energias dos íons incidentes na matéria alvo. Figura retirada da Ref. [121].

Um dos primeiros a propor o uso de ideias da Teoria Quântica para o tratamento das interações de íons com a matéria no contexto de freamento é Bethe [124]. Nesse cenário a velocidade do íon incidente é alta (mas não relativística) em comparação à velocidade orbital dos elétrons dos átomos que compõe o material alvo. Nessa elaboração surge a chamada energia de excitação média I_m .

Adiante, Bloch levando em conta uma perturbação na função de onda dos elétrons atômicos apresenta uma construção onde evidencia a ligação entre a teoria proposta por Bohr e a teoria indicada por Bethe. Temos assim a obtenção da chamada expressão de Bethe-Bloch não relativística para o freamento de íons. A Ref. [125] providencia uma revisão dos principais aspectos acerca desses modelos.

Posteriormente Fano [126] apresenta uma versão relativística para a expressão de Bethe-Bloch e também com a adição de termos relevantes. Essa é tida como uma expressão geral e é comumente utilizada no estudo dos processos físicos em questão, a sua forma explícita é dada por

$$P_f(v, I_m) = -\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi N Z_1^2 e^4}{m_e v^2} Z_2 \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{I_m} \right) - \frac{C(v)}{Z_2} - \frac{\delta}{2} - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right]. \quad (3.60)$$

Dentro dos colchetes, o primeiro termo configura a expressão original de Bethe, o segundo termo é devido às correções de camadas (diz respeito ao movimento relativo dos elétrons atômicos), o terceiro termo refere-se à densidade do meio e, por fim, os demais termos são as correções relativísticas. Ainda, e e m_e são, nessa ordem, a carga e a massa do elétron, N é o número de átomos por unidade de volume, além disso Z_1 e Z_2 são os números atômicos do íon incidente e do átomo alvo, respectivamente.

Na Eq. (3.60) o logaritmo da energia de excitação média dos átomos que compõe o

material é definida como

$$Z_2 \ln I_m = \sum_n f_{0n} \ln(E_n - E_0) , \quad (3.61)$$

onde o somatório é sobre os níveis excitados do sistema⁷, E_n é a energia do n -ésimo estado excitado e E_0 é a energia do estado fundamental. A chamada força de oscilador f_{0n} mede a probabilidade de o elétron passar de um estado de menor para um de maior energia (transição eletrônica) [127, 128].

A energia de excitação média I_m cumpre papel central na Eq. (3.60) e guarda importância na sua capacidade de caracterizar a matéria alvo no que se refere à absorção de energia e, como já descrito anteriormente, é tão mais eficaz nesse estudo quanto mais altas forem as velocidades dos íons incidentes (região III da Figura 3). Entretanto, uma das dificuldades desse modelo é a obtenção de dados experimentais ou até mesmo teóricos para a força de oscilador. Do ponto de vista experimental existe uma dificuldade na determinação dos valores de I_m em um espectro de energia de 10 a 1000 e.V. onde os valores de f_{0n} são pouco conhecidos [126].

Uma das ideias para contornar o inconveniente apontado anteriormente é, ao invés de tratar as interações do íon incidente com os elétrons dos átomos da matéria alvo individualmente, fazer com que a interação do íon seja computada do ponto de vista da coletividade dos elétrons do alvo. Uma proposição que ganha destaque nesse contexto é apresentada por Lindhard e Scharff [129] que estudam a interação de uma partícula carregada com um gás de elétrons livres utilizando uma aproximação local de plasma⁸. Em particular, eles aplicam essa ideia para reformular a expressão para a energia de excitação média.

O modelo de aproximação local de plasma (LPA⁹), em essência, consiste em levar em consideração que cada elemento de volume da densidade eletrônica nos átomos se configura como um plasma independente com densidade igual à densidade eletrônica local. Além disso, as frequências de revolução do modelo do elétron independente ω_i e a do plasma ω_p , as duas frequências dominantes em um ponto da densidade eletrônica no modelo de gás de elétrons, são tidas como sendo aproximadamente iguais [129, 133].

Na aproximação LPA, onde as excitações eletrônicas são computadas de forma coletiva, a energia de excitação média é escrita como [134, 135]

$$Z_2 \ln I_m = \int \rho(\vec{r}) \ln [\hbar \gamma \omega_p(\vec{r})] d\vec{r} , \quad (3.62)$$

onde γ é uma quantidade entre 1 e $\sqrt{2}$ (incluída para dar conta das excitações de partículas independentes gerando uma frequência efetiva dada por $\gamma \omega_p$). Ainda, a frequência do

⁷ A energia de excitação é definida como sendo a energia necessária para elevar um sistema de seu estado fundamental para um estado excitado. Nesse sentido, a cada passagem para um estado excitado temos uma energia de excitação específica.

⁸ Para uma revisão envolvendo conceitos sobre a Física do Plasma ver as Refs. [130–132].

⁹ Do inglês *Local Plasma Approximation*.

plasma $\omega_p(\vec{r})$ correspondente à densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ ¹⁰ no ponto \vec{r} é definida como

$$\omega_p(\vec{r}) = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \rho(\vec{r})}{m}}. \quad (3.63)$$

Seguindo, substituindo a Eq. (3.63) na Eq. (3.62), e utilizando o sistema de unidades atômicas, temos

$$Z_2 \ln I_m = \int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d\vec{r} + Z \ln 4\pi + 2Z \ln \gamma. \quad (3.64)$$

Assim, notamos na Eq. (3.64) o aparecimento da quantidade $\int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ que é o negativo da entropia de Shannon no espaço das posições. Ainda, reescrevendo a energia média de excitação I_m em termos de S_r chegamos a

$$I_m = 2\sqrt{\pi}\gamma \exp\left[-\frac{S_r}{2Z_2}\right]. \quad (3.65)$$

Desta forma, utilizando uma aproximação local de plasma, que na prática leva em consideração as excitações eletrônicas do material alvo de forma coletiva, reescrevemos uma expressão para a energia de excitação média com dependência sobre os valores de S_r . Tal expressão dada pela Eq. (3.65) conta com a vantagem, em comparação à Eq. (3.61), de tratar das determinações dos valores de S_r que são relativamente mais acessíveis do que os cálculos dos valores das forças de oscilador f_{0n} requeridos na expressão usual.

Por fim, notar que as Eqs. (3.61) e (3.62) apresentam sensibilidades dimensionais nos argumentos das funções logarítmicas, excepcionalmente aqui trabalharemos com essas formas usualmente utilizadas.

¹⁰ Neste caso estamos trabalhando em um espaço em três dimensões.

4 Sistemas físicos de interesse

*Faça as coisas mais simples que você puder,
porém não se restrinja às mais simples.*

Albert Einstein

Discutimos neste capítulo os sistemas físicos escolhidos para o presente estudo. Nessa perspectiva iniciamos com uma revisão sobre os sistemas quânticos confinados espacialmente na seção 4.1. Em seguida, apresentamos os sistemas específicos utilizados: os sistemas unidimensionais submetidos a uma função potencial do tipo quadrado infinito (partícula confinada em uma caixa) e a uma função potencial do tipo harmônica (oscilador harmônico) são discutidos na seção 4.2. Os sistemas submetidos a funções potenciais de caráter central, mais precisamente a função potencial do tipo esférica com barreira de potencial infinita (partícula confinada em uma gaiola) e a função potencial do tipo coulombiana (átomos hidrogenoides confinados) são revisitados na seção 4.3. Encerrando, os sistemas contendo dois elétrons (átomos isoeletrônicos de hélio confinado) são apresentados ressaltando as aproximações utilizadas para a sua resolução na seção 4.4.

4.1 Sistemas quânticos confinados espacialmente

Os sistemas quânticos confinados espacialmente configuram uma categoria de sistemas em que as partículas ou um conjunto de partículas têm seus movimentos restritos a uma determinada região. De um modo geral, convencionou-se a dividir a modelagem de confinamento em duas descrições que podem ser aplicadas separadamente ou em conjunto atuando no sentido de complementariedade.

Um primeiro grupo trabalha com a função potencial do sistema para simular a situação de confinamento, nesse sentido, pode-se optar pela substituição direta do potencial físico do sistema $V(\vec{r})$ por um potencial modelo $V_{mod}(\vec{r})$ que assegure características de restrição espacial ou pela inclusão de um potencial confinante $V_{conf}(\vec{r})$ no hamiltoniano do sistema livre.

Em particular, os ditos potenciais modelos podem ser divididos em três categorias. Um primeiro tipo incorpora os potenciais que tem um caráter repulsivo e podem ser penetráveis (barreiras de potencial finitas) ou impenetráveis (barreiras de potencial infinitas). Abaixo listamos alguns exemplos desses potenciais,

- Gaiola esférica infinita [136]

$$V^c(r) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 < r < r_c \\ \infty & \text{para } r \geq r_c \end{cases}, \quad (4.1)$$

onde r_c é o raio de confinamento (posição da barreira de confinamento).

- Harmônico [137]

$$V^c(r) = \frac{1}{2}m\omega^2r^2, \quad (4.2)$$

onde m é a massa da partícula e ω é a frequência de oscilação.

- Wood-Saxon [138]

$$V^c(r) = \frac{2\lambda}{1 + \exp[(r_c - r)/\eta]}, \quad (4.3)$$

onde r_c é o raio de confinamento, λ e η controlam, respectivamente, a altura e a inclinação da barreira de potencial.

Um segundo tipo de potencial modelo engloba potenciais com características de atração e são sempre penetráveis, como por exemplo,

- Concha esférica atrativa [139]

$$V^c(r) = \begin{cases} -U_0 & \text{para } r_c \leq r \leq r_c + \Delta \\ 0 & \text{para de outra forma} \end{cases}, \quad (4.4)$$

onde r_c é o raio interno e $r_c + \Delta$ é o raio externo, sendo Δ a diferença entre tais raios, além disso U_0 é a profundidade do poço de potencial.

- δ -potencial [140]

$$V^c(r) = \begin{cases} -U_0 \delta(r) & \text{para } r = r_c \\ 0 & \text{para de outra forma} \end{cases}, \quad (4.5)$$

onde r_c é o raio de confinamento, U_0 é relativo ao potencial e $\delta(r)$ é uma função do tipo delta.

- Concha esférica gaussiana [141]

$$V^c(r) = -U_0 \exp\left(-\frac{(r - r_c)^2}{\sigma^2}\right), \quad (4.6)$$

onde r_c é o raio de confinamento, U_0 é a profundidade do poço de potencial e σ é a meia largura na profundidade $U_0 e^{-1}$.

E, por fim, uma terceira categoria que abarca os potenciais que descrevem átomos em ambientes de plasma. Alguns exemplos desses potenciais são

- Debye [142]

$$V^c(r) = \begin{cases} -Ze^2 \frac{\exp(-\mu r)}{r} & \text{para } 0 < r < r_c \\ \infty & \text{para } r > r_c \end{cases}, \quad (4.7)$$

onde μ é um parâmetro devido ao ambiente de plasma, Z o número atômico e r_c o raio de confinamento.

- Ion-esférico [143]

$$V^c(r) = \begin{cases} \frac{(Z-1)e^2}{2r_c} \left[3 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 \right] & \text{para } 0 < r < r_c \\ 0 & \text{para } r > r_c \end{cases}, \quad (4.8)$$

onde Z é o número atômico e r_c o raio de confinamento.

Os potenciais listados devem ser escolhidos no sentido de contemplar uma descrição acurada do sistema em estudo, assim cada um deles possuem vantagens e desvantagens. O potencial harmônico descreve com relativo sucesso estruturas como pontos quânticos em geometrias de equilíbrio. Já o potencial Wood-Saxon possui a vantagem de dispor de dois parâmetros (λ e η) que podem variar permitindo o estudo de uma vasta gama de sistemas e regimes de confinamento. Os potenciais tipo concha esférica atrativa e δ -potencial tem obtido sucesso no estudo de fulerenos endohedral (sistemas onde átomos e moléculas pequenas são confinados em uma gaiola de carbono com C_n ($n \geq 20$)) e, nesse contexto, o potencial do tipo concha esférica gaussiana é sugerido para contornar instabilidades numéricas devido as descontinuidades inerentes aos dois últimos potenciais. Por fim, os potenciais tipo Debye e ion-esférico são utilizados para o estudo em ambientes plasmáticos.

A geometria espacial do confinamento também deve receber atenção e sua escolha se guia explorando as simetrias do problema. Um primeiro exemplo que apresentamos é o confinamento cilíndrico onde o potencial confinante é dado por [144]

$$V^c(\rho, z) = \begin{cases} -\frac{Z}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} & \text{para } \rho < r_c; D - H < z < D \\ V_0 & \text{para } \rho \geq r_c; z \leq D - H; z \geq D \end{cases}, \quad (4.9)$$

onde r_c é o raio da cavidade cilíndrica, H é a altura do cilindro e D é a distância da partícula a uma das tampas do cilindro. Fisicamente esse potencial simula uma barreira de altura constante na superfície e fora da cavidade cilíndrica, desta forma gerando um campo constante médio devido ao meio circundante.

Um segundo exemplo de geometria de confinamento engenhoso é o confinamento por dois cones. O formato geométrico aqui é o de dois cones unidos por seus vértices com eixos na direção z . O potencial confinante então é escrito como [145]

$$V^c = \begin{cases} 0 & \text{para } \theta_0 < \theta < \pi - \theta_0 \\ \infty & \text{para } \theta \leq \theta_0 \text{ ou } \pi - \theta_0 < \theta \end{cases}. \quad (4.10)$$

O núcleo e os vértices do cone estão na origem, $\vec{r} = (r, \theta, \varphi)$ são as coordenadas esféricas da partícula e θ_0 o ângulo polar da superfície do cone ($0 < \theta_0 < \frac{\pi}{2}$).

Por fim, um terceiro exemplo de geometria de confinamento é do tipo elíptico. Nesse sistema o confinamento é efetivado em uma cavidade esferoidal e o potencial confinante é dado por [66]

$$V^c = \begin{cases} 0 & \text{para } 1 < \xi < \xi_c \\ \infty & \text{para } \xi > \xi_c \end{cases}, \quad (4.11)$$

onde ξ_c está relacionado com a excentricidade da cavidade delimitadora e o sistema é descrito nas coordenadas elípticas (ξ, η, φ) . Esse potencial tem sido usado, por exemplo, no estudo do íon molecular H_2^+ confinado.

Um segundo grupo em que se subdivide a modelagem de confinamento espacial caracteriza-se pelo trabalho efetuado na função de onda do sistema [146, 147]. Nessa perspectiva, a situação de confinamento é introduzida diretamente na função de onda. Na prática as condições de contorno finitas são incorporadas assumindo a parte radial da função $\psi(\vec{r})$ como sendo

$$\psi^c(r) = \phi(r) \Omega(r), \quad (4.12)$$

onde $\phi(r)$ pode ser tomada como sendo a solução da equação de Schrödinger para o sistema livre e $\Omega(r)$ é uma função geralmente chamada de função de corte.

A principal característica da função de corte $\Omega(r)$ é que ela se anula nas fronteiras do confinamento, ou seja, em $r = r_c$. Desta forma a Eq. (4.12) também se anula passando a descrever uma função de onda de um sistema confinado. Alguns exemplos de expressões para $\Omega(r)$ são funções do tipo

- linear [148]

$$\Omega(r) = (r_c - r), \quad (4.13)$$

- polinomial [149]

$$\Omega(r) = \left[1 - \left(\frac{r}{r_c}\right)\right]^n \quad \text{ou} \quad \Omega(r) = \left[1 - \left(\frac{r}{r_c}\right)^n\right] \quad (4.14)$$

onde n é um número que define o grau do polinômio.

- exponencial [150]

$$\Omega(r) = \left(1 - \frac{r}{r_c}\right) \exp\left(\frac{r}{r_c}\right), \quad (4.15)$$

- trigonométricas [151]

$$\Omega(r) = \left[\text{sen}\left(1 - \frac{r}{r_c}\right)\right] \quad \text{ou} \quad \Omega(r) = \left[\cos\left(\frac{\pi r}{2 r_c}\right)\right]. \quad (4.16)$$

Em todos as propostas anteriores r_c é o raio de confinamento do sistema. Adicionalmente, um método aproximativo que é utilizado frequentemente nessa construção é o Método Variacional que, com o suporte do princípio variacional e fazendo uso de parâmetros ajustáveis na Eq. (4.12), determina a melhor função de onda aproximada para o sistema (para uma melhor descrição do método ver Apêndice B).

As regiões ditas serem de confinamento rigoroso são aquelas em que a densidade de probabilidade eletrônica está bem mais concentrada ou compactada em relação às densidades menos localizadas ligadas ao regime de confinamento fraco. Além disso, nesse regime é conhecido que a influência do potencial confinante torna-se preponderante em relação ao potencial nuclear.

Do ponto de vista de uma análise energética resultados na literatura mostram que nas regiões onde o confinamento do sistema se torna muito severo os valores das energias do oscilador harmônico unidimensional confinado tendem aos valores de uma partícula confinada em uma caixa [152], também os valores das energias de átomos hidrogenoides confinados tendem para os valores das energias de uma partícula confinada em uma gaiola [73]. Ademais, constata-se que em átomos multieletrônicos as energias das interações entre os elétrons se tornam, proporcionalmente às energias do átomo, menos substanciais nesse regime de confinamento [74].

O presente trabalho, além de contribuir com uma análise complementar envolvendo as energias, utiliza as entropias informacionais de Shannon, bem como os valores da soma entrópica, para avaliar as tendências que os sistemas quânticos confinados de interesse exibem quando a situação de confinamento torna-se rigorosa. Adicionalmente, sugere uma resposta e interpretação para o recente questionamento apresentado na Ref. [16] em relação ao comportamento da soma entrópica quando o raio de confinamento tende para zero.

4.2 Sistemas confinados submetidos a uma função potencial unidimensional

Os sistemas físicos submetidos à funções potenciais unidimensionais são de interesse na Mecânica Quântica pois, a despeito de serem relativamente simples, o seu tratamento já ilustra o aparecimento de efeitos não clássicos. Ademais, eles contém muitas das características dos sistemas em três dimensões sem apresentarem muitas de suas dificuldades.

De um modo geral, a equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo é escrita sob a forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) , \quad (4.17)$$

onde E é a energia do estado estacionário, m é a massa da partícula, \hbar é a constante de Planck h dividida por 2π e $V(x)$ é a função potencial em uma dimensão em que a partícula está submetida.

A caracterização completa do problema ocorre quando determinamos a função potencial $V(x)$ a ser utilizada na equação de Schrödinger. As funções potenciais específicas são apresentadas nas duas próximas subseções 4.2.1 e 4.2.2, a saber: as funções potenciais do tipo quadrado infinito e do tipo harmônica.

4.2.1 Função potencial do tipo quadrado infinito

Uma das primeiras funções potenciais a ser investigada nos livros de introdução à Mecânica Quântica é a chamada função potencial do tipo quadrado infinito e é normalmente utilizada como exemplo nas primeiras resoluções da equação de Schrödinger.

Essa função potencial compõe a caracterização de um dos primeiros exemplos de sistemas quânticos confinados apresentados, ou seja, a partícula confinada em uma caixa.

A função potencial do tipo quadrado infinito é dada por [153]

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{para } x \leq -\frac{x_c}{2} \text{ ou } x \geq \frac{x_c}{2} \\ 0 & \text{para } -\frac{x_c}{2} < x < \frac{x_c}{2} \end{cases}, \quad (4.18)$$

onde x_c é a distância de confinamento (largura do poço do potencial ou a largura da caixa). Uma reprodução esquemática desse potencial é apresentado na Figura 4.

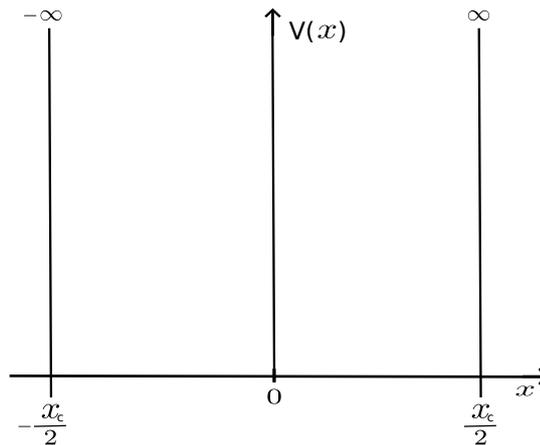


Figura 4 – Representação esquemática da função potencial do tipo quadrado infinito.

De acordo com a função potencial (4.18) no espectro de valores de x compreendidos entre $-\frac{x_c}{2}$ e $\frac{x_c}{2}$ a partícula experimenta um potencial nulo, nesse sentido é tratada como uma partícula livre. Entretanto, nas fronteiras do sistema, mais precisamente em $\phi\left(x = \pm \frac{x_c}{2}\right)$, barreiras de potenciais infinitas são impostas, levando assim ao constrangimento espacial do movimento da partícula.

O desenvolvimento para a resolução da Eq. (4.17) utilizando a função potencial (4.18) pode ser encontrado em detalhe na literatura [153]. Aqui, indicamos diretamente a forma dessa solução dada por

$$\phi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} . \quad (4.19)$$

Impondo as condições de contorno

$$\phi\left(x = \pm \frac{x_c}{2}\right) = 0 \quad (4.20)$$

na Eq. (4.19), além do mais, buscando uma solução não trivial ($\phi(x) = 0$ não é uma solução física aceitável dentro do poço de potencial) chegamos a duas soluções possíveis

$$\phi_n(x) = A_n \cos(k_n x) \quad (4.21)$$

e

$$\phi_n(x) = B_n \text{sen}(k_n x). \quad (4.22)$$

Em ambas às soluções A_n e B_n são constantes de normalização. O parâmetro k_n é conhecido como número de onda, sendo dado por

$$k_n = \frac{n\pi}{x_c} , \quad (4.23)$$

onde n é o chamado número quântico e define os estados fundamental e excitados do sistema. Para a solução do tipo função cosseno temos $n = 1, 3, 5, \dots$; enquanto que, para a solução do tipo seno contamos com $n = 2, 4, 6, \dots$.

A energia total da partícula é quantizada e dada por

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m x_c^2}. \quad (4.24)$$

O espectro de energia no caso do sistema em que a partícula não tem constrangimento espacial (partícula livre), em contraste com a Eq. (4.24), assume quaisquer valores.

4.2.2 Função potencial do tipo harmônica

A função potencial do tipo harmônica surge do protótipo clássico em que uma massa é presa a uma mola de constante de força k . A utilização dessa função potencial na composição da equação de Schrödinger caracteriza, em linhas gerais, o sistema conhecido como oscilador harmônico quântico. Em uma primeira aproximação, tal modelo é utilizado para descrever o movimento relativo dos átomos nas moléculas e nos sólidos, entre outros.

A função potencial harmônica é uma aproximação parabólica em torno de um mínimo local x_0 como podemos visualizar pela curva tracejada em um potencial arbitrário $V(x)$ na Figura 5. Nessa acepção uma partícula fica confinada executando pequenas

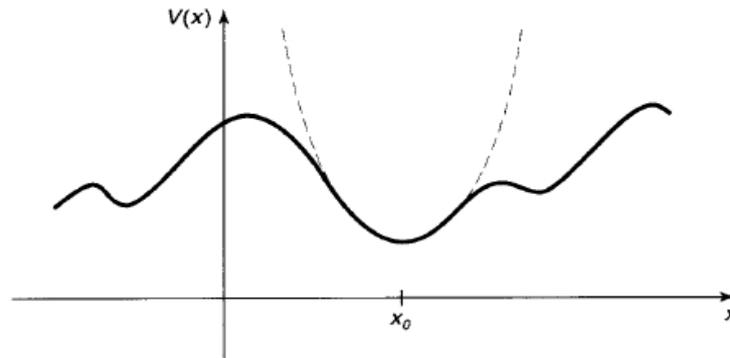


Figura 5 – Curva representando uma aproximação parabólica (curva tracejada) de um potencial arbitrário. Figura retirada da Ref. [106].

oscilações em torno desse mínimo local. Do ponto de vista matemático expandindo o potencial em torno de x_0 temos

$$V(x) = V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots \quad (4.25)$$

Na expressão (4.25) o valor mínimo $V(x_0)$ pode ser subtraído (a origem da energia potencial é arbitrária) e a derivada $V'(x_0)$ é nula já que x_0 é um ponto de mínimo local. Além disso, descartando os termos de ordem superior, obtemos a expressão aproximada

$$V(x) \cong \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2, \quad (4.26)$$

a qual descreve a oscilação para pequenos movimentos com uma constante da mola dada por $k = V''(x_0)$.

A constante da mola pode ser escrita em termos da massa m e da frequência angular do oscilador clássico ω pela relação $k = m\omega^2$ que, aplicada na expressão (4.26), define a função potencial do tipo harmônica unidimensional da seguinte forma [5]

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad (4.27)$$

onde x é o deslocamento da partícula em relação a posição de equilíbrio x_0 .

A solução da equação de Schrödinger (4.17) utilizando a função potencial (4.27) faz uso de diferentes metodologias que vai desde um método algébrico até um método analítico. O método algébrico utiliza os operadores de Dirac [154] que, além de fornecer uma resolução mais direta, é utilizado na introdução da Teoria Quântica de Campos [155]. Já o método analítico aplica o procedimento de Frobenius, destacando-se por oferecer um tratamento mais genérico, aplicado no estudo de diferentes potenciais [156].

Não obstante a metodologia utilizada para a resolução do problema a função de onda solução para o oscilador harmônico unidimensional é dada por

$$\psi_n(x) = A_n e^{-\frac{\beta x^2}{2}} H_n \left(\sqrt{\beta} x \right), \quad (4.28)$$

onde A_n é uma constante determinada pela condição de normalização e $H_n(\sqrt{\beta}x)$ são os polinômios de Hermite [157] e $\beta = \frac{m\omega}{\hbar}$. O subíndice n é um número inteiro não-negativo que indica o estado quântico do sistema.

Para o caso em que o sistema está no seu estado de energia mais baixa, ou seja, em seu estado fundamental ($n=0$), a função de onda solução para a Eq. (4.28) toma a forma

$$\psi_0(x) = A_0 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} . \quad (4.29)$$

Enquanto para o primeiro ($n=1$) e o segundo ($n=2$) estados excitados do sistema temos as respectivas funções de onda soluções,

$$\psi_1(x) = A_1 x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (4.30)$$

e

$$\psi_2(x) = A_2 (4\omega x^2 - 2) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} . \quad (4.31)$$

As energias dos diversos níveis são dadas por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega . \quad (4.32)$$

A vantagem de usar as expressões apresentadas em termos de ω , ao invés de k , reside no fato dessa quantidade ser diretamente proporcional ao valor da energia E .

O sistema caracterizado pela função potencial dada pela Eq. (4.27), do ponto de vista da construção apresentada, pode ser classificado no conjunto dos sistemas quânticos confinados. Entretanto, um modelo mais flexível pode ser alcançado quando são utilizadas barreiras de potencial confinantes no potencial harmônico nas posições x_c (distâncias de confinamento) que podem variar. Na Figura 6 temos uma ilustração da intervenção das barreiras na função potencial em comparação com a Figura 5. Neste caso, a função de onda terá que satisfazer a condição de contorno $\psi(x = \pm x_c) = 0$.

Para determinar a função de onda no estado fundamental para o oscilador harmônico, utilizando as barreiras de potencial, multiplicamos a solução $\psi_0(x)$ por uma função de corte $\Omega(x)$ e introduzimos um parâmetro α a ser determinado através do Método Variacional (ver Apêndice B). Assim, temos

$$\psi_0^c(x) = B e^{-\alpha\left(\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)} \Omega(x) , \quad (4.33)$$

onde B é uma constante de normalização. A função de corte se anula nas fronteiras do sistema, ou seja, $\Omega(x = \pm x_c) = 0$. Especificamos a função $\Omega(x)$ no Capítulo 5.

Por fim, nesse modelo, o potencial confinante do sistema é dado por

$$V^c(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}m\omega^2x^2 & \text{para } |x| < x_c \\ \infty & \text{para } |x| \geq x_c \end{cases} . \quad (4.34)$$

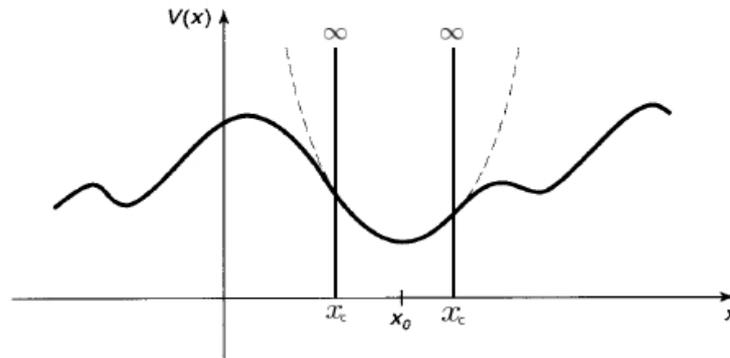


Figura 6 – Curva representando uma aproximação parabólica (curva tracejada) de um potencial arbitrário e onde são erguidas barreiras de potencial confinantes na posição x_c . Figura ilustrativa adaptada da Ref. [106].

A determinação da função solução por meio da Eq. (4.33) e a realização do potencial confinante (4.34) configura mais um padrão para o oscilador harmônico confinado.

Desta maneira apresentamos os sistemas confinados por dois modelos, um primeiro que nos referimos como oscilador harmônico que utiliza o potencial harmônico dado pela Eq. (4.27) e pela função de onda escrita como a Eq. (4.28). Além desse, descrevemos um segundo modelo que chamamos de oscilador harmônico confinado que é caracterizado pelo potencial confinante de barreiras infinitas dado pela relação (4.34) e pela função de onda representada pela Eq. (4.33).

Em outros trabalhos é relatado que através de uma análise envolvendo as energias dos sistemas o oscilador harmônico unidimensional confinado pode ser tratado como um sistema intermediário entre uma partícula confinada em uma caixa e o oscilador harmônico. Essa análise se dá no sentido que, do ponto de vista das energias, quando as distâncias de confinamento tendem para zero o sistema se comporta como uma partícula em uma caixa e, por outro lado, quando essas distâncias tendem para o infinito o sistema tem características do oscilador harmônico [152].

4.3 Sistemas confinados submetidos a uma função potencial central

Os sistemas onde a interação de dois corpos se dá por intermédio de uma força direcionada ao longo da linha que conecta os seus respectivos centros é dito estar submetido a uma função potencial de caráter central. Uma das características desses sistemas é que devido a sua simetria operamos com as coordenadas esféricas para a sua resolução.

A solução desse sistema é apresentado com detalhes na literatura [106, 158–161], aqui passamos em revista os principais aspectos do empreendimento matemático e físico

que levam às soluções.

Utilizamos o modelo de duas partículas interagentes de massas m_1 e m_2 , tratando separadamente o movimento do centro de massa e do movimento relativo das duas partículas. Nesse contexto definem-se duas coordenadas vetoriais, uma referente ao centro de massa do sistema $\vec{\Gamma} = \frac{m_2\vec{r}_2 + m_1\vec{r}_1}{m_2 + m_1}$ e outra relativa às duas partículas $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$. Desta forma definimos uma massa reduzida $\mu = \frac{m_2m_1}{m_2 + m_1}$ e a massa total $M = m_2 + m_1$. Assim obtemos duas equações desacopladas, uma representando o movimento translacional do centro de massa do sistema e a outra o movimento relativo das duas partículas.

Estamos interessados no movimento relativo das duas partículas de onde resultam os níveis de energia e as funções de onda de quadrado integrável de interesse. Admitamos que a partícula 1 está fixa no centro do eixo de coordenadas e possui massa infinita, desta forma o movimento do centro de massa do sistema se anula, restando apenas para exame o movimento relativo da partícula 2 em relação a partícula 1.

Diante do sistema exposto a equação de Schrödinger é dada por

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \varphi(r, \theta, \vartheta) = E\varphi(r, \theta, \vartheta) , \quad (4.35)$$

onde m é a massa da partícula (omitimos o índice 2 da massa da partícula), $\varphi(r, \theta, \vartheta)$ é a função de onda solução, \vec{L} é o operador momento angular¹, E é a energia para o estado estacionário e $V(r)$ é o potencial de caráter central.

A solução $\varphi(r, \theta, \vartheta)$ é o produto de uma parcela radial $\xi_{nl}(r)$ com dependência nos números quânticos n e l e uma parte angular $Y_{lm}(\theta, \vartheta)$ com os números quânticos l e m (método da separação de variáveis). Assim, temos,

$$\varphi(r, \theta, \vartheta) = \xi_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \vartheta) . \quad (4.36)$$

As quantidades $Y_{lm}(\theta, \vartheta)$ são os harmônicos esféricos sob a forma

$$Y_{lm}(\theta, \vartheta) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_{lm}(\cos\theta)e^{im\vartheta} , \quad (4.37)$$

sendo

$$P_{lm}(\cos\theta) = \text{sen}^{|m|}\theta \frac{d^{|m|}}{d(\cos\theta)^{|m|}} P_l(\cos\theta) \quad (4.38)$$

e, finalmente,

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} (\cos^2\theta - 1)^l . \quad (4.39)$$

¹ O quadrado do operador momento angular é definido como $L^2 \equiv -\hbar^2 \left[\frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\text{sen}\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} \right]$.

Adicionalmente, um estudo de autovalores envolvendo o operador momento angular \vec{L}^2 nos leva às relações

$$L^2\varphi(r, \theta, \vartheta) = \hbar^2 l(l+1)\varphi(r, \theta, \vartheta) \quad (4.40)$$

e

$$L_z\varphi(r, \theta, \vartheta) = \hbar m \varphi(r, \theta, \vartheta) , \quad (4.41)$$

onde L_z é a componente angular ao longo do eixo z do sistema de coordenadas. Levando em consideração as relações de comutação $[L_z, H] = [L^2, H] = 0$ temos a diagonalização simultânea de H , L^2 e L_z . Tais relações demonstram que em sistemas submetidos a potenciais centrais o momento angular total é conservado durante a dinâmica do sistema.

Seguindo, substituindo a Eq. (4.36) na Eq. (4.35) e usando a Eq. (4.40) temos a equação radial do sistema

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2}{dr^2} (r\xi_{nl}(r)) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right) \xi_{nl}(r) = E\xi_{nl}(r) . \quad (4.42)$$

Essa equação contém toda a dependência do potencial esfericamente simétrico $V(r)$.

Um aspecto sobre a Eq. (4.42) é visualizarmos os efeitos do momento angular sobre as funções de onda. Fazendo a substituição

$$\xi_{nl}(r) = \frac{\varsigma_{nl}(r)}{r} , \quad (4.43)$$

na Eq. (4.42) (assegurando a condição $\varsigma_{nl}(r \rightarrow 0) \rightarrow 0$ para assim evitarmos que $\xi_{nl}(r)$ seja singular na origem) ficamos com

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \varsigma_{nl}(r) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right) \varsigma_{nl}(r) = E\varsigma_{nl}(r) . \quad (4.44)$$

Interpretamos a Eq. (4.44) como sendo a equação de Schrödinger unidimensional com a solução $\varsigma_{nl}(r)$ e sujeito ao potencial efetivo

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} . \quad (4.45)$$

O termo centrífugo $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ é entendido como uma espécie de barreira de momento angular que repele a partícula para longe do centro do sistema.

Até este ponto trabalhamos com um potencial genérico esfericamente simétrico $V(r)$ na equação de Schrödinger. Pontuando que a parcela angular da solução é a mesma independentemente da forma do potencial. Nas duas próximas subseções 4.3.1 e 4.3.2 definiremos as funções potenciais ditas centrais de interesse, a saber: a função potencial esférica infinita e a função potencial de Coulomb.

4.3.1 Função potencial do tipo esférica infinita

A função potencial esférica infinita quando utilizada na equação de Schrödinger caracteriza o sistema conhecido com partícula confinada em uma gaiola.

A função potencial esférica infinita é dada por

$$V^c(r) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 < r < r_c \\ \infty & \text{para } r \geq r_c \end{cases}, \quad (4.46)$$

onde r_c é o raio de confinamento que tem origem no centro até as fronteiras delimitadas.

De acordo com a função potencial (4.46) na região onde $r > r_c$ a função $\xi_{nl}(r)$ é nula. A região de interesse é a de $0 < r < r_c$ onde determinamos uma função solução $\xi_{nl}(r)$. Em tal região a Eq. (4.42) fica

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2}{dr^2}(r\xi_{nl}(r)) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) \xi_{nl}(r) = E\xi_{nl}(r). \quad (4.47)$$

Introduzindo a notação

$$k^2 = E \frac{2m}{\hbar^2}, \quad (4.48)$$

a Eq. (4.47) toma a forma

$$\frac{d^2 \xi_{nl}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\xi_{nl}(r)}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \xi_{nl}(r) + k^2 \xi_{nl}(r) = 0. \quad (4.49)$$

A solução geral para a Eq. (4.49) é dada por

$$\xi_l(r) = A_l j_l(kr) + B_l \eta_l(kr), \quad (4.50)$$

onde A_l e B_l são constantes de normalização e $j_l(kr)$ e $\eta_l(kr)$ são, nessa ordem, as funções esféricas de Bessel e de Neumann [157].

A função esférica de Neumann $\eta_l(kr)$ na Eq. (4.50) diverge na origem do sistema ($r = 0$). Aplicando a primeira condição de contorno $B_l = 0$ temos

$$\xi_l(r) = A_l j_l(kr). \quad (4.51)$$

Uma segunda sutileza em relação à Eq. (4.50) é que pela continuidade em $r = r_c$ temos que $\xi_{nl}(r_c) = 0$. Diante disso, aplicando a segunda condição de contorno $j_l(kr_c) = 0$ temos a condição

$$k = \frac{\alpha_{nl}}{r_c}, \quad (4.52)$$

onde α_{nl} é o n -ésimo termo da função esférica de Bessel.

As funções esféricas de Bessel são oscilatórias, porém, não são periódicas, exceto quando a função tende a infinito. Nesse sentido existe uma quantidade infinita de zeros

(α_{nl}) para cada função que são obtidos utilizando métodos numéricos. Uma boa compilação desses resultados são indicados na Ref. [162].

Por fim, substituindo a Eq. (4.52) na Eq. (4.51) obtemos a função de onda solução

$$\xi_{nl}(r) = A_{nl} j_l \left[\alpha_{nl} \left(\frac{r}{r_c} \right) \right]. \quad (4.53)$$

Os níveis de energia são dados substituindo a Eq. (4.52) na Eq. (4.48), isto é,

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_c^2} \alpha_{nl}^2. \quad (4.54)$$

A solução completa do sistema sob a forma proposta pela Eq. (4.36) é obtida multiplicando a Eq. (4.53) pela solução angular $Y_{lm}(\theta, \vartheta)$, ou seja,

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \vartheta) = A_{nl} j_l \left[\alpha_{nl} \left(\frac{r}{r_c} \right) \right] Y_{lm}(\theta, \vartheta). \quad (4.55)$$

Para o caso em que o número quântico l é nulo, ou seja, $l=0$ ($m=0$) a função de onda solução para o sistema é dada por

$$\varphi_{n00}(r, \theta, \vartheta) = A_{n0} \left[\frac{\text{sen} \left(\frac{n\pi r}{r_c} \right)}{r} \right] \left(\frac{1}{4\pi} \right) \quad (4.56)$$

e as energias permitidas são

$$E_{n0} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m r_c^2}. \quad (4.57)$$

Onde os valores de $n=1, 2, 3\dots$ indicam os estados do sistema.

Assim, para uma partícula submetida a uma função potencial (4.46) determinamos os níveis de energia dados pela Eq. (4.54) e a solução geral pela Eq. (4.55). Mais especificamente, a solução no caso do número quântico $l=0$ ($m=0$) as soluções são dadas pela Eq. (4.56) e os níveis de energia são dados na Eq. (4.57).

4.3.2 Função potencial do tipo coulombiana

A função potencial do tipo coulombiana tem destaque, pois suas constantes são determinadas de modo que essa função represente o potencial eletrostático de interação entre um núcleo de carga $q = Ze$ com massa m_p (massa dos prótons) e um elétron de carga $q = -e$ com massa m_e . Esse sistema caracteriza os átomos hidrogenoides, onde para $Z=1$ temos o próprio hidrogênio H, $Z=2$ o hélio ionizado He^+ e, por fim, para $Z=3$ temos o lítio duplamente ionizado Li^{++} .

A função potencial do tipo coulombiana é dada por

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, \quad (4.58)$$

onde r é a distância do núcleo ao elétron.

Substituindo a função potencial (4.58) na equação radial do sistema (4.42) obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2}{dr^2}(r\xi_{nl}(r)) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) \xi_{nl}(r) = E\xi_{nl}(r). \quad (4.59)$$

A resolução da Eq. (4.59) passa por vários processos de introdução de variáveis adimensionais e análises assintóticas ou, por outro lado, faz uso de funções hipergeométricas confluentes. Em todo caso, os diferentes métodos conduzem à mesma solução onde, para os estados ligados de energia ($E < 0$), temos

$$\xi_{nl}(r) = A_{nl} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (4.60)$$

em que A_{nl} é a constante de normalização e $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ são os polinômios associados de Laguerre [157], sendo n o número quântico do sistema (as variáveis auxiliares utilizadas são $\rho = 2\Gamma r$, $a \equiv \frac{\hbar}{m^2}$ e $\Gamma = \frac{Z}{na}$).

Os níveis de energia que dependem apenas da parte radial são

$$E_n = -\frac{e^2 m Z^2}{2\hbar^2 n^2}. \quad (4.61)$$

Unindo a solução radial dada pela Eq. (4.60) com os harmônicos esféricos dados pela Eq. (4.37) obtemos a solução completa, isto é,

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \vartheta) = A_{nl} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) Y_{lm}(\theta, \vartheta). \quad (4.62)$$

Para a determinação da função de onda do sistema confinado, para o estado fundamental, multiplicamos a solução livre no estado fundamental dada pela Eq. (4.62) com $n=1$, $l=0$ e $m=0$ por uma função de corte $\Omega(r)$ que se anula nas fronteiras do confinamento. Além disso introduzimos um parâmetro α a ser determinado através do Método Variacional (ver Apêndice B). Assim obtemos

$$\psi_{1,0,0}^c(r) = B e^{-\alpha r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \Omega(r), \quad (4.63)$$

onde B é uma constante de normalização. A função $\Omega(r)$ é determinada no Capítulo 5.

O potencial confinante para esse modelo é dado por

$$V^c(r) = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} & \text{para } 0 < r < r_c \\ \infty & \text{para } r \geq r_c \end{cases}, \quad (4.64)$$

onde r_c é o raio de confinamento do sistema.

Com esse tratamento determinamos a função de onda solução para os átomos hidrogenoides confinados dada pela Eq. (4.63) sob a influência do potencial radial confinante dado pela relação (4.64).

4.4 Sistemas confinados de duas partículas

No caso do sistema de muitas partículas, além de termos de contar com o auxílio de métodos aproximativos para a sua resolução, discussões adicionais são requeridas. Duas particularidades podem ser destacadas nesses sistemas, a saber a identidade distinguível ou indistinguível das partículas e os termos de interações entre elas.

O sistema de duas partículas que tratamos é do tipo que caracteriza, por exemplo, os elementos tratados no presente trabalho, a saber o átomo de hélio e os íons atômicos de hidrogênio negativo H^- e lítio ionizado Li^+ (família isoeletrônica)². Esses elementos possuem dois elétrons, ambos de carga $q = -e$, em movimento ao redor de um núcleo com carga $q = Ze$, onde Z é o número de prótons ou o número atômico.

A equação de Schrödinger independente do tempo do sistema é escrita como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(|\vec{r}_1|) + V(|\vec{r}_2|) + V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \right] \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (4.65)$$

onde m_e é a massa do elétron. Os termos de atração de cada um dos dois elétrons com o núcleo devido às interações eletrostáticas de Coulomb são

$$V(|\vec{r}_1|) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{|\vec{r}_1|} \quad (4.66)$$

e

$$V(|\vec{r}_2|) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{|\vec{r}_2|}, \quad (4.67)$$

onde $|\vec{r}_1|$ e $|\vec{r}_2|$ são as distâncias dos elétrons ao núcleo e $q^2 = Ze^2$. Além disso, o termo de repulsão entre os dois elétrons devido às interações eletrostáticas de Coulomb é

$$V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (4.68)$$

onde $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ é a distância relativa entre os dois elétrons.

Apresentamos soluções para a equação de Schrödinger (4.65) por etapas de inclusão de efeitos de correlação. Essa indicação das soluções aproximadas se dá essencialmente de maneira qualitativa.

Inicialmente, em uma primeira aproximação para a resolução da Eq. (4.65), desconsideramos o termo de interação eletrostática entre os elétrons dada pela Eq. (4.68). Desse modo o hamiltoniano do sistema é a soma de dois hamiltonianos hidrogenoides e a função de onda solução dos elétrons indistinguíveis, obedecendo ao princípio de Pauli, é

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_{nlm}(\vec{r}_1)\varphi_{n'l'm'}(\vec{r}_2)\Phi(w_1, w_2). \quad (4.69)$$

² O íon de hidrogênio negativo é considerado um caso especial da família isoeletrônica do átomo de hélio. Apesar dos dois elementos possuírem dois elétrons as suas estruturas são diferentes. O hélio dispõe de uma estrutura estável, já o hidrogênio negativo, apesar de também ser considerado estável, apresenta um arranjo fracamente ligado (não possui estados excitados ligados) e existe principalmente por causa do efeito de polarização do átomo de hidrogênio [163, 164].

O produto $\varphi_{nlm}(\vec{r}_1)\varphi_{n'l'm'}(\vec{r}_2)$ é a parte espacial ou função orbital e

$$\Phi(w_1, w_2) = [\alpha_{nlm}(w_1)\beta_{n'l'm'}(w_2) - \beta_{n'l'm'}(w_1)\alpha_{nlm}(w_2)] \quad (4.70)$$

é a função de spin. Os rótulos nlm e $n'l'm'$ representam os números quânticos do primeiro e do segundo elétron, respectivamente.

Para o estado fundamental do sistema e tratando de funções orbitais idênticas ($n = n'=1, l = l'=0, m = m'=0$), em coordenadas esféricas, a Eq. (4.69) é escrita como [106]

$$\varphi_{sc}(r_1, r_2) = Ae^{-Z\frac{(r_1+r_2)}{a_0}}\Phi(w_1, w_2), \quad (4.71)$$

onde A é uma constante de normalização e a_0 é o raio de Bohr. O rótulo sc indica a função sem interação de Coulomb entre os elétrons.

A função de onda antissimétrica dada pela Eq. (4.71) não leva em consideração a correlação de Coulomb, pois o termo de interação eletrostática entre os elétrons não foi contabilizado na equação de Schrödinger. Ao que tange à correlação de Fermi, alguma cota de correlação já é inserida pelo termo de spin $\Phi(w_1, w_2)$.

A densidade de probabilidade $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, calculada por meio da Eq. (4.69), tem como resultado $\varphi_{100}^2(\vec{r}_1)\varphi_{100}^2(\vec{r}_2)$, o que significa que a probabilidade de encontrar um elétron no ponto \vec{r}_1 é independente da posição \vec{r}_2 e vice versa, assim o movimento dos elétrons é dito ser não correlacionado (modelo de partículas independentes).

Uma construção mais refinada é realizada levando em consideração o termo de interação eletrostática de Coulomb entre os elétrons $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ na equação de Schrödinger. Nesse modelo um elétron interage com uma nuvem eletrônica que representa o outro elétron blindando parcialmente o núcleo. Alguns dos efeitos diretos dessa inclusão é a diminuição de carga efetiva e a distorção das nuvens eletrônicas dos elétrons.

Para refletir as modificações apontadas anteriormente tomamos a Eq. (4.71) em sua forma geral. Entretanto, tratamos a quantidade Z como um parâmetro variacional τ a ser otimizado pelo Método Variacional, de modo a determinarmos a melhor função de onda aproximada para a situação. Desta forma, a função de onda solução é dada por [106]

$$\varphi_{ic}(r_1, r_2) = Be^{\tau\frac{(r_1+r_2)}{a_0}}\Phi(w_1, w_2), \quad (4.72)$$

onde B é a constante de normalização. Nesse ponto temos incluída a chamada correlação de Coulomb. O rótulo ic indica a função com interação de Coulomb entre os elétrons.

Uma terceira intervenção para sofisticar o modelo ao que tange à inclusão da correlação eletrônica é a introdução do termo $\gamma(r_{12})$. O uso dessa parcela dá origem a uma sobreposição das funções orbitais de cada elétron. Nesse contexto, multiplicando a Eq. (4.72) pelo referido termo, temos [165]

$$\varphi_{mc}(r_1, r_2) = Ce^{\sigma\frac{(r_1+r_2)}{a_0}}\gamma(r_{12})\Phi(w_1, w_2), \quad (4.73)$$

onde C é a constante de normalização, σ é um parâmetro variacional e o rótulo mc indica que a função é correlacionada em relação ao movimento dos elétrons. Além do mais, temos a inclusão da parcela da correlação de Fermi referente a parte espacial. A expressão para $\gamma(r_{12})$ é indicada no Capítulo 5.

Para obtermos as soluções referentes ao confinamento espacial dos sistemas multiplicamos as soluções dadas pelas Eqs. (4.71), (4.72) e (4.73) por uma função de corte $\Omega(r_1, r_2)$ (sua forma é definida no Capítulo 5) de forma que a função de onda do sistema se anule quando $r_1, r_2 = r_c$. Nessa ordem,

$$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2) = D e^{\varpi \frac{(r_1+r_2)}{a_0}} \Omega(r_1, r_2) \Phi(w_1, w_2) , \quad (4.74)$$

$$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2) = E e^{\tau \frac{(r_1+r_2)}{a_0}} \Omega(r_1, r_2) \Phi(w_1, w_2) \quad (4.75)$$

e

$$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2) = F e^{\sigma \frac{(r_1+r_2)}{a_0}} \gamma(r_{12}) \Omega(r_1, r_2) \Phi(w_1, w_2) . \quad (4.76)$$

Notar que na Eq. (4.74) adotamos um novo parâmetro variacional ϖ para determinar a melhor função de onda do sistema confinado. Adicionalmente, as constantes D , E e F são determinadas pelas condições de normalização.

A função potencial confinante para as aproximações apresentadas é dada por

$$V^c(r_i) = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} & \text{para } 0 < r_i < r_c \\ \infty & \text{para } r_i \geq r_c \end{cases} , \quad (4.77)$$

onde r_c é o raio de confinamento e r_i é o raio que vai do núcleo a cada elétron i do sistema.

Com o desenvolvimento apresentado determinamos as funções de onda solução dadas pelas Eqs. (4.74), (4.75) e (4.76) em ordem de inclusão de efeitos de correlação eletrônica. Sendo os valores dos números atômicos para o sistema como $Z=2$, $Z=1$ e $Z=3$ temos, nessa ordem, a caracterização dos átomos confinados de interesse no presente trabalho, ou seja, o hélio He_c^- , o íon negativo de hidrogênio H_c^- e o lítio ionizado Li_c^+ .

5 Resultados e Discussão

*Quando você pode medir algo sobre o qual
está falando, e expressá-lo em números,
você sabe alguma coisa sobre ele.*

Lord Kelvin

Na presente seção são apresentados os dados obtidos e suas análises. Para os sistemas definidos como a partícula confinada em uma caixa ou em uma gaiola, além do oscilador harmônico foram elaborados algoritmos envolvendo as funções de onda exatas dos sistemas a serem compiladas utilizando o pacote computacional *Maple13* e, com base nos resultados obtidos das quantidades de interesse, foram traçados gráficos utilizando os softwares *Qtplot* e *Inkscape*.

Em relação aos sistemas oscilador harmônico confinado por barreira de potencial infinita, além dos sistemas contendo um elétron confinado submetidos a uma função potencial coulombiana no interior do confinamento e dos sistemas confinados de dois elétrons para a determinação das funções de onda foi empregado o Método Variacional. No âmbito desse método aproximativo as funções de onda dos sistemas quânticos confinados, no estado fundamental, podem ser escritas por meio de uma função de onda $\psi_{arb}(\vec{r})$ juntamente com uma função de corte Ω e um ou mais parâmetros variacionais para compor a função de onda do sistema confinado. Os referidos parâmetros são determinados por meio da minimização do funcional energia (para uma descrição mais detalhada do Método Variacional ver Apêndice B). Uma vez determinadas as funções de onda algoritmos foram implementados no pacote computacional *Maple13* para a obtenção dos valores das quantidades pesquisadas e por intermédio dos softwares *Qtplot* e *Inkscape* elaboramos gráficos com tais valores.

O sistema de unidades utilizado é o sistema de unidades atômicas (u.a.). Mais comumente usado em trabalhos na área de física atômica e molecular tal sistema adota como padrão das unidades o valor de quatro constantes fundamentais, a saber: a massa do elétron m_e , a carga elementar e , a constante de força eletrostática $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ e \hbar (constante de Planck h dividida por 2π). Para uma discussão sobre unidades de medidas, particularmente as unidades de medidas atômicas, ver Apêndice A.

5.1 Sistemas confinados submetidos a uma função potencial unidimensional

Aqui são analisados os resultados referentes aos sistemas confinados submetidos a potenciais unidimensionais. Inicialmente fazemos uma discussão acerca da função potencial do tipo quadrado infinito, que caracteriza o sistema físico conhecido como uma partícula confinada em uma caixa, na subseção 5.1.1. A função potencial do tipo harmônica é um núcleo importante na construção do modelo do oscilador harmônico interpretado aqui como um sistema quântico confinado na subseção 5.1.2. E, por fim, investigamos a região de confinamento rigoroso na subseção 5.1.3.

5.1.1 Função potencial do tipo quadrado infinito

Para o estudo de uma partícula confinada em uma caixa utilizamos os três primeiros estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$ representados pelas funções de onda dadas pelas Eqs. (4.21) e Eq. (4.22). Desta forma para diversos valores das distâncias de confinamento x_c são determinados os valores esperados das energias¹, das entropias de Shannon nos espaços das posições S_x e dos momentos S_p , respectivamente, dadas pelas Eqs. (3.25) e (3.28). Além disso são determinados os valores da soma entrópica S_t através da relação (3.32).

Na Tabela 1 estão dispostos os valores esperados das energias E para diferentes valores de x_c para os estados quânticos estudados. O comportamento geral desses resultados é visualizado na Figura 7 (intervalo de $0,100 \text{ u.a.} \leq x_c \leq 1,00 \text{ u.a.}$ dos valores da Tabela 1) onde constatamos as inflexões das curvas quando os valores de x_c tornam-se pequenos. Por outro lado, quando os valores de x_c aumentam os valores das energias tendem aos valores de uma partícula livre (ver Ref. [153]). Os valores esperados das energias crescem com o aumento do número quântico do sistema e são essencialmente os mesmos fornecidos por meio da Eq. (4.24).

No que corresponde ao estudo das entropias de Shannon são apresentados na Tabela 2 os valores de S_x e S_p para diferentes valores de x_c . Além disto, na Figura 8 o comportamento global das curvas de S_x e S_p versus x_c auxilia na interpretação dos resultados.

Os valores de S_x são idênticos para os três estados quânticos estudados, assim sendo, inferimos que essa quantidade é invariante em relação ao número quântico do sistema. Ademais S_x diminui com a restrição de x_c , ou seja, quando a distância de confinamento

¹ O valor esperado da energia de um sistema quântico é determinado por

$$E = \langle E \rangle = \frac{\langle \phi(x) | H | \phi(x) \rangle}{\langle \phi(x) | \phi(x) \rangle}, \quad (5.1)$$

onde H é o hamiltoniano do sistema e $\phi(x)$ é a função de onda.

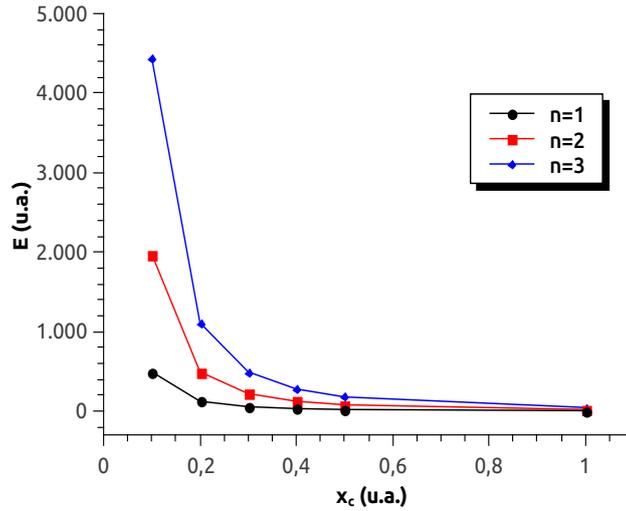


Figura 7 – Valores esperados das energias E em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$.

é reduzida a incerteza na localização da partícula diminui. Por outro lado, os valores de S_p aumentam na ordem de acréscimo do número quântico e com a diminuição de x_c . Os comportamentos de S_x e S_p encontrados são similares aos apresentados na Ref. [47].

Adicionalmente, investigando a Figura 8 determinamos os pontos de cruzamento das curvas S_x e S_p versus x_c . Aproximadamente, para $n = 1$ o ponto de interceptação dessas quantidades se dá em $x_c \approx 4,0127$ u.a. quando $S_x \approx S_p \approx 1,0563$. Para $n = 2$ e $n = 3$ temos os respectivos pontos de interceptação: $x_c \approx 5,0220$ u.a. quando $S_x \approx S_p \approx 1,2845$ e $x_c \approx 5,4120$ u.a. quando $S_x \approx S_p \approx 1,3859$. Assim concluímos que os valores dos pontos de cruzamento das curvas S_x e S_p aumentam com o incremento do número quântico.

Os valores das quantidades S_x (ou em outras seções do trabalho S_r) e S_p podem assumir valores negativos como constatamos na Tabela 2 e pelas Refs. [16, 41, 45, 49]. No contexto da Física Quântica uma possível explicação para esse fato é que quando x_c (ou em outras seções do trabalho r_c) é razoavelmente pequeno a densidade de probabilidade torna-se muito compacta ou grande e $a_0\rho(x) > 1$. Nessa situação $-\rho(x) \ln a_0\rho(x) < 0$ e, então, S_x pode ser negativo [42]. Lembrando que a normalização da função de onda é em relação à integral $\int \rho(x)dx$. Notar que em seu trabalho original Shannon já discute sobre essa possibilidade para distribuições de probabilidades contínuas (ver pág. 631 na Ref. [11]).

Na Figura 9 são apresentados gráficos das densidades de probabilidade no espaço das posições $|\phi_1(x)|^2$, $|\phi_2(x)|^2$ e $|\phi_3(x)|^2$ em função de x e das densidades de probabilidade no espaço dos momentos $|\tilde{\phi}_1(p)|^2$, $|\tilde{\phi}_2(p)|^2$ e $|\tilde{\phi}_3(p)|^2$ em função de p para a distância de confinamento $x_c = 6,0$ u.a.. Apesar dos gráficos estarem em escalas diferentes o grau de espreadimento das distribuições de probabilidade nos fornece uma noção de localização ou

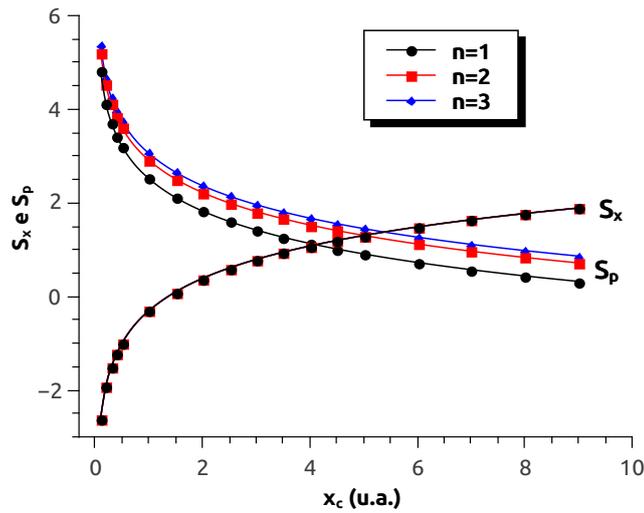


Figura 8 – Entropias de Shannon S_x e S_p em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$.

deslocalização de uma partícula ou a incerteza na determinação do momento.

Levando em consideração que uma das interpretações de S_x seja mensurar a incerteza na localização de uma partícula entendemos que as curvas de $|\phi_1(x)|^2$, $|\phi_2(x)|^2$ e $|\phi_3(x)|^2$ em função de x apresentam um mesmo grau de espraio já que os valores de S_x são iguais para os números quânticos estudados. Por outro lado, percebemos que as curvas de $|\tilde{\phi}_1(p)|^2$, $|\tilde{\phi}_2(p)|^2$ e $|\tilde{\phi}_3(p)|^2$ em função de p aumentam o seu grau de espraio, nessa ordem, corroborando com o aumento da incerteza na determinação do momento da partícula como indica o incremento de S_p com o acréscimo do número quântico na Tabela 2.

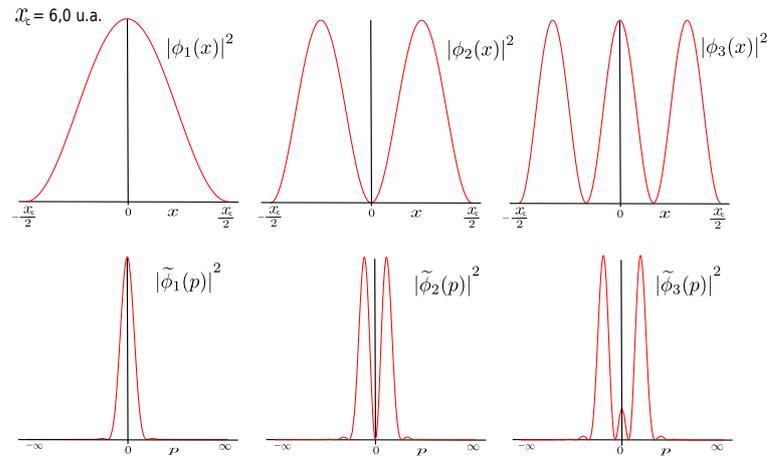


Figura 9 – Densidades de probabilidade no espaço das posições $|\phi_1(x)|^2$, $|\phi_2(x)|^2$ e $|\phi_3(x)|^2$ em função de x e as densidades de probabilidade no espaço dos momentos $|\tilde{\phi}_1(p)|^2$, $|\tilde{\phi}_2(p)|^2$ e $|\tilde{\phi}_3(p)|^2$ em função de p para a partícula confinada em uma caixa. Distância de confinamento $x_c = 6,0$ u.a..

Os valores da soma entrópica S_t em função de x_c estão dispostos na Tabela 2 e seu comportamento geral evidenciado na Figura 10. Nota-se que as variações dos valores de S_x e S_p ocorrem de forma a preservar o valor de S_t constante. Assim, concluímos que os valores dessa quantidade para cada nível quântico verificado é invariante em relação à x_c .

Através da análise gráfica da Figura 10 constatamos que para o estado fundamental a soma S_t adquire o seu menor valor, aumentando com o estado quântico do sistema, comportamento corroborado na Ref. [39]. Por fim, a relação de incerteza entrópica é cumprida para todos os valores de x_c , isto é, fica sempre acima do piso mínimo permitido $S_t = 2,1447$ (ver Eq. (3.5)).

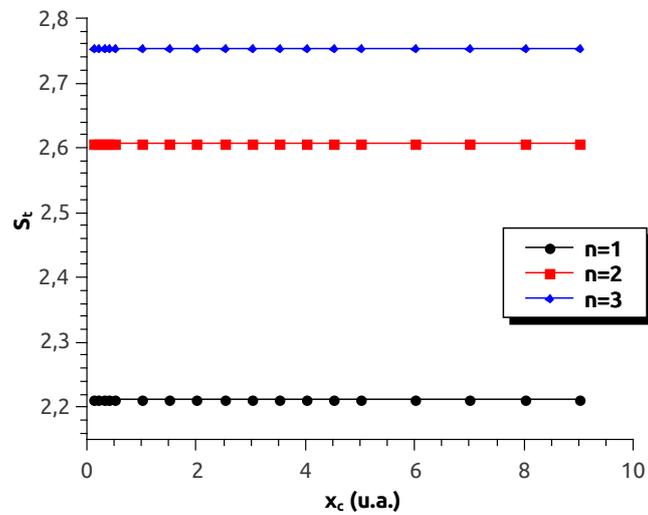


Figura 10 – Valores da soma entrópica S_t em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$.

Tabela 1 – Valores esperados das energias E em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$. Todos os valores em u.a..

x_c	E		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0,1000	493,4802	1973,9209	4441,3221
0,2000	123,3701	493,4802	1110,3305
0,3000	54,8311	219,3245	493,4802
0,4000	30,8425	123,3701	277,5826
0,5000	19,7392	78,9568	177,6529
1,0000	4,9348	19,7392	44,4132
1,5009	2,1906	8,7625	19,7155
2,0000	1,2337	4,9348	11,1033
2,5000	0,7896	3,1583	7,1061
3,0000	0,5483	2,1932	4,9348
3,5000	0,4028	1,6114	3,6256
4,0000	0,3084	1,2337	2,7758
4,5000	0,2437	0,9748	2,1932
5,0000	0,1974	0,7896	1,7765
6,0000	0,1371	0,5483	1,2337
7,0000	0,1007	0,4028	0,9064
8,0000	0,0771	0,3084	0,6940
9,0050	0,0609	0,2434	0,5477

Tabela 2 – Entropias de Shannon S_x e S_p , bem como a soma entrópica S_t em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$. Todos os valores em u.a..

x_c	S_x			S_p			S_t		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0,1000	-2,6094	-2,6094	-2,6094	4,8215	5,2164	5,3625	2,2120	2,6070	2,7531
0,2000	-1,9163	-1,9163	-1,9163	4,1283	4,5232	4,6694	2,2120	2,6070	2,7531
0,3000	-1,5108	-1,5108	-1,5108	3,7229	4,1178	4,2639	2,2120	2,6070	2,7531
0,4000	-1,2231	-1,2231	-1,2231	3,4352	3,8301	3,9762	2,2120	2,6070	2,7531
0,5000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	3,2120	3,6070	3,7531	2,2120	2,6070	2,7531
1,0000	-0,3069	-0,3069	-0,3069	2,5189	2,9138	3,0599	2,2120	2,6070	2,7531
1,5009	0,0992	0,0992	0,0992	2,1128	2,5077	2,6538	2,2120	2,6070	2,7531
2,0000	0,3863	0,3863	0,3863	1,8257	2,2207	2,3668	2,2120	2,6070	2,7531
2,5000	0,6094	0,6094	0,6094	1,6026	1,9975	2,1437	2,2120	2,6070	2,7531
3,0000	0,7918	0,7918	0,7918	1,4203	1,8152	1,9613	2,2120	2,6070	2,7531
3,5000	0,9459	0,9459	0,9459	1,2661	1,6611	1,8072	2,2120	2,6070	2,7531
4,0000	1,0794	1,0794	1,0794	1,1326	1,5275	1,6737	2,2120	2,6070	2,7531
4,5000	1,1972	1,1972	1,1972	1,0148	1,4098	1,5559	2,2120	2,6070	2,7531
5,0000	1,3026	1,3026	1,3026	0,9094	1,3044	1,4505	2,2120	2,6070	2,7531
6,0000	1,4849	1,4849	1,4849	0,7271	1,1221	1,2682	2,2120	2,6070	2,7531
7,0000	1,6391	1,6391	1,6391	0,5730	0,9679	1,1140	2,2120	2,6070	2,7531
8,0000	1,7726	1,7726	1,7726	0,4394	0,8344	0,9805	2,2120	2,6070	2,7531
9,0050	1,8909	1,8909	1,8909	0,3211	0,7160	0,8621	2,2120	2,6070	2,7531

5.1.2 Função potencial do tipo harmônica

Na presente subseção apresentamos os resultados referentes ao uso da função potencial em dois blocos. Na primeira parte discutimos os dados relacionados ao oscilador harmônico e em seguida disponibilizamos as análises feitas para o oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial.

Oscilador harmônico

Nessa primeira parte utilizamos os três primeiros estados quânticos do sistema definidos pelas Eqs. (4.29), (4.30) e (4.31) o que nos permite fazer um estudo variando a frequência de oscilação ω para obtermos os valores esperados das energias E , além de determinarmos as entropias de Shannon S_x e S_p , respectivamente, dadas pelas Eqs. (3.25) e (3.28). Ainda, encontramos os valores da soma entrópica através da relação (3.32).

Os resultados para os valores esperados das energias E em função de ω são apresentados na Tabela 3 e o seu comportamento global visualizado na Figura 11. Verificamos que os valores das energias crescem linearmente com o aumento dos valores de ω e tendem para valores mais próximos relativamente uns dos outros com a diminuição dessa última quantidade, tal comportamento independe do número quântico. Os valores esperados das energias são idênticos aos que podem ser determinados usando a Eq. (4.32).

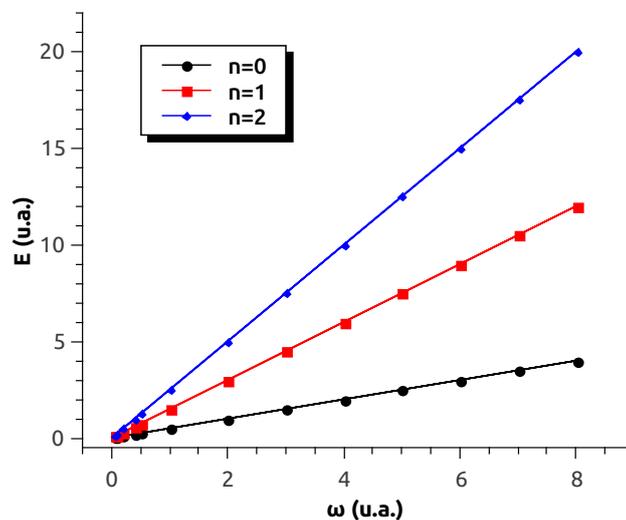


Figura 11 – Valores esperados das energias E em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$.

No que se refere ao estudo das entropias de Shannon estão ordenados na Tabela 4 os valores de S_x e S_p em função de ω . Verificamos que com a diminuição dos valores de ω os valores de S_x aumentam, por outro lado, os valores de S_p diminuem.

A Ref. [39] determina os valores de S_x e S_p para os seis primeiros estados quânticos do oscilador harmônico para $\omega = 1,0000$ u.a. Esse estudo indica que os valores das

entropias de Shannon aumentam com o incremento do número quântico. Nesse sentido confirmamos as tendências apontadas no referido trabalho, além do que generalizamos esse comportamento já que apresentamos resultados para diversos valores de ω que confirmam o aumento de S_x e S_p com o incremento dos valores de n .

Na Figura 12 exibimos as curvas de S_x e S_p versus ω . Em relação aos pontos de interseção entre as curvas S_x e S_p temos que, aproximadamente: para $n = 1$ o ponto de interseção dessas quantidades se dá em $\omega \approx 1,000$ u.a. quando $S_x \approx S_p \approx 1,0724$. Para $n = 2$ e $n = 3$ temos os respectivos pontos de interseção: $\omega \approx 1,000$ u.a. na ocasião em que $S_x \approx S_p \approx 1,3427$ e $\omega \approx 1,000$ u.a. na oportunidade em que $S_x \approx S_p \approx 1,4986$. Deste modo, depreendemos que os pontos de interseção das curvas S_x e S_p acontecem aproximadamente na mesma frequência de oscilação independentemente do estado quântico. Isto ocorre porque para o valor de $\omega = 1,0000$ u.a. e levando em consideração que estamos trabalhando em unidades atômicas o hamiltoniano do sistema é escrito como $H = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}x^2$, ou seja, as densidades de probabilidades nos espaços das posições e dos momentos têm a mesma preponderância de influência no sistema. Ademais, os valores de S_x e S_p onde ocorrem as interseções das curvas aumentam com o incremento do número quântico.

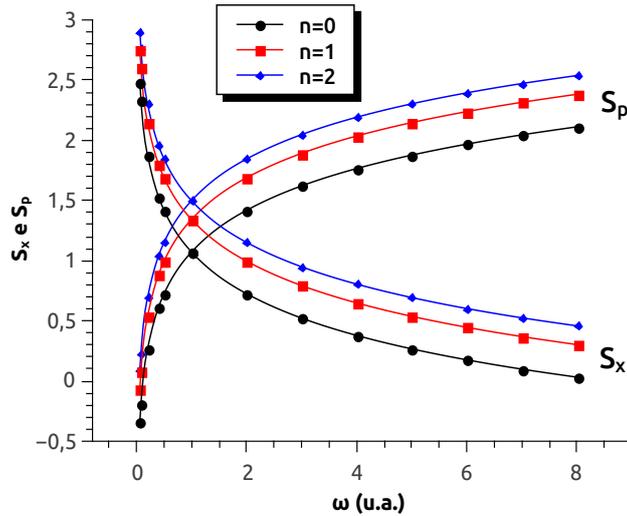


Figura 12 – Entropias de Shannon S_x e S_p em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$.

Na Figura 13 são apresentados, para $\omega = 0,500$ u.a., gráficos das densidades de probabilidade no espaço das posições $|\psi_1(x)|^2$, $|\psi_2(x)|^2$ e $|\psi_3(x)|^2$ em função de x e das densidades de probabilidade no espaço dos momentos $|\tilde{\psi}_1(p)|^2$, $|\tilde{\psi}_2(p)|^2$ e $|\tilde{\psi}_3(p)|^2$ em função de p (escalas diferentes). Constatamos que tanto no espaço das posições quanto no espaço dos momentos as densidades de probabilidade aumentam seu grau de espalhamento com o incremento do número quântico. Isso indica uma maior incerteza na determinação das posições e dos momentos, corroborando com o fato dos valores de S_x e S_p aumentarem os seus valores com o incremento de n de acordo com a Tabela 4.

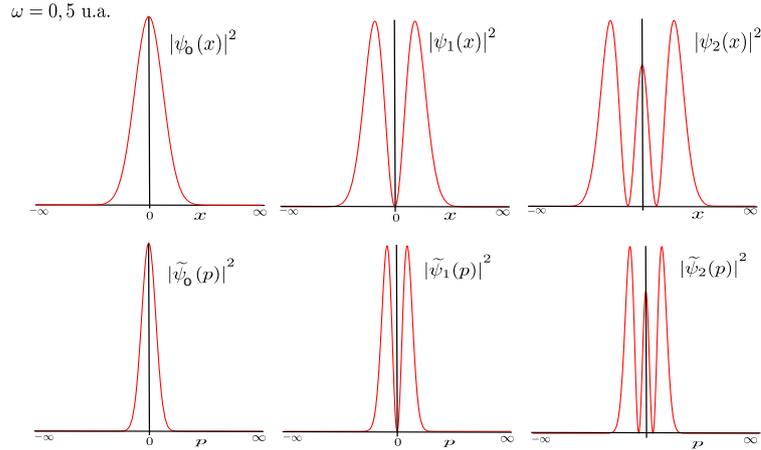


Figura 13 – Densidades de probabilidade no espaço das posições $|\psi_0(x)|^2$, $|\psi_1(x)|^2$ e $|\psi_2(x)|^2$ em função de x e as densidades de probabilidade no espaço dos momentos $|\tilde{\psi}_0(p)|^2$, $|\tilde{\psi}_1(p)|^2$ e $|\tilde{\psi}_2(p)|^2$ em função de p para o oscilador harmônico. Frequência angular de $\omega = 0,500$ u.a..

Uma segunda análise sob o ponto de vista das densidades de probabilidade é empreendida utilizando a função de onda do estado fundamental do oscilador harmônico. Tal função tem forma gaussiana como constatamos pela Eq. (4.29). Por outro lado, a variação da frequência angular ω modifica a amplitude da função gaussiana e por meio dessa característica analisamos a localização ou deslocalização de uma partícula no espaço.

Na Figura 14 temos os gráficos das densidades de probabilidade $|\psi_0(x)|^2$ no espaço das posições em função x e de sua respectiva representação $|\tilde{\psi}_0(p)|^2$ no espaço dos momentos em função de p para diferentes valores ω . Para frequências menores o grau de espriamento das curvas no espaço das posições é maior quando comparada com frequências maiores, indicando assim uma localização crescente com o aumento dos valores de ω como indica a diminuição dos valores de S_x na Tabela 4. Em contrapartida o grau de espriamento das curvas no espaço dos momentos aumenta com o incremento dos valores de ω , o que indica uma maior incerteza em determinar os valores do momento com o aumento da frequência angular como indica o aumento dos valores de S_p na Tabela 4.

Os valores obtidos para a soma entrópica S_t para diferentes valores de ω estão dispostos na Tabela 4 e seus comportamentos gerais explicitados na Figura 15. Percebemos que o valor de S_t é constante para cada número quântico do sistema e aumenta com o acréscimo deste último. Através da análise gráfica da Figura 15 identificamos que o valor de S_t mais baixo corresponde ao estado de menor energia do sistema. Além do mais determinamos que a relação de incerteza entrópica é respeitada para todos os valores de ω para os estados quânticos examinados e atinge o seu menor valor para $n = 0$.

Em termos de comparação entre os sistemas, identificamos que o valor de S_t para o oscilador harmônico no estado fundamental é o mínimo da relação de incerteza. Entretanto,

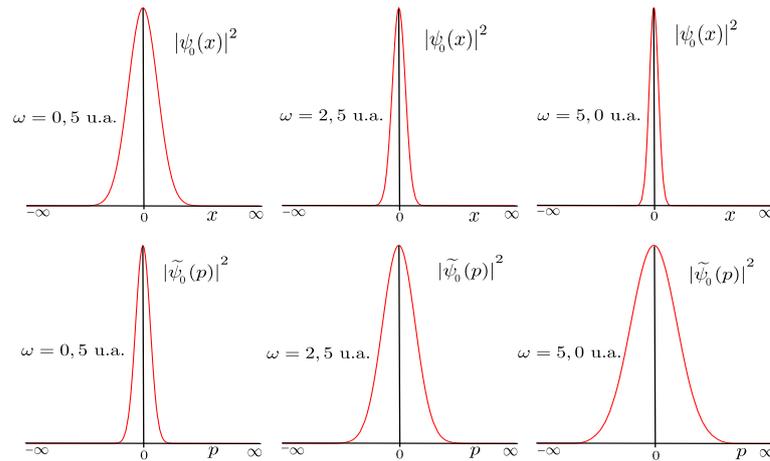


Figura 14 – Densidades de probabilidade no espaço das posições $|\psi_0(x)|^2$ em função de x e no espaço dos momentos $|\tilde{\psi}_0(p)|^2$ em função de p para o oscilador harmônico. Os valores de ω são 0,5 u.a., 2,5 u.a. e 5,0 u.a.

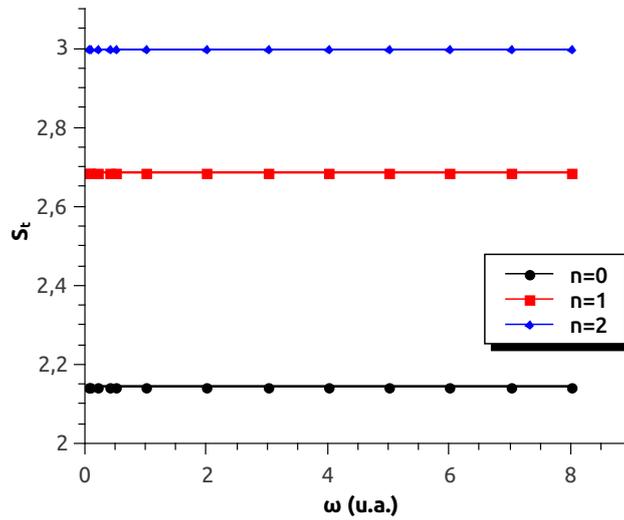


Figura 15 – Valores da soma entrópica S_t em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$.

para os estados excitados, S_t é menor para a partícula confinada em uma caixa em comparação aos valores do oscilador harmônico.

Tabela 3 – Valores esperados das energias E em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$. Todos os valores em u.a..

E			
ω	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
0,0600	0,0300	0,0900	0,1500
0,0800	0,0400	0,1200	0,2000
0,2000	0,1000	0,3000	0,5000
0,4000	0,2000	0,6000	1,0000
0,5000	0,2500	0,7500	1,2500
1,0000	0,5000	1,5000	2,5000
2,0000	1,0000	3,0000	5,0000
3,0000	1,5000	4,5000	7,5000
4,0000	2,0000	6,0000	10,0000
5,0000	2,5000	7,5000	12,5000
6,0000	3,0000	9,0000	15,0000
7,0000	3,5000	10,5000	17,5000
8,0050	4,0025	12,0075	20,0125

Tabela 4 – Entropias de Shannon S_x e S_p , bem como a soma entrópica S_t em função da frequência de oscilação ω para o oscilador harmônico nos estados quânticos $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$. Todos os valores em u.a..

ω	S_x			S_p			S_t		
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
0,0600	2,4791	2,7494	2,9053	-0,3343	-0,0640	0,0919	2,1447	2,6855	2,9972
0,0800	2,3352	2,6056	2,7615	-0,1905	0,0799	0,2357	2,1447	2,6855	2,9972
0,2000	1,8771	2,1474	2,3033	0,2676	0,5380	0,6939	2,1447	2,6855	2,9972
0,4000	1,5305	1,8009	1,9568	0,6142	0,8846	1,0405	2,1447	2,6855	2,9972
0,5000	1,4189	1,6893	1,8452	0,7258	0,9962	1,1520	2,1447	2,6855	2,9972
1,0000	1,0724	1,3427	1,4986	1,0724	1,3427	1,4986	2,1447	2,6855	2,9972
2,0000	0,7258	0,9962	1,1520	1,4189	1,6893	1,8452	2,1447	2,6855	2,9972
3,0000	0,5231	0,7934	0,9493	1,6217	1,8920	2,0479	2,1447	2,6855	2,9972
4,0000	0,3792	0,6496	0,8055	1,7655	2,0359	2,1918	2,1447	2,6855	2,9972
5,0000	0,2676	0,5380	0,6939	1,8771	2,1474	2,3033	2,1447	2,6855	2,9972
6,0000	0,1765	0,4468	0,6027	1,9682	2,2386	2,3945	2,1447	2,6855	2,9972
7,0000	0,0994	0,3698	0,5257	2,0453	2,3157	2,4716	2,1447	2,6855	2,9972
8,0050	0,0323	0,3027	0,4586	2,1124	2,3828	2,5386	2,1447	2,6855	2,9972

Oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial

Nesse segundo bloco de estudos começamos por determinar a expressão da função de corte para o oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial. Algumas formas para essa função já foram testadas [151] e, por mostrar ter uma boa estabilidade numérica, escolhemos a função do tipo polinomial dada por

$$\Omega(x) = \left[1 - \left(\frac{x}{x_c} \right)^2 \right], \quad (5.2)$$

onde x_c é a distância de confinamento.

A função de onda aproximada para o estado fundamental do sistema, em unidades atômicas, é uma composição da função de corte com a Eq. (4.29) resultando em

$$\psi_0^c(x) = B e^{(-\alpha \omega x^2)} \left[1 - \left(\frac{x}{x_c} \right)^2 \right], \quad (5.3)$$

onde B é uma constante de normalização e α é um parâmetro variacional.

Para os nossos cálculos utilizamos o valor único da frequência angular $\omega = 1,0$ u.a.. Seguindo, com os parâmetros variacionais ajustados (Ver Apêndice C) encontramos o valor esperado da energia para cada distância de confinamento x_c usando a Eq. (5.3). Além disso, utilizando essa função de onda calculamos as entropias de Shannon S_x e S_p usando, nessa ordem, as Eqs. (3.25) e (3.28). Os valores da soma entrópica são determinados utilizando a relação $S_t = S_x + S_p$.

Na Tabela 5 estão dispostos os valores esperados da energia E para diferentes valores de x_c , sendo o comportamento global explicitado na Figura 16. Concluímos que com o aumento do confinamento (x_c menor) a energia também aumenta. Por outro lado, com a diminuição do confinamento (x_c maior) a energia tende ao valor do modelo do oscilador harmônico apresentado anteriormente (ver Tabela 3, mais precisamente os valores para $n = 0$ e para $\omega = 1,0$ u.a.).

Os valores esperados da energia obtidos utilizando a função de onda aproximada adotada no presente trabalho são aceitáveis pois são próximos aos valores das energias tidas como exatas apresentados pela Ref. [166]. O trabalho escolhido como referência escreve a função de onda para o oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial em termos de uma função hipergeométrica podendo ser considerada como a função exata do sistema.

Sobre o estudo das entropias de Shannon organizamos na Tabela 5 os valores de S_x e S_p em função de x_c . Os resultados de S_x decrescem com a diminuição de x_c ratificando, dessa forma, a interpretação dessa quantidade mensurar a incerteza na localização de uma partícula. Por outro lado, observamos que os valores de S_p aumentam com a diminuição de x_c . Esses comportamentos são evidenciados na Figura 17 onde visualizamos a inflexão

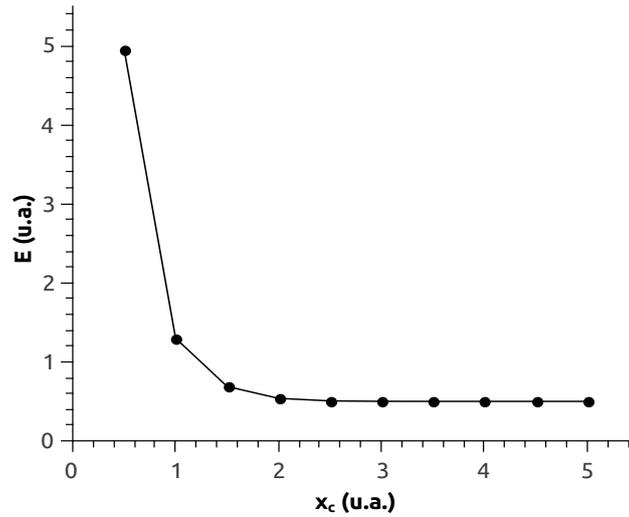


Figura 16 – Valores esperados da energia E em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando as barreiras de potencial infinitas no estado quântico fundamental.

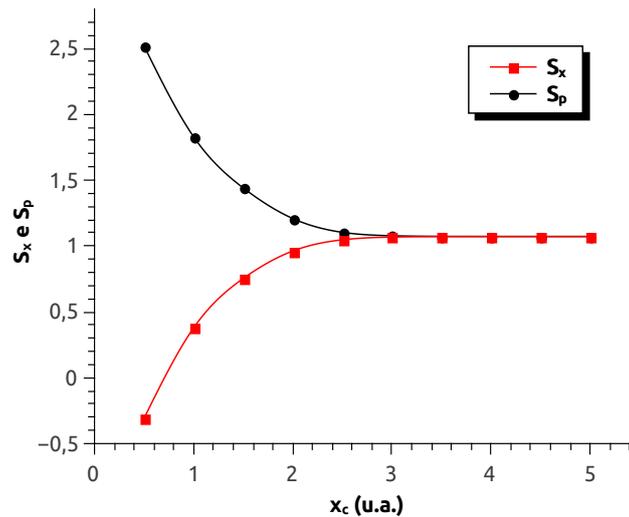


Figura 17 – Entropias de Shannon S_x e S_p em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando as barreiras de potencial infinitas no estado quântico fundamental.

das curvas devido à influência do confinamento e, além disso, o comportamento destas tendendo ao sistema confinado do modelo anterior para valores altos de x_c (ver Tabela 4, mais precisamente os valores para $n = 0$ e para $\omega = 1,0$ u.a.).

Ainda na Tabela 5 são apresentados os valores da soma entrópica em função de x_c e na Figura 18 é ressaltado o comportamento geral dessa quantidade. O valor de S_t é mais alto para a situação de confinamento mais elevada, ou seja, $x_c = 0,5$ u.a., diminuindo com o aumento de x_c . A relação de incerteza é respeitada já que o valor mínimo apresentado para o presente sistema é de $S_t = 2,1447$.

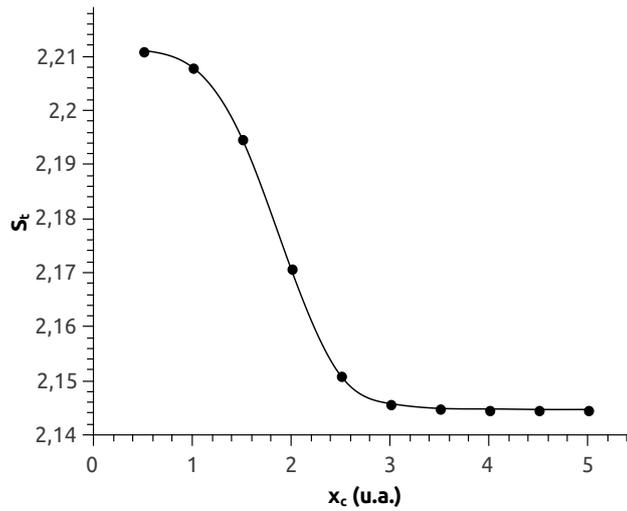


Figura 18 – Valores da soma entrópica S_t em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando as barreiras de potencial infinitas no estado quântico fundamental.

Percebemos que, como nos casos dos valores esperados da energia, S_x e S_p , S_t encaminham-se para os valores do caso do oscilador harmônico do primeiro modelo (ver Tabela 4, mais precisamente os valores para $n = 0$ e para $\omega = 1,0$ u.a.) para valores altos de x_c . Ainda, a Figura 18 evidencia que os valores de S_t tendem a um valor limite quando a situação de confinamento aumenta.

Tabela 5 – Valores esperados da energia E , entropias de Shannon S_x e S_p , bem como a soma entrópica S_t em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando o modelo de barreias de potencial infinitas no estado quântico fundamental. Todos os valores em u.a..

x_c	E		S_x	S_p	S_t
x_c	Ref. [166]	Presente	Presente		
0,5000	4,9511	4,9511	-0,3074	2,5185	2,2111
1,0000	1,2985	1,2985	0,3787	1,8293	2,2080
1,5009	0,6889 ¹	0,6887	0,7541	1,4408	2,1949
2,0000	0,5375	0,5385	0,9619	1,2088	2,1707
2,5000	0,5050	0,5061	1,0470	1,1040	2,1510
3,0000	0,5004	0,5009	1,0679	1,0779	2,1458
3,5000	0,5000	0,5002	1,0715	1,0734	2,1449
4,0000	0,5000	0,5000	1,0722	1,0726	2,1448
4,5000	0,5000	0,5000	1,0723	1,0724	2,1447
5,0000	0,5000	0,5000	1,0723	1,0724	2,1447

¹ $x_c = 1,5$ u.a.

5.1.3 Análises para as regiões de confinamento rigoroso

Passamos a analisar nesse ponto as regiões ditas serem de confinamento rigoroso, ou seja, estamos interessados no comportamento dos sistemas quando as distâncias x_c ou os raios r_c de confinamento encaminham-se para zero.

Inicialmente, definimos as quantidades ξ e τ como sendo, respectivamente, a fração entre os valores das energias e da soma entrópica da partícula confinada em uma caixa (e_x^-) e do oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial (e_{osc}^-), ambos os sistemas no estado fundamental. Assim, temos

$$\xi = \frac{E [e_x^-]}{E [e_{osc}^-]} \quad (5.4)$$

e

$$\tau = \frac{S_t [e_x^-]}{S_t [e_{osc}^-]} . \quad (5.5)$$

É importante observarmos que as comparações realizadas com os valores esperados da energia e da soma entrópica entre os sistemas devem ser realizadas na mesma região de confinamento. Desta forma, para a partícula confinada em uma caixa com as distâncias de confinamento com os limites dados de $-x_c$ a x_c , que são os mesmos utilizados para o oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial, na Tabela 6 dispomos os valores esperados da energia E . Além disso, organizamos os valores das entropias de Shannon S_x , S_p , além da soma entrópica S_t com esses últimos limites de confinamento na Tabela 7.

No tocante às energias da partícula confinada em uma caixa comparando com os valores esperados calculados com os limites de confinamento de $-\frac{x_c}{2}$ a $+\frac{x_c}{2}$ apresentados na Tabela 1 (estado fundamental) com os valores determinados com os limites de confinamento de $-x_c$ a x_c organizados na Tabela 6 percebemos que os valores referentes aos novos limites de confinamento são $\frac{1}{4}$ dos valores anteriores. Além do mais, identificamos que quando x_c aproxima-se de zero os valores das energias sofrem um aumento considerável.

Em relação aos valores das entropias de Shannon da partícula confinada em uma caixa temos que a mudança dos limites de confinamento leva uma alteração dos valores de S_x e S_p . Entretanto, os valores de S_t permanecem os mesmos para ambos limites de confinamento. Levando em consideração que a alteração dos limites de $-\frac{x_c}{2}$ a $+\frac{x_c}{2}$ para $-x_c$ a x_c é na prática uma translação espacial confirmamos previsão feita pela Ref. [39] que indica que S_x e S_p são sensíveis a essas alterações, enquanto que os valores S_t ficam inalterados por carregarem o valor líquido da informação do sistema.

Na Tabela 6 disponibilizamos os valores da quantidade ξ em função de x_c . Identificamos que quando x_c encaminha-se para o infinito os valores de ξ tendem para zero. De outro modo, ao passo em que x_c vai diminuindo ξ tende para um valor unitário. Isso significa que à medida em que a situação de confinamento aumenta os valores das energias de e_{osc}^-

se aproximam dos valores de e_x^- . O comportamento da curva de como essas aproximações das energias se dão é explicitada na Figura 19 onde realizamos o gráfico de ξ versus x_c .

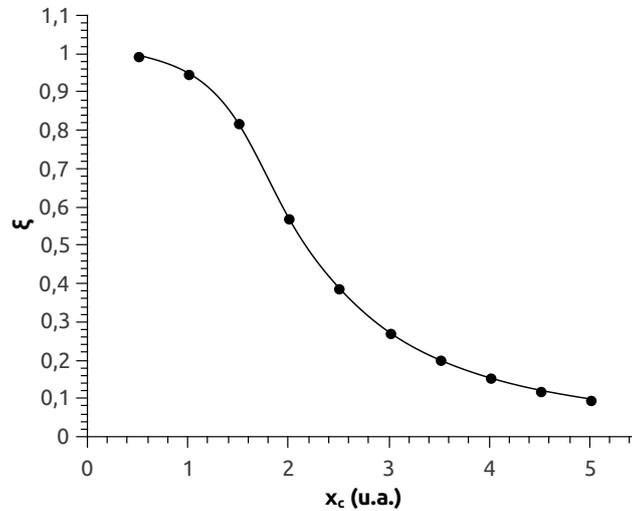


Figura 19 – Valores da quantidade ξ em função da distância de confinamento x_c .

Na perspectiva da soma entrópica temos que quando x_c dirige-se para o infinito τ tende 1,0314 que é resultado da divisão dos valores de S_t de e_x^- pelo valor do oscilador harmônico. Por outro lado, quando x_c tende para zero τ converge para uma unidade. Isso significa que os valores de S_t de e_{osc}^- avizinham-se dos valores de e_x^- no regime de confinamento rigoroso. O comportamento da curva de τ em função de x_c é observada na Figura 20.

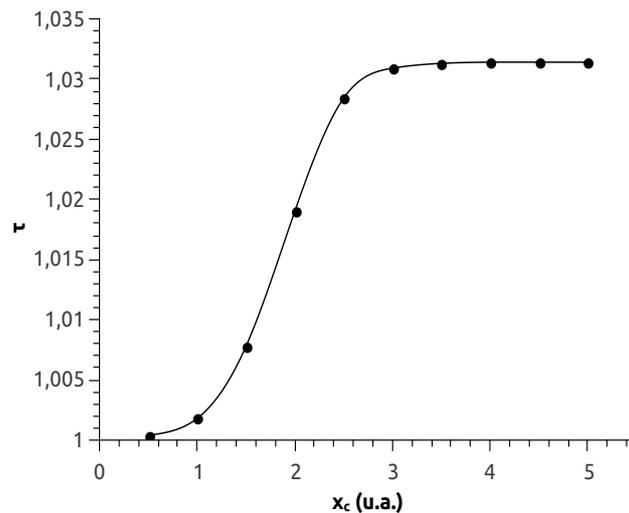


Figura 20 – Valores da quantidade τ em função da distância de confinamento x_c .

Desta forma, baseados nos comportamentos da soma entrópica S_t e das energias quando o confinamento se torna muito forte inferimos que os efeitos do potencial confinante

dos sistemas se torna preponderante em relação ao potencial harmônico que a partícula experimental.

Como já analisamos no final da seção 5.1.2 os valores de S_t do oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial tendem para os valores do oscilador harmônico quando x_c dirige-se para o infinito. Especificamente, consultando o valor de S_t para o oscilador harmônico na Tabela 4 para $n = 0$ temos que S_t tem o valor constante de 2,1447, já para o oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial consta na Tabela 5 que para $x_c = 5,0000$ u.a. temos que o valor de S_t é de também 2,1447. Já na presente seção concluímos que quando os valores de x_c tendem para zero os valores de S_t do oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial tendem para os valores de uma partícula confinada em uma caixa.

Assim, de acordo com a análise anterior, o oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial configura-se como um sistema intermediário entre a partícula confinada em uma caixa e o modelo do oscilador harmônico, o que resulta em uma intrigante ligação entre esses sistemas. Esse fenômeno já foi observado com base em uma análise energética dos sistemas [152], aqui confirmamos essa interpretação com base nos valores de S_t .

Tabela 6 – Valores esperados da energia E e da quantidade ξ em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa e_x^- e para o oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial e_{osc}^- . Estado fundamental. Todos os valores em u.a..

x_c	E		ξ
	e_x^-	e_{osc}^-	
0,5000	4,9348	4,9511	0,9967
1,0000	1,2337	1,2985	0,9501
1,5009	0,5477	0,6689	0,8188
2,0000	0,3084	0,5385	0,5728
2,5000	0,1974	0,5061	0,3900
3,0000	0,1371	0,5009	0,2736
3,5000	0,1007	0,5002	0,2013
4,0000	0,0771	0,5000	0,1542
4,5000	0,0609	0,5000	0,1218
5,0000	0,0493	0,5000	0,0987

Tabela 7 – Valores das entropias de Shannon S_x e S_p , da soma entrópica S_t e da quantidade τ em função da distância de confinamento x_c para uma partícula confinada em uma caixa e_x^- e para o oscilador harmônico confinado por barreias de potencial e_{osc}^- . Estado fundamental. Todos os valores em u.a..

x_c	e_x^-			e_{osc}^-			τ
	S_x	S_p	S_t	S_x	S_p	S_t	
0,5000	-0,3069	2,5189	2,2120	-0,3074	2,5185	2,2111	1,0004
1,0000	0,3863	1,8257	2,2120	0,3787	1,8293	2,2080	1,0018
1,5009	0,7924	1,4197	2,2120	0,7541	1,4408	2,1949	1,0078
2,0000	1,0794	1,1326	2,2120	0,9619	1,2088	2,1707	1,0190
2,5000	1,3026	0,9094	2,2120	1,0470	1,1040	2,1510	1,0283
3,0000	1,4849	0,7271	2,2120	1,0679	1,0779	2,1458	1,0309
3,5000	1,6391	0,5730	2,2120	1,0715	1,0734	2,1449	1,0313
4,0000	1,7726	0,4394	2,2120	1,0722	1,0726	2,1448	1,0313
4,5000	1,8904	0,3217	2,2120	1,0723	1,0724	2,1447	1,0314
5,0000	1,9957	0,2163	2,2120	1,0723	1,0724	2,1447	1,0314

5.2 Sistemas confinados submetidos a uma função potencial central

Nesta seção examinamos os sistemas confinados submetidos a uma função potencial do tipo central. O primeiro sistema analisado na subseção 5.2.1 é a função potencial esférica infinita que configura o sistema físico do tipo partícula confinada em uma gaiola. Prosseguimos em um segundo sistema na subseção 5.2.2 onde a partícula é submetida a uma função potencial do tipo coulombiana para o estudo dos átomos hidrogenoides. Ademais, na subseção 5.2.3 estudamos a região de confinamento rigoroso.

5.2.1 Função potencial do tipo esférica infinita

Para a análise do sistema caracterizado como uma partícula confinada em uma gaiola utilizamos os três primeiros estados quânticos radiais do sistema $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$ representado pela função de onda dada pela Eq. (4.56). Prosseguindo, determinamos para diferentes raios de confinamento r_c os valores esperados das energias e as entropias de Shannon S_r e S_p , respectivamente, dadas pelas Eqs. (3.37) e (3.38) com $D = 3$. Adicionalmente, calculamos os valores da soma entrópica S_t .

Na Tabela 8 apresentamos os valores esperados das energias E em função de r_c para os estados quânticos escolhidos e o comportamento geral é visualizado na Figura 21 (intervalo de $0,0300 \text{ u.a.} \leq r_c \leq 0,5000 \text{ u.a.}$). Primeiramente, constatamos que os valores das energias crescem com o incremento do número quântico e também com a redução de r_c

sofrendo uma forte inflexão quando a situação de confinamento aumenta. Em outra direção quando os valores de r_c tendem para valores altos é previsível que os valores esperados da energia do sistema confinado encaminhem-se para zero, o que corrobora com a Eq. (4.57). Os valores esperados das energias calculados aqui são próximos da Ref. [42] que adota uma metodologia de cálculos análoga a nossa.

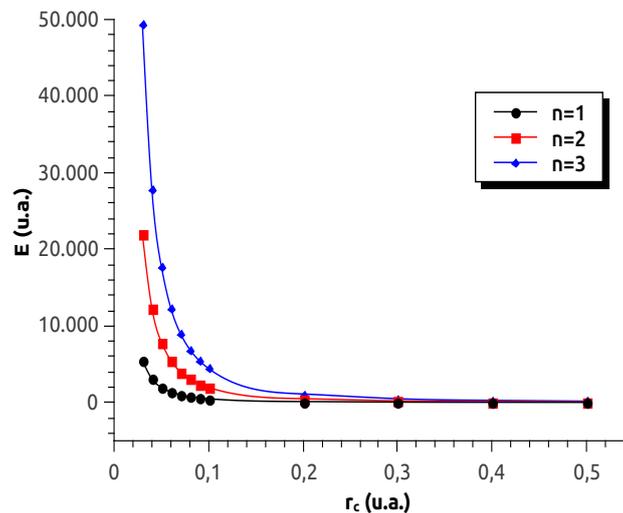


Figura 21 – Valores esperados das energias E em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$.

Para as análises referentes às entropias de Shannon organizamos os valores obtidos de S_r e S_p na Tabela 9 sendo o comportamento geral dessas quantidades percebidos na Figura 22. Os valores de S_r diminuem com o incremento do número quântico e com a intensificação da situação de confinamento significando a redução da incerteza na localização da partícula. Por outro lado, eles aumentam para valores altos de r_c . Um outro aspecto é que os valores de S_r são bem próximos para os estados quânticos estudados o que leva a praticamente uma sobreposição das curvas no gráfico apresentado. Em relação aos resultados de S_p eles aumentam com a adição do número quântico e com a redução de r_c . De outro modo, os valores de S_p diminuem quando r_c dirige-se para grandes valores.

Na Tabela 10 estão dispostos os valores da soma entrópica S_t para diferentes valores de r_c e na Figura 23 o comportamento geral dessa quantidade é explicitado. Constatamos que os valores de S_t são constantes para cada estado quântico estudado e tem seu valor mais baixo para o estado fundamental. Adicionalmente, S_t aumenta os seus valores com o acréscimo do número quântico e a relação de incerteza entrópica é respeitada.

Por fim, os valores de S_r , S_p e S_t determinados aqui são bem semelhantes aos apresentados na Ref. [42] que são utilizados para comparação nas Tabelas 9 e 10. O trabalho escolhido como referência utiliza a função de onda exata no estado fundamental por meio da qual determina os valores das entropias de Shannon e da soma entrópica.

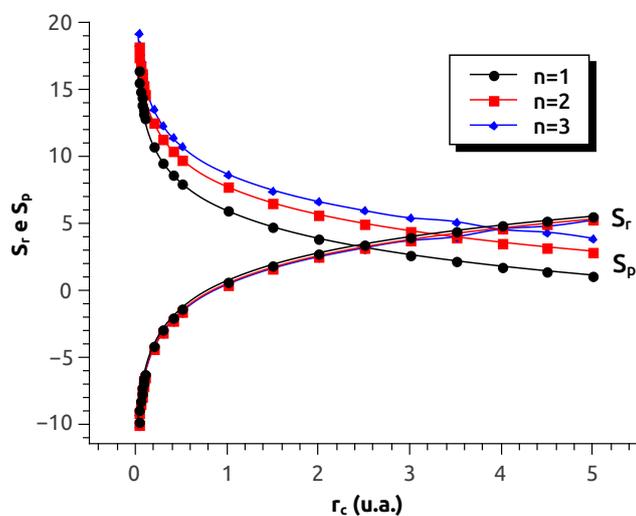


Figura 22 – Entropias de Shannon S_r e S_p em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$.

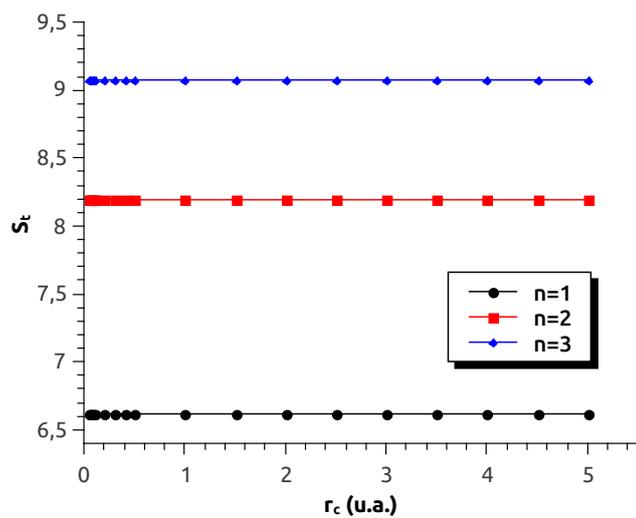


Figura 23 – Soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$.

Tabela 8 – Valores esperados das energias E em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$. Todos os valores em u.a..

r_c	E			
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
	Ref. [42]	Presente	Presente	Presente
0,0300	—	5483,1137	21932,4549	49348,0235
0,0400	—	3084,2515	12337,0059	27758,2632
0,0500	—	1973,9209	7895,6838	17765,2885
0,0600	—	1370,7784	5483,1137	12337,0059
0,0700	—	1007,1025	4028,4101	9063,9227
0,0800	—	771,0629	3084,2515	6939,5658
0,0900	—	609,2349	2436,9394	5483,1137
0,1000	493,6083	493,4802	1973,9209	4441,3221
0,2000	123,4220	123,3701	493,4802	1110,3305
0,3000	54,8454	54,8311	219,3245	493,4802
0,4000	—	30,8425	123,3701	277,5826
0,5000	19,7443	19,7392	78,9568	177,6529
1,0000	4,9361	4,9348	19,7392	44,4132
1,5000	—	2,1932	8,7730	19,7392
2,0000	—	1,2337	4,9348	11,1033
2,5000	—	0,7896	3,1583	7,1061
3,0000	—	0,5483	2,1932	4,9348
3,5000	—	0,4028	1,6114	4,0783 ¹
4,0000	—	0,3084	1,2337	2,7758
4,5000	—	0,2437	0,9748	2,4020
5,0000	0,1974	0,1974	0,7896	1,7765

¹ $r_c = 3,3000$ u.a.

Tabela 9 – Entropias de Shannon S_r e S_p em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$. Todos os valores em u.a..

r_c	S_r			S_p		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
	Ref. [42]	Presente	Presente	Ref. [42]	Presente	Presente
0,0300	—	-9,8441	-10,0580	—	16,4613	18,2508
0,0400	—	-8,9810	-9,1950	—	15,5982	17,3878
0,0500	—	-8,3116	-8,5255	—	14,9288	16,7183
0,0600	—	-7,7646	-7,9786	—	14,3819	16,1714
0,0700	—	-7,3022	-7,5161	—	13,9194	15,7088
0,0800	—	-6,9016	-7,1155	—	13,5188	15,3084
0,0900	—	-6,5483	-6,7622	—	13,1654	14,9550
0,1000	-6,2322	-6,2322	-6,4461	12,8495	12,8494	14,6389
0,2000	-4,1527	-4,1527	-4,3667	10,7701	10,7699	12,5595
0,3000	-2,9363	-2,9363	-3,1503	9,5537	9,5536	11,3431
0,4000	—	-2,0733	-2,2872	—	8,6905	10,4800
0,5000	-1,4039	-1,4039	-1,6178	8,0212	8,0211	9,8106
1,0000	0,6756	0,6756	0,4617	5,9418	5,9417	7,7312
1,5000	—	1,8920	1,6781	—	4,7252	6,5148
2,0000	—	2,7550	2,5411	—	3,8622	5,6517
2,5000	—	3,4245	3,2105	—	3,1928	4,9823
3,0000	—	3,9714	3,7575	—	2,6458	4,4353
3,5000	—	4,4339	4,2199	—	2,1834	3,9729
4,0000	—	4,8345	4,6205	—	1,7828	3,5723
4,5000	—	5,1878	4,9739	—	1,4294	3,2190
5,0000	5,5039	5,5039	5,2900	1,1134	1,1133	2,9029

¹ $r_c = 3,3000$ u.a.

Tabela 10 – Valores da soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola nos estados quânticos $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$. Todos os valores em u.a..

		S_t		
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
r_c	Ref. [42]	Presente	Presente	Presente
0,0300	—	6,6172	8,1928	9,0743
0,0400	—	6,6172	8,1928	9,0743
0,0500	—	6,6172	8,1928	9,0743
0,0600	—	6,6172	8,1928	9,0743
0,0700	—	6,6172	8,1927	9,0743
0,0800	—	6,6172	8,1928	9,0743
0,0900	—	6,6172	8,1928	9,0743
0,1000	6,6173	6,6172	8,1928	9,0743
0,2000	6,6173	6,6172	8,1928	9,0743
0,3000	6,6173	6,6172	8,1928	9,0743
0,4000	—	6,6172	8,1928	9,0743
0,5000	6,6173	6,6172	8,1928	9,0743
1,0000	6,6173	6,6172	8,1928	9,0743
1,5000	—	6,6172	8,1928	9,0743
2,0000	—	6,6172	8,1928	9,0743
2,5000	—	6,6172	8,1928	9,0743
3,0000	—	6,6172	8,1928	9,0743
3,5000	—	6,6172	8,1928	9,0743 ¹
4,0000	—	6,6172	8,1928	9,0743
4,5000	—	6,6172	8,1928	9,0743
5,0000	6,6173	6,6172	8,1928	9,0743

¹ $r_c = 3,3000$ u.a.

5.2.2 Função potencial do tipo coulombiana

Para o estudo dos átomos confinados de hidrogênio H_c , hélio ionizado He_c^+ e lítio duplamente ionizado Li_c^{++} que tratam das interações entre o núcleo e o elétron por meio de uma função potencial do tipo coulombiana começamos por definir a expressão para a função de corte $\Omega(r)$. Estudos mostram que a função do tipo trigonométrica apresenta boa estabilidade numérica principalmente para o espectro de valores pequenos de r_c [151]. Mais precisamente, adotamos aqui uma função do tipo cosseno dada por²

$$\Omega(r) = \left[\cos \left(\frac{\pi r}{2 r_c} \right) \right], \quad (5.6)$$

² Os cálculos referentes às grandezas de interesse, ou seja, os valores esperados das energias, entropias de Shannon S_r e S_p , além da soma entrópica S_t calculadas utilizando uma função de corte do tipo seno fornecem valores próximos aos apresentados nessa seção. Entretanto, como o objetivo do trabalho não é a determinação da qualidade de funções de base escolhemos analisar mais profundamente os valores fornecidos pela função do tipo cosseno e dispomos, a título de completude, as tabelas com os valores das grandezas em questão calculadas utilizando uma função de corte do tipo seno no Apêndice D.

onde r_c é o raio de confinamento.

Desta maneira, substituindo a função de corte representada pela Eq. (5.6) na função de onda aproximada para o estado fundamental do sistema, isto é, na Eq. (4.63) e utilizando o sistema de unidades atômicas, temos

$$\psi_{1,0,0}^c(r) = B e^{-\alpha r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \left[\cos \left(\frac{\pi r}{2 r_c} \right) \right], \quad (5.7)$$

onde B é uma constante de normalização e α é o parâmetro variacional.

Uma vez determinados os parâmetros variacionais (ver Apêndice C) para compor a função de onda aproximada para os hidrogenoides confinados H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental calculamos os valores esperados para a energia e as entropias de Shannon S_r e S_p , respectivamente, dadas pelas Eqs. (3.37) e (3.38) com $D = 3$. Além disso, determinamos os valores da soma entrópica S_t .

Para efeitos de comparações dos resultados obtidos, quando possível, utilizamos dois trabalhos como referências. Um dos trabalhos a Ref. [42] também utiliza o Método Variacional direto, entretanto escreve a função de onda do sistema confinado em termos de cinco funções de base sendo composta da função de corte e otimizando um parâmetro variacional e os coeficientes lineares. Já o outro estudo a Ref. [41] propõe um modelo onde a situação de confinamento é imposta na equação de Kohn-Sham do sistema. Assim a equação de um elétron é resolvida sendo requerida que a função radial seja nula no limite do constrangimento espacial.

Os valores esperados da energia E estão esquematizados na Tabela 11 e o seu comportamento global exibido na Figura 24 (no gráfico a) valores do raio de confinamento compreendidos entre $0,001 \text{ u.a.} \leq r_c \leq 0,5 \text{ u.a.}$ e no gráfico b) valores compreendidos entre $0,06 \text{ u.a.} \leq r_c \leq 0,2 \text{ u.a.}$). A tendência é que tais valores para os átomos confinados estudados encaminhem-se para os valores sem o constrangimento espacial quando r_c dirige-se para o infinito. De outro lado, experimentam uma forte elevação quando a situação de confinamento aumenta. Os valores esperados da energia estão de acordo com os apresentados pelas Refs. [42] e [41].

Os resultados obtidos para as entropias de Shannon S_r e S_p em função de r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} estão alinhados nas Tabelas 12 e 13, e na Figura 25 visualizamos os comportamentos dessas curvas. Percebemos uma diminuição nos valores de S_r com a diminuição de r_c (aumento do confinamento), resultado coerente com a interpretação de S_r indicar uma medida do grau de incerteza na localização de uma partícula. Por outro lado, os valores de S_p aumentam com a diminuição de r_c .

Analisando a Figura 25 acompanhamos as inflexões das curvas S_r versus r_c e S_p versus r_c com a diminuição de r_c . Notamos o aumento do distanciamento da curva S_r versus r_c em relação à curva S_p versus r_c com o incremento do número atômico dos átomos.

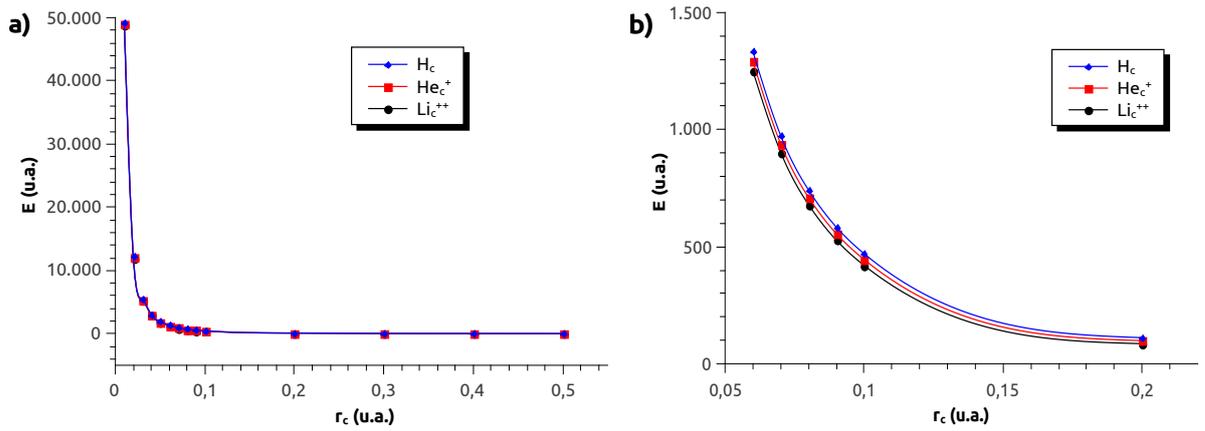


Figura 24 – Valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental. No gráfico a) valores do raio de confinamento compreendidos entre $0,001 \text{ u.a.} \leq r_c \leq 0,5 \text{ u.a.}$ e no gráfico b) valores compreendidos entre $0,06 \text{ u.a.} \leq r_c \leq 0,2 \text{ u.a.}$.

Assim temos o indicativo que as quantidades S_r e S_p calculadas através de funções de onda eletrônicas dependem do número atômico, corroborando com o trabalho analítico apresentado na Ref. [118]. Em particular, para o caso do H_c temos um cruzamento das curvas S_r versus r_c e S_p versus r_c em $r_c \approx 3,0000 \text{ u.a.}$ e $S_r \approx S_p \approx 3,2845$.

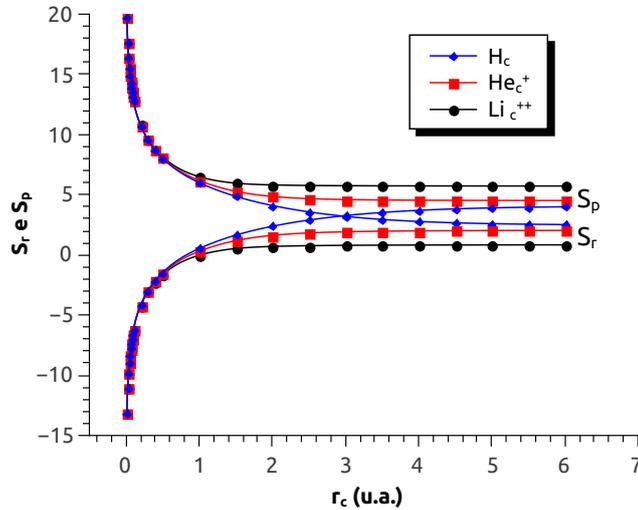


Figura 25 – Entropias de Shannon S_r e S_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.

Os valores da soma entrópica S_t em função de r_c são apresentados na Tabela 14 e as curvas S_t versus r_c são visualizadas na Figura 26. Inicialmente constatamos que a relação de incerteza é respeitada. Ainda, identifica-se as regiões de mínimo dos valores de S_t , onde para os elementos estudados tem seu valor mínimo em $S_t = 6,4715$ nos valores de $r_c^{min} = 3,0000 \text{ u.a.}$, $r_c^{min} = 1,5000 \text{ u.a.}$ e $r_c^{min} = 1,0000 \text{ u.a.}$, nessa ordem, para os átomos

H_c , He_c^+ e Li_c^{++} . Para os valores de r_c onde S_t atinge seu valor mínimo os potenciais de Coulomb e o confinante são compensados criando um estado de menor incerteza entrópica.

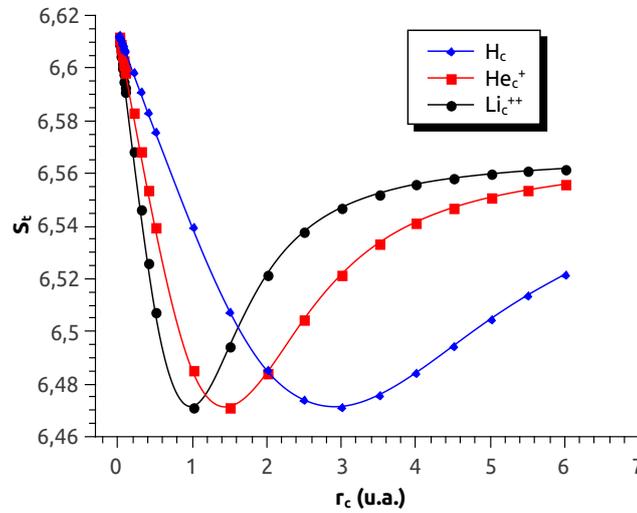


Figura 26 – Soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.

Por meio do estudo dos valores da soma entrópica sugerimos duas conjecturas. A primeira estabelece que tomando como referência H_c os valores de S_t para os íons hidrogenoides são invariantes em relação ao raio de confinamento pela relação $\frac{r_c[H_c]}{Z[\text{ion}]}$, onde $r_c[H_c]$ é o raio de confinamento de H_c e $Z[\text{ion}]$ é o número atômico do íon. No sentido de ilustrar a nossa conjectura tomemos dois exemplos baseados nos dados dispostos na Tabela 14:

- No átomo H_c temos que para o valor de $r_c = 1,0000$ u.a. o valor de S_t é de 6,5449. Efetuando a divisão $\frac{1,0000}{2}$ encontramos quando analisamos os valores referentes ao He_c^+ ($Z=2$) para $r_c = 0,5000$ u.a. o valor de S_t também de 6,5449.
- No H_c em $r_c = 1,5000$ u.a. temos que $S_t = 6,5157$. Implementando a divisão $\frac{1,5000}{3}$ encontramos para o Li_c^{++} ($Z=3$) em $r_c = 0,5000$ u.a. o valor de $S_t = 6,5157$.

A segunda conjectura é que o valor mínimo da soma entrópica possui a relação $r_c^{min} \equiv \frac{3}{Z}$. A título de exemplos temos:

- No H_c ($Z=1$) o valor mínimo de $S_t = 6,4715$ acontece em $r_c = 3,0000$ u.a. como encontramos na Tabela 14. Utilizando a relação proposta $r_c^{min} = \frac{3}{1} = 3,0000$ u.a..
- No caso do lítio Li_c^{++} ($Z=3$) o valor mínimo de $S_t = 6,4715$ se dá em $r_c = 1,0000$ u.a. como constatamos na Tabela 14. Aplicando a conjectura proposta encontramos $r_c^{min} = \frac{3}{3} = 1,0000$ u.a..

Assim, fornecemos um estudo semelhante ao apresentado para sistemas não confinados, como por exemplo o que afirma que a soma entrópica não depende do número atômico para hidrogenoides livres nos estados fundamental ou excitado, enquanto que essa dependência é observada para átomos multieletrônicos [41, 118].

Por fim, os resultados obtidos para os valores de S_r , S_p e S_t organizados nas Tabelas 12, 13 e 14 estão de acordo com os fornecidos pelos trabalhos tomados como referências (Refs. [42] e [41]).

Tabela 11 – Valores esperados da energia em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	E					
	H_c		He_c^+		Li_c^{++}	
	Refs.	Presente	Ref. [41]	Presente	Ref. [41]	Presente
0,0300	—	5418,1211	—	5335,5758	—	12005,0456
0,0400	—	3032,2281	—	2970,2457	—	2908,0656
0,0500	—	1930,7205	—	1881,0755	—	1831,2315
0,0600	—	1333,8940	—	1292,4736	—	1250,8528
0,0700	—	974,9419	—	939,3961	—	903,6484
0,0800	—	742,5614	—	711,2542	—	680,0779
0,0900	—	583,6483	—	555,9346	—	528,0162
0,1000	468,9931 ¹	470,2689	—	445,2962	—	420,1174
0,2000	111,0711 ¹	111,3241	—	98,6812	—	85,8167
0,3000	46,5928 ¹	46,6797	—	38,1408	—	29,3630
0,4000	—	24,6703	—	18,1784	—	11,4287
0,5000	14,748 ²	14,7644	9,496	9,4965	3,933	3,9498
1,0000	2,374 ²	2,3741	-0,5	-0,4842	-3,816	-3,7622
1,5000	0,437 ²	0,4389	-1,696	-1,6721	-4,430	-4,3885
2,0000	-0,125 ²	-0,1211	-1,933	-1,9115	-4,493	-4,4736
2,5000	-0,335 ²	-0,3296	-1,985	-1,9708	-4,5	-4,4910
3,0000	-0,424 ²	-0,4180	-1,997	-1,9883	-4,5	-4,4961
3,5000	-0,464 ²	-0,4584	-1,999	-1,9945	-4,5	-4,4980
4,0000	-0,483 ²	-0,4779	-1,999	-1,9970	—	-4,4989
4,5000	-0,492 ²	-0,4876	-2	-1,9983	—	-4,4993
5,0000	-0,496 ²	-0,4927	-2	-1,9989	—	-4,4996
5,5000	-0,498 ²	-0,4955	—	-1,9993	—	-4,4997
6,0000	-0,499 ²	-0,4971	—	-1,9995	—	-4,4998

¹Ref. [42] e ²Ref. [41] .

Tabela 12 – Entropia de Shannon S_r em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	S_r					
	H_c		He_c^+		Li_c^{++}	
	Refs.	Presente	Ref. [41]	Presente	Ref. [41]	Presente
0,0300	—	-9,8379	—	-9,8419	—	-9,8459
0,0400	—	-8,9762	—	-8,9815	—	-8,9869
0,0500	—	-8,3081	—	-8,3148	—	-8,3216
0,0600	—	-7,7624	—	-7,7705	—	-7,7788
0,0700	—	-7,3013	—	-7,3108	—	-7,3205
0,0800	—	-6,9021	—	-6,9126	—	-6,9242
0,0900	—	-6,5501	—	-6,5624	—	-6,5751
0,1000	-6,2445 ¹	-6,2353	—	-6,2491	—	-6,2634
0,2000	-4,1777 ¹	-4,1697	—	-4,1988	—	-4,2300
0,3000	-2,9746 ¹	-2,9676	—	-3,0136	—	-3,0652
0,4000	—	-2,1193	—	-2,1843	—	-2,2598
0,5000	-1,47 ²	-1,4652	-1,55	-1,5512	-1,65	-1,6550
1,0000	0,529 ²	0,5283	0,317	0,2988	0,021	-0,0297
1,5000	1,649 ²	1,6408	1,237	1,1867	0,633	0,5297
2,0000	2,397 ²	2,3783	1,714	1,6252	0,808	0,7049
2,5000	2,929 ²	2,8969	1,937	1,8275	0,843	0,7677
3,0000	3,316 ²	3,2662	2,023	1,9213	0,848	0,7963
3,5000	3,595 ²	3,5259	2,055	1,9689	0,849	0,8117
4,0000	3,791 ²	3,7047	2,063	1,9959	—	0,8211
4,5000	3,925 ²	3,8255	2,065	2,0127	—	0,8273
5,0000	4,011 ²	3,9069	2,065	2,0239	—	0,8316
5,5000	4,064 ²	3,9623	—	2,0318	—	0,8347
6,0000	4,095 ²	4,0008	—	2,0375	—	0,8371

¹Ref. [42] e ²Ref. [41] .

Tabela 13 – Entropia de Shannon S_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	S_p					
	H_c		He_c^+		Li_c^{++}	
	Refs.	Presente	Ref. [41]	Presente	Ref. [41]	Presente
0,0300	—	16,4494	—	16,4512	—	16,4528
0,0400	—	15,5870	—	15,5893	—	15,5916
0,0500	—	14,9181	—	14,9207	—	14,9236
0,0600	—	14,3719	—	14,3752	—	14,3789
0,0700	—	13,9099	—	13,9140	—	13,9184
0,0800	—	13,5099	—	13,5141	—	13,5192
0,0900	—	13,1571	—	13,1625	—	13,1683
0,1000	12,8536 ¹	12,8416	—	12,8477	—	12,8544
0,2000	10,7788 ¹	10,7683	—	10,7821	—	10,7983
0,3000	9,5676 ¹	9,5585	—	9,5820	—	9,6116
0,4000	—	8,7026	—	8,7379	—	8,7857
0,5000	7,967 ²	8,0412	8,075	8,0906	8,152	8,1627
1,0000	5,991 ²	6,0112	6,18	6,1864	6,472	6,5012
1,5000	4,857 ²	4,8669	5,259	5,2848	5,894	5,9647
2,0000	4,099 ²	4,1070	4,804	4,8590	5,745	5,8167
2,5000	3,565 ²	3,5771	4,604	4,6771	5,719	5,7701
3,0000	3,183 ²	3,2054	4,532	4,6003	5,716	5,7507
3,5000	2,914 ²	2,9499	4,508	4,5645	5,717	5,7407
4,0000	2,73 ²	2,7796	4,502	4,5456	—	5,7347
4,5000	2,609 ²	2,6689	4,501	4,5343	—	5,7308
5,0000	2,533 ²	2,5976	4,501	4,5270	—	5,7282
5,5000	2,487 ²	2,5515	—	4,5220	—	5,7263
6,0000	2,462 ²	2,5208	—	4,5183	—	5,7248

¹Ref. [42] e ²Ref. [41] .

Tabela 14 – Valores da soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	S_t					
	H_c		He_c^+		Li_c^{++}	
	Refs.	Presente	Ref. [41]	Presente	Ref. [41]	Presente
0,0300	—	6,6115	—	6,6093	—	6,6070
0,0400	—	6,6109	—	6,6078	—	6,6047
0,0500	—	6,6100	—	6,6060	—	6,6020
0,0600	—	6,6094	—	6,6047	—	6,6001
0,0700	—	6,6086	—	6,6032	—	6,5979
0,0800	—	6,6078	—	6,6014	—	6,5950
0,0900	—	6,6070	—	6,6001	—	6,5931
0,1000	6,6091 ¹	6,6063	—	6,5986	—	6,5910
0,2000	6,6011 ¹	6,5986	—	6,5834	—	6,5683
0,3000	6,5930 ¹	6,5910	—	6,5684	—	6,5464
0,4000	—	6,5833	—	6,5536	—	6,5259
0,5000	6,497 ²	6,5759	6,525	6,5395	6,505	6,5077
1,0000	6,52 ²	6,5395	6,498	6,4852	6,493	6,4715
1,5000	6,506 ²	6,5077	6,496	6,4715	6,527	6,4944
2,0000	6,495 ²	6,4852	6,517	6,4842	6,554	6,5216
2,5000	6,494 ²	6,4740	6,541	6,5046	6,563	6,5379
3,0000	6,499 ²	6,4715	6,555	6,5216	6,564	6,5470
3,5000	6,509 ²	6,4758	6,563	6,5335	6,566	6,5524
4,0000	6,521 ²	6,4842	6,565	6,5415	—	6,5559
4,5000	6,533 ²	6,4944	6,566	6,5470	—	6,5582
5,0000	6,544 ²	6,5046	6,566	6,5509	—	6,5598
5,5000	6,552 ²	6,5137	—	6,5537	—	6,5610
6,0000	6,557 ²	6,5216	—	6,5559	—	6,5619

¹Ref. [42] e ²Ref. [41] .

5.2.3 Análises para as regiões de confinamento rigoroso

Para o estudo envolvendo os potenciais centrais nas regiões de confinamento rigoroso também trabalhamos com quantidades em termos do quociente dos valores das energias E e da soma entrópica S_t dos átomos de um elétron no estado fundamental. Desse modo, definimos as quantidades ε_1 , ε_2 e ε_3 como sendo a fração das energias da partícula confinada em uma gaiola (e_c^-) e dos átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} , ou seja,

$$\varepsilon_1 = \frac{E [e_c^-]}{E [H_c]}, \quad (5.8)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{E [e_c^-]}{E [He_c^+]} \quad (5.9)$$

e

$$\varepsilon_3 = \frac{E [e_c^-]}{E [Li_c^{++}]} . \quad (5.10)$$

Representamos, ainda, as quantidades η_1 , η_2 e η_3 como a fração dos valores da soma entrópica S_t da partícula confinada em uma gaiola (e_c^-) e dos átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} , mais precisamente,

$$\eta_1 = \frac{S_t [e_c^-]}{S_t [H_c]}, \quad (5.11)$$

$$\eta_2 = \frac{S_t [e_c^-]}{S_t [He_c^+]} \quad (5.12)$$

e

$$\eta_3 = \frac{S_t [e_c^-]}{S_t [Li_c^{++}]} . \quad (5.13)$$

Na Tabela 15 apresentamos os valores das energias e das quantidades ε_1 , ε_2 e ε_3 em função de r_c para a partícula confinada em uma gaiola e para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} . Constatamos que ao passo em que r_c tende para zero os valores das energias experimentam uma forte elevação. Ainda, quando a situação de confinamento torna-se forte os valores de ε_1 , ε_2 e ε_3 aproximam-se de uma unidade indicando que a tendência geral é que os valores das energias dos átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} avizinhem-se dos valores de e_c^- . O comportamento geral das curvas das quantidades ε_1 , ε_2 e ε_3 versus r_c são visualizadas na Figura 27.

Os valores da soma entrópica S_t e das quantidades η_1 , η_2 e η_3 em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola e para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} são organizados na Tabela 16. Constatamos que quando r_c encaminha-se para zero os valores de η_1 , η_2 e η_3 dirigem-se para o valor de uma unidade. Isso ocorre pois os valores de S_t dos átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} aproximam-se dos valores de e_c^- . Na Figura 28 visualizamos o comportamento aproximadamente linear das quantidades η_1 , η_2 e η_3 em função de r_c .

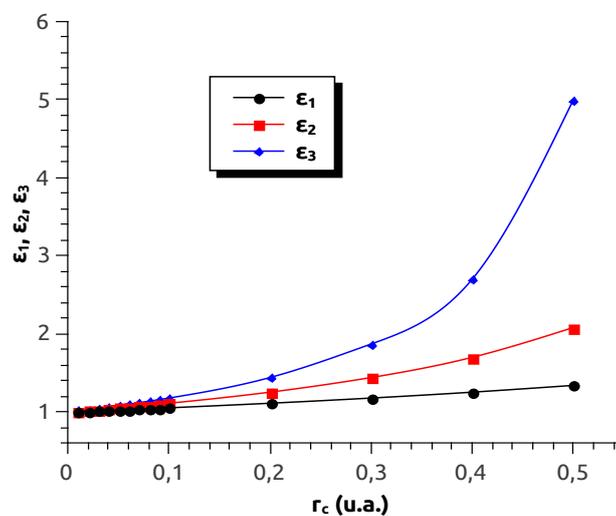


Figura 27 – Valores das quantidades ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 em função do raio de confinamento r_c .

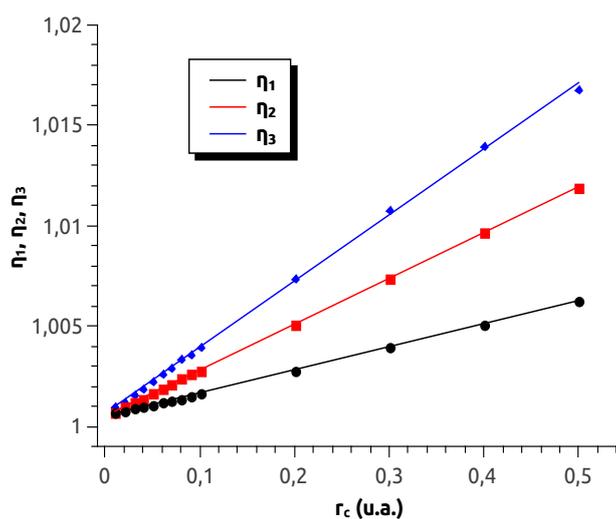


Figura 28 – Valores das quantidades η_1 , η_2 e η_3 em função do raio de confinamento r_c (regressão linear).

Desta forma, com base no comportamento das quantidades η_1 , η_2 , η_3 , ε_1 , ε_2 e ε_3 tenderem para uma unidade ao passo em que o confinamento espacial da partícula se torna muito efetivo, inferimos que os efeitos do potencial de Coulomb passam a ser secundários em relação à influência do potencial confinante para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} . Esse fenômeno já foi indicado por meio de uma análise energética [73], aqui apresentamos uma abordagem também utilizando a soma entrópica S_t .

Tabela 15 – Valores esperados da energia E e das quantidades ε_1 , ε_2 e ε_3 em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola (e_c^-) e para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} . Estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	E				ε_1	ε_2	ε_3
	e_c^-	H_c	He_c^+	Li_c^{++}			
0,0100	49348,0235	49257,3886	49010,3358	48763,0895	1,0018	1,0069	1,0120
0,0200	12337,0059	12252,5840	12128,9122	12005,0456	1,0069	1,0172	1,0277
0,0300	5483,1137	5418,1211	5335,5758	5252,8343	1,0120	1,0277	1,0438
0,0400	3084,2515	3032,2281	2970,2457	2908,0656	1,0172	1,0384	1,0606
0,0500	1973,9209	1930,7205	1881,0755	1831,2315	1,0224	1,0494	1,0779
0,0600	1370,7784	1333,8940	1292,4736	1250,8528	1,0277	1,0606	1,0959
0,0700	1007,1025	974,9419	939,3961	903,6484	1,0330	1,0721	1,1145
0,0800	771,0629	742,5614	711,2542	680,0779	1,0384	1,0841	1,1338
0,0900	609,2349	583,6483	555,9346	528,0162	1,0438	1,0959	1,1538
0,1000	493,4802	470,2689	445,2962	420,1174	1,0494	1,1082	1,1746
0,2000	123,3701	111,3241	98,6812	85,8167	1,1082	1,2502	1,4376
0,3000	54,8311	46,6797	38,1408	29,3630	1,1746	1,4376	1,8674
0,4000	30,8425	24,6703	18,1784	11,4287	1,2502	1,6967	2,6987
0,5000	19,7392	14,7644	9,4965	3,9498	1,3369	2,0786	4,9976

Tabela 16 – Valores da soma entrópica S_t e das quantidades η_1 , η_2 e η_3 em função do raio de confinamento r_c para a partícula confinada em uma gaiola (e_c^-) e para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} . Estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	S_t				η_1	η_2	η_3
	e_c^-	H_c	He_c^+	Li_c^{++}			
0,0100	6,6172	6,6127	6,6123	6,6106	1,0007	1,0007	1,0010
0,0200	6,6172	6,6122	6,6109	6,6094	1,0008	1,0010	1,0012
0,0300	6,6172	6,6115	6,6093	6,6070	1,0009	1,0012	1,0016
0,0400	6,6172	6,6109	6,6078	6,6047	1,0010	1,0014	1,0019
0,0500	6,6172	6,6100	6,6060	6,6020	1,0011	1,0017	1,0023
0,0600	6,6172	6,6094	6,6047	6,6001	1,0012	1,0019	1,0026
0,0700	6,6172	6,6086	6,6032	6,5979	1,0013	1,0021	1,0029
0,0800	6,6172	6,6078	6,6014	6,5950	1,0014	1,0024	1,0034
0,0900	6,6172	6,6070	6,6001	6,5931	1,0015	1,0026	1,0036
0,1000	6,6172	6,6063	6,5986	6,5910	1,0017	1,0028	1,0040
0,2000	6,6172	6,5986	6,5834	6,5683	1,0028	1,0051	1,0074
0,3000	6,6172	6,5910	6,5684	6,5464	1,0040	1,0074	1,0108
0,4000	6,6172	6,5833	6,5536	6,5259	1,0051	1,0097	1,0140
0,5000	6,6172	6,5759	6,5395	6,5077	1,0063	1,0119	1,0168

5.3 Sistemas confinados de duas partículas

Para o estudo dos átomos confinados compostos por dois elétrons, a saber o íon de hidrogênio negativo H_c^- , o hélio He_c e o lítio ionizado Li_c^+ iniciamos por definir a expressão para a função de corte $\Omega(r)$. Análises anteriores mostram que funções do tipo polinomial apresentam boa estabilidade numérica [151]. Sendo assim, adotamos uma função de corte desse tipo com o expoente $n = 1$, ou seja,

$$\Omega(r) = \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right) \right], \quad (5.14)$$

onde r_c é o raio de confinamento.

Desta maneira, substituindo a função de corte representada pela Eq (5.14) nas funções de onda aproximadas para o estado fundamental dos sistemas, ou seja, nas Eqs. (4.74), (4.75) e (4.76), utilizando o sistema de unidades atômicas, temos³

$$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2) = D e^{\varpi(r_1+r_2)} \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_c} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{r_2}{r_c} \right) \right], \quad (5.15)$$

$$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2) = E e^{\tau(r_1+r_2)} \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_c} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{r_2}{r_c} \right) \right] \quad (5.16)$$

e

$$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2) = F e^{\sigma(r_1+r_2)} \gamma(r_{12}) \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_c} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{r_2}{r_c} \right) \right]. \quad (5.17)$$

Essas equações estão dispostas em ordem de incremento da quantia de correlação eletrônica no sistema. As Eqs. (5.15) e (5.16) são usadas na equação de Schrödinger levando em conta, nessa ordem, a não inclusão e a computação do termo de interação coulombiana entre os elétrons $V_{ee} (|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$.

Em particular, na Eq. (5.17) consta o termo $\gamma(r_{12}) = (1 + b r_{12})$, onde b é um parâmetro variacional e $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ é a distância relativa entre os elétrons. O referido termo introduz uma correlação entre o movimento dos elétrons na própria função de onda. Em todo caso, a utilização de $\gamma(r_{12})$ carrega consigo a inclusão de consideráveis dificuldades na resolução do problema. Uma das maneiras de contornar tais nuances é a utilização das chamadas coordenadas de Hylleraas que são definidas como [167]

$$s \equiv r_2 + r_1, \quad (5.18a)$$

$$t \equiv r_2 - r_1, \quad (5.18b)$$

$$u \equiv r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|. \quad (5.18c)$$

Nessas coordenadas a função de onda representada pela Eq. (5.17) tem a forma

$$\varphi(s, t, u) = G e^{\sigma s} (1 + b u) \left[r_c - \left(\frac{s-t}{2} \right) \right] \left[r_c - \left(\frac{s+t}{2} \right) \right], \quad (5.19)$$

³ O termo de spin $\Phi(w_1, w_2)$ não contribui para a integral variacional, logo omitimos essa parcela nas funções de onda.

onde o fator $\left[r_c - \left(\frac{s \pm t}{2} \right) \right]$ representa a função de corte e r_c é o raio de confinamento.

A equação de Schrödinger tem uma forma específica nas coordenadas de Hylleraas juntamente com o elemento de volume dv e as condições de contorno para a imposição do confinamento apropriadas à função de onda dada pela Eq. (5.19). Para uma melhor discussão do método de Hylleraas baseado nessas coordenadas ver Apêndice E.

Uma vez determinados os parâmetros variacionais ϖ , τ , σ e b (ver Apêndice C) para compor as funções de onda $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi(s, t, u)$ (ou $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$) para os átomos confinados H_c^- , He_c e o Li_c^+ no estado fundamental, calculamos o valor esperado para as energias e as entropias de Shannon S_r e S_p , respectivamente, dadas pelas Eqs. (3.37) e (3.38) com $D = 3$. Também determinamos os valores da soma entrópica S_t . Além de outras análises, com base nesses dados, estudamos a relação de S_r , S_p e S_t com a correlação eletrônica.

Os valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c utilizando as funções $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$ para os elementos H_c^- , He_c e o Li_c^+ estão organizados na Tabela 17 e o comportamento global dessas quantidades podem ser examinados na Figura 29 ($0,6000 \leq r_c \leq 5,000$). Inicialmente, percebemos que a tendência é que os valores da referida energia encaminhem-se para os valores sem o constrangimento espacial quando os valores de r_c tendem para o infinito. Por outro lado, observa-se a inflexão das curvas quando a situação de confinamento aumenta ou, dito de outra forma, ocorrem a diminuição de r_c .

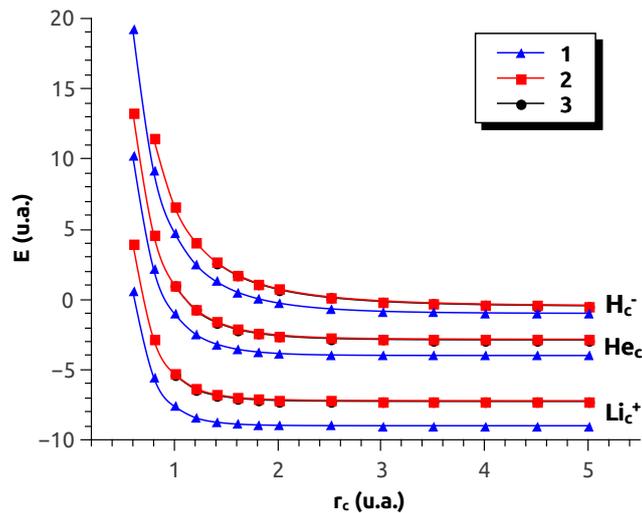


Figura 29 – Valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Legenda: 1 = $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, 2 = $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e 3 = $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$.

Por meio de uma análise da Tabela 17 e pelo gráfico da Figura 29 percebemos que os valores esperados da energia obtidos melhoram com a utilização, nessa ordem, das funções

$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$, ou seja, à proporção que levamos em consideração as interações eletrônicas. Do uso da função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ para a $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ a diferença dos valores esperados da energia obtidos é bastante considerável, já da passagem da função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ para a $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$ a diferença da energia em questão não é tão grande como a diferença anterior, entretanto está longe de ser irrelevante.

Em relação aos valores da energia do átomo He_c disponibilizados na Ref. [168] os resultados obtidos aqui são bem semelhantes. Isso ocorre pois esse estudo tomado como referência utiliza uma metodologia de trabalho análoga ao nosso, ou seja, faz uso de cálculos variacionais para a determinação da energia eletrônica do átomo de dois elétrons confinados por uma barreira de potencial esférica e, entre outras funções de onda, utiliza também uma função que contém explicitamente um termo de correlação.

O estudo apresentado na Ref. [41] também é utilizado para comparação dos valores da energia dos átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ na Tabela 17. Essa referência trabalha com um modelo onde a situação de confinamento é implementada nas equações de Kohn-Sham do sistema e é utilizado um potencial de correlação. Assim os valores apresentados nesse trabalho diferem dos nossos oferecendo em algumas situações melhores valores da energia.

Ainda, como exemplo da acurácia das funções adotadas tomemos na Tabela 17 para o He_c os valores esperados da energia -3,9999 u.a., -2,8443 u.a. e -2,8885 u.a., nessa ordem, obtidas pelo uso das funções $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$ em $r_c = 7,0000$ u.a.. A título de comparação para o átomo de hélio sem constrangimento espacial as energias exatas e obtidas pelo método de Hartree-Fock são, respectivamente, $E_{ext} = -2,9037$ u.a. e $E_{HF} = -2,8617$ u.a. [168].

No caso do íon atômico confinado⁴ H_c^- , para o valor de $r_c = 7,0000$ u.a., o melhor valor esperado da energia é de -0,4924 u.a. utilizando a função $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$. Com base nesse valor de energia, a princípio, o sistema poderia ser visto como instável. Entretanto, a barreira de confinamento evita que um segundo elétron escape do sistema originando um átomo neutro de hidrogênio. No que segue, a despeito da estabilidade conferida pelo confinamento, o uso de funções de onda testes mais refinadas conduz para valores de energias de estados ligados independente do confinamento para este sistema [169].

Nas Tabelas 18 e 19 organizamos, nessa ordem, os valores esperados das energias cinética E_c e potencial E_p em função de r_c utilizando as funções de onda propostas para os sistemas H_c^- , He_c e Li_c^+ . Detectamos que ao passo em que a situação de confinamento intensifica-se os valores de E_c aumentam e os de E_p diminuem. De um ponto de vista semi-clássico entendemos que à medida que ocorre o constrangimento espacial os elétrons

⁴ Para o átomo ionizado de hidrogênio não confinado temos que o uso de funções de onda testes utilizadas para o átomo de hélio não confinado leva a obtenção de uma faixa de energia de estado não ligado para o H^- . Entretanto, com o uso de funções de onda mais refinadas e que descrevem melhor os efeitos de blindagem dos elétrons em relação ao núcleo obtêm-se energias características de estados ligados [164].

aproximam-se cada vez mais do núcleo atômico, dessa forma a diminuição e aumento, respectivamente, de E_p e E_c evitam que ocorram precipitações dos elétrons no núcleo.

Em relação aos efeitos do incremento de correlação eletrônica nos valores esperados da energia cinética dos elementos estudados temos que, inicialmente, os valores de E_c são mais altos quando não estamos incluindo o termo $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, em outras palavras, na ocasião em que adotamos a função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$. A computação do termo de repulsão eletrostático entre os elétrons, ou seja, uso da função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ acarreta uma diminuição dos valores esperados da energia cinética que, por sua vez, voltam a aumentar seus valores com a inserção do termo de correlação $\gamma(r_{12})$ ou a adoção da função $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$.

No que diz respeito ao comportamento dos valores esperados da energia potencial com a introdução dos efeitos das interações eletrônicas observamos que os valores de E_p são mais baixos com a utilização da função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ e vai aumentando ao passo que inserimos em nosso modelo parcelas de correlação eletrônica, nessa ordem, com a utilização das funções $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$.

Os comportamentos globais dos valores esperados das energias cinética e potencial em função de r_c são visualizados na Figura 30 (valores compreendidos entre 0, $6000 \leq r_c \leq 5,000$ das Tabelas 18 e 19). No caso a) temos as variações de E_c versus r_c e no caso b) E_p versus r_c . Em ambas as situações percebemos as inflexões que as curvas experimentam com o aumento da situação de confinamento. Por outro, inferimos que os valores de E_c e E_p encaminham-se para valores constantes quando o rigor do confinamento é relaxado e o sistema tende para um comportamento não confinado.

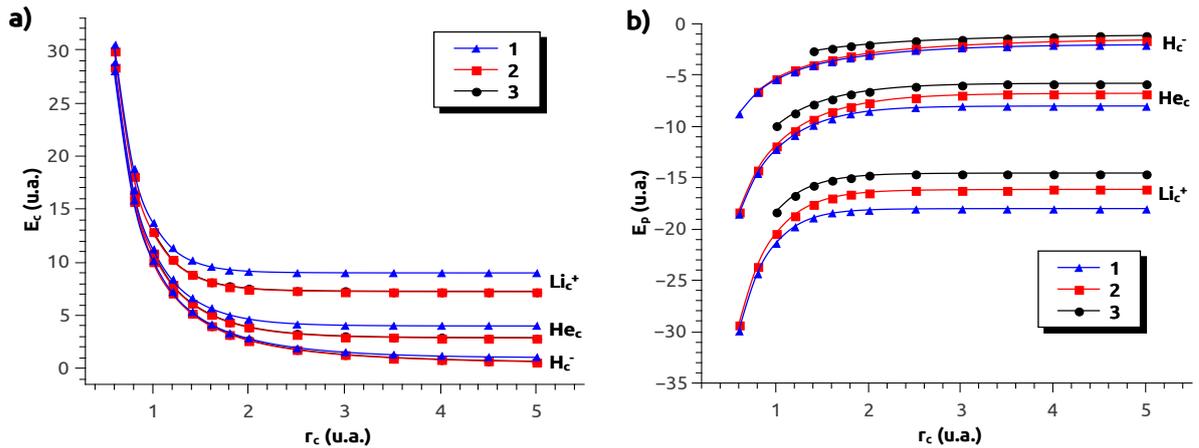


Figura 30 – Valores esperados das energias cinética E_c a) e potencial E_p b) em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Legenda: 1 = $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, 2 = $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e 3 = $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$.

No que diz respeito a um estudo quantitativo das parcelas de efeitos de correlação

eletrônica definimos duas medidas operacionais baseadas na energia, ou seja,

$$\mu_1 = E[\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)] - E[\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)] , \quad (5.20a)$$

$$\mu_2 = E[\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)] - E[\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)] , \quad (5.20b)$$

onde $E[\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)]$ é o valor da energia calculado via função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, enquanto $E[\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)]$ e $E[\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)]$ são as energias obtidas por meio das funções $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$.

Na Tabela 20 dispomos os valores de μ_1 e μ_2 em função de r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ e na Figura 31 visualizamos o comportamento global dessas quantidades. Usualmente existem duas maneiras de se investigar o comportamento das energias de correlação no âmbito de sistemas confinados. Um primeiro modo leva em consideração o número atômico do sistema Z e um segundo estudo é empreendido variando o raio de confinamento.

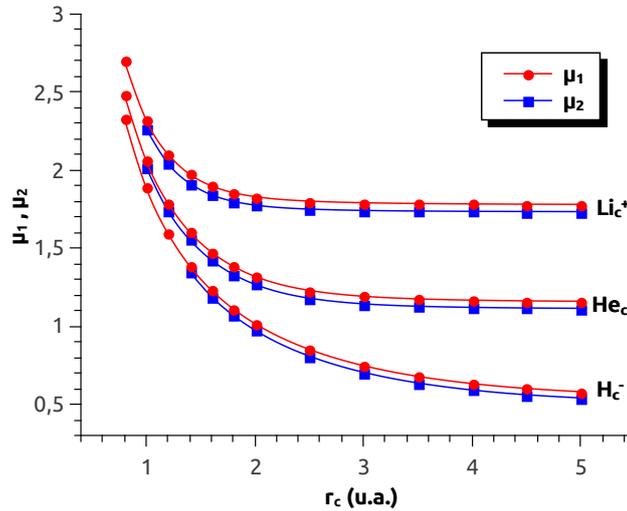


Figura 31 – Energias de correlação μ_1 e μ_2 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.

Em relação ao número atômico concluímos que as energias de correlação μ_1 e μ_2 aumentam com o incremento do número atômico e o espaçamento da diferença de energia entre dois elementos de números atômicos vizinhos aumentam também com o valor de Z .

Ao que tange à investigação com base nas variações de r_c temos que os valores de μ_1 e μ_2 aumentam com a elevação da situação de confinamento e quando r_c tende para infinito essas energias se encaminham para um valor constante. Tais comportamentos aparecem em medidas de correlação baseadas em energias, porém calculadas por diferentes métodos [169, 170].

Para a análise da entropia de Shannon no espaço das posições S_r exibimos os valores dessa quantidade em função de r_c na Tabela 21. No caso do H_c^- os valores de S_r aumentam com a computação do termo $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ na equação de Schrödinger, ou

seja, da passagem do uso da função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ para a $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$. Ainda, os valores de S_r calculados por meio de $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ são maiores dos que os determinados via $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$. Para os átomos He_c e Li_c^+ os valores de S_r aumentam no sentido da inclusão dos efeitos das interações eletrônicas, ou seja, utilizando $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$ nessa ordem.

No caso dos átomos He_c e Li_c^+ o fato dos valores de S_r em geral aumentarem à medida em que incluímos a correlação eletrônica se deve à força de repulsão cada vez maior que os elétrons passam a experimentar entre si, o que influencia no espalhamento ou em uma maior deslocalização da densidade de probabilidade.

Em relação ao caso específico do H_c^- o aumento de S_r também é observado quando o termo $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ é incluído na equação de Schrödinger. Entretanto, observa-se uma diminuição do valor de S_r quando calculado por meio da função $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$ ao invés da função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$. No modelo proposto para o H_c^- a inclusão do termo de correlação $\gamma(r_{12})$ na função de onda faz com que um elétron fique mais próximo do núcleo, enquanto o outro tende a se desvincular do sistema e é mantido ligado devido as barreiras de confinamento. Esse fenômeno faz com que a densidade de probabilidade nesse último caso fique mais localizada em relação a situação anterior.

A tendência geral dos dados contidos na Tabela 21 são visualizados no gráfico a) da Figura 32. Nesse gráfico observamos o espaçamento das curvas originadas pelos cálculos de S_r em função de r_c usando as funções de onda propostas. Temos que as diferenças entre os valores de S_r são maiores na passagem do uso da função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ para a $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ do que do uso da função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ para a $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$. Nesse último caso os valores são bem próximos causando uma certa sobreposição dessas duas curvas. Adicionalmente, quando r_c tende para infinito os valores de S_r passam a ser constantes e encaminham-se para os valores do sistema não confinado, enquanto que quando a situação de confinamento torna-se rigorosa temos uma inflexão para baixo no comportamento das curvas.

Em relação ao estudo da entropia de Shannon no espaço dos momentos S_p apresentamos os valores dessa quantidade em função de r_c na Tabela 22. Para os sistemas estudados e para os diversos valores de r_c temos que valores de S_p diminuem com a inclusão da correlação eletrônica, ou seja, com o uso do termo $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ na equação de Schrödinger. Mais precisamente, os valores de S_p determinados utilizando a função de onda $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ são menores dos que os encontrados usando a função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$.

Uma explicação para o episódio dos valores de S_p diminuírem com a inclusão da correlação é que a computação do termo $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ na equação de Schrödinger faz com que os valores das energias cinéticas dos elétrons diminuam, como podemos constatar na Tabela 25, e como resultado desse efeito temos uma maior localização da densidade de probabilidade no espaço dos momentos.

Os resultados obtidos e apresentados na Tabela 22 tem suas tendências gerais

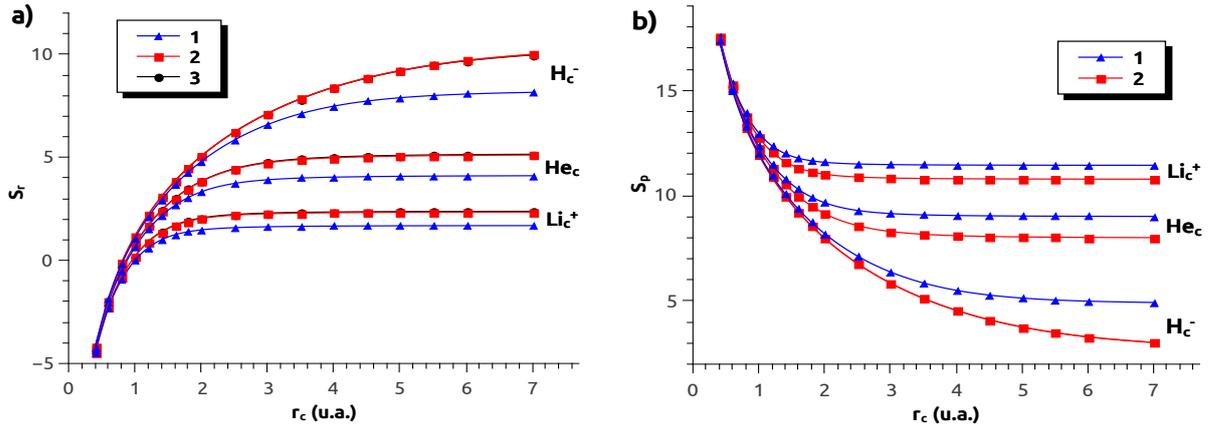


Figura 32 – Entropias de Shannon a) S_r e b) S_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Legenda: 1 = $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, 2 = $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e 3 = $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$.

observadas no gráfico b) da Figura 32. Nesse gráfico observamos mais nitidamente a diferença de valores de S_p quando calculados pelas funções de onda propostas. Novamente, como semelhante ao caso do gráfico a), quando r_c tende para infinito os valores de S_p encaminham-se para os valores do sistema não confinado. Por outro lado, à medida em que se aumenta a situação de confinamento percebe-se o desvio para cima das curvas.

Para o exame do comportamento da soma entrópica S_t com a variação de r_c organizamos a Tabela 23. Para os átomos H_c^- e He_c com a passagem do uso da função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ para $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ percebemos que o valor mínimo da soma entrópica S_t^{min} experimenta um deslocamento em relação ao raio de confinamento correspondente r_c^{min} . Assim, para o H_c^- utilizando $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ temos $S_t^{min} = 12,9676$ em $r_c^{min} = 3,0010$ u.a., enquanto que para $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ temos $S_t^{min} = 12,9673$ em $r_c^{min} = 4,0000$ u.a.. No caso do He_c dispomos para $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ de $S_t^{min} = 12,9675$ em $r_c^{min} = 1,4001$ se deslocando quando utilizamos $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ para $S_t^{min} = 12,9679$ em $r_c^{min} = 1,6000$ u.a..

Para o Li_c^+ , ainda de acordo com a Tabela 23, o valor de S_t^{min} acontece em $r_c^{min} = 1,0000$ u.a. utilizando ambas as funções $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$. Entretanto, cálculos adicionais mostram que modificando o passo da diferença de valores de r_c encontramos para a função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ o valor de $S_t^{min} = 12,9674$ em $r_c^{min} = 0,9500$ u.a. e para $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ temos $S_t^{min} = 12,9675$ em $r_c^{min} = 1,1000$ u.a..

Nesse sentido os valores mínimos da soma entrópica S_t^{min} computam os efeitos de incremento da correlação eletrônica. Na Figura 33 (dados da Tabela 23) realizamos os gráficos de S_t versus r_c onde observamos para os elementos H_c^- e He_c os mínimos das curvas experimentar um deslocamento com os cálculos realizados utilizando as funções $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$.

Ainda os valores de S_t^{min} dos átomos hidrogenoides confinados estudados diferenciam-

se por uma mudança de escala guardando a relação $r_c^{min} \equiv \frac{3}{Z}$. Verificamos que os valores S_t^{min} para os átomos de dois elétrons confinados no modelo de partículas independentes, utilizando a função de onda $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, cumprem aproximadamente a relação anterior. Entretanto, quando incluímos algum efeito de correlação a interação entre os elétrons acaba por de alguma forma quebrar essa simetria e a relação $r_c^{min} \equiv \frac{3}{Z}$ não é mais válida para os cálculos utilizando a função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$.

Em todo caso, todos os valores mínimos de S_t ficam acima do valor mínimo permitido pela relação de incerteza para os átomos de dois elétrons estudados o que acaba por validar tal relação.

Para fins de comparação com os resultados organizados nas Tabelas 21, 22 e 23 utilizamos os dados apresentados na Ref. [41]. Esse estudo trabalha com um modelo onde a situação de confinamento é implementada nas equações de Kohn-Sham do sistema e é utilizado um potencial de correlação. Além disso, os cálculos para a obtenção das entropias de Shannon e da soma entrópica é efetuado para 1 densidade de probabilidade eletrônica, levando em consideração que no formalismo implementado $\int \rho_{KS}(\vec{r}) d\vec{r} = 2$. Desta forma, deve ser levado em conta aproximadamente o dobro do valor da referência citada na comparação com os nossos resultados. Dadas essas considerações os valores obtidos aqui via função $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$ para os cálculos de S_r e por meio da função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ para os cálculos de S_p , além de S_t são bem razoáveis quando comparados com os da Ref. [41].

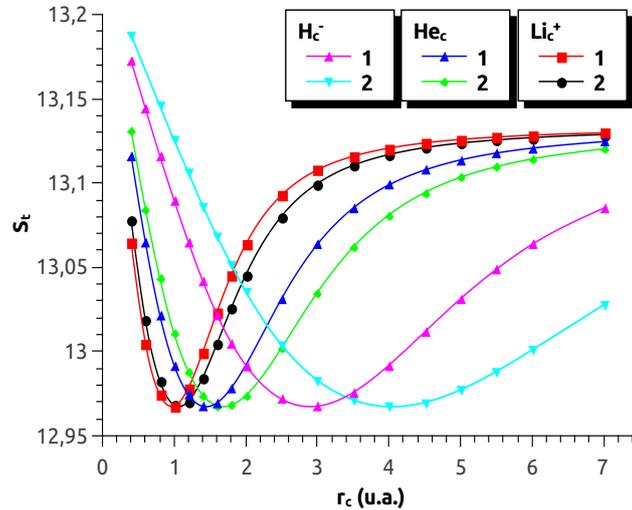


Figura 33 – Soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Legenda: 1 = $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, 2 = $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$.

De forma semelhante ao que fizemos no caso da análise energética (ver as definições de μ_1 e μ_2) definimos duas medidas operacionais de correlação baseadas, nessa ocasião, nas medidas de S_r e S_p , às quais denominamos entropias de Shannon de correlação nos

espaços das posições e dos momentos. Para o caso nos espaços das posições temos

$$\beta_1 = S_r [\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)] - S_r [\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)] , \quad (5.21a)$$

$$\beta_2 = S_r [\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)] - S_r [\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)] , \quad (5.21b)$$

onde $S_r [\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)]$ é o valor da entropia de Shannon calculada via função $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$, enquanto $S_r [\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)]$ e $S_r [\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)]$ são as quantidades obtidas por meio das funções $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$. E, para a situação no espaço dos momentos, definimos

$$\beta_3 = S_p [\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)] - S_p [\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)] , \quad (5.22)$$

onde $S_p [\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)]$ é o valor calculado via $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$. Além disso, $S_p [\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)]$ é a entropia de Shannon obtida por meio da função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$.

Na Tabela 24 sistematizamos os valores de β_1 , β_2 e β_3 em função de r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Identificamos que para o caso do H_c^- os valores de β_1 são maiores dos que de β_2 , isso reflete e mensura o fenômeno discutido anteriormente que para esse elemento os valores de S_r diminuem quando adotamos a função de onda $\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$ ao invés da $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$. Para os átomos He_c e Li_c^+ os valores de β_2 são maiores dos que β_1 .

Ainda, com base nos dados situados na Tabela 24, o comportamento de β_1 , β_2 e β_3 , em relação ao número atômico Z , é que essas quantidades são maiores para os elementos mais massivos para valores de r_c tendendo ao infinito e ao longo do aumento da situação de confinamento os valores de β_1 , β_2 e β_3 passam a ter um comportamento diferente e que visualizamos na Figura 34. Nos gráficos apresentados notamos que as curvas das entropias de Shannon de correlação versus r_c se cruzando algumas vezes quando r_c se encaminha para zero.

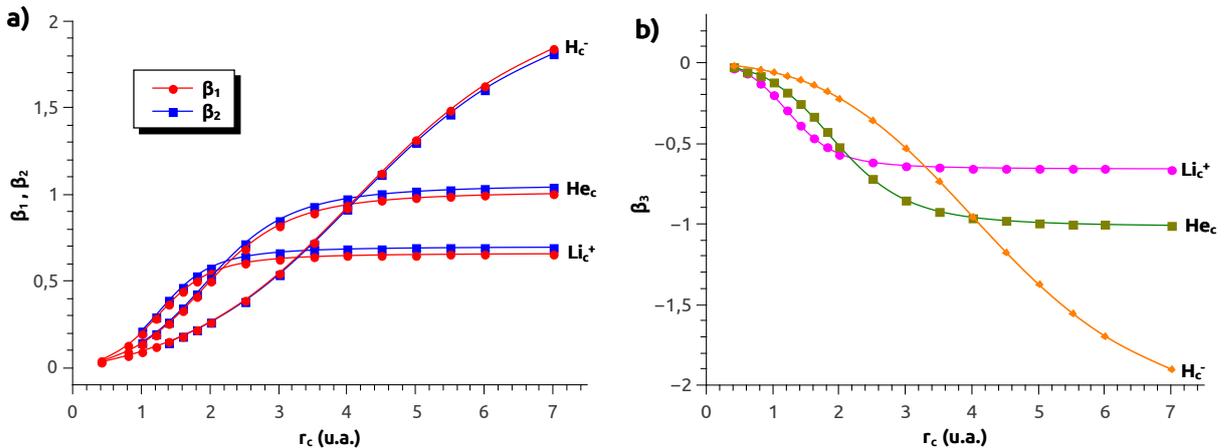


Figura 34 – Entropias de Shannon de correlação β_1 , β_2 e β_3 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental.

A análise das entropias de Shannon de correlação ao que tange à situação de confinamento, isto é, variações de r_c , são feitas com base nos gráficos da Figura 34. No

caso a) temos os valores de β_1, β_2 em função do r_c e no caso b) os valores de β_3 em função de r_c (dados oriundos da Tabela 24). Em ambas às situações as quantidades β_1, β_2 e β_3 dirigem-se para valores constantes quando r_c tende para o infinito, situação em que o sistema se assemelha a um sistema não confinado. Os valores das quantidades em estudo sofrem uma inflexão, no caso a) para menos e no caso b) para mais, e tendem para zero ao passo em que a situação de confinamento aumenta.

Tabela 17 – Valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

E												
r_c	H_c^-				He_c				Li_c^+			
	Ref. [41]	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$	Refs.	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$	Ref. [41]	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$
0,4000	54,145	49,7965	54,3486	—	41,366 ¹	36,6461	41,3290	—	27,991	22,9798	27,8079	—
0,6000	22,345	19,2361	—	—	13,546 ¹	10,2133	13,3553	—	4,1289	0,5896	3,9773	—
0,8000	11,545	9,1615	11,4942	—	4,7606 ¹	2,1786	4,6630	—	-2,731	-5,5078	-2,8064	—
1,0000	6,7133	4,7812	6,6709	—	1,0186 ²	-1,0000	1,0626	1,0186	-5,275	-7,6058	-5,2823	-5,3391
1,2001	—	2,5525	4,1482	—	—	-2,4484	-0,6588	-0,7066	—	-8,4116	-6,3079	-6,3666
1,4001	—	1,2998	2,6868	2,6492	—	-3,1648	-1,5600	-1,6100	—	-8,7392	-6,7642	-6,8228
1,6000	1,7908	0,5446	1,7765	1,7365	-2,083 ¹	-3,5377	-2,0618	-2,1128	-7,066	-8,8780	-6,9779	-7,0354
1,8000	1,1834	0,0655	1,1778	1,1365	-2,4049 ²	-3,7384	-2,3536	-2,4049	-7,176	-8,9394	-7,0829	-7,1387
2,0000	0,7659	-0,2500	0,7678	0,7256	-2,083 ¹	-3,8488	-2,5285	-2,5797	-7,229	-8,9679	-7,1370	-7,1912
2,5000	0,167	-0,6687	0,1834	0,1405	-2,797 ¹	-3,9573	-2,7272	-2,7772	-7,27	-8,9914	-7,1894	-7,2405
3,0010	—	-0,8453	-0,0978	-0,1405	—	-3,9857	-2,7936	-2,8420	—	-8,9969	-7,2055	-7,2547
3,5000	-0,28	-0,9247	-0,2459	-0,2879	-2,893 ¹	-3,9943	-2,8189	-2,8661	-7,279	-8,9986	-7,2121	-7,2602
4,0000	-0,369	-0,9622	-0,3295	-0,3708	-2,8760 ²	-3,9974	-2,8302	-2,8764	-7,544	-8,9993	-7,2154	-7,2628
4,5000	-0,423	-0,9803	-0,3789	-0,4194	-2,905 ¹	-3,9986	-2,8359	-2,8815	-7,279	-8,9996	-7,2174	-7,2643
5,0000	-0,456	-0,9893	-0,4091	-0,4490	-2,8843 ²	-3,9992	-2,8392	-2,8843	—	-8,9998	-7,2186	-7,2653
5,5010	—	-0,9940	-0,4282	-0,4675	—	-3,9995	-2,8412	-2,8860	—	-8,9998	-7,2195	-7,2659
6,0000	-0,492	-0,9964	-0,4406	-0,4793	-2,906 ¹	-3,9997	-2,8426	-2,8872	—	-8,9999	-7,2201	-7,2663
7,0000	-0,508	-0,9986	-0,4545	-0,4924	-2,906 ¹	-3,9999	-2,8443	-2,8885	—	-8,9999	-7,2209	-7,2669

¹Ref. [41] e ²Ref. [168].

Tabela 18 – Valores esperados da energia cinética E_c em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

E_c									
	H_c^-			He_c			Li_c^+		
r_c	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$
0,4000	62,7130	62,6128	—	63,4376	63,1871	—	64,8319	64,3817	—
0,6000	28,0012	—	—	28,8142	28,4325	—	30,5085	29,9393	—
0,8000	15,8594	15,7453	—	16,7754	16,4344	—	18,8426	18,1207	—
1,0000	10,2463	10,1243	—	11,2813	10,8878	10,9567	13,7913	12,8855	12,9593
1,2001	7,2024	7,0707	—	8,3734	7,9144	7,9794	11,3707	10,2650	10,3281
1,4001	5,3742	5,2346	5,2931	6,6976	6,1642	6,2249	10,1779	8,8833	8,9365
1,6000	4,1938	4,0438	4,0964	5,6833	5,0690	5,1253	9,5912	8,1424	8,1880
1,8000	3,3898	3,2288	3,2790	5,0540	4,3559	4,4080	9,3036	7,7432	7,7843
2,0000	2,8203	2,6474	2,6956	4,6609	3,8809	3,9294	9,1616	7,5270	7,5660
2,5000	1,9675	1,7610	1,8046	4,2097	3,2620	3,3042	9,0407	7,3188	7,3577
3,0010	1,5317	1,2863	1,3261	4,0717	3,0246	3,0643	9,0136	7,2628	7,3035
3,5000	1,2962	1,0084	1,0455	4,0277	2,9313	2,9707	9,0057	7,2436	7,2857
4,0000	1,1652	0,8345	0,8696	4,0122	2,8919	2,9320	9,0028	7,2354	7,2784
4,5000	1,0926	0,7215	0,7553	4,0061	2,8738	2,9145	9,0015	7,2311	7,2748
5,0000	1,0524	0,6462	0,6794	4,0033	2,8646	2,9059	9,0009	7,2287	7,2728
5,5010	1,0303	0,5953	0,6282	4,0020	2,8594	2,9011	9,0006	7,2272	7,2716
6,0000	1,0180	0,5606	0,5935	4,0012	2,8563	2,8983	9,0004	7,2262	7,2708
7,0000	1,0069	0,5199	0,5533	4,0006	2,8528	2,8954	9,0002	7,2250	7,2699

Tabela 19 – Valores esperados da energia potencial E_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

E_p									
	H_c^-			He_c			Li_c^+		
r_c	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$
0,4000	-12,9165	-12,8012	—	-26,7915	-26,5233	—	-41,8521	-41,3809	—
0,6000	-8,7652	—	—	-18,6009	-18,2636	—	-29,9189	-29,3230	—
0,8000	-6,6979	-6,5666	—	-14,5968	-14,2342	—	-24,3504	-23,5942	—
1,0000	-5,4651	-5,3248	—	-12,2813	-11,8596	-9,9380	-21,3971	-20,4475	-18,2984
1,2001	-4,6499	-4,4982	—	-10,8218	-10,3296	-8,6860	-19,7823	-18,6223	-16,6947
1,4001	-4,0744	-3,9139	-2,6389	-9,8623	-9,2901	-7,8348	-18,9171	-17,5576	-15,7593
1,6000	-3,6492	-3,4766	-2,3599	-9,2210	-8,5615	-7,2381	-18,4692	-16,9462	-15,2234
1,8000	-3,3243	-3,1392	-2,1426	-8,7924	-8,0423	-6,8129	-18,2430	-16,6014	-14,9230
2,0000	-3,0703	-2,8714	-1,9699	-8,5096	-7,6708	6,5091	-18,1294	-16,4087	-14,7572
2,5000	-2,6362	-2,3986	-1,6640	-8,1671	-7,1453	-6,0814	-18,0322	-16,2176	-14,5983
3,0010	-2,3771	-2,0946	-1,4666	-8,0574	-6,9262	-5,9063	-18,0105	-16,1647	-14,5582
3,5000	-2,2209	-1,8894	-1,3334	-8,0220	-6,8358	-5,8368	-18,0043	-16,1462	-14,5459
4,0000	-2,1274	-1,7456	-1,2404	-8,0096	-6,7965	-5,8083	-18,0021	-16,1381	-14,5412
4,5000	-2,0729	-1,6435	-1,1748	-8,0047	-6,7780	-5,7960	-18,0011	-16,1339	-14,5391
5,0000	-2,0418	-1,5704	-1,1284	-8,0025	-6,7684	-5,7901	-18,0007	-16,1314	-14,5381
5,5010	-2,0242	-1,5179	-1,0956	-8,0015	-6,7629	-5,7871	-18,0004	-16,1299	-14,5375
6,0000	-2,0144	-1,4805	-1,0728	-8,0009	-6,7596	-5,7855	-18,0003	-16,1288	-14,5371
7,0000	-2,0055	-1,4343	-1,0457	-8,0004	-6,7559	-5,7839	-18,0001	-16,1275	-14,5368

Tabela 20 – Energias de correlação μ_1 e μ_2 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	H_c^-		He_c		Li_c^+	
	μ_1	μ_2	μ_1	μ_2	μ_1	μ_2
0,8000	2,3327	—	2,4844	—	2,7014	—
1,0000	1,8897	—	2,0626	2,0186	2,3235	2,2668
1,2001	1,5957	—	1,7896	1,7418	2,1037	2,0450
1,4001	1,3871	1,3495	1,6048	1,5548	1,9749	1,9164
1,6000	1,2319	1,1918	1,4759	1,4249	1,9000	1,8426
1,8000	1,1123	1,0710	1,3848	1,3335	1,8565	1,8007
2,0000	1,0178	0,9756	1,3203	1,2690	1,8309	1,7766
2,5000	0,8521	0,8092	1,2301	1,1801	1,8020	1,7509
3,0010	0,7475	0,7048	1,1921	1,1437	1,7914	1,7422
3,5000	0,6789	0,6368	1,1754	1,1282	1,7866	1,7384
4,0000	0,6327	0,5914	1,1672	1,1210	1,7839	1,7364
4,5000	0,6014	0,5609	1,1627	1,1171	1,7822	1,7353
5,0000	0,5802	0,5404	1,1600	1,1149	1,7811	1,7345

Tabela 21 – Entropia de Shannon S_r em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

S_r												
r_c	H_c^-				He_c				Li_c^+			
	Ref. [41] ¹	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$	Ref. [41] ¹	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$	Ref. [41] ¹	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$
0,4000	-2,088	-4,2160	-4,1852	—	-2,145	-4,3441	-4,3082	—	-2,212	-4,4923	-4,4504	—
0,6000	-0,881	-1,8450	—	—	-0,976	-2,0595	-1,9881	—	-1,094	-2,3272	-2,2484	—
0,8000	-0,032	-0,1852	-0,1150	—	-0,17	-0,5052	-0,4086	—	-0,353	-0,9344	-0,8034	—
1,0000	0,6209	1,0823	1,1760	—	0,4326	0,6345	0,7734	0,7779	0,1659	-0,0029	0,1973	0,2071
1,2001	—	2,0999	2,2214	—	—	1,4987	1,6911	1,6970	—	0,6121	0,8943	0,9089
1,4001	—	2,9420	3,0917	3,0886	—	2,1604	2,4171	2,4250	—	1,0032	1,3701	1,3900
1,6000	1,965	3,6537	3,8373	3,8369	1,5735	2,6648	2,9961	3,0065	0,9762	1,2439	1,6861	1,7112
1,8000	2,2912	4,2644	4,4854	4,4846	1,8151	3,0446	3,4577	3,4711	1,0961	1,3903	1,8922	1,9213
2,0000	2,5777	4,7933	5,0561	5,0543	2,0097	3,3254	3,8232	3,8400	1,1740	1,4804	2,0257	2,0578
2,5000	3,1633	5,8395	6,2271	6,2229	2,3414	3,7337	4,4235	4,4485	1,2618	1,5893	2,1939	2,2297
3,0010	—	6,5900	7,1331	7,1267	—	3,9134	4,7350	4,7660	—	1,6331	2,2623	2,2994
3,5000	3,9672	7,1188	7,8439	7,8354	2,6197	3,9970	4,8949	4,9293	1,2932	1,6547	2,2953	2,3328
4,0000	4,2494	7,4843	8,4092	8,3985	2,6651	4,0407	4,9813	5,0173	1,2942	1,6670	2,3137	2,3514
4,5000	4,4765	7,7300	8,8576	8,8445	2,6937	4,0659	5,0311	5,0679	1,2944	1,6747	2,3250	2,3629
5,0000	4,6607	7,8926	9,2113	9,1953	2,7042	4,0817	5,0619	5,0991	—	1,6798	2,3324	2,3704
5,5010	—	8,0002	9,4889	9,4696	—	4,0923	5,0821	5,1196	—	1,6834	2,3376	2,3756
6,0000	4,9291	8,0720	9,7039	9,6810	2,7106	4,0998	5,0960	5,1336	—	1,6860	2,3413	2,3793
7,0000	5,1139	8,1559	9,9993	9,9690	2,7117	4,1094	5,1136	5,1513	—	1,6894	2,3462	2,3843

¹Os cálculos são implementados para 1 densidade de probabilidade eletrônica.

Tabela 22 – Entropia de Shannon S_p em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

S_p									
	H_c^-			He_c			Li_c^+		
r_c	Ref. [41] ¹	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	Ref. [41] ¹	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	Ref. [41] ¹	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$
0,4000	8,59	17,3884	17,3730	8,664	17,4604	17,4394	8,719	17,5571	17,5284
0,6000	7,428	14,9892	—	7,5	15,1243	15,0727	7,593	15,3324	15,2669
0,8000	6,593	13,3015	13,2609	6,687	13,5270	13,4523	6,849	13,9089	13,7861
1,0000	5,943	12,0075	11,9495	6,078	12,3575	12,2374	6,335	12,9705	12,7709
1,2001	—	10,9650	10,8848	—	11,4757	11,2970	—	12,3664	12,0762
1,4001	—	10,1000	9,9948	—	10,8071	10,5570	—	11,9964	11,6145
1,6000	4,587	9,3681	9,2312	4,938	10,3047	9,9718	5,57	11,7797	11,3186
1,8000	4,255	8,7407	8,5660	4,704	9,9339	9,5105	5,465	11,6552	11,1338
2,0000	3,963	8,1986	7,9796	4,519	9,6665	9,1507	5,4	11,5832	11,0197
2,5000	3,366	7,1322	6,7768	4,214	9,2975	8,5786	5,331	11,5035	10,8864
3,0010	—	6,3775	5,8499	—	9,1502	8,3000	—	11,4746	10,8374
3,5000	2,563	5,8570	5,1274	3,98	9,0881	8,1669	5,31	11,4612	10,8152
4,0000	2,29	5,5076	4,5581	3,945	9,0582	8,0998	5,309	11,4537	10,8032
4,5000	2,076	5,2816	4,1122	3,925	9,0419	8,0632	5,309	11,4491	10,7960
5,0000	1,908	5,1387	3,7659	3,918	9,0320	8,0415	—	11,4461	10,7913
5,5010	—	5,0486	3,4993	—	9,0254	8,0276	—	11,4440	10,7880
6,0000	1,673	4,9915	3,2971	3,914	9,0209	8,0183	—	11,4424	10,7857
7,0000	1,522	4,9292	3,0284	3,913	9,0152	8,0067	—	11,4404	10,7826

¹Os cálculos são implementados para 1 densidade de probabilidade eletrônica.

Tabela 23 – Valores da soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

S_t									
	H_c^-			He_c			Li_c^+		
r_c	Ref. [41] ¹	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	Ref. [41] ¹	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	Ref. [41] ¹	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$
0,4000	6,502	13,1724	13,1878	6,519	13,1163	13,1312	6,507	13,0648	13,0780
0,6000	6,547	13,1442	—	6,525	13,0648	13,0846	6,499	13,0051	13,0185
0,8000	6,561	13,1163	13,1459	6,518	13,0218	13,0437	6,496	12,9744	12,9827
1,0000	6,564	13,0898	13,1255	6,51	12,9919	13,0107	6,501	12,9676	12,9682
1,2001	—	13,0649	13,1061	—	12,9744	12,9881	—	12,9785	12,9705
1,4001	—	13,0419	13,0864	—	12,9675	12,9741	—	12,9996	12,9846
1,6000	6,552	13,0218	13,0684	6,512	12,9696	12,9679	6,546	13,0236	13,0047
1,8000	6,546	13,0051	13,0514	6,519	12,9785	12,9682	6,561	13,0455	13,0260
2,0000	6,54	12,9919	13,0357	6,528	12,9919	12,9739	6,574	13,0636	13,0454
2,5000	6,529	12,9718	13,0039	6,555	13,0313	13,0021	6,593	13,0928	13,0803
3,0010	—	12,9676	12,9830	—	13,0636	13,0350	—	3,1078	13,0997
3,5000	6,53	12,9757	12,9713	6,599	13,0851	13,0618	6,603	13,1159	13,1105
4,0000	6,539	12,9919	12,9673	6,61	13,0989	13,0811	6,603	13,1207	13,1169
4,5000	6,552	13,0116	12,9698	6,619	13,1077	13,0943	6,603	13,1238	13,1210
5,0000	6,568	13,0313	12,9773	6,622	13,1137	13,1034	—	13,1259	13,1237
5,5010	—	13,0488	12,9882	—	13,1178	13,1097	—	13,1273	13,1256
6,0000	6,602	13,0636	13,0010	6,625	13,1207	13,1143	—	13,1284	13,1270
7,0000	6,636	13,0851	13,0277	6,625	13,1246	13,1203	—	13,1298	13,1288

¹Os cálculos são implementados para 1 densidade de probabilidade eletrônica.

Tabela 24 – Entropias de Shannon de correlação β_1 , β_2 e β_3 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	H_c^-			He_c			Li_c^+		
	β_1	β_2	β_3	β_1	β_2	β_3	β_1	β_2	β_3
0,4000	0,0308	—	-0,0155	0,0358	—	-0,0210	0,0419	—	-0,0287
0,6000	—	—	—	0,0714	—	-0,0516	0,0788	—	-0,0655
0,8000	0,0702	—	-0,0406	0,0966	—	-0,0747	0,1311	—	-0,1228
1,0000	0,0937	—	-0,0580	0,1389	0,1435	-0,1201	0,2002	0,2100	-0,1996
1,2001	0,1215	—	-0,0802	0,1923	0,1983	-0,1787	0,2822	0,2968	-0,2903
1,4001	0,1497	0,1466	-0,1052	0,2567	0,2646	-0,2502	0,3668	0,3868	-0,3819
1,6000	0,1836	0,1832	-0,1370	0,3312	0,3416	-0,3329	0,4423	0,4673	-0,4611
1,8000	0,2210	0,2202	-0,1747	0,4131	0,4265	-0,4234	0,5019	0,5310	-0,5214
2,0000	0,2628	0,2610	-0,2190	0,4978	0,5145	-0,5158	0,5453	0,5774	-0,5635
2,5000	0,3875	0,3833	-0,3554	0,6898	0,7148	-0,7189	0,6047	0,6405	-0,6171
3,0010	0,5431	0,5366	-0,5277	0,8217	0,8527	-0,8503	0,6291	0,6662	-0,6372
3,5000	0,7251	0,7166	-0,7296	0,8979	0,9322	-0,9212	0,6406	0,6781	-0,6460
4,0000	0,9249	0,9142	-0,9495	0,9406	0,9766	-0,9584	0,6467	0,6844	-0,6505
4,5000	1,1276	1,1144	-1,1694	0,9652	1,0020	-0,9787	0,6503	0,6882	-0,6531
5,0000	1,3187	1,3027	-1,3727	0,9802	1,0174	-0,9905	0,6527	0,6906	-0,6548
5,5010	1,4886	1,4693	-1,5493	0,9898	1,0272	-0,9978	0,6542	0,6922	-0,6559
6,0000	1,6318	1,6090	-1,6944	0,9963	1,0339	-1,0027	0,6554	0,6934	-0,6567
7,0000	1,8434	1,8131	-1,9008	1,0042	1,0420	-1,0085	0,6568	0,6948	-0,6578

5.3.1 Análises para as regiões de confinamento rigoroso

Para a análise da região dos átomos de dois elétrons estudados no presente trabalho onde a situação de confinamento se torna muito efetiva, inicialmente, definimos as quantidades v_1 e v_2 , nessa ordem, como sendo as frações das energias cinéticas E_c e potenciais E_p dos sistemas, no estado fundamental, sem e com a computação do termo $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ na equação de Schrödinger. Desta forma temos

$$v_1 = \frac{E_c[\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)]}{E_c[\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)]} \quad (5.23)$$

e

$$v_2 = \frac{E_p[\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)]}{E_p[\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)]}, \quad (5.24)$$

onde $E_c[\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)]$ e $E_p[\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)]$ são as energias calculadas utilizando a função de onda $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ e $E_c[\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)]$ e $E_p[\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)]$ são as energias obtidas via função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$.

Nas Tabelas 25 e 26 organizamos os valores esperados das energias cinética e potencial, além dos valores de v_1 e v_2 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Percebemos que à medida em que r_c encaminha-se para zero os valores de v_1 e v_2 tendem para um valor unitário. Isso significa que quando o constrangimento espacial que as partículas são submetidas se torna rigoroso os valores das energias cinéticas e potenciais calculadas por meio da função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ se aproxima dos valores obtidos utilizando $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$.

Na Figura 35 temos os comportamentos das curvas de v_1 e v_2 versus r_c , respectivamente, representadas nos gráficos a) e b). Notamos que quando os valores de r_c aumentam os valores das quantidades em questão permanecem constantes. Por outro lado, percebemos as inflexões das curvas no sentido de se aproximarem de um valor unitário quando r_c se aproxima de zero.

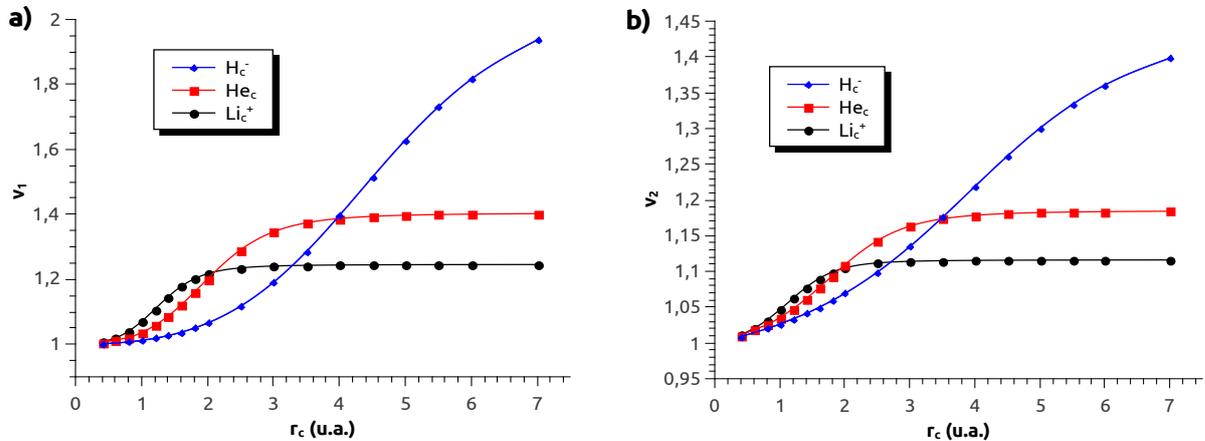


Figura 35 – Valores das quantidades v_1 a) e v_2 b) em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ .

Uma outra investigação energética dos sistemas é possível explorando o comportamento das energias de interação eletrostática entre os elétrons. Com a inclusão do termo $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ na equação de Schrödinger calculamos o valor esperado da energia de interação eletrostática como sendo

$$E_{ee} = \frac{\langle \varphi_{ic}^c(r_1, r_2) | V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) | \varphi_{ic}^c(r_1, r_2) \rangle}{\langle \varphi_{ic}^c(r_1, r_2) | \varphi_{ic}^c(r_1, r_2) \rangle}. \quad (5.25)$$

Na Tabela 27 organizamos os resultados obtidos para E_{ee} utilizando diversos valores de r_c e constatamos a elevação dos seus valores à proporção que o constrangimento espacial aumenta. Esse comportamento é fisicamente razoável já que conforme o espaço permitido aos elétrons vai se reduzindo esses ficam mais próximos uns dos outros o que eleva a energia que surge como resultado das suas interações.

Na Figura 36 traçamos um gráfico de E_{ee} em função de r_c . Por meio de uma análise gráfica percebemos o alto impacto que o aumento da situação de confinamento reflete nessas energias. De outro modo, E_{ee} tende para um valor constante quanto r_c encaminha-se para altos valores.

Os valores esperados da energia E_{ee} elevam-se na ordem de aumento do número atômico dos átomos de dois elétrons estudados. Isso se deve ao fato da interação nuclear aumentar, fazendo com que os elétrons fiquem mais próximos.

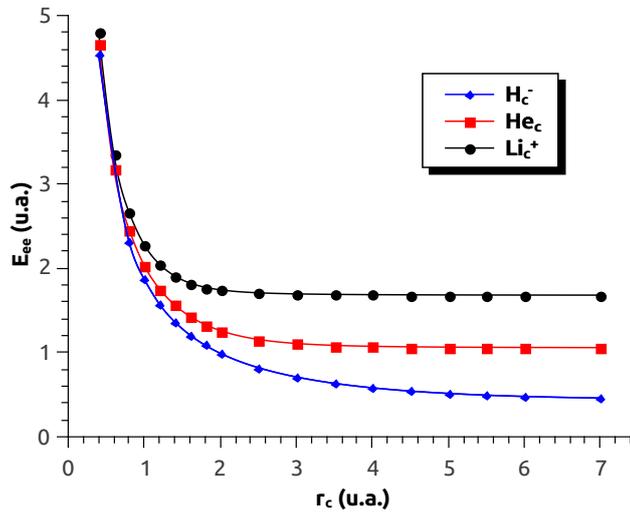


Figura 36 – Valores esperados da energia de interação entre os elétrons E_{ee} em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ .

Um outro aspecto interessante quando examinamos o comportamento de E_{ee} é que, conforme a situação de confinamento se torna rigorosa, proporcionalmente os seus valores tem uma ascendência menor no sistema quando comparados com os valores esperados da energia cinética (ver Tabela 18) e dos valores esperados da energia (ver Tabela 17) dos átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Tomemos, por exemplo, o átomo He_c (função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$) que

para $r_c = 7,0000$ u.a. o valor da energia total é de $E = -2,8443$ u.a., a energia cinética é de $E_c = 2,8528$ u.a. e a energia de interação $E_{ee} = 1,0587$ u.a., enquanto que para $r_c = 0,4000$ u.a. temos $E = 41,3290$ u.a., $E_c = 63,1871$ u.a. e $E_{ee} = 4,6652$ u.a..

Em relação à análise do confinamento rigoroso com a linguagem informacional definimos a quantidade

$$\Lambda = \frac{S_t[\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)]}{S_t[\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)]}, \quad (5.26)$$

onde $S_t[\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)]$ e $S_t[\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)]$ são os valores da soma entrópica calculados utilizando, nessa ordem, as funções $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ e $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$.

Na Tabela 28 dispomos os valores da soma entrópica S_t , bem como os valores de Λ para diversos valores de r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Percebemos que os valores de Λ se aproximam de um valor unitário quando r_c encaminha-se para zero, o que significa que os valores de S_t calculados por meio da função $\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$ se aproxima dos valores calculados via $\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$ na referida região.

Na Figura 37 visualizamos o comportamento das curvas de Λ versus r_c para os átomos estudados. Nesse gráfico percebemos que, apesar das oscilações das curvas, na região onde os valores de r_c aproximam-se de zero os valores Λ tendem para uma unidade.

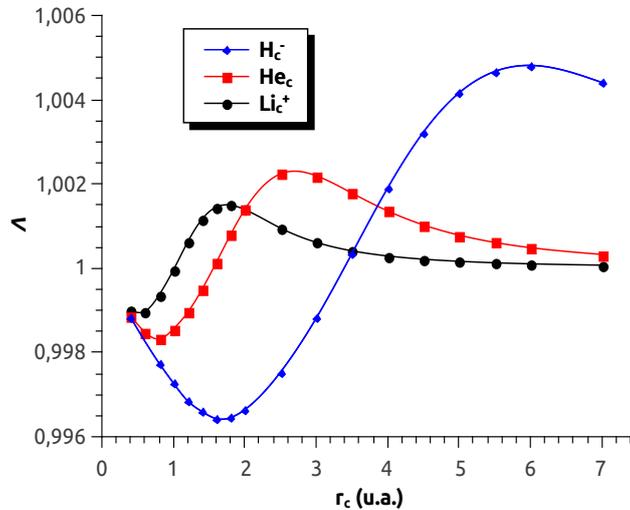


Figura 37 – Valores da quantidade Λ em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ .

De um modo geral temos que os valores das quantidades v_1 , v_2 e Λ tendem para uma unidade quando a situação de confinamento torna-se rigorosa. Com isso concluímos que nessas regiões os valores esperados das energias cinéticas e potenciais, além da soma entrópica incluindo o termo $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ na equação de Schrödinger aproximam-se dos valores calculados sem tal termo.

Assim, o termo de repulsão eletrostático que faz com que os elétrons interajam entre eles tem menos influência no comportamento do sistema, o que explica os valores de E_{ee}

para os átomos estudados aproximarem-se quando r_c tende para zero. Nessa configuração os efeitos do potencial de confinamento passa a ter um protagonismo muito grande na caracterização do sistema.

Por fim, analisamos os diferentes sistemas comparativamente na região de confinamento rigoroso. Inicialmente tomemos os valores de S_t para os átomos de dois elétrons em $r_c = 0,4$ u.a., ou seja, $S_t(\text{H}_c^-) = 13,1878$, $S_t(\text{He}_c) = 13,1312$ e $S_t(\text{Li}_c^+) = 13,0780$. Por outro lado, levemos em consideração o dobro dos valores de S_t dos átomos de um elétron e da partícula confinada em uma gaiola em $r_c = 0,4$ u.a., isto é, $2S_t(\text{H}_c) = 13,1666$, $2S_t(\text{He}_c^+) = 13,1072$, $2S_t(\text{Li}_c^{++}) = 13,0518$ e $2S_t(e_c^-) = 13,2344$.

Assim, percebemos que os valores em dobro de S_t para os átomos de um elétron estão bastante próximos de S_t para os átomos de dois elétrons, ou seja, $S_t(\text{H}_c^-) \approx 2S_t(\text{H}_c)$, $S_t(\text{He}_c) \approx 2S_t(\text{He}_c^+)$ e $S_t(\text{Li}_c^+) \approx 2S_t(\text{Li}_c^{++})$. Além disso, identificamos que todos esses valores convergem para o dobro do valor da partícula confinada em uma gaiola $2S_t(e_c^-) = 13,2344$. Com isso inferimos que na região de confinamento rigoroso o modelo dos átomos de dois elétrons pode ser descrito por um modelo de partículas independentes confinadas em uma gaiola.

Tabela 25 – Valores esperados da energia cinética E_c e da quantidade v_1 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	E_c						v_1		
	H_c^-		He_c		Li_c^+		H_c^-	He_c	Li_c^+
	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$			
0,4000	62,7130	62,6128	63,4376	63,1871	64,8319	64,3817	1,0016	1,0040	1,0070
0,6000	28,0012	—	28,8142	28,4325	30,5085	29,9393	—	1,0134	1,0190
0,8000	15,8594	15,7453	16,7754	16,4344	18,8426	18,1207	1,0072	1,0207	1,0398
1,0000	10,2463	10,1243	11,2813	10,8878	13,7913	12,8855	1,0120	1,0361	1,0703
1,2001	7,2024	7,0707	8,3734	7,9144	11,3707	10,2650	1,0186	1,0580	1,1077
1,4001	5,3742	5,2346	6,6976	6,1642	10,1779	8,8833	1,0267	1,0865	1,1457
1,6000	4,1938	4,0438	5,6833	5,0690	9,5912	8,1424	1,0371	1,1212	1,1779
1,8000	3,3898	3,2288	5,0540	4,3559	9,3036	7,7432	1,0499	1,1603	1,2015
2,0000	2,8203	2,6474	4,6609	3,8809	9,1616	7,5270	1,0653	1,2010	1,2172
2,5000	1,9675	1,7610	4,2097	3,2620	9,0407	7,3188	1,1173	1,2905	1,2353
3,0010	1,5317	1,2863	4,0717	3,0246	9,0136	7,2628	1,1908	1,3462	1,2411
3,5000	1,2962	1,0084	4,0277	2,9313	9,0057	7,2436	1,2853	1,3741	1,2433
4,0000	1,1652	0,8345	4,0122	2,8919	9,0028	7,2354	1,3964	1,3874	1,2443
4,5000	1,0926	0,7215	4,0061	2,8738	9,0015	7,2311	1,5143	1,3940	1,2448
5,0000	1,0524	0,6462	4,0033	2,8646	9,0009	7,2287	1,6286	1,3975	1,2452
5,5010	1,0303	0,5953	4,0020	2,8594	9,0006	7,2272	1,7308	1,3996	1,2454
6,0000	1,0180	0,5606	4,0012	2,8563	9,0004	7,2262	1,8160	1,4009	1,2455
7,0000	1,0069	0,5199	4,0006	2,8528	9,0002	7,225	1,9368	1,4023	1,2457

Tabela 26 – Valores esperados da energia potencial E_p e da quantidade v_2 em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	E_p						v_2		
	H_c^-		He_c		Li_c^+		H_c^-	He_c	Li_c^+
	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$			
0,4000	12,9165	12,8012	26,7915	26,5233	41,8521	41,3809	1,0090	1,0101	1,0114
0,6000	8,7652	—	18,6009	18,2636	29,9189	29,3230	—	1,0185	1,0203
0,8000	6,6979	6,5666	14,5968	14,2342	24,3504	23,5942	1,0200	1,0255	1,0321
1,0000	5,4651	5,3248	12,2813	11,8596	21,3971	20,4475	1,0264	1,0356	1,0464
1,2001	4,6499	4,4982	10,8218	10,3296	19,7823	18,6223	1,0337	1,0476	1,0623
1,4001	4,0744	3,9139	9,8623	9,2901	18,9171	17,5576	1,0410	1,0616	1,0774
1,6000	3,6492	3,4766	9,2210	8,5615	18,4692	16,9462	1,0496	1,0770	1,0899
1,8000	3,3243	3,1392	8,7924	8,0423	18,2430	16,6014	1,0590	1,0933	1,0989
2,0000	3,0703	2,8714	8,5096	7,6708	18,1294	16,4087	1,0693	1,1093	1,1049
2,5000	2,6362	2,3986	8,1671	7,1453	18,0322	16,2176	1,0991	1,1430	1,1119
3,0010	2,3771	2,0946	8,0574	6,9262	18,0105	16,1647	1,1349	1,1633	1,1142
3,5000	2,2209	1,8894	8,0220	6,8358	18,0043	16,1462	1,1755	1,1735	1,1151
4,0000	2,1274	1,7456	8,0096	6,7965	18,0021	16,1381	1,2187	1,1785	1,1155
4,5000	2,0729	1,6435	8,0047	6,7780	18,0011	16,1339	1,2613	1,1810	1,1157
5,0000	2,0418	1,5704	8,0025	6,7684	18,0007	16,1314	1,3002	1,1823	1,1159
5,5010	2,0242	1,5179	8,0015	6,7629	18,0004	16,1299	1,3336	1,1831	1,1160
6,0000	2,0144	1,4805	8,0009	6,7596	18,0003	16,1288	1,3606	1,1836	1,1160
7,0000	2,0055	1,4343	8,0004	6,7559	18,0001	16,1275	1,3983	1,1842	1,1161

Tabela 27 – Valores esperados da energia de interação eletrostática entre os elétrons V_{ee} em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Estado fundamental. Todos os valores em u.a..

Valores esperados da energia E_{ee}			
r_c	H_c^-	He_c	Li_c^+
0,4000	4,5370	4,6652	4,8071
0,6000	—	3,1864	3,3610
0,8000	2,3156	2,4628	2,6671
1,0000	1,8714	2,0343	2,2797
1,2001	1,5757	1,7564	2,0494
1,4001	1,3662	1,5659	1,9100
1,6000	1,2094	1,4307	1,8259
1,8000	1,0881	1,3328	1,7753
2,0000	0,9918	1,2614	1,7447
2,5000	0,8210	1,1561	1,7094
3,0010	0,7106	1,1080	1,6965
3,5000	0,6351	1,0856	1,6905
4,0000	0,5817	1,0744	1,6873
4,5000	0,5431	1,0683	1,6853
5,0000	0,5150	1,0646	1,6841
5,5010	0,4944	1,0623	1,6832
6,0000	0,4793	1,0607	1,6825
7,0000	0,4599	1,0587	1,6817

Tabela 28 – Valores da soma entrópica S_t e da quantidade Λ em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . Estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	S_t						Λ		
	H_c^-		He_c		Li_c^+		H_c^-	He_c	Li_c^+
	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$			
0,4000	13,1724	13,1878	13,1163	13,1312	13,0648	13,0780	0,9988	0,9989	0,9990
0,6000	13,1442	—	13,0648	13,0846	13,0051	13,0185	—	0,9985	0,9990
0,8000	13,1163	13,1459	13,0218	13,0437	12,9744	12,9827	0,9977	0,9983	0,9994
1,0000	13,0898	13,1255	12,9919	13,0107	12,9676	12,9682	0,9973	0,9986	1,0000
1,2001	13,0649	13,1061	12,9744	12,9881	12,9785	12,9705	0,9969	0,9990	1,0006
1,4001	13,0419	13,0864	12,9675	12,9741	12,9996	12,9846	0,9966	0,9995	1,0012
1,6000	13,0218	13,0684	12,9696	12,9679	13,0236	13,0047	0,9964	1,0001	1,0015
1,8000	13,0051	13,0514	12,9785	12,9682	13,0455	13,0260	0,9965	1,0008	1,0015
2,0000	12,9919	13,0357	12,9919	12,9739	13,0636	13,0454	0,9966	1,0014	1,0014
2,5000	12,9718	13,0039	13,0313	13,0021	13,0928	13,0803	0,9975	1,0022	1,0010
3,0010	12,9676	12,9830	13,0636	13,0350	13,1078	13,0997	0,9988	1,0022	1,0006
3,5000	12,9757	12,9713	13,0851	13,0618	13,1159	13,1105	1,0003	1,0018	1,0004
4,0000	12,9919	12,9673	13,0989	13,0811	13,1207	13,1169	1,0019	1,0014	1,0003
4,5000	13,0116	12,9698	13,1077	13,0943	13,1238	13,1210	1,0032	1,0010	1,0002
5,0000	13,0313	12,9773	13,1137	13,1034	13,1259	13,1237	1,0042	1,0008	1,0002
5,5010	13,0488	12,9882	13,1178	13,1097	13,1273	13,1256	1,0047	1,0006	1,0001
6,0000	13,0636	13,0010	13,1207	13,1143	13,1284	13,1270	1,0048	1,0005	1,0001
7,0000	13,0851	13,0277	13,1246	13,1203	13,1298	13,1288	1,0044	1,0003	1,0001

5.4 Caracterização de excitações eletrônicas via formalismo informacional

Para o estudo da energia de excitação média I_m fazemos uso da forma apresentada pela Eq. (3.65) e como sistemas quânticos estudados escolhemos os átomos de H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.

No modelo LPA que permite a construção onde as energias de excitação média são escritas em termos da entropia de Shannon no espaço das posições S_r a quantidade γ está ligada ao grau de deformação da densidade eletrônica. Sendo assim para sistemas no qual a polarização é baixa, caso dos elementos estudados aqui, adota-se comumente o valor de $\gamma = 1$ na Eq. (3.65).

Na determinação das energias de excitação média utilizamos os valores de S_r apresentados na Tabela 12 aplicados na Eq. (3.65). Os valores de I_m para diversos valores de r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental são dispostos na Tabela 29. Em termos de comparação utilizamos os resultados obtidos pela Ref. [84] que obtém valores de I_m por meio dos valores de S_r calculados utilizando código específico que gera funções de onda próximas das exatas. Os valores obtidos aqui de I_m estão bem próximos com os resultados disponíveis para referência no caso do H_c .

Para o átomo de hidrogênio não confinado a Ref. [83] que executa cálculos Hartree-Fock apresenta o valor de I_m de 12,14 eV. Em todo caso, o valor experimental de I_m é de 14,99 e.V. [124]. Notar que para a condição na Tabela 12 que mais se aproxima do comportamento do sistema não confinado, ou seja, $r_c = 6,0000$ u.a., encontramos o valor de I_m de 13,0498, o que representa um dado mais próximo do valor experimental do que o fornecido pelas referências citadas.

O comportamento da curva dos valores de I_m versus r_c pode ser visualizado na Figura 38. Na análise gráfica notamos a inflexão para mais dos valores de I_m quando a situação de confinamento aumenta. Por outro lado, quando a situação de confinamento é relaxada I_m tende para valores constantes. Os valores das energias de excitação aumentam com o incremento do número quântico.

Os valores de I_m aumentam drasticamente quando a situação de confinamento torna-se rigorosa, notar por exemplo que para o He_c^+ no valor de $r_c = 1,0000$ u.a. temos $I_m = 83,0745$ e.V., enquanto que para $r_c = 0,0100$ u.a. temos $I_m = 68551,8769$ eV. O poder de freamento como dado pela Eq. (3.60) é inversamente proporcional à energia de excitação média, desta forma em regiões de confinamento muito forte o poder de freamento pode ser bem atenuado.

Do ponto de vista da análise de localização ou deslocalização da densidade de probabilidade eletrônica, temos que uma maior deslocalização fornece um valor de S_r

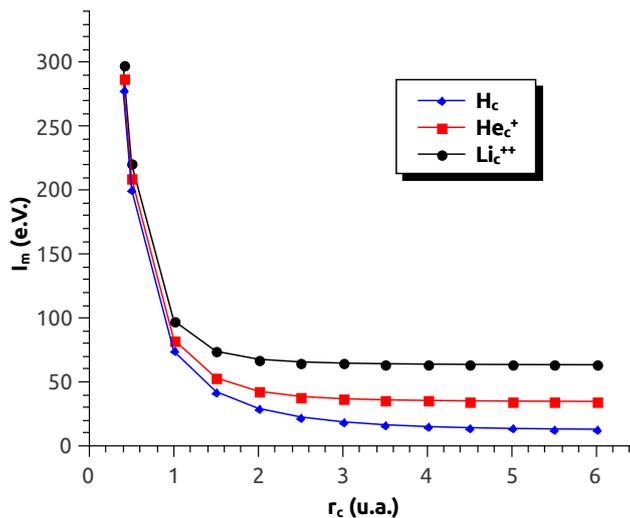


Figura 38 – Energias de excitação média I_m em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.

maior (ver Tabela 12) o que resulta em uma diminuição das energias de excitação. Como no caso do H_c o valor experimental de I_m é maior do que o determinado no presente trabalho na condição mais próxima do sistema não confinado inferimos que a densidade de probabilidade captada na medida experimental é mais compacta de que o registrado nos cálculos teóricos via modelo LPA. Entretanto, percebemos que, a princípio, o valor experimental de I_m pode ser encontrado de acordo com a Tabela 29 entre $r_c = 4,0000$ u.a. e $4,5000$ u.a., isto é, esses raios de confinamento reproduzem melhor o comportamento do espriamento da densidade medida experimentalmente.

Apesar dos resultados fornecidos pela energia de excitação utilizando o modelo de aproximação local de plasma preferencialmente fornecer valores abaixo dos resultados experimentais, no caso do sistema livre, não só para o hidrogênio mas também para outros elementos, comportamentos qualitativos de I_m no modelo LPA tem sido promissores. Por exemplo, curvas de I_m em função do número atômico de vários elementos tem comportamentos gerais semelhantes com curvas obtidas com valores teóricos [83]. Ademais, a superação do obstáculo dos cálculos de força do dipolo faz com que o presente modelo torne-se promissor. Nesse sentido, uma adequação melhor do valor de γ pode fornecer valores de I_m que mereçam atenção.

Tabela 29 – Energias de excitação média I_m (e.V.) em função do raio de confinamento r_c (u.a.) para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental.

r_c	I_m			
		H_c	He_c^+	Li_c^{++}
	Ref. [84]	Presente	Presente	Presente
0,0100	—	68506,8527	68551,8769	68597,0897
0,0200	—	24236,7485	24268,7859	24301,0913
0,0300	—	13201,5159	13227,8386	13254,4941
0,0400	—	8580,3113	8603,2510	8626,5796
0,0500	—	6143,6488	6164,2964	6185,3837
0,0600	—	4676,7471	4695,7152	4715,1704
0,0700	—	3713,7622	3731,4348	3749,6396
0,0800	—	3041,7085	3057,8328	3075,5569
0,0900	—	2550,8285	2566,6137	2583,0161
0,1000	—	2179,4079	2194,4788	2210,2079
0,2000	—	775,8654	787,2339	799,6464
0,3000	—	425,3547	435,2724	446,6275
0,4000	—	278,3292	287,5205	298,5804
0,5000	—	200,6913	209,5027	220,6675
1,0000	74,038	74,0704	83,0745	97,9039
1,5000	—	42,4675	53,2921	74,0169
2,0000	29,101	29,3713	42,8000	67,8086
2,5000	—	22,6625	38,6831	65,7119
3,0000	18,374	18,8416	36,9103	64,7811
3,5000	—	16,5469	36,0421	64,2820
4,0000	14,469	15,1321	35,5593	63,9803
4,5000	—	14,2446	35,2624	63,7827
5,0000	12,941	13,6765	35,0654	63,6457
5,5000	—	13,3032	34,9274	63,5466
6,0000	12,386	13,0498	34,8265	63,4724

6 Considerações Finais

*Os físicos acham que tudo o que temos de fazer é dizer:
estas são as condições, o que acontece em seguida?*

Richard P. Feynman

Em termos gerais apresentamos um estudo envolvendo uma articulação entre a Teoria da Informação e a Teoria Quântica tendo como eixo central a entropia informacional de Shannon. Nesse sentido, dentro do contexto da Teoria Quântica, são definidas as entropias da informação nos espaços das posições e dos momentos, bem como é abordada a relação de incerteza entrópica. Desta forma, foi empreendida uma investigação dos comportamentos dessas quantidades em sistemas atômicos confinados.

Inicialmente, identificamos uma sensibilidade dimensional das expressões usuais das entropias da informação e da soma entrópica. Desta forma sugerimos expressões modificadas para as entropias da informação no contexto da física atômica e molecular. Essas novas expressões são dimensionalmente consistentes e formuladas em termos das constantes físicas fundamentais a_0 e \hbar . Tais expressões são independentes dos sistemas de unidades empregadas e do sistema quântico a ser tratado.

No caso da partícula confinada em uma caixa utilizamos o estado fundamental e os dois primeiros estados quânticos excitados. Os valores esperados das energias são os previstos. Inferimos que os valores de S_x são invariantes e os de S_p aumentam em relação ao número quântico quando x_c dirige-se para grandes valores. Com a diminuição de x_c os valores de S_x diminuem e S_p aumentam. O valor de S_t é o mesmo para cada nível quântico adquirindo seu menor valor no estado fundamental.

Para o oscilador harmônico investigamos os três primeiros estados quânticos. Verificamos que os valores esperados das energias crescem linearmente com o aumento de ω e tendem para valores próximos com a diminuição dessa última quantidade. Identificamos que com a diminuição de ω os valores de S_x aumentam e os de S_p diminuem. Ainda, S_x e S_p aumentam com a adição do número quântico. A quantidade S_t é constante para cada número quântico, aumenta com o acréscimo deste último e tem o seu resultado mais baixo no estado fundamental.

Em relação ao oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial utilizando a função de onda no estado fundamental foram obtidos valores esperados das energias próximos ao fornecido pela literatura. Enquanto os valores de S_x diminuem os de S_p aumentam com o constrangimento de x_c . O valor de S_t é mais alto para a situação de

confinamento mais elevada, diminuindo com o aumento de x_c . Percebemos ainda que os valores das energias, S_x , S_p e S_t encaminham-se para os valores do caso do oscilador harmônico do primeiro modelo quando x_c dirige-se para infinito.

Ao que tange à partícula confinada em uma gaiola utilizamos os três primeiros estados quânticos do sistema para esse trabalho. Os valores esperados da energia crescem com o incremento do número quântico e também com a redução de r_c e, em outra direção, tendem para um valor constante quando r_c encaminham-se para infinito. Os valores de S_r diminuem e os de S_p aumentam com a redução de r_c . Por outro lado, S_r aumenta e S_p diminui quando a condição de confinamento é relaxada. Em relação ao aumento do número quântico S_r diminui e S_p aumenta. Os valores de S_t são constantes para cada estado, tem seu valor mais baixo para o fundamental e aumenta com o acréscimo do número quântico.

Para os hidrogenoides confinados H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental temos que os valores esperados da energia crescem com o aumento do número atômico experimentando uma forte elevação quanto a situação de confinamento aumenta e, de outra forma, encaminham-se para os valores sem o constrangimento espacial quando r_c dirige-se para o infinito. Os valores de S_r diminuem e os de S_p aumentam com a redução de r_c . Com base nos valores de S_t conjecturamos que estabelecendo como referência H_c os valores de S_t para os íons hidrogenoides são invariantes em relação ao raio de confinamento pela relação $\frac{r_c[H_c]}{Z[ion]}$ e que o valor mínimo da soma entrópica possui a relação $r_c^{mim} \equiv \frac{3}{Z}$.

No caso para os sistemas de duas partículas, ou seja, os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ os valores esperados da energia melhoram à proporção que levamos em consideração as interações eletrônicas ou os chamados efeitos de correlação. A tendência é que tais valores encaminhem-se para os valores sem o constrangimento espacial quando r_c tende para o infinito e quando a situação de confinamento aumenta os valores das energias experimentam uma forte elevação. Os valores de S_r diminuem enquanto os de S_p aumentam com a redução de r_c . Por outro lado, os valores de S_r e S_p parecem encaminham-se para valores constantes quando a situação de confinamento diminui. As curvas dos valores de S_t em função de r_c apresentam mínimos. Ademais, percebemos que a computação da interação entre os elétrons quebra a simetria que envolve os valores mínimos de S_t no caso dos hidrogenoides confinados e a relação $r_c^{mim} \equiv \frac{3}{Z}$ não é mais válida para os cálculos utilizando a função $\varphi_{ic}^e(r_1, r_2)$.

Para todos os sistemas estudados a relação de incerteza entrópica é respeitada no sentido que nenhum valor calculado de S_t fica abaixo do valor mínimo previsto pela referida relação.

Os sistemas confinados são ótimos laboratórios para estudar a interpretação da entropia de Shannon no espaço das posições mensurar o grau de localização ou deslocalização de uma partícula no espaço. Para todos os sistemas estudados percebemos que ao

passo em que a situação de confinamento aumenta, ou seja, o constrangimento espacial que a partícula é submetida se estreita os valores de S_r diminuem, sinalizando redução da incerteza na localização da partícula.

Nas regiões de confinamento rigoroso para os sistemas unidimensionais encontramos que ao passo em que a situação de confinamento aumenta os valores das energias e da soma entrópica do oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial se aproximam dos valores da partícula confinada em uma caixa. Com esses resultados sugerimos que nessas regiões o efeito do potencial confinante dos sistemas torna-se preponderante em relação ao potencial harmônico que a partícula experimenta. Inferimos também que com base nos valores de S_t , o oscilador harmônico confinado por barreiras de potencial configura-se como um sistema intermediário entre a partícula confinada em uma caixa e o modelo do oscilador harmônico.

Em relação ao comportamento dos sistemas submetidos a potenciais centrais nas regiões de confinamento forte constatamos que os valores das energias e da soma entrópica dos átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} tendem para os valores da partícula confinada em uma gaiola. Desta forma interpretamos que quando r_c dirige-se para zero os efeitos do potencial de Coulomb passam a ser secundários em relação à influência do potencial confinante.

Os sistemas de duas partículas também foram estudados na região onde os efeitos do confinamento espacial são extremos. Identificamos que à medida em que r_c encaminha-se para zero os valores esperados das energias cinética e potencial, além de S_t dos átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ , tendem para os valores calculados sem a inclusão do termo $V_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ na equação de Schrödinger. Interpretamos esse fenômeno com a ideia de que o termo de repulsão eletrostático que faz com que os elétrons interajam entre si tem menos influência no comportamento do sistema ao passo em que o constrangimento espacial se torna muito forte. Esse fato oferece uma explicação porque os valores de E_{ee} para os átomos estudados aproximam-se quando r_c tende para zero. Ainda, nessa região inferimos que o modelo dos átomos de dois elétrons pode ser descrito por um modelo de partículas independentes confinadas em uma gaiola.

Para o estudo dos efeitos das interações entre os elétrons no contexto da linguagem informacional utilizamos os átomos de dois elétrons confinados. Concluímos que as entropias de Shannon proporcionam boas estimativas para a computação do grau da correlação eletrônica, já que para os elementos He_c e Li_c^+ os valores de S_r aumentam e S_p diminuem ao passo em que computamos as interações eletrônicas. Para o H_c^- fornecemos uma explicação particular para abarcar as tendências anteriores de S_r e S_p . Os mínimos das curvas de S_t versus r_c detectam o aumento do grau de correlação para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ . No que diz respeito a uma análise quantitativa definimos e estudamos medidas operacionais de correlação baseadas nas energias μ_1 e μ_2 e em S_r e S_p que são β_1 , β_2 e β_3 .

Por fim, para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental fizemos um estudo

das energias de excitação média utilizando a aproximação local de plasma onde I_m é escrita em termos da entropia de Shannon S_r . O nosso resultado para o H_c na condição mais próxima de um sistema não confinado fornece um melhor valor do que o encontrado na literatura para o valor de I_m experimental. Os valores I_m dos átomos estudados aumentam com o incremento do número quântico. As energias de excitação média dos átomos dirigem-se para valores constantes quando a situação de confinamento torna-se fraca.

Desde a transposição da entropia da informação ou entropia de Shannon da Teoria da Informação para o uso dentro do contexto da Teoria Quântica essa quantidade tem sido utilizada com sucesso para a determinação e descrição de características e propriedades de sistemas quânticos. Como um prolongamento imediato do presente trabalho está no nosso horizonte os cálculos das entropias de Shannon no espaço dos momentos para sistemas com funções de onda que possuam o termo de correlação $\gamma(r_{12})$, além do aprimoramento e expansão dos cálculos das energias de excitação média para sistemas de dois elétrons confinados.

Entretanto, as perspectivas de estudos são vastas, análises de estados coerentes, de sistemas quânticos com dependência temporal, além da ampliação da própria complexidade dos sistemas a serem tratados, ou seja, expansão das análises de sistemas atômicos confinados para moléculas ou até mesmo agregados moleculares confinados utilizando as entropias da informação nos parecem ser bem razoáveis. Além disso, quantidades como as entropias de Fisher e de Rényi que podem ser definidas em termos das entropias de Shannon tem recebido atenção na literatura e suas aplicações em estudos envolvendo sistemas quânticos confinados nos parece um terreno fértil e promissor.

Apêndices

APÊNDICE A – Análise dimensional

O presente apêndice tem como objetivo discutir questões envolvendo as definições de dimensão física e sistemas de unidades, bem como tratar das quantidades físicas que surgem nos argumentos das funções transcendentais.

A.1 Definições

As definições das unidades de medidas utilizadas na caracterização de uma quantidade física devem ocupar um lugar de destaque no estudo das ciências. O entendimento desse tópico contribui para o conhecimento do problema em estudo, além do mais, a detecção de alguma inconsistência permite uma melhor modelagem do problema.

As quantidades ou grandezas físicas são sistematizadas levando em consideração suas características físicas. Essa organização é feita por meio de uma sistema de dimensões onde, por conversão, algumas quantidades físicas são tomadas como padrão e que são representadas por símbolos ¹ [171]. Tais quantidades estão organizadas na Tabela 30.

Tabela 30 – Quantidades físicas tidas como padrão de dimensão e os respectivos símbolos.

Quantidades Físicas	Símbolos
Comprimento	L
Massa	M
Tempo	T
Corrente elétrica	I
Temperatura termodinâmica	T_t
Quantidade de substância	N
Intensidade de luminosidade	I_v

As quantidades físicas derivadas são dadas, por manipulação algébrica, em termos das quantidades padrão. Ou seja, por exemplo, a dimensão de área (L^2) é escrita em termos da dimensão comprimento (L) e a dimensão de energia ($M \times L^2 \times T^{-2}$) que é dada em termos das dimensões de massa (M), comprimento (L) e tempo (T).

A unidade de medida expressa na prática uma dimensão e está ligada a uma escolha conveniente, por exemplo, a grandeza física posição (sistema unidimensional) tem dimensão de comprimento, podendo ser expressa nas unidades centímetros ou metros. Uma escolha de um conjunto de unidades de medida para representar as grandezas fundamentais forma

¹ Na Tabela 30 a ideia de grandezas fundamentais foi ampliada para incluir outras grandezas que possuem papel central em certos domínios da Física, como por exemplo a temperatura termodinâmica, a quantidade de substância e a intensidade de luminosidade.

um dado sistema de unidades, como por exemplo os sistemas MKSC (Metro - Kg - Segundo - Coulomb) e o SI (Sistema Internacional de Unidades).

De forma geral, as quantidades físicas são escritas em termos de um valor numérico e a unidade de medida, ou seja [171],

$$\text{quantidade física} = \text{valor numérico} \times \text{unidade} . \tag{A.1}$$

As quantidades físicas, os valores numéricos e as unidades de medidas apontadas na expressão A.1 são manipuladas usando as leis da álgebra. Entretanto, a manipulação das propriedades envolvendo diretamente as dimensões obedece uma álgebra que difere da álgebra numérica [172].

Existem quantidades que não possuem dimensão e que são chamadas quantidades adimensionais ou de dimensão 1 ([1]), e que podem receber nomes especiais. Entretanto, essas denominações não refletem unidades físicas reais, como por exemplo o radiano, a porcentagem, o mole, o bit (do inglês *binary digit*), entre outras. Para evitar ambiguidades o contexto do uso dessas unidades devem ser explicitados, como por exemplo o bit como sendo uma unidade de informação.

Um regra que tem papel central na análise dimensional é o princípio de Bridgman da homogeneidade dimensional que enuncia: dadas duas quantidades A e B sob ambos os lados de uma soma ou subtração, bem como os diferentes lados de uma igualdade ou desigualdade, devem ter a mesma dimensão [173].

No âmbito da teoria de átomos e moléculas é conveniente que certas constantes fundamentais sejam adotadas como referência para determinadas quantidades físicas. No sistema de unidades atômicas as quatro constantes fundamentais que são escolhidas como referência são a massa do elétron m_e , a carga elementar e , a constante de força eletrostática $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ e ação \hbar , sendo as outras quantidades físicas sendo escritas em função dessas [174]. Na Tabela 31 são organizadas as quantidades que possuem nomes e símbolos próprios.

Tabela 31 – Unidades atômicas que possuem nome e símbolos próprios.

Quantidades Físicas	Nome da unidade	Símbolo da unidade
Massa	massa do elétron	m_e
Carga	carga elementar	e
Ação	constante de Planck / 2π ¹	\hbar
Comprimento	Bohr ²	a_0
Energia	hartree ³	E_h
Constante de força eletrostática	Contante de Coulomb	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$

$$^1\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad ^2a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad e \quad ^3E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}.$$

Seguindo, discutimos a análise dimensional referente às funções transcendentais.

A.2 Funções transcendentais e quantidades físicas

No estudo de fenômenos da natureza ou em diversos problemas, sejam eles práticos ou abstratos, podemos ter uma correlação entre a variação de duas ou mais grandezas envolvidas no problema. Do ponto de vista da matemática essas grandezas se relacionam por meio de uma função. Nesse sentido existe todo um campo de estudo no qual se debruça a Matemática para mapear e entender as propriedades que envolvem o estudo das funções. Especificamente, definiremos aqui dois tipos particulares, a saber as funções algébricas e as funções transcendentais.

As funções algébricas são aquelas em que a função $y = f(x)$ satisfaz uma equação do tipo [175]

$$P_0(x)y^n + P_1(x)y^{n-1} + \dots + P_n(x) = 0, \quad (\text{A.2})$$

onde $P_0(x), P_1(x)y^{n-1}, \dots, P_n(x)$ são polinômios de x . Como exemplo podemos citar uma função racional inteira, frações racionais e função irracionais.

As funções transcendentais são aquelas que não satisfazem uma função do tipo A.2, ou seja, não seguem uma equação polinomial cujos coeficientes são eles próprios polinomiais. Exemplificando essa categoria temos as funções logarítmicas, funções exponenciais e funções trigonométricas [175]. Tais funções, do ponto de vista da Física, são por definição funções adimensionais. A literatura corrente já consta de estudos que discutem, com até certa controvérsia, essa temática [176–180].

A função logarítmica que compõem quantidades essenciais calculadas no presente trabalho, ou seja as entropias da informação, é definida como

$$y(x) = \log_a x, \quad (\text{A.3})$$

sendo tida como uma operação recíproca da função exponencial

$$x(y) = a^y. \quad (\text{A.4})$$

Onde a ($a > 0$ e $a \neq 1$), x e y são números reais, sendo a a base do logaritmo.

Discutindo o caso da dimensão da função logarítmica tomemos um exemplo apresentado na Ref. [181], isto é, suponhamos um corpo de massa m igual a 10 gramas,

$$m = 10 \text{ gram}. \quad (\text{A.5})$$

Tomando o logaritmo na base dez da relação (A.5) temos

$$\log m = 1 + \log \text{ gram}. \quad (\text{A.6})$$

Pelo princípio da homogeneidade dimensional temos que a quantidade $\log m$ terá unidade de “log gram”, entretanto pela relação (A.6) isso se constitui por meio de uma

adição e não por meio de uma multiplicação (ver relação (A.1)). Poder-se-ia definir uma dimensão do tipo “log gram” para a relação (A.6), sendo

$$\log m = 1 \langle \log \text{gram} \rangle . \quad (\text{A.7})$$

Porém, essa é uma construção operacional para propósitos e objetivos específicos.

Desta maneira concluímos que, do ponto de vista da Física, a função logarítmica deve ser adimensional, já que o argumento do logaritmo não deve carregar consigo dimensões. Não obstante a esse fato, o valor numérico da função logarítmica depende das unidades de medida do valor que está computando, nesse sentido, de alguma forma essa função ainda permanece sensível a dimensionalidade do problema envolvido.

Em relação a outros exemplos de funções transcendentais constatamos também que as quantidades envolvidas em seus argumentos devem ser adimensionais. As definições das funções trigonométricas se dão por meio de razões e as funções hiperbólicas são definidas fazendo uso de funções trigonométricas ou exponenciais. Essas definições naturalmente balanceiam as dimensões dentro dos argumentos das referidas funções.

APÊNDICE B – Método Variacional

O Apêndice em questão objetiva pontuar os principais aspectos do método de cálculo utilizado para a resolução da equação de Schrödinger para os sistemas referidos ao longo dessa tese, a saber o Método Variacional. Esse método tem, entre outras peculiaridades, o fato de fornecer soluções aproximadas da equação de Schrödinger, principalmente, quando as soluções de modo exato não são possíveis.

B.1 O Formalismo Variacional

Uma das dificuldades teóricas que existe na determinação das propriedades dos sistemas quânticos confinados é a escolha de um método de soluções que forneça uma boa descrição do sistema, além de ser computacionalmente viável. Na literatura existem uma diversidade razoável de métodos ou técnicas para a resolução dessas questões, como por exemplo aproximações analíticas ou métodos baseados em física-química quântica [59].

Um método aproximativo para resolver a equação de Schrödinger quando esta não possui solução analítica, além do mais, tem a vantagem de ser aplicado para qualquer potencial, é o Método Variacional [182].

O referido método é baseado no princípio variacional e é enunciado como [183]: *Dado um sistema descrito pelo hamiltoniano completo \hat{H} e uma função de onda arbitrária $\psi_{arb}(\vec{r})$, satisfazendo as condições necessárias aos limites do problema, verifica-se que:*

$$E[\psi_{arb}(\vec{r})] = \frac{\int \psi_{arb}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{arb}(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \psi_{arb}^*(\vec{r}) \psi_{arb}(\vec{r}) d\vec{r}} \geq E_0, \quad (\text{B.1})$$

onde $E[\psi_{arb}(\vec{r})]$ é o funcional energia de $\psi_{arb}(\vec{r})$.

O E_0 na relação (B.1) é a energia exata do estado fundamental, referente ao $\psi_{exato}(\vec{r})$ do sistema, onde

$$E[\psi_{exato}(\vec{r})] = \frac{\int \psi_{exato}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{exato}(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \psi_{exato}^*(\vec{r}) \psi_{exato}(\vec{r}) d\vec{r}} = E_0. \quad (\text{B.2})$$

A função $\psi_{arb}(\vec{r})$ é arbitrária e deve-se seguir o bom senso no momento de selecioná-la, pois a sua determinação é um dos pontos chaves para obtenção de bons resultados.

Um dos modos de utilizar o Método Variacional, no âmbito dos sistemas quânticos confinados, no estado fundamental, é escrever a função de onda $\psi_{arb}(\vec{r})$ juntamente com uma função de corte Ω e um ou mais parâmetros variacionais α , τ , σ e etc, para compor a função de onda do sistema confinado. Esses parâmetros são determinados por meio da

minimização do funcional energia. Desta forma, por meio do referido método, obtemos a melhor função de onda aproximada para o sistema por meio de um método eficiente e atual [184–187].

A versão do método apresentada aqui é utilizada apenas para o tratamento de estados quânticos de menor energia (estado fundamental), entretanto, a princípio, esse fato não pode ser considerado um ponto fraco, dado que além dos principais problemas de físico-química estarem interessados no cálculo desses estados o próprio Método Variacional permite diferentes extensões para o estudo de estados excitados [188].

APÊNDICE C – Parâmetros Variacionais

Apresentamos neste Apêndice os parâmetros variacionais determinados ao longo do trabalho para a determinação da melhor função de onda aproximada para os sistemas quânticos estudados.

Tabela 32 – Parâmetros variacionais α em função da distância de confinamento x_c para o oscilador harmônico utilizando o modelo de barreias de potencial infinitas no estado quântico fundamental. Todos os valores em unidades atômicas.

x_c	α
0,5000	0,9656
1,0000	0,2844
1,5009	0,2096
2,0000	0,2429
2,5000	0,3094
3,0000	0,3681
3,5000	0,4066
4,0000	0,4307
4,5000	0,4465
5,0000	0,4574

Tabela 33 – Parâmetros variacionais para os raios de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental. Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	α		
	H_c	He_c^+	Li_c^{++}
0,0300	15,0357	15,4518	15,8709
0,0400	11,3806	11,7982	12,2197
0,0500	9,1877	9,6067	10,0307
0,0600	7,7259	8,1465	8,5730
0,0700	6,6819	7,1040	7,5330
0,0800	5,8991	6,3220	6,7542
0,0900	5,2903	5,7153	6,1495
0,1000	4,8034	5,2299	5,6666
0,2000	2,6149	3,0570	3,5212
0,3000	1,8889	2,3474	2,8417
0,4000	1,5285	2,0045	2,5318
0,5000	1,3145	1,8091	2,3724
1,0000	0,9045	1,5083	2,2915
1,5000	0,7908	1,5277	2,5143
2,0000	0,7542	1,6246	2,6958
2,5000	0,7504	1,7230	2,8010
3,0000	0,7638	1,7972	2,8614
3,5000	0,7863	1,8482	2,8982
4,0000	0,8123	1,8831	2,9222
4,5000	0,8381	1,9076	2,9386
5,0000	0,8615	1,9252	2,9503
5,5000	0,8817	1,9382	2,9590
6,0000	0,8986	1,9481	2,9656

Tabela 34 – Parâmetros variacionais para os raios de confinamento r_c para os átomos H_c^- , He_c e Li_c^+ no estado fundamental. Todos os valores em unidades atômicas.

r_c	$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$		$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$		$\varphi_{sc}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{ic}^c(r_1, r_2)$	$\varphi_{mc}^c(r_1, r_2)$	
	ϖ	τ	σ	b	ϖ	τ	σ	b	ϖ	τ	σ	b
0,4000	0,4070	0,2962	—	—	0,4271	0,7311	—	—	0,4491	1,2103	—	—
0,6000	0,4169	—	—	—	0,4491	0,7626	—	—	0,4864	1,2980	—	—
0,8000	0,4271	0,3059	—	—	0,4734	0,7959	—	—	0,5288	1,3962	—	—
1,0000	0,4378	0,3110	—	—	0,5000	0,8320	1,0039	0,3214	0,5752	1,5038	1,6931	0,3572
1,2001	0,4491	0,3149	—	—	0,5288	0,8707	1,0474	0,3437	0,6235	1,6172	1,8063	0,3676
1,4001	0,4610	0,3221	0,4890	0,3303	0,5594	0,9118	1,0898	0,3585	0,6702	1,7308	1,9171	0,3698
1,6000	0,4734	0,3272	0,4920	0,3456	0,5913	0,9547	1,1322	0,3682	0,7124	1,8383	2,0213	0,3677
1,8000	0,4864	0,3330	0,4981	0,3618	0,6235	0,9989	1,1749	0,3740	0,7485	1,9351	2,1152	0,3637
2,0000	0,5000	0,3389	0,5038	0,3757	0,6550	1,0436	1,2176	0,3772	0,7784	2,0190	2,1967	0,3594
2,5000	0,5363	0,3543	0,5166	0,4038	0,7251	1,1509	1,3203	0,3783	0,8319	2,1760	2,3501	0,3509
3,0010	0,5753	0,3707	0,5290	0,4248	0,7785	1,2430	1,4092	0,3757	0,8656	2,2782	2,4505	0,3458
3,5000	0,6154	0,3877	0,5420	0,4406	0,8169	1,3152	1,4798	0,3731	0,8881	2,3472	2,5186	0,3428
4,0000	0,6550	0,4054	0,5560	0,4525	0,8448	1,3704	1,5342	0,3712	0,9042	2,3967	2,5674	0,3409
4,5000	0,6920	0,4233	0,5708	0,4614	0,8655	1,4126	1,5760	0,3700	0,9163	2,4336	2,6040	0,3396
5,0000	0,7251	0,4410	0,5862	0,4680	0,8815	1,4453	1,6085	0,3691	0,9257	2,4623	2,6323	0,3388
5,5010	0,7539	0,4583	0,6016	0,4729	0,8941	1,4714	1,6343	0,3685	0,9331	2,4851	2,6550	0,3381
6,0000	0,7784	0,4746	0,6167	0,4764	0,9042	1,4924	1,6552	0,3680	0,9392	2,5037	2,6734	0,3377
7,0000	0,8169	0,5041	0,6445	0,4812	0,9197	1,5242	1,6869	0,3674	0,9486	2,5323	2,7018	0,3370

APÊNDICE D – Função de corte do tipo seno

Apresentamos os resultados das quantidades de interesse para os hidrogenoides confinados H_c , He_c^+ e Li_c^{++} utilizando uma função de corte do tipo seno para a composição da função de onda aproximada para os sistemas. Mais precisamente a expressão para $\Omega(r)$ é dada por

$$\Omega(r) = \left[\text{sen} \left(1 - \frac{r}{r_c} \right) \right] , \quad (\text{D.1})$$

onde r_c é o raio de confinamento.

Desta maneira, substituindo a função de corte representada pela Eq. (D.1) na função de onda aproximada para o estado fundamental do sistema, ou seja, na Eq. (4.63), utilizando o sistema de unidades atômicas, temos

$$\psi_{1,0,0}^c(r) = B e^{-\alpha r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \left[\text{sen} \left(1 - \frac{r}{r_c} \right) \right] , \quad (\text{D.2})$$

onde B é uma constante de normalização e α é o parâmetro variacional.

Uma vez determinados os parâmetros variacionais (ver Tabela 37) determinamos a função de onda aproximada para o sistema e assim calculamos o valor esperado para as energias que estão dispostos na Tabela 35. Além disso, os resultados para as entropias de Shannon S_r e S_p e da soma entrópica S_t estão organizados na Tabela 36.

Tabela 35 – Valores esperados da energia E em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

E			
r_c	H_c	He_c^+	Li_c^{++}
0,0300	5447,4164	5364,2014	5280,7888
0,0400	3048,5812	2986,0960	2923,4117
0,0500	1941,1062	1891,0585	1840,8104
0,0600	1341,0504	1299,2941	1257,3361
0,0700	980,1586	944,3246	908,2874
0,0800	746,5240	715,1314	683,5343
0,0900	586,7543	558,8160	530,6718
0,1000	472,7646	447,5896	422,2072
0,2000	111,8974	99,1525	86,1849
0,3000	46,9119	38,3044	29,4575
0,4000	24,7881	18,2445	11,4430
0,5000	14,8316	9,5222	3,9343
1,0000	2,3806	-0,4979	-3,7913
1,5000	0,4371	-1,6850	-4,4043
2,0000	-0,1245	-1,9204	-4,4808
2,5000	-0,3332	-1,9762	-4,4943
3,0000	-0,4213	-1,9915	-4,4978
3,5000	-0,4612	-1,9964	-4,4990
4,0000	-0,4801	-1,9982	-4,4994
4,5000	-0,4894	-1,9990	-4,4997
5,0000	-0,4941	-1,9994	-4,4998
5,5000	-0,4965	-1,9996	-4,4999
6,0000	-0,4979	-1,9998	-4,4999

Tabela 36 – Entropias de Shannon S_r e S_p e soma entrópica S_t em função do raio de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	S_r			S_p			S_t		
	H_c	He_c^+	Li_c^{++}	H_c	He_c^+	Li_c^{++}	H_c	He_c^+	Li_c^{++}
0,0300	-9,8309	-9,8348	-9,8388	16,4435	16,4453	16,4471	6,6126	6,6105	6,6083
0,0400	-8,9691	-8,9744	-8,9798	15,5808	15,5834	15,5859	6,6116	6,6089	6,6060
0,0500	-8,3010	-8,3077	-8,3145	14,9120	14,9149	14,9183	6,6109	6,6072	6,6038
0,0600	-7,7554	-7,7634	-7,7717	14,3658	14,3694	14,3732	6,6104	6,6059	6,6016
0,0700	-7,2943	-7,3037	-7,3134	13,9037	13,9082	13,9127	6,6095	6,6045	6,5993
0,0800	-6,8950	-6,9058	-6,9170	13,5039	13,5087	13,5138	6,6088	6,6028	6,5968
0,0900	-6,5430	-6,5553	-6,5679	13,1509	13,1567	13,1626	6,6079	6,6014	6,5947
0,1000	-6,2283	-6,2420	-6,2561	12,8355	12,8419	12,8486	6,6073	6,5999	6,5925
0,2000	-4,1625	-4,1914	-4,2224	10,7623	10,7765	10,7929	6,5997	6,5851	6,5705
0,3000	-2,9603	-3,0060	-3,0570	9,5528	9,5765	9,6064	6,5925	6,5705	6,5494
0,4000	-2,1119	-2,1763	-2,2509	8,6971	8,7325	8,7807	8,6971	6,5562	6,5298
0,5000	-1,4578	-1,5428	-1,6452	8,0356	8,0855	8,1577	6,5778	6,5427	6,5125
1,0000	0,5366	0,3108	-0,0114	6,0060	6,1810	6,4905	6,5427	6,4918	6,4791
1,5000	1,6506	1,2050	0,5553	4,8619	5,2741	5,9463	6,5125	6,4791	6,5016
2,0000	2,3902	1,6495	0,7280	4,1016	4,8421	5,8001	6,4918	6,4916	6,5282
2,5000	2,9117	1,8531	0,7856	3,5696	4,6585	5,7579	6,4813	6,5116	6,5434
3,0000	3,2845	1,9444	0,8099	3,1947	4,5838	5,7417	6,4791	6,5282	6,5515
3,5000	3,5476	1,9885	0,8223	2,9357	4,5509	5,7338	6,4833	6,5394	6,5561
4,0000	3,7290	2,0122	0,8296	2,7626	4,5346	5,7293	6,4916	6,5467	6,5589
4,5000	3,8512	2,0263	0,8342	2,6505	4,5253	5,7265	6,5016	6,5515	6,5607
5,0000	3,9326	2,0353	0,8373	2,5791	4,5195	5,7246	6,5116	6,5549	6,5619
5,5000	3,9869	2,0415	0,8395	2,5337	4,5157	5,7233	6,5206	6,5572	6,5628
6,0000	4,0239	2,0460	0,8412	2,5043	4,5129	5,7223	6,5282	6,5589	6,5635

Tabela 37 – Parâmetros variacionais para os raios de confinamento r_c para os átomos H_c , He_c^+ e Li_c^{++} no estado fundamental. Todos os valores em u.a..

r_c	α		
0,0300	6,0966	6,4979	6,9020
0,0400	4,6726	5,0753	5,4817
0,0500	3,8183	4,2224	4,6311
0,0600	3,2489	3,6544	4,0655
0,0700	2,8424	3,2493	3,6628
0,0800	2,5376	2,9459	3,3618
0,0900	2,3007	2,7104	3,1287
0,1000	2,1112	2,5223	2,9430
0,2000	1,2612	1,6869	2,1334
0,3000	0,9810	1,4222	1,8969
0,4000	0,8434	1,3011	1,8067
0,5000	0,7630	1,2380	1,7773
1,0000	0,6190	1,1961	1,9422
1,5000	0,5924	1,2948	2,2418
2,0000	0,5981	1,4294	2,4707
2,5000	0,6186	1,5531	2,6097
3,0000	0,6474	1,6471	2,6950
3,5000	0,6806	1,7140	2,7509
4,0000	0,7147	1,7617	2,7900
4,5000	0,7473	1,7967	2,8187
5,0000	0,7766	1,8231	2,8407
5,5000	0,8020	1,8436	2,8579
6,0000	0,8236	1,8600	2,8718

APÊNDICE E – O Método de Hylleraas

Nesse apêndice alguns aspectos do método de Hylleraas são discutidos. Esse método é baseado primordialmente nas chamadas coordenadas de Hylleraas e tem como objetivo a introdução explícita de uma coordenada que correlacione o movimento dos elétrons diretamente na função de onda do sistema. Essa coordenada das distâncias relativas entre os elétrons é tratada como uma variável independente.

E.1 As coordenadas de Hylleraas

Os trabalhos de E. A. Hylleraas foram publicados entre os anos de 1928 e 1930, propostos ainda nos primórdios da Mecânica Quântica, apresentou o que é considerado como o primeiro modelo a descrever bem a energia do estado fundamental para átomos de dois elétrons. Com uma abordagem relativamente simples tal modelo computa os efeitos de correlação eletrônica de maneira satisfatória. Uma versão em inglês de três desses trabalhos, originalmente publicados em alemão, pode ser encontrado na Ref. [189].

Inicialmente, assumimos que os dois elétrons no estado fundamental estão representados nas coordenadas cartesianas (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) , onde r_1 e r_2 são as distâncias dos elétrons ao núcleo e r_{12} a distância entre os elétrons. Em relação a essas coordenadas são definidas as coordenadas de Hylleraas como [190]

$$s \equiv r_2 + r_1 = \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} + \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}, \quad (\text{E.1a})$$

$$t \equiv r_2 - r_1 = \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} - \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}, \quad (\text{E.1b})$$

$$u \equiv r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}. \quad (\text{E.1c})$$

Desta forma temos uma simplificação considerável na resolução do problema já que ele passa de, originalmente, ser tratado com seis coordenadas para ser transformado em um sistema que contém três coordenadas relativas.

Nas coordenadas de Hylleraas o hamiltoniano do sistema tem a forma [190]

$$H = - \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial u^2} \right) - \frac{4s}{s^2 + t^2} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{4t}{s^2 + t^2} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{2}{u} \frac{\partial}{\partial u} \quad (\text{E.2})$$

$$- 2 \frac{s}{u} \left(\frac{u^2 - t^2}{s^2 - t^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial s \partial u} - 2 \frac{t}{u} \left(\frac{u^2 - s^2}{s^2 - t^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial t \partial u} - 4Z \frac{s}{s^2 - t^2} + \frac{1}{u}.$$

O elemento de volume dv em coordenadas cartesianas em termos das coordenadas de Hylleraas é escrito como [191]

$$dv = 2\pi^2 (s^2 - t^2) u ds dt du, \quad (\text{E.3})$$

com $0 \leq t \leq u \leq s \leq \infty$. Ainda, para um sistema sem constrangimento espacial, valem os limites de integração [191]

$$\int ds du dt = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt . \quad (\text{E.4})$$

O método de Hylleraas leva em consideração que a função de onda do sistema pode ser escrita de forma aproximada inserindo diretamente na função as coordenadas s , t e u , juntamente com parâmetros variacionais ajustáveis. Nesse sentido, alguns exemplos de funções de onda são escritas como [192]

$$\psi(s, t, u)_1 = A_1 \exp(-\zeta_1 s) (1 + c_1 u) , \quad (\text{E.5a})$$

$$\psi(s, t, u)_2 = A_2 \exp(-\zeta_2 s) (1 + c_1 u + c_2 t^2) , \quad (\text{E.5b})$$

$$\psi(s, t, u)_3 = A_3 \exp(-\zeta_3 s) (1 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2) , \quad (\text{E.5c})$$

onde A_1 , A_2 e A_3 são constantes de normalização e ζ_1 , ζ_2 , ζ_3 , c_1 , c_2 , c_3 , c_4 e c_5 são os parâmetros variacionais definidos minimizando o funcional

$$E = \frac{\langle \psi(s, t, u) | H | \psi(s, t, u) \rangle}{\langle \psi(s, t, u) | \psi(s, t, u) \rangle} , \quad (\text{E.6})$$

sendo H é dado pelo hamiltoniano (E.2). Além disso, o elemento de volume e os limites de integração são dados, nessa ordem, pelas relações (E.3) e (E.4).

Não obstante a importância da atenção na determinação de todos os parâmetros variacionais envolvidos no problema a origem essencial da melhoria energética reside no valor do expoente ζ , desta forma, certa cautela deve ser dada a essa quantidade no instante de sua otimização [192].

Do ponto vista de sistemas de dois elétrons confinados o método de Hylleraas também tem sido empregado. Um exemplo de função de onda que é usada para descrever esses sistemas é a que apresentamos na subseção 5.3 sendo escrita como

$$\varphi(s, t, u) = G e^{\sigma s} (1 + b u) \left[r_c - \left(\frac{s-t}{2} \right) \right] \left[r_c - \left(\frac{s+t}{2} \right) \right] , \quad (\text{E.7})$$

onde r_c é o raio de confinamento do sistema e σ e b são parâmetros variacionais a serem determinados pela minimização do funcional (E.6).

O elemento de volume utilizado para otimizar os parâmetros dessa última função permanecem como dados na Eq. (E.3). Entretanto, os limites de integração devem ser ajustados para as condições de contorno apropriadas, dessa forma temos [193]

$$\begin{aligned} \int ds du dt &= \int_0^{r_c} ds \int_0^s du \int_0^u dt + \int_{r_c}^{2r_c} ds \int_0^{2r_c-s} du \int_0^u dt \\ &+ \int_{r_c}^{2r_c} ds \int_{2r_c-s}^s du \int_0^{2r_c-s} dt , \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

onde r_c é o raio de confinamento nas coordenadas de Hylleraas.

Em uma formulação mais geral onde busca-se um resultado mais acurado da energia é aconselhável a inserção de mais parâmetros variacionais na Eq. (E.7) como, por exemplo, o formato das seguintes funções de onda,

$$\varphi(s, t, u)_2 = G_2 e^{\sigma_2 s} (1 + b_1 u + b_2 t^2) \left[r_c - \left(\frac{s-t}{2} \right) \right] \left[r_c - \left(\frac{s+t}{2} \right) \right], \quad (\text{E.9a})$$

$$\varphi(s, t, u)_3 = G_3 e^{\sigma_3 s} (1 + b_1 u + b_2 t^2 + b_3 s + b_4 s^2 + b_5 u^2) \left[r_c - \left(\frac{s-t}{2} \right) \right] \left[r_c - \left(\frac{s+t}{2} \right) \right], \quad (\text{E.9b})$$

onde G_2 e G_3 são constantes de normalização e σ_2 , σ_3 , b_1 , b_2 , b_3 , b_4 e b_5 são parâmetros variacionais.

Entretanto, a adição de novos parâmetros variacionais aumenta o custo computacional nos cálculos utilizando os limites de integração (E.8). Uma alternativa para contornar essa questão é proposta pela Ref. [191] que apresenta uma formulação que reduz o número de integrais na relação (E.8) apenas para duas. Nessa perspectiva autores já discutem a eficácia dessa formulação no sentido de um ganho no custo computacional [169].

O método de Hylleraas baseado nas coordenadas sugeridas tem obtido êxito considerável nas determinações de propriedades de átomos de dois elétrons [194, 195]. Atualmente essas coordenadas podem ser consideradas como coordenadas naturais para esses sistemas no estado fundamental.

APÊNDICE F – Lista de publicações

Listamos abaixo os artigos publicados oriundos da nossa pesquisa.

- NASCIMENTO, W. S.; PRUDENTE, F. V. [Sobre um estudo da entropia de shannon no contexto da mecânica quântica: uma aplicação ao oscilador harmônico livre e confinado](#). *Quim. Nova*, v. 39, p. 757, 2016.
- NASCIMENTO, W. S.; PRUDENTE, F. V. [Shannon entropy: A study of confined hydrogenic-like atoms](#). *Chem. Phys. Lett.*, v. 691, p. 401, 2018. Versão disponível no [arxiv.org](#).

Chemical Physics Letters 691 (2018) 401–407



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett



Research paper

Shannon entropy: A study of confined hydrogenic-like atoms

Wallas S. Nascimento*, Frederico V. Prudente

Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador, BA, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 28 June 2017
 In final form 23 November 2017
 Available online 24 November 2017

Keywords:
 Information theory
 Shannon entropies
 Entropic uncertainty relation
 Confined quantum systems

ABSTRACT

The Shannon entropy in the atomic, molecular and chemical physics context is presented by using as test cases the hydrogenic-like atoms H , He^+ and Li^{2+} confined by an impenetrable spherical box. Novel expressions for entropic uncertainty relation and Shannon entropies S_r and S_p are proposed to ensure their physical dimensionless characteristic. The electronic ground state energy and the quantities S_r , S_p and S_t are calculated for the hydrogenic-like atoms to different confinement radii by using a variational method. The global behavior of these quantities and different conjectures are analyzed. The results are compared, when available, with those previously published.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Quim. Nova, Vol. 39, No. 6, 757-764, 2016 <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160045>

SOBRE UM ESTUDO DA ENTROPIA DE SHANNON NO CONTEXTO DA MECÂNICA QUÂNTICA: UMA APLICAÇÃO AO OSCILADOR HARMÔNICO LIVRE E CONFINADO

Wallas S. Nascimento* e Frederico V. Prudente
 Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210-340 Salvador – BA, Brasil

Recebido em 22/09/2015; aceito em 10/12/2015; publicado na web em 11/03/2016

STUDY OF SHANNON ENTROPY IN THE CONTEXT OF QUANTUM MECHANICS: AN APPLICATION TO FREE AND CONFINED HARMONIC OSCILLATOR. The aim of this study was a didactic presentation of the Shannon entropy in the quantum theory context, followed by application to the case of a one-dimensional harmonic oscillator in its ground state, both in the free case and confined case. The study of these systems allows us to highlight notions such as location or delocation of a particle, a possible interpretation that the Shannon entropy can adopt. The Shannon entropy in position (S_r) and momentum (S_p) spaces were calculated for both systems, beyond the entropic sum ($S_t = S_r + S_p$). With this procedure it was possible to identify trends in the behavior of the Shannon entropy (S_r and S_p) and test the compliance of the entropic uncertainty relation ($S_r = S_p \geq n(1 + \ln(n))$).

Keywords: information theory; Shannon entropy; confined quantum system.

Referências

- 1 ANJO, A. J. B. *A Têmpera Controlada pela Entropia, uma Caracterização Formal*. Tese (Doutorado) — Universidade de Aveiro, Departamento de Matemática, 1999. Citado na(s) página(s): 1
- 2 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica 2*. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2002. Citado na(s) página(s): 1
- 3 ANACLETO, J.; ANACLETO, A. Sobre a primeira lei da termodinâmica. as diferenciais do calor e do trabalho. *Quim. Nova*, v. 30, p. 488, 2007. Citado na(s) página(s): 1
- 4 OLIVEIRA, M. D.; DECHOUM, K. Facilitando a compreensão da segunda lei da termodinâmica. *Rev. Bras. Ensino Fis.*, v. 25, p. 359, 2003. Citado na(s) página(s): 1
- 5 CARUSO, F.; OGURI, V. *Física Moderna: Origens Clássicas e Fundamentos Quânticos*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2006. Citado na(s) página(s): 2, 33
- 6 BORGES, E. P. O Conceito de Entropia e sua Generalização. In: JÚNIOR, O. F.; GRECA, I. M.; El-Hani, C. N. (Ed.). *Ciências na Transição dos Séculos: Conceitos, Práticas e Historicidade*. Salvador: EDUFBA, 2014. cap. 5, p. 165–208. Citado na(s) página(s): 2
- 7 PATHRIA, R. K. *Statistical Mechanics*. Oxford: Pergamon Press, 1972. Citado na(s) página(s): 2
- 8 HUANG, K. *Statistical Mechanics*. New York: John Wiley, 1963. Citado na(s) página(s): 2
- 9 OKI, M. C. M. Controvérsias sobre o atomismo no século XIX. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1072, 2009. Citado na(s) página(s): 2
- 10 JÚNIOR, O. F.; GRECA, I. M. Informação e Teoria Quântica. In: JÚNIOR, O. F.; GRECA, I. M.; El-Hani, C. N. (Ed.). *Ciências na Transição dos Séculos: Conceitos, Práticas e Historicidade*. Salvador: EDUFBA, 2014. cap. 1, p. 29–55. Citado na(s) página(s): 2
- 11 SHANNON, C. E. A mathematical theory of communication. *Bell Syst. Tech. J.*, v. 27, p. 379–423, 623–656, 1948. Citado na(s) página(s): 2, 6, 8, 9, 46
- 12 SHANNON, C. E.; WEAVER, W. *A Teoria Matemática da Comunicação*. São Paulo: DIFEL, 1975. Citado na(s) página(s): 2, 7
- 13 GLEICK, J. *A Informação: Uma história, uma teoria, uma enxurrada*. São Paulo: Companhia da Letras, 2013. Citado na(s) página(s): 2, 6
- 14 SEN, K. D. (Ed.). *Statistical Complexity: Applications in Electronic Structure*. Dordrecht: Springer, 2011. Citado na(s) página(s): 2, 12

- 15 ZAN, L. R. et al. Information-theoretic measures of hydrogen-like ions in weakly coupled debye plasmas. *Phys. Plasmas*, v. 24, n. 12, p. 122101, 2017. Citado na(s) página(s): 2
- 16 JIAO, L. et al. Benchmark values of Shannon entropy for spherically confined hydrogen atom. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 117, n. 13, p. e25375–n/a, 2017. Citado na(s) página(s): 2, 30, 46
- 17 LAGUNA, H. G.; SAGAR, R. P. Information theoretical measures from cumulative and survival densities in quantum systems. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 117, n. 15, p. e25387–n/a, 2017. Citado na(s) página(s): 2
- 18 MUKHERJEE, N.; ROY, A.; ROY, A. K. Information entropy as a measure of tunneling and quantum confinement in a symmetric double-well potential. *Ann. Phys. (Berlin)*, DOI 10.1002/andp.201500196, 2015. Citado na(s) página(s): 2
- 19 LIN, C.-H.; HO, Y. K. Shannon information entropy in position space for two-electron atomic systems. *Chem. Phys. Lett.*, v. 633, p. 261, 2015. Citado na(s) página(s): 2
- 20 SUN, G.-H. et al. Shannon information entropy for a hyperbolic double-well potential. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 115, p. 891, 2015. Citado na(s) página(s): 2
- 21 YAÑEZ-NAVARRO, G. et al. Quantum information entropies for position-dependent mass Schrödinger problem. *Ann. Phys. (Amsterdam, Neth.)*, v. 348, p. 153, 2014. Citado na(s) página(s): 2
- 22 MA, C.-W.; MA, Y.-G. Shannon information entropy in heavy-ion collisions. *Prog. Part. Nucl. Phys.*, v. 99, p. 120, 2018. Citado na(s) página(s): 2
- 23 MAJERNÍK, V.; RICHTEREK, L. Entropic uncertainty relations for the infinite well. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 30, p. L49, 1997. Citado na(s) página(s): 2
- 24 MAJERNÍK, V.; CHARVOT, R.; MAJERNÍKOVÁ, E. The momentum entropy of the infinite potential well. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 32, p. 2207, 1999. Citado na(s) página(s): 2
- 25 MAJERNÍK, V.; OPATRŇY, T. Entropic uncertainty relations for a quantum oscillator. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 29, p. 2187, 1996. Citado na(s) página(s): 2
- 26 CHOI, J. R. et al. Information theories for time-dependent harmonic oscillator. *Ann. Phys. (Amsterdam, Neth.)*, p. 1381, 2011. Citado na(s) página(s): 2
- 27 YÁÑEZ, R. J.; VAN ASSCHE, W.; DEHESA, J. S. Position and momentum information entropies of the D-dimensional harmonic oscillator and hydrogen atom. *Phys. Rev. A*, v. 50, n. 4, p. 3065, 1994. Citado na(s) página(s): 2
- 28 PATIL, S. H. et al. Characteristic features of net information measures for constrained Coulomb potentials. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 40, p. 2147, 2007. Citado na(s) página(s): 2
- 29 SAÑUDO, J.; LÓPEZ-RUIZ, R. Statistical complexity and Fisher-Shannon information in the H-atom. *Phys. Lett. A*, v. 372, p. 5283, 2008. Citado na(s) página(s): 2

- 30 ANGULO, J.; ANTOLÍN, J.; SEN, K. Fisher-Shannon plane and statistical complexity of atoms. *Phys. Lett. A*, v. 372, p. 670, 2008. Citado na(s) página(s): 2
- 31 ESQUIVEL, R. O. et al. Information-theoretical complexity for the hydrogenic abstraction reaction. *Mol. Phys.*, v. 109, n. 19, p. 2353, 2011. Citado na(s) página(s): 2
- 32 FLORES-GALLEGOS, N. Shannon informational entropies and chemical reactivity. *Advances in Quantum Mechanics. InTech*, 2012. Citado na(s) página(s): 2
- 33 ESQUIVEL, R. et al. Phenomenological description of selected elementary chemical reaction mechanisms: An information-theoretic study. *Phys. Lett. A*, v. 374, p. 948, 2010. Citado na(s) página(s): 2
- 34 ESQUIVEL, R. O. et al. Phenomenological description of the transition state, and the bond breaking and bond forming processes of selected elementary chemical reactions: an information-theoretic study. *Theor. Chem. Acc.*, v. 124, p. 445, 2009. Citado na(s) página(s): 2
- 35 MASSEN, S.; PANOS, C. Universal property of the information entropy in atoms, nuclei and atomic clusters. *Phys. Lett. A*, v. 246, p. 530, 1998. Citado na(s) página(s): 3
- 36 PANOS, C.; MASSEN, S. Quantum entropy for nuclei. *Int. J. Mod. Phys. E*, v. 6, n. 3, p. 497, 1997. Citado na(s) página(s): 3
- 37 MASSEN, S.; MOUSTAKIDIS, C.; PANOS, C. Comparison of the information entropy in fermionic and bosonic systems. *Phys. Lett. A*, v. 299, p. 131, 2002. Citado na(s) página(s): 3
- 38 GADRE, S. R.; BENDALE, R. D. Information entropies in quantum chemistry. *Curr. Sci.*, v. 54, n. 19, 1985. Citado na(s) página(s): 3
- 39 GADRE, S. R. et al. Some novel characteristics of atomic information entropies. *Phys. Rev. A*, v. 32, n. 5, p. 2602, 1985. Citado na(s) página(s): 3, 12, 48, 51, 60
- 40 HÔ, M. et al. A numerical study of molecular information entropies. *Chem. Phys. Lett.*, v. 219, p. 15, 1994. Citado na(s) página(s): 3
- 41 SEN, K. D. Characteristic features of Shannon information entropy of confined atoms. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 074110, 2005. Citado na(s) página(s): 3, 46, 69, 72, 73, 74, 75, 82, 87, 90, 94, 95, 96
- 42 AQUINO, N.; FLORES-RIVEROS, A.; RIVAS-SILVA, J. F. Shannon and Fisher entropies for a hydrogen atom under soft spherical confinement. *Phys. Lett. A*, v. 377, p. 2062, 2013. Citado na(s) página(s): 3, 46, 64, 66, 67, 68, 69, 72, 73, 74, 75
- 43 BURROWS, B. L.; M. COHEN. Exact solutions for shell-confined hydrogen-like atoms: polarizabilities and Shannon entropies. *Mol. Phys.*, v. 106, p. 267, 2008. Citado na(s) página(s): 3
- 44 PATIL, S. H. et al. Characteristic features of net information measures for constrained Coulomb potentials. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 40, p. 2147, 2007. Citado na(s) página(s): 3

- 45 NASCIMENTO, W. S.; PRUDENTE, F. V. Sobre um estudo da entropia de Shannon no contexto da mecânica quântica: uma aplicação ao oscilador harmônico livre e confinado. *Quim. Nova*, v. 39, p. 757, 2016. Citado na(s) página(s): 3, 12, 46
- 46 STEVANOVIĆ, L. Fisher information and Shannon entropy in confined 1d harmonic oscillator. *International Conference of the Balkan Physical Union*, p. 1188, 2009. Citado na(s) página(s): 3
- 47 LAGUNA, H. G.; SAGAR, R. P. Quantum uncertainties of the confined harmonic oscillator in position, momentum and phase-space. *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)*, v. 526, p. 555, 2014. Citado na(s) página(s): 3, 46
- 48 SONG, X.-D.; SUN, G.-H.; DONG, S.-H. Shannon information entropy for an infinite circular well. *Phys. Lett. A*, v. 379, p. 1402, 2015. Citado na(s) página(s): 3
- 49 NASCIMENTO, W. S.; PRUDENTE, F. V. Shannon entropy: A study of confined hydrogenic-like atoms. *Chem. Phys. Lett.*, v. 691, p. 401, 2018. Citado na(s) página(s): 3, 46
- 50 SHI, Y.-J. et al. Quantum information measures of infinite spherical well. *Mod. Phys. Lett. A*, v. 33, n. 16, p. 1850088, 2018. Citado na(s) página(s): 3
- 51 CORZO, H. H.; LAGUNA, H. G.; SAGAR, R. P. Localization-delocalization phenomena in a cyclic box. *J. Math. Chem.*, v. 50, p. 233, 2012. Citado na(s) página(s): 3
- 52 MICHELS, A.; BOER, J. D.; BIJL, A. Remarks concerning molecular interaction and their influence on the polarisability. *Physica (Amsterdam)*, v. 4, p. 981, 1937. Citado na(s) página(s): 3
- 53 FOCK, V. Bemerkung zur quantelung des harmonischen oszillators im magnetfeld. *Z. Phys.*, v. 47, p. 446, 1928. Citado na(s) página(s): 3
- 54 DARWIN, C. G. The diamagnetism of the free electron. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, v. 27, p. 86, 1931. Citado na(s) página(s): 3
- 55 JASKÓLSKI, W. Confined many-electron systems. *Phys. Rep.*, v. 271, p. 1, 1996. Citado na(s) página(s): 3
- 56 CONNERADE, J. P.; DOLMATOV, V. K.; LAKSHMI, P. A. The filling of shells in compressed atoms. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 33, p. 251, 2000. Citado na(s) página(s): 3
- 57 GUIMARÃES, M. N. *Estudo de Sistemas Quânticos usando o Método do Elemento Finito: Sistemas Confinados e Processos de Espalhamento*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2007. Citado na(s) página(s): 3
- 58 SEN, K. D. (Ed.). *Electronic Structure of Quantum Confined Atoms and Molecules*. Cham: Springer, 2014. Citado na(s) página(s): 3
- 59 CRUZ, S. A. (Ed.). *Advances in Quantum Chemistry, Theory of Confined Quantum Systems vol 57 and Vol 58*. New York: Academic Press, 2009. Citado na(s) página(s): 3, 118

- 60 OLAVO, L. S. F. et al. Choice of atomic basis set for the study of two electrons in a harmonic anisotropic quantum dot using a configuration interaction approach. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 49, p. 145004, 2016. Citado na(s) página(s): 3
- 61 BARBOSA, T. N. *O Emprego de Metodologias Monte Carlo Quântico para o Estudo de Sistemas Quânticos Confinados e Agregados Moleculares*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2014. Citado na(s) página(s): 3
- 62 SILVA, F. R.; FILHO, E. D. A new type of confinement for the morse potential. *Chem. Phys. Lett.*, v. 498, p. 198, 2010. Citado na(s) página(s): 3
- 63 LEY-KOO, E. Recent progress in confined atoms and molecules: Superintegrability and symmetry breakings. *Rev. Mex. Fis.*, v. 64, p. 326, 2018. Citado na(s) página(s): 3
- 64 MONTGOMERY JR., H. E.; AQUINO, N.; FLORES-RIVEROS, A. The ground state energy of a helium atom under strong confinement. *Phys. Lett. A*, v. 374, p. 2044, 2010. Citado na(s) página(s): 3
- 65 DUTT, R.; MUKHERJEE, A.; VARSHNI, Y. P. Dipole polarizability of hydrogen atom at high pressures. *Phys. Lett. A*, v. 280, p. 318, 2001. Citado na(s) página(s): 3
- 66 DA SILVA, J. F.; SILVA, F. R.; FILHO, E. D. The effect of confinement on the electronic energy and polarizability of a hydrogen molecular ion. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 116, p. 497, 2016. Citado na(s) página(s): 3, 29
- 67 PRUDENTE, F. V.; GUIMARÃES, M. N. Confined Quantum Systems Using the Finite Element and Discrete Variable Representation Methods. In: SEN, K. D. (Ed.). *Electronic Structure of Quantum Confined Atoms and Molecules*. Cham: Springer, 2014. cap. 5, p. 101–143. Citado na(s) página(s): 3
- 68 GUIMARÃES, M. N.; PRUDENTE, F. V. A study of the confined hydrogen atom using the finite element method. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 38, p. 2811, 2005. Citado na(s) página(s): 3
- 69 PRUDENTE, F. V. *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Instituto de Física, 2007. Citado na(s) página(s): 3
- 70 MATTA, C. F.; SICHINGA, M.; AYERS, P. W. Information theoretic properties from the quantum theory of atoms in molecules. *Chem. Phys. Lett.*, v. 514, p. 379, 2011. Citado na(s) página(s): 3, 14
- 71 FLORES-GALLEGOS, N. A new approach of Shannon's entropy in atoms. *Chem. Phys. Lett.*, v. 650, p. 57, 2016. Citado na(s) página(s): 3, 14
- 72 BIELINSKA-WAZ, D.; KARWOWSKI, J.; DIERCKSEN, G. H. F. Spectra of confined two-electron atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 34, p. 1987, 2001. Citado na(s) página(s): 3
- 73 BARBOSA, T. N.; ALMEIDA, M. M.; PRUDENTE, F. V. A quantum monte carlo study of confined quantum systems: application to harmonic oscillator and hydrogenic-like atoms. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 48, p. 055002, 2015. Citado na(s) página(s): 4, 30, 78

- 74 PRUDENTE, F. V.; COSTA, L. S.; VIANA, J. D. M. A study of two-electron quantum dot spectrum using discrete variable representation method. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 224701, 2005. Citado na(s) página(s): 4, 30
- 75 HÔ, M. et al. Atomic information entropies beyond the Hartree-Fock limit. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 27, p. 5149, 1994. Citado na(s) página(s): 4
- 76 GUEVARA, N. L.; SAGAR, R. P.; ESQUIVEL, R. O. Local correlation measures in atomic systems. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 084101, 2005. Citado na(s) página(s): 4
- 77 ESQUIVEL, R. O. et al. Physical interpretation of information entropy: numerical evidence of the collins conjecture. *Phys. Rev. A*, v. 54, n. 1, p. 259, 1996. Citado na(s) página(s): 4
- 78 SITE, L. D. Shannon entropy and many-electron correlations: theoretical concepts, numerical results, and collins conjecture. *Int. J. Quantum Chem.*, DOI:10.1002/qua.24823, 2014. Citado na(s) página(s): 4
- 79 PENG, H. T.; HO, Y. K. Statistical correlations of the N-particle Moshinsky model. *Entropy*, v. 17, p. 1882, 2015. Citado na(s) página(s): 4
- 80 ZIESCHE, P. et al. The he isoelectronic series and the Hooke's law model: Correlation measures and modifications of Collins' conjecture. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 6135, 1999. Citado na(s) página(s): 4
- 81 MOHAJERI, A.; ALIPOUR, M. Shannon information entropy of fractional occupation probability as an electron correlation measure in atoms and molecules. *Chem. Phys.*, v. 360, p. 132, 2009. Citado na(s) página(s): 4
- 82 SAGAR, R. P.; GUEVARA, N. L. Mutual information and correlation measures in atomic systems. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 044108, 2005. Citado na(s) página(s): 4
- 83 HÔ, M.; WEAVER, D. F.; SMITH JR., V. H. Calculating the logarithmic mean excitation energy from the Shannon information entropy of the electronic charge density. *Phys. Rev. A*, v. 57, p. 4512, 1998. Citado na(s) página(s): 4, 106, 107
- 84 BANERJEE, A. et al. Mean excitation energy, static polarizability, and hyperpolarizability of the spherically confined hydrogen atom. *J. Chem. Phys.*, v. 116, p. 4054, 2002. Citado na(s) página(s): 4, 106, 108
- 85 CHATTARAJ, P.; SARKAR, U. Chemical reactivity of the spherically confined atoms. *Chem. Phys. Lett.*, v. 372, p. 805, 2003. Citado na(s) página(s): 4
- 86 SAGAR, R. P. et al. Shannon entropies and logarithmic mean excitation energies from cusp- and asymptotic-constrained model densities. *Phys. Rev. A*, v. 63, p. 022509, 2001. Citado na(s) página(s): 4
- 87 PINEDA, J. O. D. C. D. *A Entropia Segundo Claude Shannon: O Desenvolvimento do Conceito Fundamental da Teoria da Informação*. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, 2006. Citado na(s) página(s): 6
- 88 NYQUIST, H. Certain factors affecting telegraph speed. *Bell Syst. Tech. J.*, v. 3, p. 324, 1924. Citado na(s) página(s): 6

- 89 HARTLEY, R. V. L. Transmission of information. *Bell Syst. Tech. J.*, v. 7, p. 536, 1928. Citado na(s) página(s): 6
- 90 EPSTEIN, I. *Teoria da Informação*. São Paulo: Editora Ática, 1988. Citado na(s) página(s): 8, 9
- 91 NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. Citado na(s) página(s): 9, 10
- 92 BORGES, E. P. Irreversibilidade, desordem e incerteza: três visões da generalização do conceito de entropia. *Rev. Bras. Ensino Fis.*, v. 21, n. 4, p. 453, 1999. Citado na(s) página(s): 9
- 93 TAVARES, A. H. M. de P. *Aspectos Matemáticos da Entropia*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Aveiro, Departamento de Matemática, 2003. Citado na(s) página(s): 9
- 94 MELO, J. C. de. *Princípios de Tele Comunicações*. São Paulo: Editora McGraw-Hillm do Brasil Ltda, 1976. Citado na(s) página(s): 9
- 95 LIMA, B. N. B. et al. *Entropia: Introdução a Teoria Matemática da (Des)Informação*. Minas Gerais, 2004. Notas de aula. Citado na(s) página(s): 9
- 96 BORN, M. *Física Atômica*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1968. Citado na(s) página(s): 11
- 97 DEHESA, J. S.; MARTÍNEZ-FINKELSHTEIN, A.; SOROKIN, V. N. Quantum-information entropies for highly excited states of single-particle systems with powertype potentials. *Phys. Rev. A*, v. 66, p. 062109, 2002. Citado na(s) página(s): 12
- 98 ORLOWSKI, A. Information entropy and squeezing of quantum fluctuations. *Phys. Rev. A*, v. 56, n. 4, p. 2545, 1997. Citado na(s) página(s): 12
- 99 GILLESPIE, D. T. *Introducción a la Mecánica Cuántica*. Barcelona: Reverté S.A, 1975. Citado na(s) página(s): 12
- 100 BIALYNICKI-BIRULA, I.; MYCIELSKI, J. Uncertainty relations for information entropy in wave mechanics. *Commun. Math. Phys.*, v. 44, p. 129, 1975. Citado na(s) página(s): 12
- 101 AQUILANTI, V.; CAVALLI, S.; COLETTI, C. The D-dimensional hydrogen atom: Hyperspherical harmonics as momentum space orbital and alternative sturmian basis sets. *Chem. Phys.*, v. 214, p. 1, 1997. Citado na(s) página(s): 17
- 102 DEHESA, J. S. et al. Fisher information of D-dimensional hydrogenic systems in position and momentum spaces. *J. Math. Phys.*, v. 47, p. 052104, 2006. Citado na(s) página(s): 17
- 103 MONTGOMERY JR., H. E.; CAMPOY, G.; AQUINO, N. The confined N-dimensional harmonic oscillator revisited. *Phys. Scr.*, p. 045010, 2010. Citado na(s) página(s): 17
- 104 DONG, S.-H. *Wave Equations in Higher Dimensions*. Dordrecht: Springer, 2011. Citado na(s) página(s): 17

- 105 TEW, D. P.; KLOPPER, W.; HELGAKER, T. Electron correlation: The many-body problem at the heart of chemistry. *J. Comp. Chem.*, v. 28, p. 1307, 2007. Citado na(s) página(s): 18
- 106 GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica*. Sao Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011. Citado na(s) página(s): 19, 33, 35, 42
- 107 MORGAN, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007. Citado na(s) página(s): 20
- 108 FULDE, P. *Electron Correlation in Molecules and Solids*. Berlin: Springer, 1995. Citado na(s) página(s): 20
- 109 LÖWDIN, P.-O. Correlation problem in many-electron quantum mechanics. *Adv. Chem. Phys.*, v. 2, p. 207, 1958. Citado na(s) página(s): 20
- 110 KUTZELNIGG, W.; RE, G. D.; BERTHIER, G. Correlation coefficients for electronic wave functions. *Phys. Rev.*, v. 172, p. 49, 1968. Citado na(s) página(s): 20
- 111 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864, 1964. Citado na(s) página(s): 20
- 112 MOHAJERI, A.; ALIPOUR, M. Estimation of atomic correlation energies from the electron density at the nucleus and atomic additivity of the correlation energy in molecules. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, v. 907, p. 115, 2009. Citado na(s) página(s): 20
- 113 MCCARTHY, S. P.; THAKKAR, A. J. Simple models for electron correlation energies in atoms. *Chem. Phys. Lett.*, v. 494, p. 312, 2010. Citado na(s) página(s): 20
- 114 THAKKAR, A. J.; MCCARTHY, S. P. Toward improved density functionals for the correlation energy. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 134109, 2009. Citado na(s) página(s): 20
- 115 ESQUIVELT, R. O. et al. Accurate one-electron momentum-space properties for the lithium isoelectronic sequence. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 25, p. 2925, 1992. Citado na(s) página(s): 21
- 116 TRIPATHI, A. N. et al. Electron correlation in momentum space: The beryllium-atom isoelectronic sequence. *Phys. Rev. A*, v. 45, p. 4385, 1992. Citado na(s) página(s): 21
- 117 SAGAR, R. P.; HÔ, M. Shannon entropies of atomic basins and electron correlation effects. *J. Mex. Chem. Soc.*, v. 52, n. 1, p. 60, 2008. Citado na(s) página(s): 21
- 118 GUEVARA, N. L.; SAGAR, R. P.; ESQUIVEL, R. O. Shannon-information entropy sum as a correlation measure in atomic systems. *Phys. Rev. A*, v. 67, p. 12507, 2003. Citado na(s) página(s): 21, 70, 72
- 119 DUARTE, P. F. *Medidas do Poder de Freamento de Íons de He e Li em filmes de Zn*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, 2003. Citado na(s) página(s): 22
- 120 SIGMUND, P. *Stopping of Heavy Ions, A Theoretical Approach*. Berlin: Springer, 2004. Citado na(s) página(s): 22

- 121 LINHARES, R. *Estudo Sistemático do Freamento de Íons Pesados em Sólidos no Regime de Baixas Velocidades*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, Instituto de Física, 2009. Citado na(s) página(s): 22, 23
- 122 BOHR, N. On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter. *Philos. Mag.*, v. 25, p. 10, 1913. Citado na(s) página(s): 22
- 123 JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. United States of America: John Wiley e Sons, Inc., 1999. Citado na(s) página(s): 22
- 124 BETHE, H. Theory of passage of swift corpuscular rays through matter. *Ann. Phys. (Liepzig)*, v. 5, p. 325, 1930. Citado na(s) página(s): 23, 106
- 125 AHLEN, S. P. Theoretical and experimental aspects of the energy loss of relativistic heavily ionizing particles. *Rev. Mod. Phys.*, v. 52, p. 121, 1980. Citado na(s) página(s): 23
- 126 FANO, U. Penetration of protons, alpha particles, and mesons. *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.*, v. 13, p. 1, 1963. Citado na(s) página(s): 23, 24
- 127 LEVINE, I. N. *Molecular Spectroscopy*. New York: John Wiley e Sons, Inc., 1975. Citado na(s) página(s): 24
- 128 HUBER, M. C. E.; SANDEMAN, R. J. The measurement of oscillator strengths. *Rep. Prog. Phys.*, v. 49, p. 397, 1986. Citado na(s) página(s): 24
- 129 LINDHARD, J.; SCHARFF, M. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Dan. Mat. Fys. Medd.*, v. 27, n. 15, p. 1, 1953. Citado na(s) página(s): 24
- 130 DUTTA, S. et al. A survey on modelling and structural modification of atomic systems in plasma environment. *Asian J. Phys.*, v. 25, p. 1339, 2016. Citado na(s) página(s): 24
- 131 SANTOS, L. C. *Estudo de Sistemas Atômicos Confinados Usando o Potencial de Yukawa*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2009. Citado na(s) página(s): 24
- 132 GUIMARÃES, M. N. *O Método do Elemento Finito Aplicado ao Estudo de Sistemas com até Quatro Corpos: Sistemas Ligados e Colisões Atômicas e Moleculares*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2013. Citado na(s) página(s): 24
- 133 KWEI, C. M.; LIN, T. L.; TUNG, C. J. Application of the local plasma approximation for atomic generalised oscillator strengths. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 21, p. 2901, 1988. Citado na(s) página(s): 24
- 134 JOHNSON, R. E. The local-plasma approximation to the oscillator-strength spectrum: how good is it and why? *Comments At. Mol. Phys.*, v. 14, p. 19, 1983. Citado na(s) página(s): 24
- 135 TUNG, C. J.; SHYU, R. L.; KWEI, C. M. Mean excitation energies of atoms using the local plasma approximation. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 21, p. 1125, 1988. Citado na(s) página(s): 24

- 136 SARSA, A.; BUENDÍA, E.; GÁLVEZ, F. J. Study of confined many electron atoms by means of the POEP method. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 47, p. 185002, 2014. Citado na(s) página(s): 27
- 137 ZICOVICH-WILSON, C.; PLANELLES, J. H.; JASKÓLSKI, W. Spatially confined simple quantum mechanical systems. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 50, p. 429, 1994. Citado na(s) página(s): 27
- 138 COSTA F. V. PRUDENTE, P. H. A. J. J. S. N. L. S.; VIANNA, J. D. M. A study of confined quantum systems using the Woods–Saxon potential. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 32, p. 2461, 1999. Citado na(s) página(s): 27
- 139 CONNERADE, J. P. et al. Electron structure of endohedrally confined atoms: atomic hydrogen in an attractive shell. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 32, p. L239, 1999. Citado na(s) página(s): 27
- 140 BALTENKOV, A. S. Resonances in photoionization cross sections of inner subshells of atoms inside the fullerene cage. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 32, p. 2745, 1999. Citado na(s) página(s): 27
- 141 NASCIMENTO, E. M. et al. A study of the electron structure of endohedrally confined atoms using a model potential. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 44, p. 015003, 2011. Citado na(s) página(s): 27
- 142 SAHA, B.; MUKHERJEE, P. K.; DIERCKSEN, G. H. F. Energy levels and structural properties of compressed hydrogen atom under Debye screening. *Astron. Astrophys.*, v. 396, p. 337, 2002. Citado na(s) página(s): 28
- 143 BHATTACHARYYA, S. et al. Effect of strongly coupled plasma on the spectra of hydrogenlike carbon, aluminium and argon. *Eur. Phys. J. D*, v. 46, p. 1, 2008. Citado na(s) página(s): 28
- 144 CABRERA-TRUJILLO, R.; MÉNDEZ-FRAGOSO, R.; CRUZ, S. A. Energy-level structure of the hydrogen atom confined by a penetrable cylindrical cavity. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 49, p. 015005, 2016. Citado na(s) página(s): 28
- 145 SARSA, A.; ALCARAZ-PELEGRINA, J. M.; LE SECH, C. The hydrogen atom confined by one and two hard cones. *Phys. Lett. A*, v. 381, p. 780, 2017. Citado na(s) página(s): 28
- 146 VARSHNI, Y. P. Accurate wavefunctions for the confined hydrogen atom at high pressures. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 30, p. L589, 1997. Citado na(s) página(s): 29
- 147 GIMARC, B. M. Polynomial radial functions for atomic wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, v. 44, n. 1, p. 373, 1966. Citado na(s) página(s): 29
- 148 MARIN, J. L.; CRUZ, S. A. Enclosed quantum systems: use of the direct variational method. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 24, p. 2899, 1991. Citado na(s) página(s): 29
- 149 LUDEÑA, E. V. Scf calculations for hydrogen in a spherical box. *J. Chem. Phys.*, v. 66, n. 2, p. 468, 1977. Citado na(s) página(s): 29

- 150 LE SECH, C.; BANERJEE, A. A variational approach to the Dirichlet boundary condition: application to confined H-, He and Li. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, v. 44, p. 105003, 2011. Citado na(s) página(s): 29
- 151 NASCIMENTO, W. S. *Sobre Algumas Características da Entropia de Shannon para Sistemas Atômicos Confinados*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2013. Citado na(s) página(s): 29, 57, 68, 80
- 152 GUEORGUIEV, V. G.; RAU, A. R. P.; DRAAYER, J. P. Confined one-dimensional harmonic oscillator as a two-mode system. *Am. J. Phys.*, v. 74, n. 5, 2006. Citado na(s) página(s): 30, 35, 62
- 153 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica 4*. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1998. Citado na(s) página(s): 31, 32, 45
- 154 LOPES, J. L. *A Estrutura Quântica da Matéria: do Átomo Pré-Socrático às Partículas Elementares*. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 2005. Citado na(s) página(s): 33
- 155 PEREIRA, R. G.; MIRANDA, E. Introdução à teoria quântica de campos: do oscilador harmônico ao campo escalar livre. *Rev. Bras. Ensino Fis.*, v. 24, p. 237, 2002. Citado na(s) página(s): 33
- 156 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979. Citado na(s) página(s): 33
- 157 ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. *Mathematical Methods for Physicists*. New York: Academic Press, 2005. Citado na(s) página(s): 34, 38, 40
- 158 TOLEDO PIZA, A. F. R. D. *Mecânica Quântica*. São Paulo: Edusp, 2003. Citado na(s) página(s): 35
- 159 MANIERO, A. M. *Notas de Aula do Curso de Introdução a Mecânica Quântica*. Salvador, 2006. Notas de aula. Citado na(s) página(s): 35
- 160 ÉBOLI, O. J. P. *Introdução à Mecânica Quântica*. Brasil, 2004. Notas de aula - Capítulo 9. Disponível em: <http://fma.if.usp.br/~eboli/quantica/cap9_v5.pdf>. Acesso em: 08 de julho de 2015. Citado na(s) página(s): 35
- 161 ALONSO, M.; FINN, E. J. *Física Cuántica y Estadística*. Barcelona: Fondo Educativo Interamericano, 1971. Citado na(s) página(s): 35
- 162 ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. (Ed.). *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. United States of America: Dover, 1965. Citado na(s) página(s): 39
- 163 BETHE, H. A.; SALPETER, E. E. *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms*. Berlin: Springer-Verlag, 1977. Citado na(s) página(s): 41
- 164 CHANDRASEKHAR, S. Some remarks on the negative hydrogen ion and its absorption coefficient. *Astrophys. J.*, v. 100, p. 176, 1944. Citado na(s) página(s): 41, 82
- 165 AQUINO, N. The Hydrogen and Helium Atoms Confined in Spherical Boxes. In: CRUZ, S. A. (Ed.). *Advances in Quantum Chemistry, Theory of Confined Quantum Systems*. New York: Academic Press, 2009. v. 57, cap. 4, p. 123–171. Citado na(s) página(s): 42

- 166 ALMEIDA, M. M.; GUIMARÃES, M. N.; PRUDENTE, F. V. Sobre o confinamento espacial de sistemas quânticos: o oscilador harmônico unidimensional e o átomo de hidrogênio. *Rev. Bras. Ensino Fis.*, v. 27, n. 3, p. 395, 2005. Citado na(s) página(s): 57, 59
- 167 HYLLERAAS, E. A. The Schrödinger Two-Electron Atomic Problem. In: LOWDIN, P. O. (Ed.). *Advances in Quantum Chemistry*. New York: Academic Press, 1964. cap. 1, p. 1–33. Citado na(s) página(s): 80
- 168 GIMARC, B. M. Correlation energy of the two-electron atom in a spherical potencial box. *J. Chem. Phys.*, v. 47, n. 12, 1967. Citado na(s) página(s): 82, 90
- 169 WILSON, C. L. et al. Electron correlation energy in confined two-electron systems. *Phys. Lett. A*, v. 374, p. 4415, 2010. Citado na(s) página(s): 82, 84, 129
- 170 LUDEÑA, E. V.; GREGORI, M. Configuration interaction calculations for two-electron atoms in a spherical box. *J. Chem. Phys.*, v. 71, p. 2235, 1979. Citado na(s) página(s): 84
- 171 MILLS, I. et al. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. Oxford: Blackwell Science Ltd, 1993. Citado na(s) página(s): 114, 115
- 172 MUSULIN, B. Operator formalism in dimensional analysis. *J. Chem. Educ.*, v. 41, n. 11, p. 622, 1964. Citado na(s) página(s): 115
- 173 MATTA, C. F. et al. Can one take the logarithm or the sine of a dimensioned quantity or a unit? Dimensional analysis involving transcendental functions. *J. Chem. Educ.*, v. 88, n. 1, p. 67, 2011. Citado na(s) página(s): 115
- 174 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Eletronic Struture Theory*. New York: Dover Publications, 1998. Citado na(s) página(s): 115
- 175 PISKOUNOV, N. *Cálculo Diferencial e Integral, Volume 1*. Porto: Edições Lopes da Silva, 1974. Citado na(s) página(s): 116
- 176 DEPIERRO, E.; GARAFALO, F.; TOOMEY, R. Helping students make sense of logarithms and logarithmic relationships. *J. Chem. Educ.*, v. 85, n. 9, p. 1226, 2008. Citado na(s) página(s): 116
- 177 WHITE, M. A. Quantity calculus: Unambiguous designation of units in graphs and tables. *J. Chem. Educ.*, v. 75, n. 5, p. 607, 1998. Citado na(s) página(s): 116
- 178 BOGGS, J. E. The logarithm of "ten apples". *J. Chem. Educ.*, v. 35, n. 1, p. 30, 1958. Citado na(s) página(s): 116
- 179 COPLEY, G. N. To the editor. *J. Chem. Educ.*, v. 35, n. 7, p. 366, 1958. Citado na(s) página(s): 116
- 180 MILLS, I. M. Dimensions of logarithmic quantites. *J. Chem. Educ.*, v. 72, n. 10, p. 954, 1995. Citado na(s) página(s): 116
- 181 MOLYNEUX, P. The dimensions of logarithmic quantities. *J. Chem. Educ.*, v. 68, n. 6, p. 467, 1991. Citado na(s) página(s): 116

- 182 SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. *Modern Quantum Mechanics*. San Francisco: Addison-Wesley, 2011. Citado na(s) página(s): 118
- 183 ALCÁCER, L. *Introdução a Química Quântica Computacional*. Lisboa: IST Press, 2000. Citado na(s) página(s): 118
- 184 CUSTODIO, R. et al. Quatro alternativas para resolver as equações de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. *Quim. Nova*, v. 25, n. 1, p. 159, 2002. Citado na(s) página(s): 119
- 185 AQUINO, N.; ROJAS, R. A. The confined hydrogen atom: a linear variation approach. *Eur. J. Phys.*, v. 37, p. 015401, 2016. Citado na(s) página(s): 119
- 186 ALZATE-CARDONA, J.; ARBELÁEZ-ECHEVERRI, O. D.; RESTREPO-PARRA, E. Implementation details of a variational method to solve the time independent Schrödinger equation. *Rev. Mex. Fis. E*, v. 63, p. 12, 2017. Citado na(s) página(s): 119
- 187 ARAUJO, J. C. B. D.; BORGES, G. R. P.; FILHO, E. D. Supersimetria, método variacional e potencial de Lennard-Jones (12,6). *Rev. Bras. Ensino Fis.*, v. 28, n. 1, p. 41, 2006. Citado na(s) página(s): 119
- 188 PAULING, L.; WILSON, E. B. *Introduction to Quantum Mechanics, With Applications to Chemistry*. New York: McGRAW-Hill Book Company, 1935. Citado na(s) página(s): 119
- 189 HETTEMA, H. (Ed.). *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers*. Singapore: World Scientific Publishing, 2000. Citado na(s) página(s): 127
- 190 CARVALHO, F. S.; BRAGA, J. P. O método de hylleraas para átomos de dois elétrons. *Quim. Nova*, v. 40, n. 10, p. 1259, 2017. Citado na(s) página(s): 127
- 191 PAN, X.-Y.; SAHNI, V.; MASSA, L. On the Hylleraas coordinates. *arXiv:physics/0310128v3*, 2004. Citado na(s) página(s): 127, 128, 129
- 192 KOGA, T. Hylleraas wave functions revisited. *J. Chern. Phys.*, v. 96, n. 2, p. 1276, 1992. Citado na(s) página(s): 128
- 193 TEN SELDAM, C. A.; DE GROOT, R. On the ground state of a model for compressed helium. *Physica*, v. 18, n. 11, p. 891, 1952. Citado na(s) página(s): 128
- 194 AQUINO, N.; FLORES-RIVEROS, A.; RIVAS-SILVA, J. F. The compressed helium atom variationally treated via a correlated hylleraas wave function. *Phys. Lett. A*, v. 307, p. 326, 2003. Citado na(s) página(s): 129
- 195 AQUINO, N. et al. Confined helium atom low-lying states analyzed through correlated Hylleraas wave functions and the Kohn-Sham model. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 054311, 2006. Citado na(s) página(s): 129