

Gláucia Rosângela Peglow Borges

**Estudo de Potenciais Quânticos
Através do Método de Fatorização**





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP.

GLÁUCIA ROSÂNGELA PEGLOW BORGES

**ESTUDO DE POTENCIAIS QUÂNTICOS ATRAVÉS
DO MÉTODO DE FATORIZAÇÃO**

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre em Física, Área de Concentração em Biofísica Molecular. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP.

ORIENTADOR: PROF. DR. ELSO DRIGO FILHO



874/901

São José do Rio Preto - SP

1999

*Dedico este trabalho
aos meus pais João e Loni, que foram, são e
sempre serão as pessoas mais importantes em minha vida.*



Agradeço a todos

Ao Prof. Dr. Elso Drigo Filho pela orientação, apoio e incentivo, e pela confiança, paciência e amizade, valores sempre presentes a que foram muito importantes em todo o decorrer e conclusão deste trabalho.

Aos Professores Augusto Agostinho Neto e Vilor Barbaqui Pereira Leite, pelas discussões e contribuições no Exame Geral de Qualificação.

Aos Professores Marcelo André Figueira, José Roberto Ruggiero, João Ruggiero Neto, Walter Elgueira de Azevedo Jr., Johnny Rizzeri Olivieri, Marinônia Lopes Carmília, Marcelo Francisco Colambo, Jorge Chalme, Eli da Silva Feltora, José Ramon Beltrán Abrego, Boghner Kristianson Arri, sempre dispostos a colaborar para o bom andamento deste trabalho.

A Irmã Cecília Belmonte, Paulo Roberto Salbás, Antônio Aparecido Barbosa e Maria José Marques Katch, agradeço pela disposição que sempre tiveram para ajudar em qualquer situação, sem nunca me dar ao menor esforço para tal.

Agradeço a Deus por mais esta etapa concluída.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Elso Drigo Filho, pela orientação, apoio e incentivo, e pela confiança, paciência e amizade, fatores sempre presentes e que foram muito importantes em todo o decorrer e conclusão deste trabalho.

Aos Professores Augusto Agostinho Neto e Vitor Barbanti Pereira Leite, pelas discussões e contribuições no Exame Geral de Qualificação.

Aos Professores Marcelo Andrés Fossey, José Roberto Ruggiero, João Ruggiero Neto, Walter Filgueira de Azevedo Jr, Johnny Rizzieri Olivieri, Marinônio Lopes Cornélio, Marcio Francisco Colombo, Jorge Chahine, Eloi da Silva Feitosa, José Ramon Beltran Abrego, Raghuvir Krishnaswamy Arni, sempre dispostos a colaborar para o bom andamento deste trabalho.

A Ilva Cecilio Bernardes, Paulo Roberto Salinas, Antônio Aparecido Barbosa e Maria José Marques Retuchi agradeço pela disposição que sempre tiveram para ajudar em qualquer situação, sem nunca medirem nenhum esforço para tal.

A Fátima e sua mãe Deocleciana, que me acompanharam de uma maneira fundamental, sempre incentivando e apoiando nas horas difíceis, tendo a palavra certa a dizer na hora certa, e também compartilhando de todas as alegrias e conquistas.

Ao Ocimar que sempre sorrindo e espalhando alegria por onde passa, foi a pessoa que me mostrou o verdadeiro sentido de encontrarmos felicidade, realização e amor em tudo que fazemos.

Aos amigos Alexandre Teso, Fernanda, Osmar, Selma, Alexandre Neves, Fábio, Renato, Tereza e Alexandre Guerzoni, pelo companheirismo, cumplicidade e carinho que sempre tiveram.

Aos colegas Raquel, Milton, Valmir, Carlos Benatti, Bernadete, Dulcinéia, Sandra, Uderlei, André, Giovanni, Jeniffer, João Ricardo, Karina, Flávio e Adriana, pela colaboração sempre que necessária.

Aos amigos da graduação Eliana Fazoli, Eliana Buarrolo, Renata, Viviane, Rosemary, Adriana, Alessandra, Cláudia.

A minha avó Cândida e minha tia Dirce que mesmo a distância sempre me ajudaram a sua maneira, através de suas orações.

Agradeço a todas as pessoas que estiveram ao meu lado ao longo de toda a caminhada em busca de meus objetivos.

ÍNDICE	
RESUMO	01
ABSTRACT	02
I. INTRODUÇÃO	03
II. FORMALISMO DA MECÂNICA QUÂNTICA SUPERSIMÉTRICA E APLICAÇÕES	04
2.1 - Formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica	05
2.2 - Oscilador Harmônico	10
2.3 - Átomo de Hidrogênio	24
III. MÉTODOS VARIACIONAIS E POTENCIAL DE LENNARD-JONES	34
3.1 - Método Variacional	34
3.2 - Potencial de Lennard-Jones	35
3.3 - Energia de Schrödinger para o potencial de Lennard-Jones	43
IV. POTENCIAL DE LENNARD-JONES	48
4.1 - Energia de Lennard-Jones (12,6) em eV	48
4.2 - Energia de Lennard-Jones (12,6) em eV	49

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP - pelo financiamento deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	01
ABSTRACT	02
I. INTRODUÇÃO	03
II. FORMALISMO DA MECÂNICA QUÂNTICA SUPERSIMÉTRICA E APLICAÇÕES	08
2.1 – Formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica	08
2.2 – Oscilador Harmônico	15
2.3 – Átomo de Hidrogênio	24
III. MÉTODO VARIACIONAL E POTENCIAL DE LENNARD- JONES	34
3.1 – Método Variacional	34
3.2 – Potencial de Lennard-Jones	35
3.3 – Equação de Schrödinger para o potencial de Lennard- Jones	43
IV. POTENCIAL DE LENNARD-JONES (12,6)	46
4.1 – Potencial de Lennard-Jones (12,6) com $l = 0$	46
4.2 – Potencial de Lennard-Jones (12,6) com $l \neq 0$	49
4.3 – Resultados para o potencial de Lennard-Jones (12,6)	50



V. POTENCIAL DE LENNARD-JONES (10,6)	56
5.1 – Potencial de Lennard-Jones (10,6) com $l = 0$	56
5.2 – Potencial de Lennard-Jones (10,6) com $l \neq 0$	58
5.3 – Resultados para o potencial de Lennard-Jones (10,6)	60
VI. POTENCIAL DE LENNARD-JONES (8,6)	66
6.1 – Potencial de Lennard-Jones (8,6) com $l = 0$	66
6.2 – Potencial de Lennard-Jones (8,6) com $l \neq 0$	68
6.3 – Resultados para o potencial de Lennard-Jones (8,6)	69
VII. CONCLUSÕES	75
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE I	81
APÊNDICE II	89
APÊNDICE III	105



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação da Hierarquia de Hamiltonianos e da relação entre as autofunções e autovalores de energia obtidos através da supersimetria.	14
Figura 2: Coordenadas para dois osciladores com cargas.	37
Figura 3: Comparação dos gráficos para o potencial de Lennard-Jones (12,6) $V(x)$ e do potencial efetivo $V_{\text{ef}}(x)$.	55
Figura 4: Comparação dos gráficos para o potencial de Lennard-Jones (10,6) $V(x)$ e do potencial efetivo $V_{\text{ef}}(x)$.	65
Figura 5: Comparação dos gráficos para o potencial de Lennard-Jones (8,6) $V(x)$ e do potencial efetivo $V_{\text{ef}}(x)$.	74



ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Resumo dos resultados obtidos para o Oscilador Harmônico via formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica.	23
Tabela 2: Resumo dos resultados obtidos para o Átomo de Hidrogênio via formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica.	33
Tabela 3: Resultados encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (12,6) através do método variacional (Ev) para $\lambda = 100$ e $\lambda = 900$.	51
Tabela 4: Resultados encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (12,6) através do método variacional (Ev) para $\lambda = 2500$ e $\lambda = 10000$.	52
Tabela 5: Comparação dos resultados obtidos pelo método variacional (Ev) com resultados encontrados na literatura obtidos através do método WKBJ e expansão $1/N$ modificada (Ew).	53
Tabela 6: Resultados encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (10,6) através do método variacional (Ev), para valores fixos de A e B. H é usado como parâmetro variacional.	61



Tabela 7: Resultados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (10,6) através do método variacional (Ev), em relação aos parâmetros variacionais A e B. 62

Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos para o potencial de Lennard-Jones (10,6) pelo método variacional (Ev) com resultados encontrados na literatura via método WKBJ (Ew). 63

Tabela 9: Resultados encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (8,6) através do método variacional (Ev), para valores fixos de A e B. H é usado como parâmetro variacional. 70

Tabela 10: Resultados encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (8,6) em relação aos parâmetros variacionais A e B. 71

Tabela 11: Comparação dos resultados obtidos para o potencial de Lennard-Jones (8,6) pelo método variacional (Ev) com valores encontrados na literatura via solução numérica da equação de Schrödinger (Es). 72



RESUMO

Este trabalho faz uso do método de supersimetria no estudo de sistemas quânticos. Este procedimento pode ser entendido como uma generalização do método de fatorização. Através deste formalismo podemos resolver o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio, que são potenciais exatamente solúveis. Para os potenciais de Lennard-Jones (12,6), (10,6) e (8,6), não exatamente solúveis, fazemos uso deste método para acharmos um superpotencial que nos forneça um potencial efetivo comparável ao potencial original, e uma função de onda aproximada a ser usada no método variacional na obtenção de autovalores. Alguns resultados são comparados com valores encontrados na literatura através do uso de outros métodos.



ABSTRACT

This work makes use of the method of supersymmetry in the study of quantum systems. This procedure can be understood as a generalization of the factorization method. Through this formalism we can resolve the harmonic oscillator and the hydrogen atom, which are potentials soluble exactly. For the Lennard-Jones (12,6), (10,6) and (8,6) potential that is not exactly soluble, we make use of this method to find a superpotential which provides an effective potential comparable to the original potential and an approximate wave function to be used in the variational method in the obtained eigenvalues. Some results compare with the values found in literature through the use of other methods.



I. INTRODUÇÃO

A supersimetria surgiu no contexto da Física de Partículas e Campos permitindo relacionar bosons e fermions. Desde o seu surgimento a Mecânica Quântica Supersimétrica tem sido bastante utilizada em vários contextos (Cooper *et al.*, 1995). Uma aplicação bastante interessante é seu uso para obter soluções da equação de Schrödinger, neste sentido o método de fatorização pode ser entendido como derivado do uso da super-álgebra em Mecânica Quântica.

Atualmente todo um formalismo baseado em supersimetria em Mecânica Quântica tem sido desenvolvido melhorando o entendimento e aplicações do método de fatorização.

O método de fatorização pode ser usado para resolver a equação de Schrödinger para potenciais exatamente solúveis, mas também pode ser usado na obtenção de superpotenciais que fornecem uma função de onda a ser usada como função de onda guia no método variacional.

O método variacional pode ser usado para determinação aproximada dos níveis de energia de um sistema. Particularmente, este método é útil quando não há uma maneira de obter-se uma solução exata da equação de Schrödinger.



Este trabalho visa aplicar as técnicas modernas de supersimetria em Mecânica Quântica associadas ao método de fatorização no estudo do potencial de Lennard-Jones (12,6) (Kittel, 1978) e suas possíveis derivações, objetivando obter os autovalores de energia da equação de Schrödinger para estes potenciais através do método variacional, em abordagem semelhante a feita para o potencial de Hulthén (Drigo & Ricotta, 1995). Para atingirmos estes objetivos, temos que encontrar através do método de fatorização um superpotencial adequado, ou seja, que forneça uma função de onda aceitável, no sentido de ser normalizável, a ser usada no método variacional, este superpotencial também deve fornecer um potencial efetivo cujo gráfico seja semelhante ao gráfico do potencial original.

O potencial de Lennard-Jones foi escolhido devido a sua grande importância em sistemas físicos reais, este potencial é formado por uma interação repulsiva e uma interação atrativa. O potencial de Lennard-Jones (12,6) é usado em muitas interações intermoleculares (Brooks *et al.*, 1988) e algumas interações interatômicas e descreve também a interação entre dois átomos de um gás nobre. Por outro lado, o potencial de Lennard-Jones (10,6) tem sido usado para representar a interação entre um alcalino e um átomo de gás nobre (Mahan & Lapp, 1969) e é também aplicado para a interação He-He (Green, 1952; Feenberg, 1970). Finalmente, os estados excitados no sistema

Na-Hg são representados pelo potencial de Lennard-Jones (8,6) (Hüwel *et al.*, 1982).

A equação de Schrödinger não é resolvida analiticamente para o potencial de Lennard-Jones, por este motivo outros métodos têm sido usados para determinação dos autovalores de energia, como por exemplo: integração numérica (Harrison & Bernstein, 1963; Cashion, 1968), expressões analíticas aproximadas para os autovalores (Eu & Guerin, 1971), método WKBJ (Kesarwani & Varshni, 1980; Eu & Guerin, 1971), expansão $1/N$ modificada (Dutt & Varshni, 1987) e método variacional que será usado neste trabalho.

Os cálculos numéricos necessários para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones, foram realizados no software Mathematica (Wolfram, 1996).

Os cálculos de minimização foram realizados na ausência do termo de barreira de potencial, ou seja, $l = 0$ e com o termo de barreira de potencial, ou seja, $l \neq 0$, para diferentes valores do parâmetro λ .

No caso do potencial de Lennard-Jones (12,6) foram feitos cálculos envolvendo apenas um parâmetro variacional na minimização da energia, os valores para os outros parâmetros foram obtidos através de uma comparação direta entre o potencial efetivo e o potencial original.

Para os potenciais de Lennard-Jones (10,6) e (8,6) os cálculos de minimização da energia podem ser encontrados com um parâmetro



variacional. Notou-se, entretanto que os resultados não são muito bons comparados com outros métodos, por este motivo foram feitos cálculos adicionais com dois parâmetros variacionais, onde observa-se uma melhora nos resultados.

O item II apresenta o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica e a aplicação deste método para resolver a equação de Schrödinger para o oscilador harmônico e para o átomo de hidrogênio.

No item III estão introduzidos o princípio variacional e o potencial de Lennard-Jones onde está apresentada a interação repulsiva e deduzida a interação atrativa.

Nos itens IV, V e VI são estudados os potenciais de Lennard-Jones (12,6), (10,6) e (8,6), respectivamente. São apresentados os superpotenciais sugeridos, os potenciais efetivos e suas respectivas funções de onda obtidos através destes superpotenciais, e as expressões a serem minimizadas para cada potencial.

Está apresentado no item IV os resultados obtidos para a minimização da energia através do método proposto para o potencial de Lennard-Jones (12,6), com um parâmetro variacional H para $\lambda = 100, 900, 2500$ e 10000 com $l = 0$ e com $l \neq 0$. No item V tem-se para o potencial de Lennard-Jones (10,6) os resultados com um parâmetro variacional H e com dois parâmetros variacionais A e B para $\lambda = 2500$ e 10000 com $l = 0$ e com $l \neq$



0. E no item VI tem-se para o potencial de Lennard-Jones (8,6) os resultados com um e dois parâmetros variacionais para $\lambda = 1000, 5000$ e 20000 com $l = 0$ e com $l \neq 0$. Nos itens IV, V e VI estão também a comparação direta entre os potenciais originais e efetivos obtidos através dos superpotenciais, essa comparação foi realizada a partir de gráficos feitos no software Mathcad (Math Soft Mathcad, 1994), com o propósito de confirmar a similaridade entre os potenciais originais e efetivos.

Alguns valores obtidos pelo método proposto estão comparados com valores encontrados na literatura obtidos através do método WKBJ, expansão $1/N$ modificada e solução numérica da equação de Schrödinger, onde pode-se observar que os resultados estão bem próximos. Para os potenciais de Lennard-Jones (10,6) e (8,6) os melhores resultados foram obtidos através de cálculos de minimização feitos com dois parâmetros variacionais e para o potencial de Lennard-Jones (12,6) foram obtidos bons resultados com apenas um parâmetro variacional.

Nos Apêndices I, II e III estão alguns exemplos dos cálculos numéricos realizados no software Mathematica necessários para a minimização da energia para os potenciais de Lennard-Jones (12,6), (10,6) e (8,6), respectivamente.



II. FORMALISMO DA MECÂNICA QUÂNTICA SUPERSIMÉTRICA E APLICAÇÕES

2.1 – Formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica

Na supersimetria temos dois objetos chamados geradores Q e Q^+ que obedecem a uma relação de anticomutação:

$$\{Q, Q^+\} = H_{ss}, \quad \{Q, Q\} = \{Q^+, Q^+\} = 0 \quad (2.1)$$

onde

$$Q = a^- \sigma^- \quad \text{e} \quad Q^+ = a^+ \sigma^+ \quad (2.2)$$

sendo $a^\pm$ operadores bosônicos e $\sigma^\pm$ operadores fermiônicos dados em termos das matrizes de Pauli:

$$\sigma^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \sigma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Fazendo a anticomutação temos:

$$\{Q, Q^+\} = a^- \sigma^- a^+ \sigma^+ + a^+ \sigma^+ a^- \sigma^- = a^- a^+ \sigma^- \sigma^+ + a^+ a^- \sigma^+ \sigma^- \quad (2.4)$$

onde

$$\sigma^- \sigma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

$$\sigma^+ \sigma^- = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Portanto:

$$H_{ss} = \{Q, Q^+\} = \begin{pmatrix} a^+ a^- & 0 \\ 0 & a^- a^+ \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Esse Hamiltoniano pode ser escrito em termos de dois Hamiltonianos H_+ e H_- que são chamados companheiros supersimétricos.

$$H_{ss} = \begin{pmatrix} H_+ & 0 \\ 0 & H_- \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Desta estrutura é possível construir novos Hamiltonianos com relações simples entre suas autofunções e autovalores.

Aplicando o método de Supersimetria em Mecânica Quântica, para um dado Hamiltoniano H_1 da forma:

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_1(r) \quad (2.9)$$

os operadores bosônicos são escritos como:

$$a_1^+ = -\frac{d}{dr} + w_1(r) \quad (2.10)$$

$$a_1^- = \frac{d}{dr} + w_1(r) \quad (2.11)$$

onde $w_1(r)$ é chamado de superpotencial. Para simplificação nos cálculos consideramos no Hamiltoniano (2.9) $\hbar = 2m = 1$.

Fazendo a multiplicação dos operadores bosônicos (2.10) e (2.11) temos:

$$a_1^+ a_1^- = -\frac{d^2}{dr^2} - w_1' + w_1^2 \quad (2.12)$$

Assim H_1 pode ser escrito da forma:

$$H_1 = a_1^+ a_1^- + E_0^{(1)} = -\frac{d^2}{dr^2} - w_1' + w_1^2 + E_0^{(1)} \quad (2.13)$$

Portanto, em (2.13) temos o Hamiltoniano escrito através de operadores a_1^+ e a_1^- , ou seja, o Hamiltoniano está fatorizado. O fator constante $E_0^{(1)}$ foi adicionado de forma a assegurar que o Hamiltoniano original tenha estado fundamental com autovalor zero.

Para que o Hamiltoniano fatorizado (2.13) seja igual ao Hamiltoniano original (2.9), considerando $\hbar = 2m = 1$, a seguinte condição tem que ser verdadeira:

$$w_1^2 - w_1' = V_1(r) - E_0^{(1)} \quad (2.14)$$

onde a equação acima é conhecida como equação de Riccati (Curle, 1975)

Da equação (2.14) observamos que o valor de $E_0^{(1)}$ será dado pelos termos que não dependerem de r .

O companheiro supersimétrico de H_1 é construído invertendo-se os operadores bosônicos:

$$H_2 = a_1^- a_1^+ + E_0^{(1)} = -\frac{d^2}{dr^2} + w_1' + w_1^2 + E_0^{(1)} \quad (2.15)$$

Temos que H_2 pode ser fatorizado outra vez em termos de novos operadores bosônicos da forma:

$$H_2 = a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)} \quad (2.16)$$

onde os operadores são escritos como:

$$a_2^+ = -\frac{d}{dr} + w_2(r) \quad (2.17)$$

$$a_2^- = \frac{d}{dr} + w_2(r) \quad (2.18)$$

Fazendo a multiplicação dos operadores (2.17) e (2.18) temos:

$$a_2^+ a_2^- = -\frac{d^2}{dr^2} - w_2' + w_2^2 \quad (2.19)$$

Escrevemos assim o Hamiltoniano através dos operadores, substituindo (2.19) em (2.16):

$$H_2 = a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)} = -\frac{d^2}{dr^2} - w_2' + w_2^2 + E_0^{(2)} \quad (2.20)$$

e novamente w_2 tem que satisfazer uma equação de Riccati.

Podemos agora rescrever o companheiro supersimétrico de H_2 invertendo os operadores bosônicos:

$$H_3 = a_2^- a_2^+ + E_0^{(2)} = -\frac{d^2}{dr^2} + w_2' + w_2^2 + E_0^{(2)} \quad (2.21)$$

Temos que H_3 pode ser fatorizado em termos de novos operadores bosônicos da forma:

$$H_3 = a_3^+ a_3^- + E_0^{(3)} \quad (2.22)$$

onde os operadores são escritos como:

$$a_3^+ = -\frac{d}{dr} + w_3(r) \quad (2.23)$$

$$a_3^- = \frac{d}{dr} + w_3(r) \quad (2.24)$$

Fazendo a multiplicação dos operadores (2.23) e (2.24) temos:

$$a_3^+ a_3^- = -\frac{d^2}{dr^2} - w_3' + w_3^2 \quad (2.25)$$

Escrevemos assim o Hamiltoniano através dos operadores, substituindo (2.25) em (2.22):

$$H_3 = a_3^+ a_3^- + E_0^{(3)} = -\frac{d^2}{dr^2} - w_3' + w_3^2 + E_0^{(3)} \quad (2.26)$$

e novamente w_3 tem que satisfazer uma equação de Riccati.

Este processo pode ser repetido n vezes, desde que os Hamiltonianos sucessivos possam ser fatorizados, o que gera toda uma família de Hamiltonianos cujos membros estão relacionados pela supersimetria. Neste caso temos a seguinte forma geral:

$$H_n = a_n^+ a_n^- + E_0^{(n)} = -\frac{d^2}{dr^2} - w_n' + w_n^2 + E_0^{(n)} \quad (2.27)$$

onde

$$a_n^+ = -\frac{d}{dr} + w_n(r) \quad (2.28)$$

$$a_n^- = \frac{d}{dr} + w_n(r) \quad (2.29)$$

Se aplicarmos o operador a_1^- dado em (2.11) em uma função de onda no estado fundamental temos:

$$a_1^- \Psi_0(r) = 0 \quad (2.30)$$

ou seja:

$$\Psi_0 = e^{-\int w \cdot dr} \quad (2.31)$$

assim basta determinar o superpotencial w para chegarmos a função de onda para o estado fundamental.

Podemos achar também a função de onda para o primeiro estado excitado $\Psi_1^{(1)}$ através do operador a_1^+ aplicado em $\Psi_0^{(2)}$ que neste caso é a função de onda no estado fundamental para a segunda família de Hamiltonianos.

Desse modo, chega-se a uma forma geral para obtermos as autofunções aplicando sucessivas vezes os operadores como está indicado abaixo (Drigo, 1997):

$$\Psi_1^{(1)} = a_1^+ \Psi_0^{(2)}$$

$$\Psi_2^{(1)} = a_1^+ \Psi_1^{(2)} = a_1^+ a_2^+ \Psi_0^{(3)}$$

$$\Psi_3^{(1)} = a_1^+ \Psi_2^{(2)} = a_1^+ a_2^+ \Psi_1^{(3)} = a_1^+ a_2^+ a_3^+ \Psi_0^{(4)}$$

.

.

.

$$\Psi_n^{(1)} = a_1^+ a_2^+ a_3^+ \dots \Psi_0^{(n+1)}$$

A supersimetria permite encontrarmos a solução do problema original H_1 através das relações entre os estados fundamentais de cada membro da família. A igualdade neste caso deve ser entendida a menos da normalização.

Portanto, uma vez que autovalores e autofunções são conhecidos para um dos membros da Hierarquia de Hamiltonianos é possível determiná-los para todos os Hamiltonianos através da super-álgebra. Apenas os potenciais exatamente solúveis permitem a construção da superfamília completa. A figura 1 ilustra este resultado e na resolução do oscilador harmônico e do átomo de hidrogênio esta construção é feita explicitamente mais adiante.

$$\begin{array}{ccccccc}
 E_0^{(4)}=E_1^{(3)}=E_2^{(2)}=E_3^{(1)} & \psi_3^{(1)}=a_1^+\psi_2^{(2)} & \psi_2^{(2)}=a_2^+\psi_1^{(3)} & \psi_1^{(3)}=a_3^+\psi_0^{(4)} & \psi_0^{(4)} & & \\
 \\
 E_0^{(3)}=E_1^{(2)}=E_2^{(1)} & \psi_2^{(1)}=a_1^+\psi_1^{(2)} & \psi_1^{(2)}=a_2^+\psi_0^{(3)} & \psi_0^{(3)} & & & \\
 \\
 E_0^{(2)}=E_1^{(1)} & \psi_1^{(1)}=a_1^+\psi_0^{(2)} & \psi_0^{(2)} & & & & \\
 \\
 E_0^{(1)} & \psi_0^{(1)} & & & & & \\
 \\
 & H_1+E_0^{(1)} & H_2+E_0^{(2)} & H_3+E_0^{(3)} & H_4+E_0^{(4)} \dots & &
 \end{array}$$

Figura 1: Representação da Hierarquia de Hamiltonianos e da relação entre as autofunções e autovalores de energia obtidos através da supersimetria.

2.2 - Oscilador Harmônico

Aplicando o conceito de supersimetria introduzimos um método de solução para o oscilador harmônico (Dutt *et al.*, 1988).

O Hamiltoniano original para o oscilador harmônico é:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + x^2 \quad (2.32)$$

os operadores de criação a_1^+ e destruição a_1^- são:

$$a_1^+ = -\frac{d}{dx} + w_1 \quad (2.33)$$

$$a_1^- = \frac{d}{dx} + w_1 \quad (2.34)$$

onde w_1 é o superpotencial e considerando $\hbar = 2m = 1$.

Fazendo a multiplicação dos operadores (2.33) e (2.34) temos:

$$a_1^+ a_1^- = -\frac{d^2}{dx^2} - w_1' + w_1^2 \quad (2.35)$$

Podemos escrever o Hamiltoniano através dos operadores (2.33) e (2.34).

$$H_1 = a_1^+ a_1^- + E_0^{(1)} = -\frac{d^2}{dx^2} - w_1' + w_1^2 + E_0^{(1)} \quad (2.36)$$

ou seja, o Hamiltoniano está fatorizado. O fator constante $E_0^{(1)}$ foi adicionado de forma a assegurar que o Hamiltoniano original tenha estado fundamental com autovalor zero.

Para que o Hamiltoniano fatorizado (2.36) seja igual ao Hamiltoniano original (2.32), considerando $\hbar = 2m = 1$, a seguinte condição tem que ser verdadeira:

$$x^2 - E_0^{(1)} = w_1^2 - w_1' \quad (2.37)$$

Para que a igualdade (2.37) seja satisfeita temos que:

$$w_1 = x \quad (2.38)$$

Substituindo (2.38) em (2.37) temos:

$$x^2 - E_0^{(1)} = x^2 - 1 \quad (2.39)$$

Da equação acima obtemos o valor da energia:

$$E_0^{(1)} = 1 \quad (2.40)$$

Temos definido então o primeiro Hamiltoniano substituindo (2.38) e (2.40) em (2.36):

$$H_1 = a_1^+ a_1^- + E_0^{(1)} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2 - 1 + 1 \quad (2.41)$$

O companheiro supersimétrico de H_1 é dado invertendo os operadores da seguinte forma:

$$H_2 = a_1^- a_1^+ + E_0^{(1)} = -\frac{d^2}{dx^2} + w_1^2 + w_1' + E_0^{(1)} \quad (2.42)$$

Neste caso particular observamos que H_1 e H_2 são iguais a menos de constante aditiva.

A partir de H_2 cujo estado fundamental tem autovalor de energia $E_0^{(2)} = E_1^{(1)}$, podemos gerar de maneira análoga um terceiro Hamiltoniano H_3 como companheiro supersimétrico de H_2 o qual pode ser fatorizado em termos de novos operadores como:

$$H_2 \equiv a_1^- a_1^+ + E_0^{(1)} \equiv a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)} \quad (2.43)$$

onde

$$a_2^+ = -\frac{d}{dx} + w_2 \quad (2.44)$$

$$a_2^- = \frac{d}{dx} + w_2 \quad (2.45)$$

Fazendo a multiplicação dos operadores (2.44) e (2.45) temos:

$$a_2^+ a_2^- = -\frac{d^2}{dx^2} - w_2' + w_2^2 \quad (2.46)$$

Escrevemos assim o Hamiltoniano através dos operadores, substituindo (2.46) em (2.43):

$$H_2 = a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)} = -\frac{d^2}{dx^2} - w_2' + w_2^2 + E_0^{(2)} \quad (2.47)$$

Temos que achar o valor de w_2 , para isso usamos as relações (2.42) e (2.47).

$$w_1^2 + w_1' + E_0^{(1)} = w_2^2 - w_2' + E_0^{(2)} \quad (2.48)$$

Substituindo o valor obtido para w_1 em (2.38) e também o valor de $E_0^{(1)}$ dado em (2.40) na expressão (2.48), chegamos em:

$$x^2 + 2 = w_2^2 - w_2' + E_0^{(2)} \quad (2.49)$$

Para que a igualdade (2.49) seja satisfeita temos que:

$$w_2 = x \quad (2.50)$$

Para o oscilador harmônico, em particular, $w_1 = w_2$.

Achamos também o valor de $E_0^{(2)}$ substituindo w_2 dado em (2.50) na expressão (2.49):

$$x^2 + 3 = x^2 + E_0^{(2)} \quad (2.51)$$

Da equação acima tiramos o valor de $E_0^{(2)}$:

$$E_0^{(2)} = 3 \quad (2.52)$$

Temos definido então, um segundo Hamiltoniano H_2 como companheiro supersimétrico de H_1 , substituindo o valor para o superpotencial w_2 dado em (2.50) e o valor para a energia dado em (2.52) na expressão (2.47).

$$H_2 = a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2 - 1 + 3 \quad (2.53)$$

O companheiro supersimétrico de H_2 , é dado invertendo os operadores a_2^+ e a_2^- .

$$H_3 = a_2^- a_2^+ + E_0^{(2)} = -\frac{d^2}{dx^2} + w_2' + w_2^2 + E_0^{(2)} \quad (2.54)$$

Escrevemos H_3 através de novos operadores a_3^+ e a_3^- .

$$H_3 \equiv a_2^- a_2^+ + E_0^{(2)} \equiv a_3^+ a_3^- + E_0^{(3)} \quad (2.55)$$

onde

$$a_3^+ = -\frac{d}{dx} + w_3 \quad (2.56)$$

$$a_3^- = \frac{d}{dx} + w_3 \quad (2.57)$$

Fazendo a multiplicação dos operadores (2.56) e (2.57) temos:

$$a_3^+ a_3^- = -\frac{d^2}{dx^2} - w_3' + w_3^2 \quad (2.58)$$

Escrevemos o Hamiltoniano através dos operadores, substituindo (2.58) em (2.55):

$$H_3 = a_3^+ a_3^- + E_0^{(3)} = -\frac{d^2}{dx^2} - w_3' + w_3^2 + E_0^{(3)} \quad (2.59)$$

Usamos a relação (2.54) para encontrar o valor de w_3 :

$$w_2^2 + w_2' + E_0^{(2)} = w_3^2 - w_3' + E_0^{(3)} \quad (2.60)$$

Substituindo o valor obtido para w_2 em (2.50) e também o valor de $E_0^{(2)}$ dado em (2.52) na expressão (2.60), percebe-se que:

$$w_3 = x \quad (2.61)$$

e

$$E_0^{(3)} = 5 \quad (2.62)$$

Podemos definir agora um terceiro Hamiltoniano H_3 como companheiro supersimétrico de H_2 , substituindo o valor para o superpotencial w_3 dado em (2.61) e o valor para a energia dado em (2.62) na expressão (2.59):

$$H_3 = a_3^+ a_3^- + E_0^{(3)} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2 - 1 + 5 \quad (2.63)$$

Chegamos desse modo, a forma geral para acharmos toda a família de Hamiltonianos como mostra a expressão (2.27). Observando os superpotenciais encontrados dados pelas expressões (2.38), (2.50) e (2.61) percebe-se que, neste caso em particular, os valores obtidos para w_n são todos iguais, $w_n = x$.

Os valores de energia dos estados fundamentais dados pelas expressões (2.40), (2.52) e (2.62) podem ser escritos através da seguinte forma geral:

$$E_0^{(n)} = 2n - 1 \quad n = 1, 2, 3... \quad (2.64)$$

Achamos também as autofunções para o oscilador harmônico, pois já temos os valores para o superpotencial w_n , que nesse caso são todos iguais, e para os operadores a_n^+ e a_n^- .

Usando a dedução feita nas equações (2.30) e (2.31) e substituindo o valor de w_1 dado em (2.38) chegamos a função de onda para o estado fundamental.

$$\begin{aligned} \Psi_0^{(1)} &= e^{-\int x \cdot dx} \\ \Psi_0^{(1)} &= e^{-x^2/2} \end{aligned} \quad (2.65)$$

Como para o oscilador harmônico os valores de w_n são iguais para toda a Hierarquia de Hamiltonianos, as funções de onda no estado

fundamental para cada membro da família de Hamiltonianos serão sempre iguais a obtida em (2.65) e possuem a seguinte forma geral:

$$\Psi_0^{(n)} = e^{-\int x \cdot dx} = e^{-x^2/2} \quad (2.66)$$

Podemos achar o valor da função de onda para o primeiro estado excitado $\psi_1^{(1)}$ através do operador a_1^+ dado em (2.33) e w_1 dado em (2.38).

$$a_1^+ \Psi_0^{(2)} = 2xe^{-x^2/2} = \Psi_1^{(1)} \quad (2.67)$$

Determinamos também o valor da função de onda para o segundo estado excitado $\psi_2^{(1)}$ através dos operadores a_2^+ dado em (2.44) e w_2 dado em (2.50) e depois aplicando o operador a_1^+ dado em (2.33), com w_1 dado em (2.38), como segue abaixo:

$$a_2^+ \Psi_0^{(3)} = 2xe^{-x^2/2} = \Psi_1^{(2)} \quad (2.68)$$

$$a_1^+ \Psi_1^{(2)} = (4x^2 - 2)e^{-x^2/2} = \Psi_2^{(1)} \quad (2.69)$$

Finalmente determinamos o valor da função de onda para o terceiro estado excitado $\psi_3^{(1)}$ através de aplicações dos operadores a_3^+ dado em (2.56), a_2^+ dado em (2.44) e a_1^+ dado em (2.33) como segue abaixo:

$$a_3^+ \Psi_0^{(4)} = 2xe^{-x^2/2} = \Psi_1^{(3)} \quad (2.70)$$

$$a_2^+ \Psi_1^{(3)} = (4x^2 - 2)e^{-x^2/2} = \Psi_2^{(2)} \quad (2.71)$$

$$a_1^+ \Psi_2^{(2)} = (8x^3 - 12x)e^{-x^2/2} = \Psi_3^{(1)} \quad (2.72)$$

Os valores das funções de onda obtidos em (2.67), (2.69) e (2.72) podem ser diretamente comparados com os valores obtidos por outros métodos (Schiff, 1968).

Em suma, a supersimetria permite obter a solução do problema original do oscilador harmônico através das relações entre os estados fundamentais de cada membro da família.

Assim, chegamos a forma geral para encontrarmos as autofunções e os autovalores como mostra a figura 1.

Na tabela 1 temos um resumo dos resultados obtidos através da supersimetria para o oscilador harmônico. Temos o superpotencial, autovalor de energia e função de onda obtida pelo estado fundamental de cada H_n , onde comparamos essas funções de onda com as funções de onda obtidas para o potencial original encontradas na literatura (Schiff, 1968). Dessa comparação podemos observar que os resultados obtidos pelo nosso método estão de acordo com os resultados encontrados na literatura.



n	Super- potencial	Autovalor de Energia	Função de Onda para o Potencial Original (Schiff, 1968)	Função de Onda obtida pelo Estado Fundamental de cada H_n
1	$W_1 = x$	$E_0^{(1)} = 1$	$\Psi_1^{(1)} = 2xe^{-x^2/2}$	$\Psi_1^{(1)} = a_1^+ \Psi_0^{(2)} =$ $= 2xe^{-x^2/2}$
2	$W_2 = x$	$E_0^{(2)} = 3$	$\Psi_2^{(1)} = (4x^2 - 2)e^{-x^2/2}$	$\Psi_2^{(1)} = a_1^+ a_2^+ \Psi_0^{(3)} =$ $= (4x^2 - 2)e^{-x^2/2}$
3	$W_3 = x$	$E_0^{(3)} = 5$	$\Psi_3^{(1)} = (8x^3 - 12x)e^{-x^2/2}$	$\Psi_3^{(1)} = a_1^+ a_2^+ a_3^+ \Psi_0^{(4)} =$ $= (8x^3 - 12x)e^{-x^2/2}$
. . n	$W_n = x$	$E_0^{(n)} = 2n - 1$ $n = 1, 2, 3...$		$\Psi_n^{(1)} = a_1^+ a_2^+ a_3^+ ... \Psi_0^{(n+1)}$ $n = 1, 2, 3...$

Tabela 1: Resumo dos resultados obtidos para o Oscilador Harmônico via formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica.

2.3 - Átomo de Hidrogênio

Seguindo o mesmo procedimento usado para o oscilador harmônico podemos obter as soluções da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio.

O potencial para o átomo de hidrogênio (Schiff, 1968) é:

$$V(r) = -\frac{1}{r} \quad (2.73)$$

O Hamiltoniano original para a coordenada radial é:

$$H = -\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \quad (2.74)$$

onde o termo proporcional a $1/r^2$ é o usual termo de barreira de potencial. Foi admitido na expressão acima $\epsilon = 1$ e $\hbar = 2m = 1$. O Hamiltoniano fatorizado é:

$$H_1 = a_1^+ a_1^- + E_0^{(1)} = -\frac{d^2}{dr^2} + w_1^2 - w_1' + E_0^{(1)} \quad (2.75)$$

onde

$$a_1^+ = -\frac{d}{dr} + w_1 \quad (2.76)$$

$$a_1^- = \frac{d}{dr} + w_1 \quad (2.77)$$

Para que o Hamiltoniano fatorizado (2.75) seja igual ao Hamiltoniano original (2.74) temos que resolver a seguinte equação de Riccati:

$$w_1^2 - w_1' + E_0^{(1)} = -\frac{1}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \quad (2.78)$$

Partindo de um w_1 especificado abaixo:

$$w_1 = \left(-\frac{a}{r} + c \right) \quad (2.79)$$

onde a e c são constantes determinadas substituindo (2.79) em (2.78), desta substituição obtemos:

$$w_1 = \left(\frac{-\ell - 1}{r} + \frac{1}{2\ell + 2} \right) \quad (2.80)$$

Substituindo w_1 dado em (2.80) na expressão (2.78) temos que o autovalor de energia $E_0^{(1)}$ será:

$$E_0^{(1)} = -\left(\frac{1}{4\ell^2 + 8\ell + 4} \right) = -\frac{1}{4(\ell + 1)^2} \quad (2.81)$$

Substituindo o valor do superpotencial (2.80) e o valor para a energia (2.81) na expressão (2.75) temos o Hamiltoniano H_1 escrito através de operadores.

$$H_1 = -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell^2 + \ell}{r^2} - \frac{1}{r} \quad (2.82)$$

O companheiro supersimétrico de H_1 é obtido invertendo os operadores bosônicos:

$$H_2 = a_1^- a_1^+ + E_0^{(1)} = -\frac{d^2}{dr^2} + w_1^2 + w_1' + E_0^{(1)} \quad (2.83)$$

Escrevemos H_2 através de novos operadores a_2^+ e a_2^- da seguinte forma:

$$H_2 = a_1^- a_1^+ + E_0^{(1)} \equiv a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)} \quad (2.84)$$

onde

$$a_2^+ = -\frac{d}{dr} + w_2 \quad (2.85)$$

$$a_2^- = \frac{d}{dr} + w_2 \quad (2.86)$$

Fazendo a multiplicação dos operadores (2.85) e (2.86) temos:

$$a_2^+ a_2^- = -\frac{d^2}{dr^2} + w_2^2 - w_2' \quad (2.87)$$

Escrevemos assim o Hamiltoniano H_2 através dos operadores, substituindo (2.87) em (2.84):

$$H_2 = -\frac{d^2}{dr^2} + w_2^2 - w_2' + E_0^{(2)} \quad (2.88)$$

Usando as relações (2.83) e (2.88) achamos o valor de w_2 .

$$w_1^2 + w_1' + E_0^{(1)} = w_2^2 - w_2' + E_0^{(2)} \quad (2.89)$$

Substituindo o valor obtido para w_1 em (2.80) e também o valor de $E_0^{(1)}$ dado em (2.81) na expressão (2.89), chegamos aos seguintes resultados:

$$w_2 = \left(\frac{-\ell - 2}{r} + \frac{1}{2\ell + 4} \right) \quad (2.90)$$

e

$$E_0^{(2)} = -\left(\frac{1}{4\ell^2 + 16\ell + 16} \right) = -\frac{1}{4(\ell + 2)^2} \quad (2.91)$$

Para escrevermos H_2 através dos operadores substituímos o valor para o superpotencial (2.90) e o valor da energia (2.91) na expressão (2.88).

$$H_2 = -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell^2 + 3\ell + 2}{r^2} - \frac{1}{r} \quad (2.92)$$

O companheiro supersimétrico de H_2 é obtido invertendo os operadores bosônicos:

$$H_3 = a_2^- a_2^+ + E_0^{(2)} = -\frac{d^2}{dr^2} + w_2^2 + w_2' + E_0^{(2)} \quad (2.93)$$

Escrevemos H_3 através de novos operadores a_3^+ e a_3^- da seguinte forma:

$$H_3 = a_2^- a_2^+ + E_0^{(2)} \equiv a_3^+ a_3^- + E_0^{(3)} \quad (2.94)$$

onde

$$a_3^+ = -\frac{d}{dr} + w_3 \quad (2.95)$$

$$a_3^- = \frac{d}{dr} + w_3 \quad (2.96)$$

Neste caso resolvendo a equação de Riccati correspondente obtém-se:

$$w_3 = \left(\frac{-\ell - 3}{r} + \frac{1}{2\ell + 6} \right) \quad (2.97)$$

e o valor de $E_0^{(3)}$:

$$E_0^{(3)} = -\left(\frac{1}{4\ell^2 + 24\ell + 36} \right) = -\frac{1}{4(\ell + 3)^2} \quad (2.98)$$

O companheiro supersimétrico de H_3 é obtido invertendo os operadores:

$$H_4 = a_3^- a_3^+ + E_0^{(3)} = -\frac{d^2}{dr^2} + w_3^2 + w_3' + E_0^{(3)} \quad (2.99)$$

Escrevemos H_4 através de novos operadores a_4^+ e a_4^- .

$$H_4 = a_3^- a_3^+ + E_0^{(3)} \equiv a_4^+ a_4^- + E_0^{(4)} \quad (2.100)$$

onde

$$a_4^+ = -\frac{d}{dr} + w_4 \quad (2.101)$$

$$a_4^- = \frac{d}{dr} + w_4 \quad (2.102)$$

Novamente resolvendo a equação de Riccati correspondente obtém-se:

$$w_4 = \left(\frac{-\ell - 4}{r} + \frac{1}{2\ell + 8} \right) \quad (2.103)$$

e o valor de $E_0^{(4)}$:

$$E_0^{(4)} = -\left(\frac{1}{4\ell^2 + 32\ell + 64} \right) = -\frac{1}{4(\ell + 4)^2} \quad (2.104)$$

Temos que este processo pode ser repetido n vezes, chegando assim a uma forma geral para o Hamiltoniano.

$$H_{n+1} = a_{n+1}^+ a_{n+1}^- + E_0^{(n+1)} \quad (2.105)$$

onde

$$a_{n+1}^+ = -\frac{d}{dr} + w_{n+1} = -\frac{d}{dr} - \frac{(\ell + n + 1)}{r} + \frac{1}{2(\ell + n + 1)} \quad (2.106)$$

$$a_{n+1}^- = \frac{d}{dr} + w_{n+1} = \frac{d}{dr} - \frac{(\ell + n + 1)}{r} + \frac{1}{2(\ell + n + 1)} \quad (2.107)$$

Neste caso os valores obtidos para w_n são diferentes entre si, distintamente do oscilador harmônico unidimensional estudado anteriormente.

Chegamos também a forma geral para a energia:

$$E_0^{(n+1)} = -\frac{1}{4(\ell + n + 1)^2} \quad n = 0, 1, 2, 3... \quad (2.108)$$

Achamos também as autofunções para o átomo de hidrogênio, pois já temos os valores para w_n e para os operadores a_n^+ e a_n^- .

Quanto aos autoestados, primeiro encontramos a função de onda para a parte radial $\Psi_0^{(1)}$ através da relação abaixo, deduzida em (2.31).

$$\Psi_0^{(1)} = e^{-\int w_1 dr} \quad (2.109)$$

Substituímos w_1 dado pela relação (2.80) na expressão acima onde temos que resolver a seguinte integral:

$$\int w_1 dr = (-\ell - 1) \ln r + \frac{r}{2\ell + 2} \quad (2.110)$$

Substituindo o resultado da integral (2.110) na expressão para a função de onda (2.109) temos:

$$\Psi_0^{(1)} = r^{(\ell+1)} \cdot e^{-\frac{r}{2\ell+2}} \quad (2.111)$$

Para comprovarmos a eficácia do método apresentado podemos fazer uma comparação dos resultados obtidos aqui com os resultados encontrados na literatura (Schiff, 1968). Para essa comparação usamos os seguintes valores: $n = 0$, $\ell = 0$ e $N = 1$, onde n é o número quântico radial ,



ℓ é o número quântico de momento angular e N é o número quântico total, tal qual é usualmente definido como $N = n + \ell + 1$.

Desse modo, a função (2.111) torna-se:

$$\Psi_0^{(1)} = r.e^{-\frac{r}{2}} \quad (2.112)$$

Encontramos também a função de onda $\Psi_0^{(2)}$ através da seguinte relação:

$$\Psi_0^{(2)} = e^{-\int w_2 dr} \quad (2.113)$$

Substituímos w_2 dado pela relação (2.90) na expressão acima onde temos que resolver a seguinte integral:

$$\int w_2 dr = (-\ell - 2) \ln r + \frac{r}{2\ell + 4} \quad (2.114)$$

Substituindo o resultado da integral (2.114) na expressão para a função de onda (2.113) temos:

$$\Psi_0^{(2)} = r^{(\ell+2)} . e^{-\frac{r}{2\ell+4}} \quad (2.115)$$

Aplicando o operador a_1^+ dado em (2.76) a função de onda (2.115) e substituindo w_1 dado pela relação (2.80), chegamos a função de onda para o primeiro estado excitado $\Psi_1^{(1)}$.

$$a_1^+ \Psi_0^{(2)} = r^{\ell+1} . e^{-\frac{r}{2\ell+4}} \left[-2\ell - 3 + r \left(\frac{4\ell + 6}{4\ell^2 + 12\ell + 8} \right) \right] = \Psi_1^{(1)} \quad (2.116)$$

Usando os valores $n = 1$ e $\ell = 0$ o que implica em $N = 2$ para compararmos com os resultados encontrados na literatura, obtemos:

$$\Psi_1^{(1)} = r.e^{-\frac{r}{4}} \left(-3 + \frac{3r}{4} \right) \quad (2.117)$$

Achamos também a função de onda no estado fundamental para o terceiro Hamiltoniano através da seguinte relação:

$$\Psi_0^{(3)} = e^{-\int w_3 dr} \quad (2.118)$$

Substituindo w_3 dado pela relação (2.97) na expressão acima obtém-se:

$$\Psi_0^{(3)} = r^{(\ell+3)} . e^{-\frac{r}{2\ell+6}} \quad (2.119)$$

Determinamos também o valor da função de onda para o segundo estado excitado $\Psi_2^{(1)}$ através dos operadores a_2^+ (2.85) e w_2 dado em (2.90) e depois aplicando o operador a_1^+ (2.76) com w_1 dado em (2.80).

$$a_2^+ \Psi_0^{(3)} = r^{\ell+2} . e^{-\frac{r}{2\ell+6}} \left[-2\ell - 5 + r \left(\frac{4\ell+10}{4\ell^2+20\ell+24} \right) \right] = \Psi_1^{(2)} \quad (2.120)$$

Usando os valores $n = 2$ e $\ell = 0$ o que implica em $N = 3$, obtemos:

$$a_1^+ \Psi_1^{(2)} = e^{-\frac{r}{6}} . r \left[3 - r + \frac{1}{18} r^2 \right] = \Psi_2^{(1)} \quad (2.121)$$

Assim chegamos a forma geral para obtermos as autofunções, como mostra a figura 1, aplicando sucessivas vezes os operadores na função de onda no estado fundamental de cada membro da hierarquia de Hamiltonianos.

$$\Psi_n^{(1)} \propto a_1^+ a_2^+ \dots a_n^+ \Psi_0^{(n+1)} \quad (2.122)$$

Obtém-se também uma forma geral para o autovalor de energia.

$$E_{N,\ell} = -\frac{1}{4N^2} \quad N = n + \ell + 1 \quad (2.123)$$

No caso do átomo de hidrogênio temos a dependência do valor de ℓ , que indica em qual família de Hamiltonianos estamos interessados.

Os resultados obtidos para o átomo de hidrogênio através da supersimetria estão de acordo com dados encontrados na literatura (Schiff, 1968). Pode-se também comparar a equação radial em dimensões arbitrárias (Alves & Drigo, 1988) e o caso feito aqui em 3 dimensões, esta comparação mostra que usando $D = 3$ (dimensões do espaço) os resultados coincidem, como se espera.

Na tabela 2 temos um resumo dos resultados obtidos para o átomo de hidrogênio através da supersimetria.

Tabela 2: Resumo dos resultados obtidos para o Átomo de Hidrogênio via Formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica.

n	Superpotencial	Autovalor de Energia	Função de Onda obtida pelo Estado Fundamental de cada H_n
0	$W_1 = \left(\frac{-\ell - 1}{r} + \frac{1}{2\ell + 2} \right)$	$E_0^{(1)} = -\frac{1}{4(\ell + 1)^2}$	$\Psi_0^{(1)} = r.e^{-\frac{r}{2}}$
1	$W_2 = \left(\frac{-\ell - 2}{r} + \frac{1}{2\ell + 4} \right)$	$E_0^{(2)} = -\frac{1}{4(\ell + 2)^2}$	$\Psi_1^{(1)} = r.e^{-\frac{r}{4}} \left(-3 + \frac{3r}{4} \right)$
2	$W_3 = \left(\frac{-\ell - 3}{r} + \frac{1}{2\ell + 6} \right)$	$E_0^{(3)} = -\frac{1}{4(\ell + 3)^2}$	$\Psi_2^{(1)} = r.e^{-\frac{r}{6}} \left(3 - r + \frac{1}{18}r^2 \right)$
$\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ $\cdot$ n	$W_{n+1} = \left(\frac{-\ell - n - 1}{r} + \frac{1}{2(\ell + n + 1)} \right)$ $n = 0, 1, 2, 3$	$E_0^{(n+1)} = -\frac{1}{4(\ell + n + 1)^2}$ $n = 0, 1, 2, 3...$	$\Psi_n^{(1)} = a_1^+ a_2^+ a_3^+ \Psi_0^{(n+1)}$ $n = 0, 1, 2, 3...$

Tabela 2: Resumo dos resultados obtidos para o Átomo de Hidrogênio via formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica.

III. MÉTODO VARIACIONAL E POTENCIAL DE LENNARD-JONES

3.1 - Método Variacional

O método variacional (Gasiorowicz, 1996) pode ser usado para determinação aproximada dos níveis de energia de um sistema. Particularmente, este método é útil quando não há uma maneira de obter-se uma solução exata da equação de Schrödinger.

Considerando o Hamiltoniano H e uma função integrável Ψ normalizada:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (3.1)$$

Esta função Ψ pode ser expandida num grupo completo para autoestados de H , denotado por Ψ_n .

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (3.2)$$

A expressão para Ψ será:

$$\Psi = \sum_n C_n \Psi_n \quad (3.3)$$

Assim:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_n \sum_m C_n^* \langle \Psi_n | H | \Psi_m \rangle C_m = \\ &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m E_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde para $n = m$ temos $\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1$, então:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |C_n|^2 \quad (3.5)$$

Por (3.1) implica que:

$$\sum_n |C_n|^2 = 1 \quad (3.6)$$

então substituindo (3.6) na expressão (3.5) temos:

$$E_0 \leq \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.7)$$

Podemos usar esse resultado para calcular E_0 . Isto pode ser feito através da escolha de uma Ψ que dependa do número de parâmetros ($\alpha_1, \alpha_2, \dots$), calculando $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ e minimizando em relação a esses parâmetros. Claramente, quanto mais próxima a função Ψ estiver do que seria a função de onda real, melhor será o resultado obtido.

3.2 - Potencial de Lennard-Jones

Podemos escrever a energia potencial de dois átomos separados por uma distância R da seguinte maneira:

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (3.8)$$

onde ε e σ são parâmetros. Com $4\varepsilon\sigma^6 \equiv A$ e $4\varepsilon\sigma^{12} \equiv B$ a equação (3.8) torna-se:

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{A}{R^6} \quad (3.9)$$



Este potencial é conhecido pelo nome de potencial de Lennard-Jones (Kittel, 1978), onde o primeiro termo é uma interação repulsiva e o segundo termo uma interação atrativa. Estas interações são descritas abaixo.

Interação Repulsiva

A medida que dois átomos se aproximam, suas distribuições de carga se superpõem, fazendo variar assim a energia eletrostática do sistema. Para distâncias suficientemente próximas, a energia da superposição torna-se repulsiva, devido, em grande parte, ao princípio de exclusão de Pauli.

A superposição dos elétrons faz aumentar a energia do sistema e faz surgir uma contribuição repulsiva para a interação.

Dados experimentais sobre gases nobres podem ser bem explicados por um potencial repulsivo da forma B / R^{12} , quando usado juntamente com um potencial atrativo de longo alcance, onde B é uma constante positiva.

Interação de van der Waals-London

Consideremos dois átomos idênticos de gases nobres separados por uma distância R grande em comparação com os raios dos átomos. Esses átomos induzem dipolos e os momentos assim induzidos produzem uma interação atrativa.



Tomemos dois osciladores harmônicos lineares idênticos 1 e 2, separados por uma distância R . Cada oscilador possui cargas $\pm$ e separadas por x_1 e x_2 , conforme a figura 2.

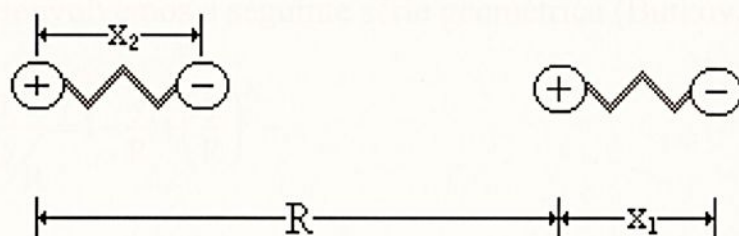


Figura 2: Coordenadas para dois osciladores com cargas.

As partículas oscilam ao longo do eixo dos x , p_1 e p_2 são as quantidades de movimento. A constante de força é C . A hamiltoniana do sistema não perturbado é:

$$H_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2 \quad (3.10)$$

Cada um destes osciladores não acoplados possui frequência de ressonância dada por $\omega_0 = (C / m)^{1/2}$ (Tipler, 1984) apropriada para um oscilador harmônico simples.

Seja H_1 a energia de interação coulombiana dos dois osciladores (com geometria indicada na figura 2) e denominando R como sendo a coordenada intermolecular escrevemos:

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R-x_2} \quad (3.11)$$

Na aproximação $|x_1|, |x_2| \ll R$ podemos desenvolver cada termo de (3.11) em uma série, obtendo assim uma aproximação de menor ordem.

Desenvolvemos a seguinte série geométrica (Butkov, 1978):

$$\frac{1}{1+y/R} = 1 - \frac{y}{R} + \left(\frac{y}{R}\right)^2 - \dots \quad (3.12)$$

onde y será $x_1 - x_2$, x_1 e x_2 , em todos os casos $y/R \ll 1$.

Começemos com o segundo termo do lado direito de (3.11):

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{R+x_1-x_2} &= \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{1+\frac{x_1-x_2}{R}} \right) = \frac{e^2}{R} \left[1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_2}{R} + \frac{(x_1-x_2)^2}{R^2} - \dots \right] = \\ &= \frac{e^2}{R} - \frac{e^2 x_1}{R^2} + \frac{e^2 x_2}{R^2} + \frac{e^2 x_1^2}{R^3} - \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} + \frac{e^2 x_2^2}{R^3} - \dots \end{aligned} \quad (3.13)$$

Desenvolvemos o terceiro termo do lado direito de (3.11):

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{R+x_1} &= \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{1+\frac{x_1}{R}} \right) = \frac{e^2}{R} \left[1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_1^2}{R^2} - \dots \right] \\ &= \frac{e^2}{R} - \frac{e^2 x_1}{R^2} + \frac{e^2 x_1^2}{R^3} - \dots \end{aligned} \quad (3.14)$$

Finalmente desenvolvemos o quarto termo do lado direito de (3.11):

$$\frac{e^2}{R-x_2} = \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{1-\frac{x_2}{R}} \right) = \frac{e^2}{R} \left[1 + \frac{x_2}{R} + \frac{x_2^2}{R^2} - \dots \right] =$$

$$= \frac{e^2}{R} + \frac{e^2 x_2}{R^2} + \frac{e^2 x_2^2}{R^3} - \dots \quad (3.15)$$

Substituindo as expansões feitas em (3.13), (3.14) e (3.15) na expressão para H_1 (3.11) obtemos:

$$H_1 \cong \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2 x_1}{R^2} + \frac{e^2 x_2}{R^2} + \frac{e^2 x_1^2}{R^3} - \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} + \frac{e^2 x_2^2}{R^3} - \dots \quad (3.16)$$

$$- \frac{e^2}{R} + \frac{e^2 x_1}{R^2} - \frac{e^2 x_1^2}{R^3} + \dots - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2 x_2}{R^2} - \frac{e^2 x_2^2}{R^3} + \dots =$$

$$H_1 \cong -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (3.17)$$

A hamiltoniana total com a forma aproximada (3.17) para H_1 pode ser diagonalizada pela transformação de normalização:

$$x_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \quad ; \quad x_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad (3.18)$$

ou resolvendo para x_1 e x_2 .

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a) \quad ; \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \quad (3.19)$$

O índice s significa o modo simétrico do movimento e o índice a o antissimétrico. As quantidades de movimento p_s e p_a associadas com os dois modos são dados por:

$$p_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a) \quad ; \quad p_2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \quad (3.20)$$



As expressões para a hamiltoniana do sistema não perturbado H_0 (3.10) e para a energia de interação coulombiana dos dois osciladores H_1 (3.11) com as transformações (3.19) e (3.20) tornam-se:

$$H_0 = \frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} C x_s^2 + \frac{1}{2} C x_a^2 \quad (3.21)$$

e

$$H_1 = -\frac{e^2 x_s^2}{R^3} + \frac{e^2 x_a^2}{R^3} \quad (3.22)$$

A hamiltoniana total dada pela soma $H_0 + H_1$, pode ser escrita como:

$$H = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (3.23)$$

As frequências dos osciladores harmônicos acoplados podem ser determinadas por inspeção da expressão (3.23), encontrando-se:

$$\omega = \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2} = \left(\frac{C}{m} \right)^{1/2} \left[1 \pm \frac{2e^2}{C R^3} \right]^{1/2} \quad (3.24)$$

Em (3.24) a raiz quadrada será desenvolvida em uma série de Taylor (Butkov, 1978). Para simplificar mudaremos a notação para $x = 2 e^2 / C R^3$ então (3.24) torna-se:

$$\omega = \left(\frac{C}{m} \right)^{1/2} [1 \pm x]^{1/2} \quad (3.25)$$

A série de Taylor é dada por:

$$f(x) = (1+x)^{1/2} = f(x_0) + f'(x_0).x + \frac{1}{2}f''(x_0).x^2 + \dots \quad (3.26)$$

onde

$$f'(x_0) = \frac{1}{2}(1+x_0)^{-1/2}, \quad f''(x_0) = -\frac{1}{4}(1+x_0)^{-3/2} \quad (3.27)$$

Substituindo (3.27) em (3.26) para $x_0 = 0$ temos:

$$f(x) = (1+x)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots \quad (3.28)$$

$$f(x) = (1-x)^{1/2} = 1 - \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 - \dots \quad (3.29)$$

Substituindo as séries (3.28) e (3.29) onde $x = 2 e^2 / C R^3$ na expressão para a frequência (3.25) temos:

$$w \cong w_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2.e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2.e^2}{CR^3} \right)^2 \pm \dots \right] \quad (3.30)$$

onde w_0 é dado por $(C / m)^{1/2}$.

A energia do sistema no zero absoluto é dada por:

$$U_i = \frac{1}{2} \hbar . (w_s + w_a) \quad (3.31)$$

onde

$$w_s = w_0 - \frac{w_0}{2} \left(\frac{2.e^2}{CR^3} \right) - \frac{w_0}{8} \left(\frac{2.e^2}{CR^3} \right)^2 \dots \quad (3.32)$$

e

$$w_a = w_0 + \frac{w_0}{2} \left(\frac{2.e^2}{CR^3} \right) - \frac{w_0}{8} \left(\frac{2.e^2}{CR^3} \right)^2 \dots \quad (3.33)$$

Substituindo (3.32) e (3.33) em (3.31) temos:

$$U_i = \hbar.w_0 - \frac{\hbar.w_0}{8} \left(\frac{2.e^2}{CR^3} \right)^2 \quad (3.34)$$

E a energia sem interação é dada por:

$$U_0 = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \hbar.w_0 = \hbar.w_0 \quad (3.35)$$

Assim a diferença entre os termos para a energia do sistema no zero absoluto U_i (3.34) e a energia sem interação U_0 (3.35) é:

$$\Delta U = -\frac{\hbar.w_0}{8} \left(\frac{2.e^2}{CR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6} \quad (3.36)$$

onde

$$A = \frac{\hbar.w_0}{8} \left(\frac{2.e^2}{C} \right)^2$$

Esta é uma interação atrativa que varia com o inverso da sexta potência da distância entre os dois osciladores. Esta é conhecida como interação de van der Waals (Kittel, 1978), ou interação de London ou, ainda, interação induzida dipolo-dipolo. Trata-se da interação mais importante para cristais de gases nobres e também para muitos cristais de moléculas orgânicas.

O potencial de Lennard-Jones (12,6) é usado em muitas interações intermoleculares (Brooks *et al.*, 1988). Por outro lado, o potencial de Lennard-Jones (10,6) tem sido usado para representar a interação entre um alcalino e um átomo de gás nobre (Mahan & Lapp, 1969) e é também aplicado para a interação He-He (Green, 1952; Feenberg, 1970). Finalmente,

os estados excitados no sistema Na-Hg são representados pelo potencial de Lennard-Jones (8,6) (Hüwel *et al.*, 1982).

Podemos escrever o potencial de Lennard-Jones (n, 6) em geral como (Dutt & Varshni, 1987):

$$U(r) = D_e \left(\frac{6}{n-6} \right) \left[\left(\frac{r_e}{r} \right)^n - \frac{n}{6} \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right] \quad (3.37)$$

onde D_e é a energia de dissociação e r_e é a distância internuclear de equilíbrio.

3.3 – Equação de Schrödinger para o potencial de Lennard-Jones

No caso geral, podemos escrever a equação de Schrödinger para o potencial de Lennard-Jones (n, 6) da seguinte maneira:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + D_e \left(\frac{6}{n-6} \right) \left[\left(\frac{r_e}{r} \right)^n - \frac{n}{6} \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right] \right\} \Psi = E \Psi \quad (3.38)$$

Fazendo $x = r / r_e$, e chamando:

$$\lambda = \frac{2mr_e^2 D_e}{\hbar^2} \quad (3.39)$$

$$E_n = \frac{2mr_e^2 E}{\hbar^2} \quad (3.40)$$

A expressão (3.38) torna-se:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \lambda \left(\frac{6}{n-6} \right) \left[\frac{1}{x^n} - \frac{n}{6} \frac{1}{x^6} \right] \right\} \Psi = E_n \Psi \quad (3.41)$$

Precisamos do valor da constante λ que faz parte da equação (3.41), para os cálculos de minimização da energia. Podemos determinar λ através de uma comparação com o parâmetro $\eta = \frac{\pi \cdot r_e (2 \cdot \mu \cdot D_e)^{1/2}}{h}$ usado no artigo de R. N. Kesarwani e Y. P. Varshni (Kesarwani & Varshni, 1980), e no artigo de R. Dutt e Y. P. Varshni (Dutt & Varshni, 1987), considerando $\mu = m$ temos, $\lambda = 4 \cdot \eta^2$.

Esta relação entre os parâmetros λ e η é necessária para que possamos comparar os resultados obtidos para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (12,6) pelo método variacional com o método WKBJ (Kesarwani & Varshni, 1980) para $l = 0$, e com o método expansão $1/N$ modificada (Dutt & Varshni, 1987) para $l \neq 0$.

Precisamos relacionar também o parâmetro λ dado em (3.39) usado no método variacional com o parâmetro $\beta = \frac{m \cdot \epsilon \cdot \sigma^2}{\hbar^2}$ usado no artigo de B. C. Eu e H. Guerin (Eu & Guerin, 1971) e no artigo de D. Singh e Y. P. Varshni (Singh & Varshni, 1985) para calcular os autovalores para os potenciais de Lennard-Jones (10,6) e (8,6), respectivamente. Após a comparação dos dois parâmetros e considerando $\epsilon = D_e$ e $r_e = \sigma$ temos, $\lambda = 2 \cdot \beta$.



Esta relação entre os parâmetros λ e β é necessária para que possamos comparar os resultados obtidos para a minimização da energia para os potenciais de Lennard-Jones (10,6) e (8,6) pelo método variacional com os métodos WKBJ (Eu & Guerin, 1971) e solução numérica da equação de Schrödinger (Singh & Varshni, 1985), respectivamente.

Nos artigos citados acima a energia é dada pela seguinte expressão:

$$E_w = E_s = \frac{E}{D_e} \quad (3.42)$$

Se tomarmos a expressão (3.40) para E_n e dividirmos pela expressão (3.39) para λ obtemos:

$$\frac{E_n}{\lambda} = \frac{\frac{2mr_e^2 E}{\hbar^2}}{\frac{2mr_e^2 D_e}{\hbar^2}} = \frac{E}{D_e} \quad (3.43)$$

Desse modo, podemos fazer uma comparação direta dos resultados obtidos para a minimização da energia pelo método proposto com os resultados obtidos por outros métodos encontrados na literatura.

IV. POTENCIAL DE LENNARD-JONES (12,6)

4.1 – Potencial de Lennard-Jones (12,6) com $l = 0$.

Vamos trabalhar inicialmente sem o termo de barreira de potencial, ou seja, $l = 0$ e com $n = 12$, desse modo a expressão (3.41) torna-se:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \lambda \left[\frac{1}{x^{12}} - \frac{2}{x^6} \right] \right\} \Psi = E_n \Psi \quad (4.1)$$

O hamiltoniano para o potencial de Lennard-Jones (12,6) com $l = 0$ é dado por:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\lambda}{x^{12}} - \frac{2\lambda}{x^6} \quad (4.2)$$

O potencial de Lennard-Jones (12,6) tem a seguinte forma:

$$V(x) = \frac{\lambda}{x^{12}} - \frac{2\lambda}{x^6} \quad (4.3)$$

Para aplicarmos o método de fatorização no hamiltoniano (4.2) temos que resolver a equação de Riccati onde tiraríamos a expressão para o superpotencial, mas após alguns cálculos observamos não ser possível obter a solução da equação de Riccati, desse modo, sugerimos um superpotencial que forneça uma função de onda que tenha uma forma aproximada a ser usada no método variacional.

Foram analisados vários superpotenciais, a fim de encontrarmos a forma mais adequada. Usando o software Mathematica (Wolfram, 1996)

fizemos os cálculos numéricos necessários para a minimização da energia e foram comparadas as formas dos potenciais efetivo e original através de gráficos feitos no software Mathcad (Math Soft Mathcad, 1994).

O fato de não terem sido observados mínimos para os valores de energia e a diferença entre os potenciais real e efetivo levou-nos a descartar vários superpotenciais.

Assim, após estes testes chegamos a uma forma adequada para o superpotencial que é dado por:

$$w(x) = -\frac{B}{x^6} + A - \frac{H}{x} \quad (4.4)$$

Este superpotencial gera o potencial efetivo:

$$\begin{aligned} V_{ef}(x) &= w^2(x) - w'(x) = \\ &= \frac{B^2}{x^{12}} + \frac{2B}{x^7}(H-3) - \frac{2AB}{x^6} + \frac{H}{x^2}(H-1) - \frac{2AH}{x} + A^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

A partir do superpotencial (4.4) obtém-se também a função de onda (como mostrado em (2.31)) que é dada por:

$$\Psi(x) = e^{-\int w(x)dx} \quad (4.6)$$

Neste caso:

$$\int w(x)dx = \int \left(-\frac{B}{x^6} + A - \frac{H}{x} \right) dx = \frac{B}{5x^5} + Ax - H \ln x$$

assim :

$$\Psi(x) = e^{-\frac{B}{5x^5} - Ax} \cdot x^H \quad (4.7)$$

Com a finalidade de saber qual a forma da função de onda (4.7), foi feito um gráfico no software Mathematica, onde podemos observar que realmente é uma função de onda aceitável no sentido de ser normalizável; percebe-se, por exemplo, que quando $x \rightarrow 0 \Rightarrow \Psi(x) \rightarrow 0$ e, se $x \rightarrow \infty \Rightarrow \Psi(x) \rightarrow 0$, esse gráfico está no Apêndice I.

A energia será obtida pela minimização com relação ao parâmetro variacional H. Os valores para os parâmetros A e B foram obtidos através de uma comparação direta dos coeficientes dos termos $1/x^{12}$ e $1/x^6$ do potencial original (4.3) e do potencial efetivo (4.5).

A equação a ser minimizada será:

$$E_n = \frac{\int_0^\infty \Psi(x) \left[-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\lambda}{x^{12}} - \frac{2\lambda}{x^6} \right] \Psi(x) dx}{\int_0^\infty \Psi^2(x) dx} \quad (4.8)$$

Com o objetivo de compararmos os resultados obtidos pelo método variacional com resultados encontrados na literatura, é necessário uma relação entre os parâmetros envolvidos nos dois métodos, como mostrado no final do item III.

4.2 – Potencial de Lennard-Jones (12,6) com $l \neq 0$.

Vamos trabalhar também com o termo de barreira de potencial, ou seja, $l \neq 0$ e com $n = 12$, desse modo a expressão (3.41) torna-se:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \lambda \left[\frac{1}{x^{12}} - \frac{2}{x^6} \right] \right\} \Psi = E_n \Psi \quad (4.9)$$

O hamiltoniano para o potencial de Lennard-Jones (12,6) com $l \neq 0$ é dado por:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \frac{\lambda}{x^{12}} - \frac{2\lambda}{x^6} \quad (4.10)$$

O superpotencial sugerido terá a mesma forma apresentada em (4.4) e desse modo a função de onda será igual a (4.7).

A equação a ser minimizada em relação ao parâmetro variacional H terá, neste caso, o termo de barreira de potencial e será dada por:

$$E_n = \frac{\int_0^\infty \Psi(x) \left[-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \frac{\lambda}{x^{12}} - \frac{2\lambda}{x^6} \right] \Psi(x) dx}{\int_0^\infty \Psi^2(x) dx} \quad (4.11)$$

Os valores usados para os parâmetros λ , A e B são iguais aos usados para o caso anterior considerando $l = 0$ e o procedimento para os cálculos de minimização é análogo.

Os cálculos necessários para a minimização da energia foram feitos no software Mathematica. No Apêndice I está apresentado o caso para a minimização sem o termo de barreira de potencial, $l = 0$ para apenas um valor do parâmetro λ , visto que para os outros valores de λ e para $l \neq 0$ o procedimento é análogo.

4.3 – Resultados para o potencial de Lennard-Jones (12,6).

Nas tabelas 3 e 4 estão os valores encontrados para a minimização através do método variacional para quatro diferentes valores do parâmetro λ com $l = 0$ e com $l \neq 0$, estão também os valores para os parâmetros A e B (que foram fixados através de uma comparação direta dos coeficientes dos termos $1 / x^{12}$ e $1 / x^6$ do potencial original e do potencial efetivo) e os valores para o parâmetro variacional H.

Foram escolhidos alguns valores para o parâmetro λ de tal forma que possamos encontrar valores compatíveis para η no artigo de R. N. Kesarwani e Y. P. Varshni (Kesarwani & Varshni, 1980) usado para a comparação dos resultados para $l = 0$ e no artigo de R. Dutt e Y. P. Varshni (Dutt & Varshni, 1987) usado para a comparação dos resultados para $l \neq 0$, lembrando que $\lambda = 4.\eta^2$. Nestes artigos os cálculos são feitos via método



WKBJ e expansão $1/N$ modificada, respectivamente. A energia será comparada de acordo com as expressões dadas em (3.42) e (3.43).

λ	l	H	A	B	E_v
100	0	3.61	10	10	-0.500554
100	1	3.66	10	10	-0.483785
100	2	3.76	10	10	-0.450358
100	3	3.92	10	10	-0.400502
100	4	4.15	10	10	-0.334579
100	5	4.40	10	10	-0.253117
100	10	8.55	10	10	-0.345022
900	0	3.52	30	30	-0.811508
900	1	3.54	30	30	-0.809400
900	2	3.55	30	30	-0.805183
900	3	3.59	30	30	-0.798862
900	4	3.66	30	30	-0.790439
900	5	3.70	30	30	-0.779916
900	10	4.25	30	30	-0.696033

Tabela 3: Resultados encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (12,6) através do método variacional (E_v) para $\lambda = 100$ e $\lambda = 900$.



λ	l	H	A	B	Ev
2500	0	3.51	50	50	-0.884164
2500	1	3.52	50	50	-0.883392
2500	2	3.54	50	50	-0.881840
2500	3	3.56	50	50	-0.879512
2500	4	3.59	50	50	-0.876412
2500	5	3.62	50	50	-0.872536
2500	10	3.91	50	50	-0.841564
10000	0	3.51	100	100	-0.941046
10000	1	3.51	100	100	-0.940849
10000	2	3.52	100	100	-0.940455
10000	3	3.53	100	100	-0.939864
10000	4	3.54	100	100	-0.939076
10000	5	3.56	100	100	-0.938091
10000	10	3.70	100	100	-0.930215
10000	15	3.92	100	100	-0.917425
10000	20	4.24	100	100	-0.899732
10000	25	4.64	100	100	-0.877151

Tabela 4: Resultados encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (12,6) através do método variacional (Ev) para $\lambda = 2500$ e $\lambda = 10000$.

Na tabela 5 estão os valores encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (12,6) pelo método variacional (Ev) para diferentes valores de λ e l , e a comparação destes valores com os resultados obtidos através do método WKBJ (Kesarwani & Varshni, 1980) para $l = 0$ e para $l \neq 0$ os valores são comparados com os resultados obtidos através do método de expansão 1/N modificada (Dutt & Varshni, 1987) (Ew).

λ	l	Ev	Ew	Ew - Ev
100	0	-0.500554	-0.500973	0.000419
900	0	-0.811508	-0.811519	0.000011
2500	0	-0.884164	-0.884168	0.000004
10000	0	-0.941046	-0.941046	0.000000
10000	5	-0.938091	-0.938080	-0.000011
10000	10	-0.930215	-0.930210	-0.000005
10000	15	-0.917425	-0.917420	-0.000005
10000	20	-0.899732	-0.899730	-0.000002
10000	25	-0.877151	-0.877150	-0.000001

Tabela 5: Comparação dos resultados obtidos pelo método variacional (Ev) com resultados encontrados na literatura obtidos através do método WKBJ (Kesarwani & Varshni, 1980) e expansão 1/N modificada (Dutt & Varshni, 1987) (Ew). A última coluna indica a diferença entre o valor obtido aqui e o indicado na literatura.

Verificando a última coluna da tabela 5 observa-se que os resultados obtidos pelo método variacional estão bem de acordo com os resultados encontrados na literatura. Para $\lambda = 10000$ e $l = 0$ temos o melhor resultado, onde eles coincidem até a sexta casa decimal e para $\lambda = 100$ e $l = 0$ temos o pior resultado, mas mesmo assim eles coincidem até a terceira casa decimal.

Com o propósito de confirmar a similaridade entre o potencial original (4.3) e efetivo (4.5) foi feito um gráfico, usando o software Mathcad, para comparar estes dois potenciais. Neste gráfico (Figura 3) foi usado para o parâmetro $\lambda = 100$, um dos valores escolhidos para a minimização da energia, para os parâmetros $A = 10$ e $B = 10$, os valores foram obtidos através da comparação direta do potencial original e efetivo, e para o parâmetro variacional $H = 3.61$ foi usado o valor já minimizado. Pode-se observar que a forma do potencial efetivo está bem próxima à forma do potencial original, o que nos indica que o superpotencial sugerido em (4.4) é uma boa aproximação do potencial original e que também a função de onda obtida pelo mesmo superpotencial é adequada para ser usada no método variacional. Foi adicionado ao potencial efetivo uma constante (-50) a fim de deslocar o gráfico e permitir uma melhor comparação entre as formas das duas curvas. Esta constante não altera os resultados obtidos.



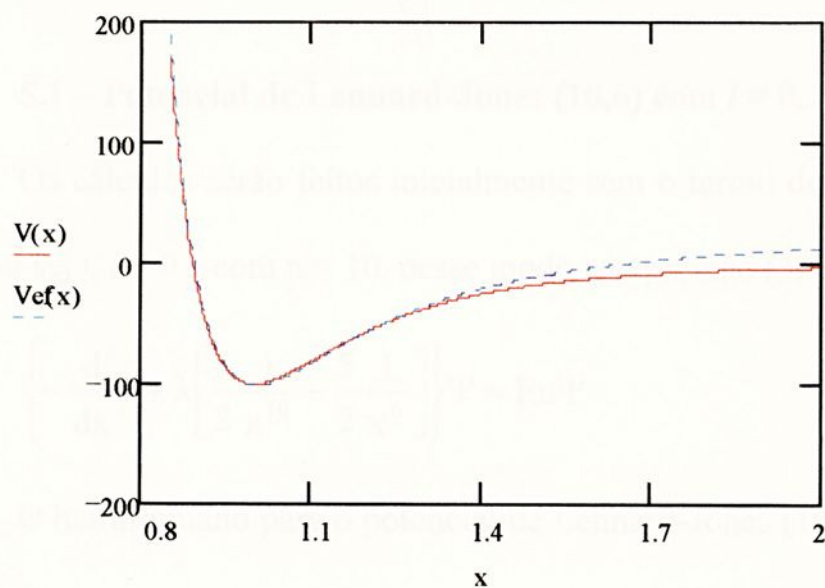


Figura 3: Comparação dos gráficos para o potencial de Lennard-Jones (12,6) $V(x)$ dado em (4.3) e do potencial efetivo $V_{ef}(x)$ dado em (4.5), para x variando de 0.85 a 2, $\lambda = 100$, $A = 10$, $B = 10$ e $H = 3.61$.

V. POTENCIAL DE LENNARD-JONES (10,6)

5.1 – Potencial de Lennard-Jones (10,6) com $l = 0$.

Os cálculos serão feitos inicialmente sem o termo de barreira de potencial, ou seja, $l = 0$ e com $n = 10$, desse modo a expressão (3.41) torna-se:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \lambda \left[\frac{3}{2} \frac{1}{x^{10}} - \frac{5}{2} \frac{1}{x^6} \right] \right\} \Psi = E_n \Psi \quad (5.1)$$

O hamiltoniano para o potencial de Lennard-Jones (10,6) com $l = 0$ é dado por:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{3}{2} \frac{\lambda}{x^{10}} - \frac{5}{2} \frac{\lambda}{x^6} \quad (5.2)$$

O potencial de Lennard-Jones (10,6) tem a seguinte forma:

$$V(x) = \frac{3}{2} \frac{\lambda}{x^{10}} - \frac{5}{2} \frac{\lambda}{x^6} \quad (5.3)$$

Novamente foram testados vários superpotenciais até chegarmos a forma mais adequada para ser usada no método variacional. Desse modo o superpotencial sugerido é da forma:

$$w(x) = -\frac{B}{x^5} + A - \frac{H}{x} \quad (5.4)$$

Este superpotencial gera o potencial efetivo:

$$V_{ef}(x) = w^2(x) - w'(x) =$$

$$= \frac{B^2}{x^{10}} + \frac{B}{x^6} (2H - 5) - \frac{2AB}{x^5} + \frac{H}{x^2} (H - 1) - \frac{2AH}{x} + A^2 \quad (5.5)$$

A partir do superpotencial (5.4) obtém-se também a função de onda que neste caso é dada por:

$$\Psi(x) = e^{-\frac{B}{4x^4} - Ax} \cdot x^H \quad (5.6)$$

Com a finalidade de saber qual a forma da função de onda (5.6), foi feito um gráfico no software Mathematica, onde podemos observar que realmente é uma função de onda aceitável, esse gráfico está no Apêndice II.

Os cálculos de minimização para o potencial de Lennard-Jones (10,6) foram feitos primeiramente com um parâmetro variacional H. Neste caso o valor para o parâmetro A foi fixado através de uma comparação direta dos coeficientes dos termos $1/x^{10}$ do potencial original (5.3) e do potencial efetivo (5.5). O parâmetro B foi fixado fazendo uma comparação entre as potências negativas mais altas do termo atrativo para ambos os potenciais, ou seja, entre os coeficientes do termo $1/x^6$ do potencial original e do termo $1/x^5$ do potencial efetivo.

Os resultados obtidos com um parâmetro variacional H ficaram aquém do esperado, por isso optamos por refazer os cálculos com dois parâmetros variacionais A e B. O valor do parâmetro H foi fixado como sendo a metade do valor da potência mais alta no denominador do potencial original. Com este critério procurou-se evitar singularidades nos cálculos da energia,



uma vez que há um cancelamento dos termos de mais alta potência no denominador.

A equação a ser minimizada será:

$$E_n = \frac{\int_0^{\infty} \Psi(x) \left[-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{3}{2} \frac{\lambda}{x^{10}} - \frac{5}{2} \frac{\lambda}{x^6} \right] \Psi(x) dx}{\int_0^{\infty} \Psi^2(x) dx} \quad (5.7)$$

primeiro em relação a um parâmetro variacional H e depois para dois parâmetros variacionais A e B .

5.2 – Potencial de Lennard-Jones (10,6) com $l \neq 0$.

Vamos trabalhar também com o termo de barreira de potencial, ou seja, $l \neq 0$ e com $n = 10$, desse modo a expressão (3.41) torna-se:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \lambda \left[\frac{3}{2} \frac{1}{x^{10}} - \frac{5}{2} \frac{1}{x^6} \right] \right\} \Psi = E_n \Psi \quad (5.8)$$

O hamiltoniano para o potencial de Lennard-Jones (10,6) com $l \neq 0$ é dado por:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \frac{3}{2} \frac{\lambda}{x^{10}} - \frac{5}{2} \frac{\lambda}{x^6} \quad (5.9)$$

O superpotencial sugerido terá a mesma forma apresentada em (5.4) e desse modo a função de onda será igual a (5.6).

O procedimento adotado será o mesmo daquele indicado no subitem anterior ($l = 0$), isto é, primeiro em relação ao parâmetro variacional H e depois em relação aos parâmetros variacionais A e B . Nesse caso, entretanto, há o termo de barreira de potencial. A equação a ser minimizada será:

$$E_n = \frac{\int_0^{\infty} \Psi(x) \left[-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \frac{3}{2} \frac{\lambda}{x^{10}} - \frac{5}{2} \frac{\lambda}{x^6} \right] \Psi(x) dx}{\int_0^{\infty} \Psi^2(x) dx} \quad (5.10)$$

Os valores usados para os parâmetros λ , H , A e B são iguais aos usados para o caso considerando $l = 0$ e o procedimento para os cálculos de minimização é análogo.

Os cálculos necessários para a minimização da energia foram feitos no software Mathematica e estão apresentados no Apêndice II, apenas para a minimização em relação aos parâmetros A e B , visto que os cálculos em relação ao parâmetro H são análogos aos mostrados no Apêndice I.

5.3 – Resultados para o potencial de Lennard-Jones (10,6).

Na tabela 6 estão os valores encontrados para a minimização da energia através do método proposto utilizando apenas o parâmetro variacional H , para dois diferentes valores do parâmetro λ com $l = 0$ e $l \neq 0$.

Foram escolhidos alguns valores para o parâmetro λ de tal forma que possamos encontrar valores compatíveis para β no artigo de B. C. Eu e H. Guerin (Eu & Guerin, 1971) usado para a comparação dos resultados, lembrando que $\lambda = 2.\beta$. A energia será comparada de acordo com as expressões dadas em (3.42) e (3.43).

Na tabela 7 estão os resultados obtidos para a minimização da energia usando dois parâmetros variacionais A e B , onde o valor de H foi fixado como sendo a metade do valor da potência de ordem mais alta no potencial original (5.3).

λ	l	H	A	B	Ev
2500	0	-6.55	51	61	-0.893536
2500	1	-6.55	51	61	-0.892760
2500	2	-6.53	51	61	-0.891208
2500	3	-6.51	51	61	-0.888876
2500	4	-6.47	51	61	-0.885768
2500	5	-6.43	51	61	-0.881888
2500	10	-6.10	51	61	-0.850872
10000	0	-16.57	102	122	-0.945925
10000	1	-16.56	102	122	-0.945728
10000	2	-16.55	102	122	-0.945334
10000	3	-16.54	102	122	-0.944743
10000	4	-16.53	102	122	-0.943954
10000	5	-16.51	102	122	-0.942969
10000	10	-16.34	102	122	-0.935087

Tabela 6: Resultados encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (10,6) através do método variacional (Ev), para valores fixos de A e B. H é usado como parâmetro variacional.



λ	l	H	A	B	E_v
2500	0	5	56	54.25	-0.893880
2500	1	5	56	54.25	-0.893104
2500	2	5	55.95	54.25	-0.891552
2500	3	5	56	54.3	-0.889220
2500	4	5	56	54.35	-0.886116
2500	5	5	56	54.35	-0.882236
2500	10	5	56	54.7	-0.851236
10000	0	5	110	108.25	-0.946087
10000	1	5	110	108.25	-0.945890
10000	2	5	110	108.25	-0.945496
10000	3	5	110	108.25	-0.944905
10000	4	5	110	108.3	-0.944116
10000	5	5	110	108.3	-0.943131
10000	10	5	110	108.45	-0.935253

Tabela 7: Resultados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (10,6) através do método variacional (E_v), em relação aos parâmetros variacionais A e B.

Observando as tabelas 6 e 7 verifica-se que os resultados para a minimização da energia com um parâmetro variacional H e com dois parâmetros variacionais A e B não são muito distintos, estes resultados coincidem pelo menos até a segunda casa decimal.

Na tabela 8 estão os valores encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (10,6) pelo método variacional (E_v) com um e dois parâmetros variacionais e a comparação destes valores com os resultados obtidos através do método WKBJ (E_w) (Eu & Guerin, 1971).

Parâmetros Variacionais	λ	l	E_v	E_w	$E_w - E_v$
A e B	2500	0	-0.893880	-0.894100	0.00022
A e B	10000	0	-0.946087	-0.946100	0.000013
H	2500	0	-0.893536	-0.894100	0.000564
H	10000	0	-0.945925	-0.946100	0.000175

Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos para o potencial de Lennard-Jones (10,6) pelo método variacional (E_v) com resultados encontrados na literatura via método WKBJ (E_w) (Eu & Guerin, 1971). A última coluna indica a diferença entre estes valores.

Verificando a última coluna da tabela 8 observa-se que os resultados obtidos pelo método variacional estão de acordo com os resultados obtidos pelo método WKBJ. Para a minimização feita com dois parâmetros variacionais os resultados coincidem até a quarta casa decimal. Por outro lado, usando apenas um parâmetro variacional os resultados coincidem até a terceira casa decimal.

Com o objetivo de confirmar a similaridade entre o potencial original (5.3) e efetivo (5.5) foi feito um gráfico, usando o software Mathcad, para comparar estes dois potenciais. Neste gráfico (Figura 4) foi usado para o parâmetro $\lambda = 2500$, um dos valores escolhidos para a minimização da energia, para os parâmetros $A = 56$ e $B = 54.25$, foram usados os valores já minimizados e para o parâmetro $H = 5$ foi usado o valor fixado para os cálculos com dois parâmetros variacionais. Pode-se observar que a forma do potencial efetivo está bem próxima à forma do potencial original, o que nos indica que o superpotencial sugerido em (5.4) é uma boa aproximação do potencial original (5.3). Novamente foi somado uma constante (-2200) ao potencial efetivo a fim de propiciar uma melhor comparação entre as formas das duas curvas.



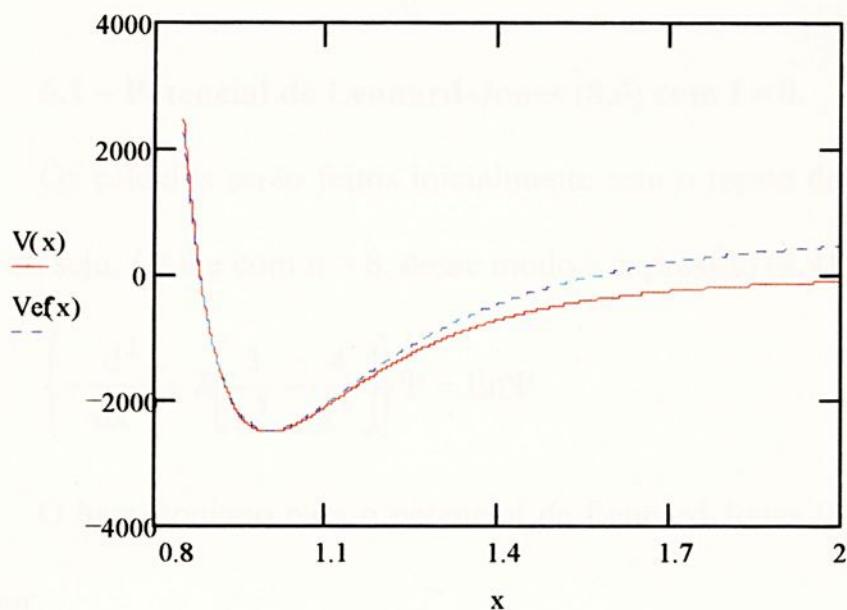


Figura 4: Comparação dos gráficos para o potencial de Lennard-Jones (10,6) $V(x)$ dado em (5.3) e do potencial efetivo $V_{ef}(x)$ dado em (5.5), para x variando de 0.85 a 2, $\lambda = 2500$, $A = 56$, $B = 54.25$ e $H = 5$.

VI. POTENCIAL DE LENNARD-JONES (8,6)

6.1 – Potencial de Lennard-Jones (8,6) com $l = 0$.

Os cálculos serão feitos inicialmente sem o termo de barreira de potencial, ou seja, $l = 0$ e com $n = 8$, desse modo a expressão (3.41) torna-se:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \lambda \left[\frac{3}{x^8} - \frac{4}{x^6} \right] \right\} \Psi = E_n \Psi \quad (6.1)$$

O hamiltoniano para o potencial de Lennard-Jones (8,6) com $l = 0$ é dado por:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{3\lambda}{x^8} - \frac{4\lambda}{x^6} \quad (6.2)$$

O potencial de Lennard-Jones (8,6) tem a seguinte forma:

$$V(x) = \frac{3\lambda}{x^8} - \frac{4\lambda}{x^6} \quad (6.3)$$

O superpotencial sugerido é da forma:

$$w(x) = -\frac{B}{x^4} + A - \frac{H}{x} \quad (6.4)$$

Este superpotencial gera o potencial efetivo:

$$\begin{aligned} V_{ef}(x) &= w^2(x) - w'(x) = \\ &= \frac{B^2}{x^8} + \frac{2B}{x^5}(H-2) - \frac{2AB}{x^4} + \frac{H}{x^2}(H-1) - \frac{2AH}{x} + A^2 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Após alguns cálculos chegamos a função de onda:

$$\Psi(x) = e^{-\frac{B}{3x^3} - Ax} \cdot x^H \quad (6.6)$$

Com a finalidade de saber qual a forma da função de onda (6.6), foi feito um gráfico no software Mathematica, onde podemos observar que realmente é uma função de onda aceitável, esse gráfico está no Apêndice III.

Os cálculos de minimização para o potencial de Lennard-Jones (8,6) foram feitos primeiramente com um parâmetro variacional H. Neste caso o valor para o parâmetro A foi fixado através de uma comparação direta dos coeficientes dos termos $1/x^8$ do potencial original (6.3) e do potencial efetivo (6.5). O parâmetro B foi fixado fazendo uma comparação entre as potências negativas mais altas do termo atrativo para ambos os potenciais, ou seja, entre os coeficientes do termo $1/x^6$ do potencial original e do termo $1/x^4$ do potencial efetivo.

Os resultados obtidos com um parâmetro variacional H ficaram aquém do esperado, por isso optamos por refazer os cálculos com dois parâmetros variacionais A e B. O valor do parâmetro H foi fixado como sendo a metade do valor da potência mais alta no denominador do potencial original. Com este critério procurou-se evitar singularidades nos cálculos da energia, uma vez que há um cancelamento dos termos de mais alta potência no denominador.

A equação a ser minimizada será:

$$E_n = \frac{\int_0^{\infty} \Psi(x) \left[-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{3\lambda}{x^8} - \frac{4\lambda}{x^6} \right] \Psi(x) dx}{\int_0^{\infty} \Psi^2(x) dx} \quad (6.7)$$

primeiro em relação a um parâmetro variacional H e depois para dois parâmetros variacionais A e B .

6.2– Potencial de Lennard-Jones (8,6) com $l \neq 0$.

Vamos trabalhar também com o termo de barreira de potencial, ou seja, $l \neq 0$ e com $n = 8$, desse modo a expressão (3.41) torna-se:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \lambda \left[\frac{3}{x^8} - \frac{4}{x^6} \right] \right\} \Psi = E_n \Psi \quad (6.8)$$

O hamiltoniano para o potencial de Lennard-Jones (8,6) com $l \neq 0$ é dado por:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \frac{3\lambda}{x^8} - \frac{4\lambda}{x^6} \quad (6.9)$$

O superpotencial sugerido terá a mesma forma apresentada em (6.4) e desse modo a função de onda será igual a (6.6).

A equação a ser minimizada primeiro em relação ao parâmetro variacional H e depois em relação aos parâmetros variacionais A e B terá nesse caso o termo de barreira de potencial e será dada por:

$$E_n = \frac{\int_0^{\infty} \Psi(x) \left[-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \frac{3\lambda}{x^8} - \frac{4\lambda}{x^6} \right] \Psi(x) dx}{\int_0^{\infty} \Psi^2(x) dx} \quad (6.10)$$

Os valores usados para os parâmetros λ , H , A e B são iguais aos usados para o caso considerando $l = 0$ e o procedimento para os cálculos de minimização é análogo.

Os cálculos necessários para a minimização da energia foram feitos no software Mathematica e estão exemplificados no Apêndice III.

6.3 – Resultados para o potencial de Lennard-Jones (8,6).

Na tabela 9 estão os valores encontrados para a minimização da energia através do método proposto utilizando apenas o parâmetro variacional H , para três diferentes valores do parâmetro λ com $l = 0$ e $l \neq 0$.

Foram escolhidos alguns valores para o parâmetro λ de tal forma que possamos encontrar valores compatíveis para β no artigo de D. Singh e Y. P. Varshni (Singh & Varshni, 1985) usado para a comparação dos resultados, lembrando que $\lambda = 2\beta$.

Na tabela 10 estão os resultados obtidos para a minimização da energia usando dois parâmetros variacionais A e B , para três diferentes valores do parâmetro λ com $l = 0$ e $l \neq 0$.



λ	l	H	A	B	Ev
1000	0	-15.30	36	55	-0.846460
1000	1	-15.28	36	55	-0.844545
1000	2	-15.24	36	55	-0.840717
1000	3	-15.18	36	55	-0.834977
1000	4	-15.12	36	55	-0.827329
1000	5	-15.05	36	55	-0.817777
1000	10	-14.28	36	55	-0.741696
5000	0	-36.45	82	122	-0.929750
5000	1	-36.35	82	122	-0.929358
5000	2	-36.32	82	122	-0.928574
5000	3	-36.28	82	122	-0.927396
5000	4	-36.24	82	122	-0.925828
5000	5	-36.22	82	122	-0.923866
5000	10	-35.91	82	122	-0.908188
20000	0	-78.34	163	245	-0.964520
20000	1	-78.32	163	245	-0.964425
20000	2	-78.32	163	245	-0.964225
20000	3	-78.32	163	245	-0.963930
20000	4	-78.30	163	245	-0.963530
20000	5	-78.28	163	245	-0.963035
20000	10	-78.12	163	245	-0.959075

Tabela 9: Resultados encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (8,6) através do método variacional (Ev), para valores fixos de A e B. H é usado como parâmetro variacional.



λ	l	H	A	B	Ev
1000	0	4	39	38	-0.851841
1000	1	4	38.9	37.95	-0.849934
1000	2	4	39	38.05	-0.846115
1000	3	4	39	38.1	-0.840392
1000	4	4	39	38.15	-0.832767
1000	5	4	38.8	38	-0.823253
1000	10	4	38	37.75	-0.747443
5000	0	4	87	86	-0.932078
5000	1	4	87	86	-0.931686
5000	2	4	86	85	-0.930902
5000	3	4	86	85	-0.929726
5000	4	4	87	86.10	-0.928160
5000	5	4	86.02	85.10	-0.926202
5000	10	4	86	85.35	-0.910546
20000	0	4	175	174	-0.965700
20000	1	4	175	174	-0.965600
20000	2	4	175	174	-0.965400
20000	3	4	175	174	-0.965105
20000	4	4	175	174	-0.964710
20000	5	4	175	174	-0.964215
20000	10	4	175	174.15	-0.960255

Tabela 10: Resultados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (8,6) em relação aos parâmetros variacionais A e B.

Observando as tabelas 9 e 10 verifica-se que os resultados para a minimização da energia com um parâmetro variacional H e com dois parâmetros variacionais A e B não são muito distintos.

Na tabela 11 estão os valores encontrados para a minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (8,6) pelo método variacional (E_v) com um e dois parâmetros variacionais e a comparação destes valores com os resultados obtidos através da solução numérica da equação de Schrödinger (E_s) (Singh & Varshni, 1985).

Parâmetros Variacionais	λ	l	E_v	E_s	$E_s - E_v$
A e B	1000	0	-0.851841	-0.851909	0.000068
A e B	5000	0	-0.932078	-0.932090	0.000012
A e B	20000	0	-0.965700	-0.965702	0.000002
H	1000	0	-0.846460	-0.851909	0.005449
H	5000	0	-0.929750	-0.932090	0.00234
H	20000	0	-0.964520	-0.965702	0.001182

Tabela 11: Comparação dos resultados obtidos para o potencial de Lennard-Jones (8,6) pelo método variacional (E_v) com valores encontrados na literatura via solução numérica da equação de Schrödinger (E_s) (Singh & Varshni, 1985). A última coluna indica a diferença entre estes valores.

Verificando a última coluna da tabela 11 observa-se que os resultados obtidos pelo método variacional estão de acordo com os resultados obtidos através da solução numérica da equação de Schrödinger. Para a minimização feita com dois parâmetros variacionais os resultados coincidem até a quinta casa decimal. Por outro lado, usando apenas um parâmetro variacional os resultados coincidem até a segunda casa decimal.

Com a finalidade de confirmar a similaridade entre o potencial original (6.3) e efetivo (6.5) foi feito um gráfico, usando o software Mathcad, para comparar estes dois potenciais. Neste gráfico (Figura 5) foi usado para o parâmetro $\lambda = 1000$, um dos valores escolhidos para a minimização da energia, para os parâmetros $A = 39$ e $B = 38$, foram usados os valores já minimizados e para o parâmetro $H = 4$ foi usado o valor fixado para os cálculos com dois parâmetros variacionais. Pode-se observar que a forma do potencial efetivo está bem próxima à forma do potencial original, o que nos indica que o superpotencial sugerido em (6.4) é uma boa aproximação do potencial original (6.3). Lembramos que o potencial efetivo foi deslocado para facilitar a comparação das curvas, neste caso foi somado um valor igual a (-850) .

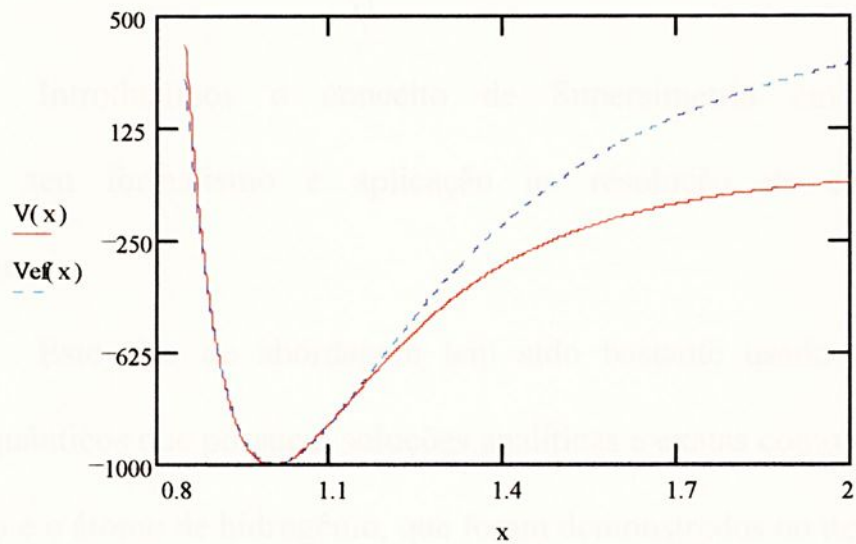


Figura 5: Comparação dos gráficos para o potencial de Lennard-Jones (8,6) $V(x)$ dado em (6.3) e do potencial efetivo $V_{\text{ef}}(x)$ dado em (6.5), para x variando de 0.85 a 2, $\lambda = 1000$, $A = 39$, $B = 38$ e $H = 4$.

VII. CONCLUSÕES

Introduzimos o conceito de Supersimetria em Mecânica Quântica, seu formalismo e aplicação na resolução da equação de Schrödinger.

Este tipo de abordagem tem sido bastante usado para tratar sistemas quânticos que possuem soluções analíticas e exatas como o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio, que foram demonstrados no item II.

Vimos que uma vez conhecido os autovalores e autofunções para um dos membros da Hierarquia de Hamiltonianos é possível determiná-los para outros Hamiltonianos usando os preceitos da Supersimetria em Mecânica Quântica.

Foi introduzido também o método variacional, que pode ser usado para determinação aproximada dos níveis de energia de um sistema. Este método é útil quando não há uma maneira de obter-se uma solução exata da equação de Schrödinger.

Foi feito um estudo sobre o potencial de Lennard-Jones, identificando seus termos e sua utilização em sistemas físicos. Apresentamos a interação repulsiva e deduzimos a interação atrativa deste potencial. Mostramos também a forma geral para esse potencial, onde a potência do termo repulsivo poderá valer 12, 10 ou 8.



Nosso objetivo foi encontrar um superpotencial adequado, ou seja, que fornecesse uma função de onda aceitável a ser usada no método variacional para obtenção dos autovalores de energia para o potencial de Lennard-Jones. Também procurou-se um superpotencial que fornecesse um potencial efetivo cuja forma fosse semelhante ao gráfico do potencial original.

Após o estudo de vários superpotenciais, chegamos as formas apresentadas em (4.4), (5.4) e (6.4) para os potenciais de Lennard-Jones (12,6), (10,6) e (8,6), respectivamente. Através da verificação da forma das funções de onda que foram geradas por estes superpotenciais, dos resultados de minimização da energia e a construção dos gráficos para a comparação dos potenciais efetivos com os potenciais originais, podemos concluir que estes são bastante satisfatórios aos propósitos deste trabalho.

Os gráficos para a comparação dos potenciais foram feitos no software Mathcad e os cálculos necessários para a minimização da energia foram feitos no software Mathematica.

Para o potencial de Lennard-Jones (12,6) foi utilizado apenas um parâmetro variacional nos cálculos de minimização da energia, os resultados obtidos foram apresentados nas tabelas 3 e 4. Esses cálculos foram feitos sem o termo de barreira de potencial, ou seja, considerando $l = 0$, e também com o termo de barreira de potencial, $l \neq 0$.

Na tabela 5 foi feita a comparação dos autovalores obtidos para o potencial de Lennard-Jones (12,6) pelo método variacional com os autovalores obtidos através do método WKBJ para $l = 0$ e com os autovalores obtidos através da expansão $1/N$ modificada para $l \neq 0$, onde podemos concluir que os resultados chegam a coincidir até a sexta casa decimal.

Para os potenciais de Lennard-Jones (10,6) e (8,6) os cálculos de minimização da energia foram realizados primeiramente com um parâmetro variacional, onde observamos que os resultados ficaram aquém do esperado, por este motivo os cálculos foram refeitos com dois parâmetros variacionais, onde observamos uma melhora nos resultados. Estes cálculos foram feitos para vários valores do parâmetro λ e com $l = 0$ e $l \neq 0$.

Na tabela 8 temos a comparação dos autovalores obtidos pelo método variacional para um e dois parâmetros variacionais, com os autovalores obtidos através do método WKBJ para o potencial de Lennard-Jones (10,6), onde observa-se que os melhores resultados são obtidos para dois parâmetros variacionais.

Foi apresentado na tabela 11 a comparação dos autovalores obtidos para o potencial de Lennard-Jones (8,6), pelo método proposto para um e dois parâmetros variacionais, com os autovalores obtidos através da solução numérica da equação de Schrödinger, observa-se novamente que os melhores resultados são obtidos com dois parâmetros variacionais.



VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, N. A., DRIGO, E. F. The Factorisation Method and Supersymmetry. *Journal Physics A: Math. Gen.*, v. 21, p. 3215-3225, 1988.
- BROOKS III C. L., KARPLUS M., PETTITT B. M. Proteins: A Theoretical Perspective of Dynamics, Structure, and Thermodynamics. *Advances in Chemical Physics*. N. Y, v. LXXI, John Wiley & Sons, 1988.
- BUTKOV, E. *Física Matemática*. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois S. A., p. 72-79, 1978.
- CASHION, J. K. Simple Formulas for the Vibrational and Rotational Eigenvalues of the Lennard-Jones 12-6 Potential. *The Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 1, p. 94-103, 1968.
- COOPER, F., KHARE, A., SUKHATME, U. Supersymmetry and Quantum Mechanics. *Physics Reports*, v. 251, p. 267-385, 1995.
- CURLE, N. *Equações Diferenciais Aplicadas*. São Paulo. Editora Edgard Blücher Ltda, p. 35-36, 1975.
- DRIGO, E. F. Supersimetria em Mecânica Quântica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 19, n. 1, p. 152-158, 1997.



- DRIGO, E. F., RICOTTA, R. M. Supersymmetry, Variational Method and Hulthén Potential. *Modern Physics Letters A*, v. 10, n. 22, p. 1613-1618, 1995.
- DUTT, R., KHARE, A., SUKHATME, U. P. Supersymmetry, Shape Invariance, and Exactly Solvable Potentials. *American Journal of Physics*, v. 56, p. 163-168, 1988.
- DUTT, R., VARSHNI, Y. P. Vibrational and Rovibrational Eigenenergies for Lennard-Jones Potentials. *Journal Physics B: At. Mol. Phys.*, v. 20, p. 2437-2446, 1987.
- EU, B. C., GUERIN, H. Approximate Analytic Eigenvalues of Lennard-Jones Potential. *Canadian Journal of Physics*, v. 49, p. 486-492, 1971.
- FEENBERG, E. Microscopic Quantum Theory of the Helium Liquids. *American Journal of Physics*. v. 38, n. 6, p. 684-704, 1970.
- GASIOROWICZ, S. *Quantum Physics*. 2ed. Canada. John Wiley & Sons, Inc., p. 302-305, 1996.
- GREEN, H. S. The Second Virial Coefficient near Absolute Zero. *Proc. Phys. Soc.*, v. 65, p. 1022-1029, 1952.
- HARRISON, H., BERNSTEIN, R. B. Iterative Method for Solution of the One-Dimensional Wave Equation: Eigenvalues and Eigenfunctions for L-J(12, 6) and Exponential (α , 6) Interatomic Potentials. *The Journal of Chemical Physics*, v. 38, n. 9, p. 2135-2143, 1963.



- HÜWEL, L., MAIER, J., PAULY, H. Excited-state Potentials in the Na-Hg System: Analysis of Rainbow Scattering and Polarization Effects. *Journal Chemical Physics*, v. 76, n. 10, p. 4961-4971, 1982.
- KESARWANI, R. N., VARSHNI, Y. P. Four-term WKBJ Approximation and its Application to Varshni V and Lennard-Jones Potentials. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, p. 363-369, 1980.
- KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 5ed. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois S. A., p. 77-80, 1978.
- MAHAN, G. D., LAPP, M. Bound States of Alkali and Noble-Gas Atoms. *Physical Review*, v.179, p. 19-27, 1969.
- MATH SOFT MATHCAD 5.0 FOR WINDOWS, Manual de Instruções, MathSoft, Inc., 1994.
- SCHIFF, L. I. *Quantum Mechanics*. 3ed. N. Y. McGraw-Hill, Inc., p. 66-74, 88-94, 1968.
- SINGH, D., VARSHNI, Y. P. Bound State Properties of the Lennard-Jones 8-6 Potential. *Physica*, v. 132C, p. 235-239, 1985.
- TIPLER, P. A. *Física*. 2ed. v. 1b. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois S. A., p. 306-310, 1984.
- WOLFRAM, S. The Mathematica book, 3rd ed., Manual de Instruções, 1996.



APÊNDICE I

Potencial de Lennard-Jones (12,6): Cálculos necessários para a minimização da energia.

Com o objetivo de exemplificar os cálculos de minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (12,6), segue abaixo o procedimento em relação ao parâmetro variacional H para $\lambda = 10000$ e $l = 0$. Lembrando que os parâmetros A e B foram fixados através da comparação direta entre o potencial original e o potencial efetivo. Os cálculos de minimização para os outros valores de λ não estão indicados uma vez que o procedimento é análogo.

Parâmetros:

$\lambda := 10000$

λ

10000

$B := 100$

B

100

$A := 100$

A

100

Função de onda dada em (4.7):

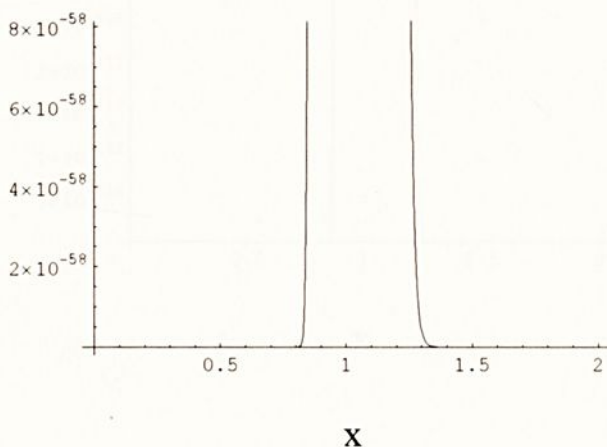
$$\text{psi}[x_ , H_] = \text{Exp}\left[-\frac{B}{5 x^5} - A x\right] x^H$$

$$E^{-\frac{20}{x^5} - 100 x} x^H$$

Gráfico da função de onda dada acima:

Plot[psi[x, 3.51], {x, 0, 2}]

psi[x]



- Graphics -

Função de onda ao quadrado:

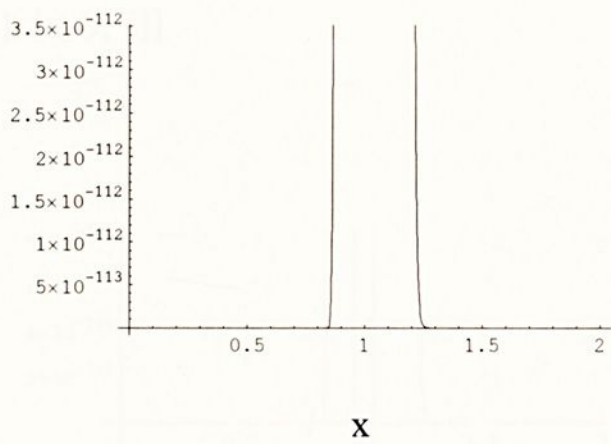
$$F0[x_, H_] = \text{psi}[x, H]^2$$

$$E - \frac{40}{x^5} - 200 x^2 H$$

Gráfico da função de onda ao quadrado:

```
Plot[F0[x, 3.51], {x, 0, 2}]
```

F0[x]



- Graphics -

Função de onda vezes a derivada segunda da própria função:

$$F1[x_, H_] = \text{psi}[x, H] D[\text{psi}[x, H], \{x, 2\}]$$

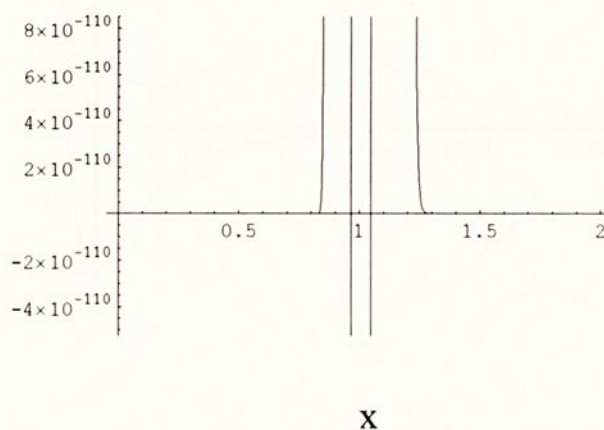
$$E^{-\frac{20}{x^3}-100x} x^H \left(-600 E^{-\frac{20}{x^3}-100x} x^{-7+H} + E^{-\frac{20}{x^3}-100x} (-1+H) H x^{-2+H} + \right. \\ \left. 2 E^{-\frac{20}{x^3}-100x} H \left(-100 + \frac{100}{x^6} \right) x^{-1+H} + \right. \\ \left. E^{-\frac{20}{x^3}-100x} \left(-100 + \frac{100}{x^6} \right)^2 x^H \right)$$

Gráfico da função de onda vezes a derivada segunda da própria

função:

$$\text{Plot}[F1[x, 3.51], \{x, 0, 2\}]$$

F1[x]



- Graphics -

Potencial de Lennard-Jones (12,6) dado em (4.3):

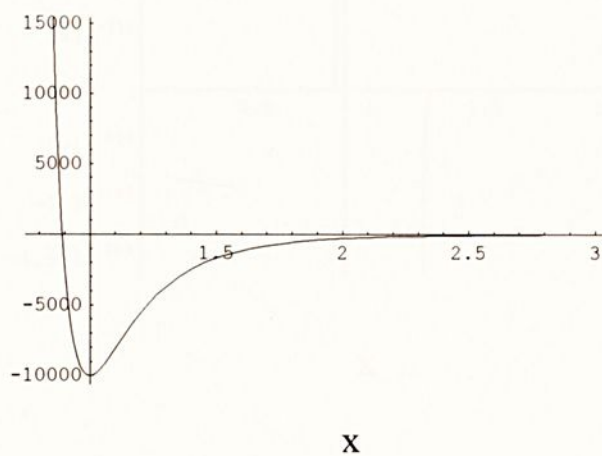
$$F2[x_, H_] = \frac{\lambda}{x^{12}} - \frac{2\lambda}{x^6}$$

$$\frac{10000}{x^{12}} - \frac{20000}{x^6}$$

Gráfico do potencial de Lennard-Jones (12,6):

Plot[F2[x, 3.51], {x, 0.8, 3}]

F2[x]



- Graphics -

Função de onda ao quadrado $F0[x, H]$ vezes o potencial de Lennard-Jones (12,6) $F2[x, H]$:

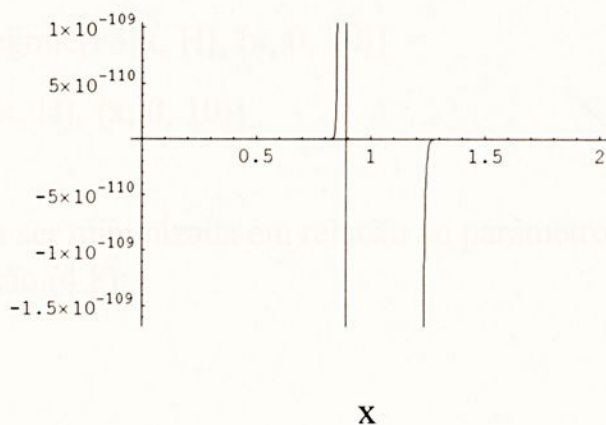
$$F3[x_, H_] = F0[x, H] F2[x, H]$$

$$E^{-\frac{40}{x^{12}} - 200x} \left(\frac{10000}{x^{12}} - \frac{20000}{x^6} \right) x^{2H}$$

Gráfico da função de onda ao quadrado vezes o potencial de Lennard-Jones (12,6):

Plot[F3[x, 3.51], {x, 0, 2}]

F3[x]



- Graphics -

Integração numérica da função de onda ao quadrado $F0[x, H]$, para x variando de 0 a 10:

$$I0[H_] = NIntegrate[F0[x, H], {x, 0, 10}]$$

$$NIntegrate[F0[x, H], {x, 0, 10}]$$

Integração numérica da função de onda vezes a derivada segunda da própria função $F1[x, H]$, para x variando de 0 a 10:

$$I1[H_] = NIntegrate[F1[x, H], {x, 0, 10}]$$

$$NIntegrate[F1[x, H], {x, 0, 10}]$$

Integração numérica da função de onda ao quadrado vezes o potencial de Lennard-Jones (12,6) $F3[x, H]$, para x variando de 0 a 10:

$$I2[H_] = NIntegrate[F3[x, H], {x, 0, 10}]$$

$$NIntegrate[F3[x, H], {x, 0, 10}]$$

Equação a ser minimizada em relação ao parâmetro variacional H dada pela expressão (4.8):

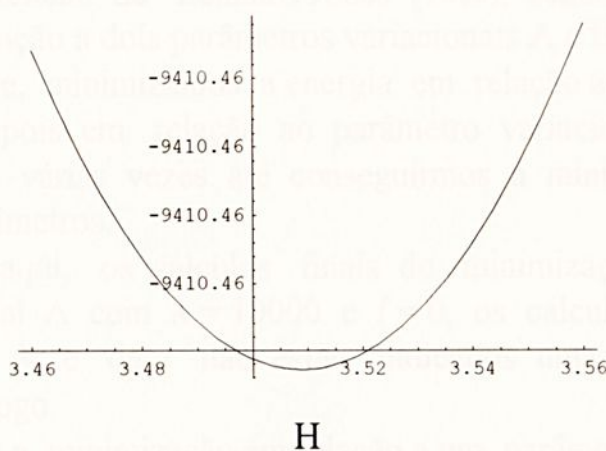
$$En[H_] = \frac{-I1[H] + I2[H]}{I0[H]}$$

$$\frac{(-NIntegrate[F1[x, H], {x, 0, 10}] + NIntegrate[F3[x, H], {x, 0, 10}])}{NIntegrate[F0[x, H], {x, 0, 10}]}$$

Gráfico para a minimização da equação dada acima $En[H]$ em relação ao parâmetro variacional H :

Plot[$En[H]$, { H , 3.46, 3.56}]

$En[H]$



- Graphics -

Cálculo do valor da equação $En[H]$ no ponto de mínimo mostrado pelo gráfico acima:

$En[3.51]$

-9410.46

Cálculo para o mínimo de energia dado pela expressão (3.43) mostrada no item III. Este resultado pode ser diretamente comparado com o resultado obtido através do método WKBJ como mostrado na tabela 5.

$$E_v = \frac{En[3.51]}{\lambda} = \frac{-9410.46}{10000}$$

-0.941046

APÊNDICE II

Potencial de Lennard-Jones (10,6): Cálculos necessários para a minimização da energia.

Com o objetivo de exemplificar os cálculos de minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (10,6), segue abaixo o procedimento em relação a dois parâmetros variacionais A e B.

Primeiramente, minimizamos a energia em relação ao parâmetro variacional A e depois em relação ao parâmetro variacional B, este processo é repetido várias vezes até conseguirmos a minimização em relação aos dois parâmetros.

Mostramos aqui, os cálculos finais de minimização para o parâmetro variacional A com $\lambda = 10000$ e $l = 0$, os cálculos para os outros valores de λ e de l não estão indicados uma vez que o procedimento é análogo.

Com respeito a minimização em relação a um parâmetro apenas, o procedimento é o mesmo daquele usado pelo potencial de Lennard-Jones (12,6) e exemplificado no Apêndice I.

II.1 - Cálculos de minimização em relação ao parâmetro variacional A.

Parâmetros:

$\lambda := 10000$

λ

10000

$H := 5$

H

5

Parâmetro Variacional:

B := 108.25

B

108.25

Função de onda dada em (5.6):

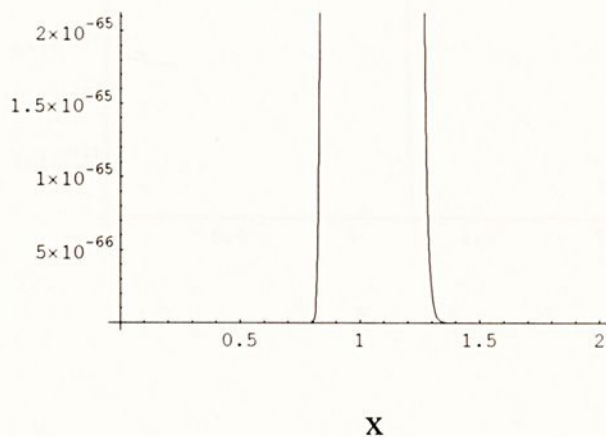
$$\text{psi}[x_ , A_] = \text{Exp}\left[-\frac{B}{4 x^4} - A x\right] x^H$$

$$E^{-\frac{27.0625}{x^4} - A x} x^5$$

Gráfico da função de onda dada acima:

Plot[psi[x, 110], {x, 0, 2}]

psi[x]



- Graphics -

Função de onda ao quadrado:

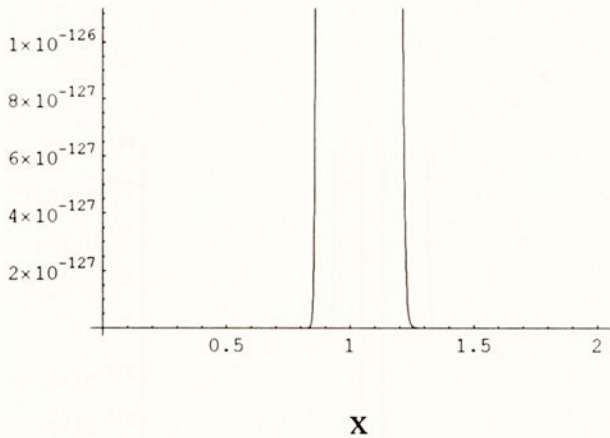
$$F0[x_, A_] = \text{psi}[x, A]^2$$

$$E^{-\frac{54.125}{x^4} - 2 A x} x^{10}$$

Gráfico da função de onda ao quadrado:

$$\text{Plot}[F0[x, 110], \{x, 0, 2\}]$$

F0[x]



- Graphics -

Função de onda vezes a derivada segunda da própria função:

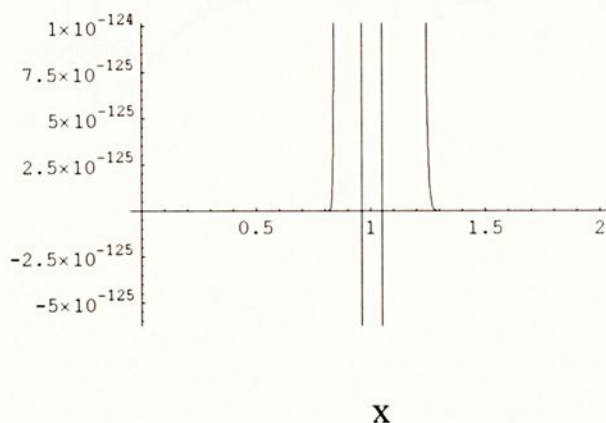
$$F1[x_, A_] = \text{psi}[x, A] D[\text{psi}[x, A], \{x, 2\}]$$

$$E^{-\frac{27.0625}{x^4} - Ax} x^5 \left(-\frac{541.25 E^{-\frac{27.0625}{x^4} - Ax}}{x} + \right. \\ \left. 20 E^{-\frac{27.0625}{x^4} - Ax} x^3 + 10 E^{-\frac{27.0625}{x^4} - Ax} \left(-A + \frac{108.25}{x^5} \right) x^4 + \right. \\ \left. E^{-\frac{27.0625}{x^4} - Ax} \left(-A + \frac{108.25}{x^5} \right)^2 x^5 \right)$$

Gráfico da função de onda vezes a derivada segunda da própria função:

$$\text{Plot}[F1[x, 110], \{x, 0, 2\}]$$

F1[x]



- Graphics -

Potencial de Lennard-Jones dado em (5.3):

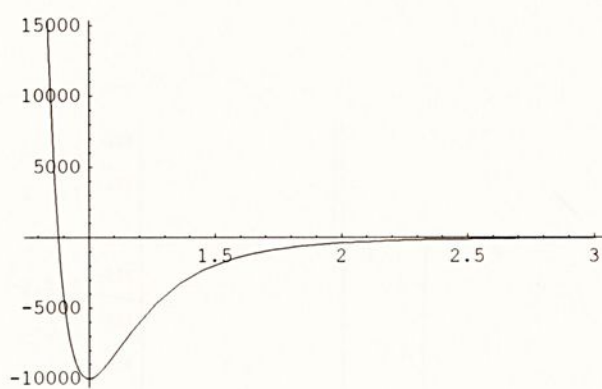
$$F2[x_, A_] = \left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{\lambda}{x^{10}}\right) - \left(\frac{5}{2}\right)\left(\frac{\lambda}{x^6}\right)$$

$$\frac{15000}{x^{10}} - \frac{25000}{x^6}$$

Gráfico do potencial de Lennard-Jones (10,6):

Plot[F2[x, 110], {x, 0.8, 3}]

F2[x]



x

- Graphics -

Função de onda ao quadrado F0[x] vezes o potencial de Lennard-Jones (10,6) F2[x,H]:

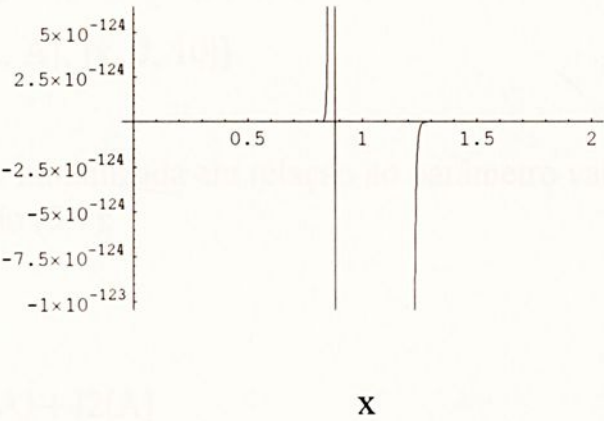
F3[x_, A_] = F0[x, A] F2[x, A]

$E^{-\frac{54.125}{x^4}-2Ax}\left(\frac{15000}{x^{10}}-\frac{25000}{x^6}\right)x^{10}$

Gráfico da função de onda ao quadrado vezes o potencial de Lennard-Jones (10,6):

Plot[F3[x, 110], {x, 0, 2}]

F3[x]



- Graphics -

Integração numérica da função de onda ao quadrado $F0[x, A]$, para x variando de 0 a 10:

$$I0[A_]=NIntegrate[F0[x, A], \{x, 0, 10\}]$$

$$NIntegrate[F0[x, A], \{x, 0, 10\}]$$

Integração numérica da função de onda vezes a derivada segunda da própria função $F1[x, A]$, para x variando de 0 a 10:

$$I1[A_]=NIntegrate[F1[x, A], \{x, 0, 10\}]$$

$$NIntegrate[F1[x, A], \{x, 0, 10\}]$$

Integração numérica da função de onda ao quadrado vezes o potencial de Lennard-Jones (10,6) $F3[x, A]$, para x variando de 0 a 10:

$$I2[A_]=NIntegrate[F3[x, A], \{x, 0, 10\}]$$

$$NIntegrate[F3[x, A], \{x, 0, 10\}]$$

Equação a ser minimizada em relação ao parâmetro variacional A dada pela expressão (5.7):

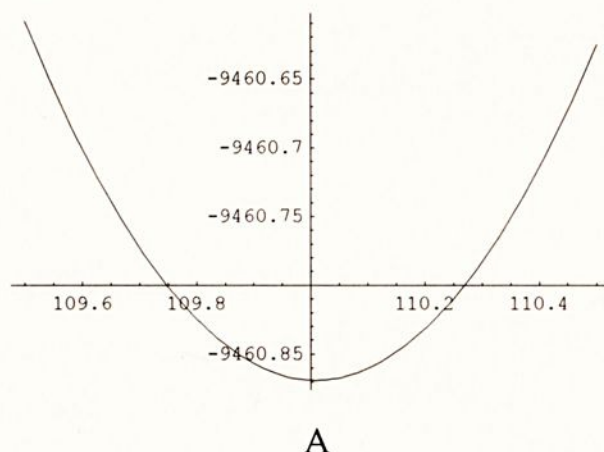
$$En[A_]=\frac{-I1[A]+I2[A]}{I0[A]}$$

$$\frac{(-NIntegrate[F1[x, A], \{x, 0, 10\}] + NIntegrate[F3[x, A], \{x, 0, 10\}])}{NIntegrate[F0[x, A], \{x, 0, 10\}]}$$

Gráfico para a minimização da equação dada acima $En[A]$ em relação ao parâmetro variacional A :

Plot[$En[A]$, { A , 109.5, 110.5}]

$En[A]$



- Graphics -

Cálculo do valor da equação $En[A]$ no ponto de mínimo mostrado pelo gráfico acima:

$En[110]$

-9460.87

Cálculo para o mínimo de energia dado pela expressão (3.43) mostrada no item III. Este resultado pode ser diretamente comparado, como mostrado na tabela 8.

$$Ev = \frac{En[110]}{\lambda} = \frac{-9460.87}{10000}$$

-0.946087

II.2 - Cálculos de minimização em relação ao parâmetro variacional B.

Estão apresentados abaixo os cálculos finais de minimização em relação ao parâmetro variacional B para o potencial de Lennard-Jones (10,6) com $\lambda = 10000$ e $l = 0$.

Parâmetros:

$\lambda := 10000$

λ

10000

$H := 5$

H

5

Parâmetro Variacional:

$A := 110$

A

110

Função de onda dada em (5.6):

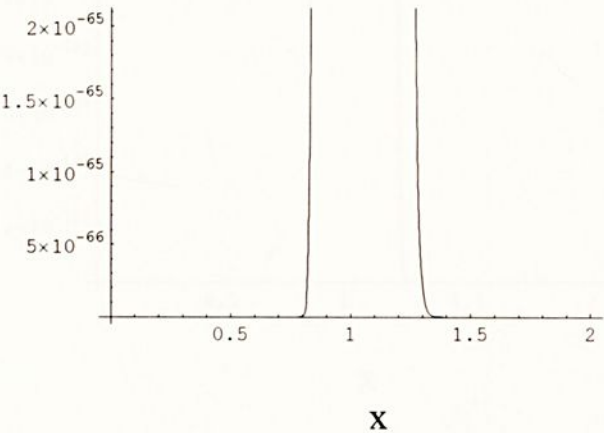
$$\psi[x, B] = \text{Exp}\left[-\frac{B}{4x^4} - Ax\right]x^H$$

$$E^{-\frac{B}{4x^4} - 110x}x^5$$

Gráfico da função de onda dada acima:

Plot[psi[x, 108.25], {x, 0, 2}]

psi[x]



- Graphics -

Função de onda ao quadrado:

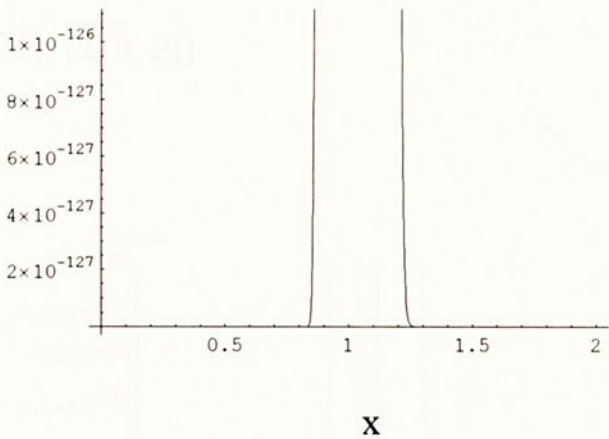
$$F0[x_, B_] = \text{psi}[x, B]^2$$

$$E^{-\frac{B}{2x^4}-220x}x^{10}$$

Gráfico da função de onda ao quadrado:

$$\text{Plot}[F0[x, 108.25], \{x, 0, 2\}]$$

F0[x]



- Graphics -

Função de onda vezes a derivada segunda da própria função:

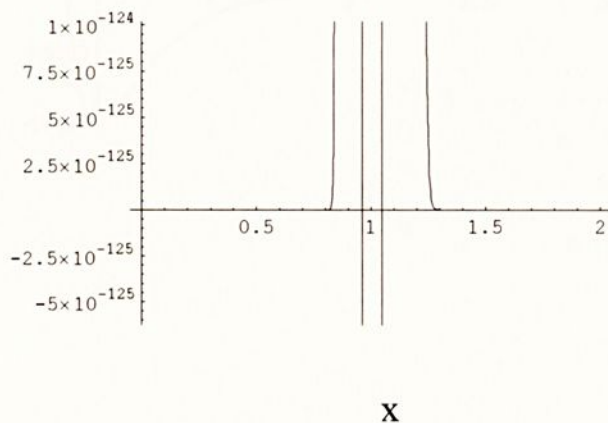
$$F1[x_, B_] = \text{psi}[x, B] D[\text{psi}[x, B], \{x, 2\}]$$

$$E^{-\frac{B}{4x^4}-110x} x^5 \left(-\frac{5 B E^{-\frac{B}{4x^4}-110x}}{x} + 20 E^{-\frac{B}{4x^4}-110x} x^3 + \right. \\ \left. 10 E^{-\frac{B}{4x^4}-110x} \left(-110 + \frac{B}{x^5} \right) x^4 + E^{-\frac{B}{4x^4}-110x} \left(-110 + \frac{B}{x^5} \right)^2 x^5 \right)$$

Gráfico da função de onda vezes a derivada segunda da própria função F1[x, B]:

$$\text{Plot}[F1[x, 108.25], \{x, 0, 2\}]$$

F1[x]



- Graphics -



Potencial de Lennard-Jones (10,6) dado em (5.3):

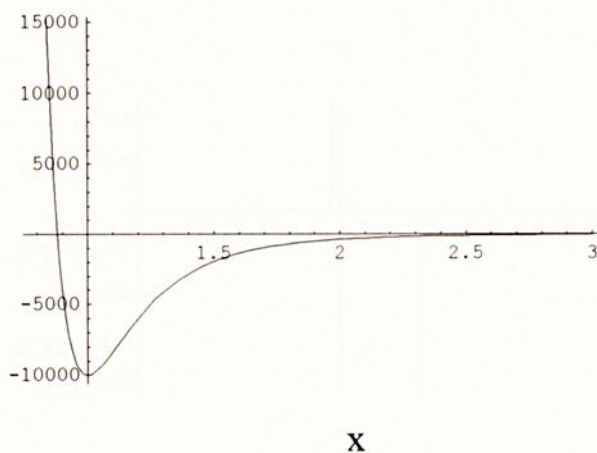
$$F2[x_, B_] = \left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{\lambda}{x^{10}}\right) - \left(\frac{5}{2}\right)\left(\frac{\lambda}{x^6}\right)$$

$$\frac{15000}{x^{10}} - \frac{25000}{x^6}$$

Gráfico do potencial de Lennard-Jones (10,6):

Plot[F2[x, 108.25], {x, 0.8, 3}]

F2[x]



- Graphics -

Função de onda ao quadrado $F0[x, B]$ vezes o potencial de Lennard-Jones (10,6) $F2[x, B]$:

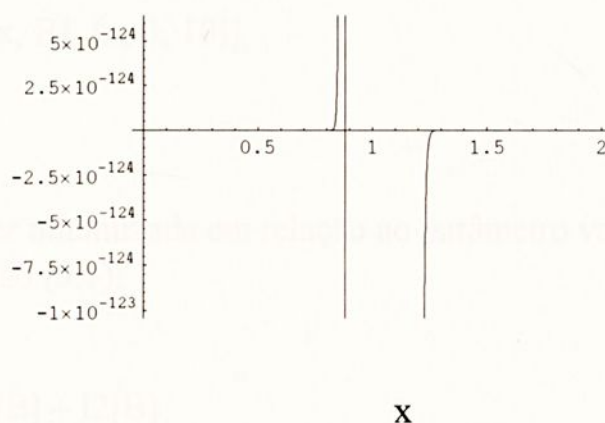
$$F3[x_, B_] = F0[x, B] F2[x, B]$$

$$E^{-\frac{B}{2x^4} - 220x} \left(\frac{15000}{x^{10}} - \frac{25000}{x^6} \right) x^{10}$$

Gráfico da função de onda ao quadrado vezes o potencial de Lennard-Jones (10,6) $F3[x, B]$:

`Plot[F3[x, 108.25], {x, 0, 2}]`

$F3[x]$



- Graphics -

Integração numérica da função de onda ao quadrado $F0[x, B]$, para x variando de 0 a 10:

$$I0[B_] = NIntegrate[F0[x, B], {x, 0, 10}]$$

$$NIntegrate[F0[x, B], {x, 0, 10}]$$

Integração numérica da função de onda vezes a derivada segunda da própria função $F1[x, B]$, para x variando de 0 a 10:

$$I1[B_] = NIntegrate[F1[x, B], {x, 0, 10}]$$

$$NIntegrate[F1[x, B], {x, 0, 10}]$$

Integração numérica da função de onda ao quadrado vezes o potencial de Lennard-Jones (10,6) $F3[x, B]$, para x variando de 0 a 10:

$$I2[B_] = NIntegrate[F3[x, B], {x, 0, 10}]$$

$$NIntegrate[F3[x, B], {x, 0, 10}]$$

Equação a ser minimizada em relação ao parâmetro variacional B dada pela expressão (5.7):

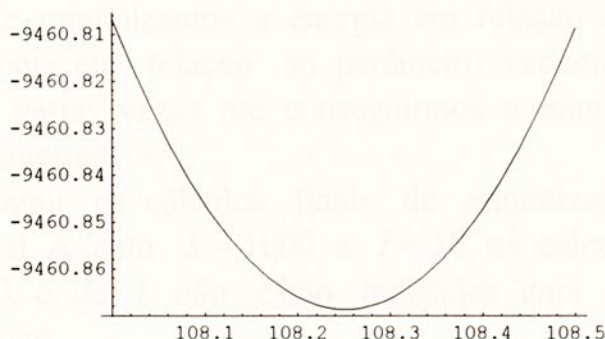
$$En[B_] = \frac{-I1[B] + I2[B]}{I0[B]}$$

$$\frac{-NIntegrate[F1[x, B], {x, 0, 10}] + NIntegrate[F3[x, B], {x, 0, 10}]}{NIntegrate[F0[x, B], {x, 0, 10}]}$$

Gráfico para a minimização da equação dada acima $En[B]$ em relação ao parâmetro variacional B .

Plot[$En[B]$, { B , 108, 108.5}]

$En[B]$



B

- Graphics -

Cálculo do valor da equação $En[B]$ no ponto de mínimo mostrado pelo gráfico acima:

$En[108.25]$

-9460.87

Cálculo para o mínimo de energia dado pela expressão (3.43) mostrada no item III. Observa-se que o valor obtido aqui para a energia é igual ao valor obtido com os cálculos feitos em relação ao parâmetro variacional A .

$$Ev = \frac{En[108.25]}{\lambda} = \frac{-9460.87}{10000}$$

-0.946087

APÊNDICE III

Potencial de Lennard-Jones (8,6): Cálculos necessários para a minimização da energia.

Com o objetivo de exemplificar os cálculos de minimização da energia para o potencial de Lennard-Jones (8,6), segue abaixo o procedimento em relação a dois parâmetros variacionais A e B.

Primeiramente, minimizamos a energia em relação ao parâmetro variacional A e depois em relação ao parâmetro variacional B, este processo é repetido várias vezes até conseguirmos a minimização em relação aos dois parâmetros.

Mostramos aqui, os cálculos finais de minimização para o parâmetro variacional A com $\lambda = 1000$ e $l = 10$, os cálculos para os outros valores de λ e de l não estão indicados uma vez que o procedimento é análogo.

III.1 - Cálculos de minimização em relação ao parâmetro variacional A.

Parâmetros:

$\lambda := 1000$

λ

1000

$H := 4$

H

4

$l := 10$

l

10

Parâmetro Variacional:

B := 37.75

B

37.75

Função de onda dada em (6.6):

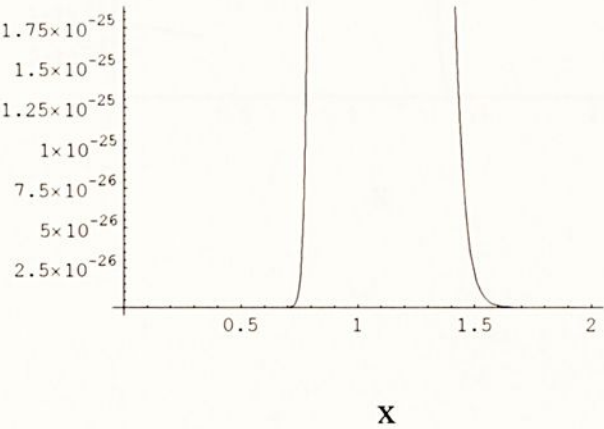
psi[x_, A_] = Exp[-B/(3 x^3) - A x] x^H

E^{-12.5833/x³ - A x} x⁴

Gráfico da função de onda dada acima:

Plot[psi[x, 38], {x, 0, 2}]

psi[x]



- Graphics -

Função de onda ao quadrado:

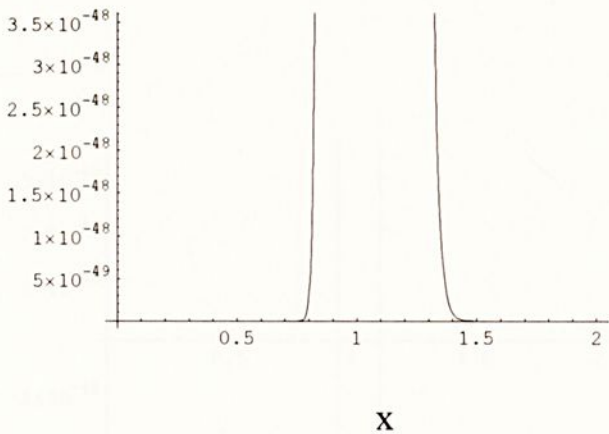
$$F0[x_, A_] = \text{psi}[x, A]^2$$

$$E^{-\frac{25.1667}{x^3} - 2 A x} x^8$$

Gráfico da função de onda ao quadrado:

$$\text{Plot}[F0[x, 38], \{x, 0, 2\}]$$

F0[x]



- Graphics -

Função de onda vezes a derivada segunda da própria função:

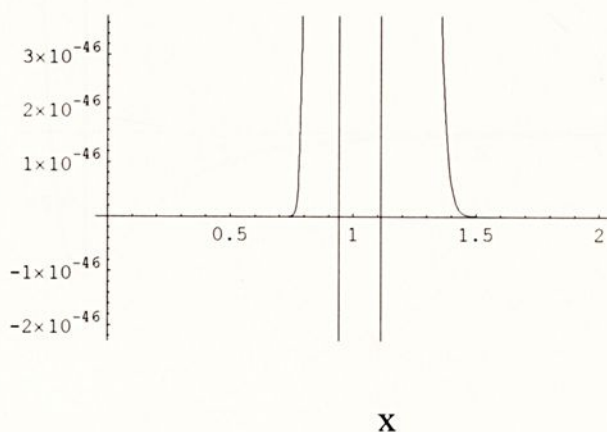
$$F1[x_, A_] = \text{psi}[x, A] D[\text{psi}[x, A], \{x, 2\}]$$

$$E^{-\frac{12.5833}{x^3} - Ax} x^4 \left(-\frac{151. E^{-\frac{12.5833}{x^3} - Ax}}{x} + 12 E^{-\frac{12.5833}{x^3} - Ax} x^2 + \right. \\ \left. 8 E^{-\frac{12.5833}{x^3} - Ax} \left(-A + \frac{37.75}{x^4} \right) x^3 + E^{-\frac{12.5833}{x^3} - Ax} \left(-A + \frac{37.75}{x^4} \right)^2 x^4 \right)$$

Gráfico da função de onda vezes a derivada segunda da própria função:

$$\text{Plot}[F1[x, 38], \{x, 0, 2\}]$$

F1[x]



- Graphics -

Potencial de Lennard-Jones (8,6) dado em (6.3):

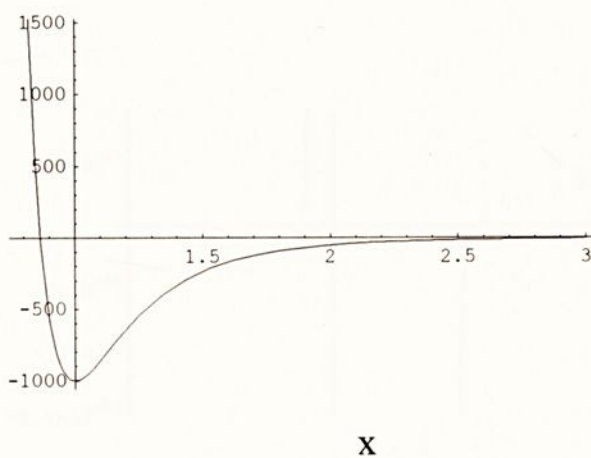
$$F2[x_, A_] = \frac{3 \lambda}{x^8} - \frac{4 \lambda}{x^6}$$

$$\frac{3000}{x^8} - \frac{4000}{x^6}$$

Gráfico do potencial de Lennard-Jones (8,6):

Plot[F2[x, 38], {x, 0.8, 3}]

F2[x]



- Graphics -

Função de onda ao quadrado $F0[x, A]$ vezes o potencial de Lennard-Jones (8,6) $F2[x, A]$ mais o termo de barreira do potencial:

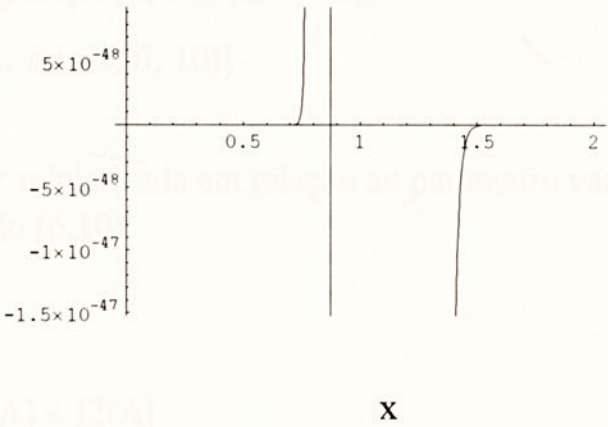
$$F3[x_, A_] = F0[x, A] \left(F2[x, A] + \frac{l(l+1)}{x^2} \right)$$

$$E^{-\frac{25.1667}{x^3}} - 2 A x \left(\frac{3000}{x^8} - \frac{4000}{x^6} + \frac{110}{x^2} \right) x^8$$

Gráfico da função dada acima $F3[x, A]$:

Plot[F3[x, 38], {x, 0, 2}]

F3[x]



- Graphics -

Integração numérica da função de onda ao quadrado $F0[x, A]$, para x variando de 0 a 10:

$$I0[A_] = NIntegrate[F0[x, A], {x, 0, 10}]$$

$$NIntegrate[F0[x, A], {x, 0, 10}]$$

Integração numérica da função de onda vezes a derivada segunda da própria função $F1[x, A]$, para x variando de 0 a 10:

$$I1[A_] = NIntegrate[F1[x, A], {x, 0, 10}]$$

$$NIntegrate[F1[x, A], {x, 0, 10}]$$

Integração numérica da função de onda ao quadrado vezes o potencial de Lennard-Jones (8,6) mais o termo de barreira do potencial $F3[x, A]$:

$$I2[A_] = NIntegrate[F3[x, A], {x, 0, 10}]$$

$$NIntegrate[F3[x, A], {x, 0, 10}]$$

Equação a ser minimizada em relação ao parâmetro variacional A dada pela expressão (6.10):

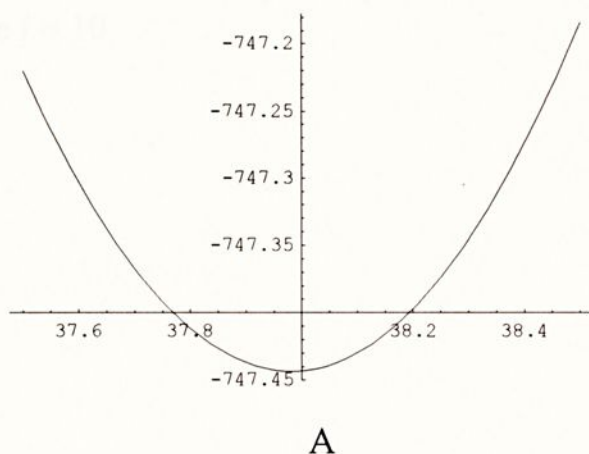
$$En[A_] = \frac{-I1[A] + I2[A]}{I0[A]}$$

$$(-NIntegrate[F1[x, A], {x, 0, 10}] + NIntegrate[F3[x, A], {x, 0, 10}]) / NIntegrate[F0[x, A], {x, 0, 10}]$$

Gráfico para a minimização da equação dada acima $En[A]$ em relação ao parâmetro variacional A :

Plot[$En[A]$, { A , 37.5, 38.5}]

$En[A]$



- Graphics -

Cálculo do valor da equação $En[A]$ no ponto de mínimo mostrado pelo gráfico acima:

$En[38]$

-747.443

Cálculo para o mínimo de energia dado pela expressão mostrada no item III.

$$Ev = \frac{En[38]}{\lambda} = \frac{-747.443}{1000}$$

-0.747443

III.2 - Cálculos de minimização em relação ao parâmetro variacional B.

Estão apresentados abaixo os cálculos finais de minimização em relação ao parâmetro variacional B para o potencial de Lennard-Jones (8,6) com $\lambda = 1000$ e $l = 10$.

Parâmetros:

$\lambda := 1000$

λ

1000

$H := 4$

H

4

$l := 10$

l

10

Parâmetro Variacional:

$A := 38$

A

38

Função de onda dada em (6.6):

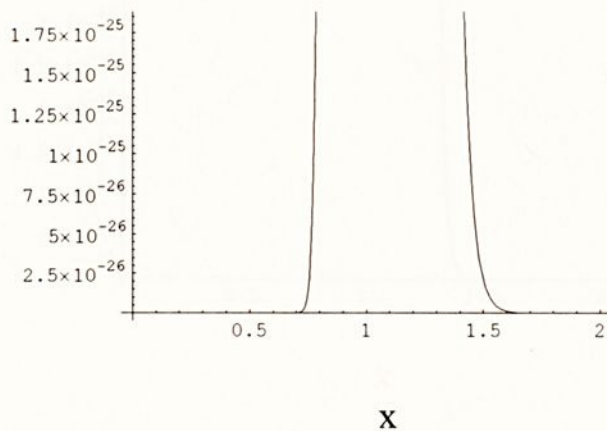
$$\psi[x, B_] = \text{Exp}\left[-\frac{B}{3x^3} - Ax\right] x^H$$

$$E^{-\frac{B}{3x^3} - 38x} x^4$$

Gráfico da função de onda dada acima:

Plot[psi[x, 37.75], {x, 0, 2}]

psi[x]



- Graphics -

Função de onda ao quadrado:

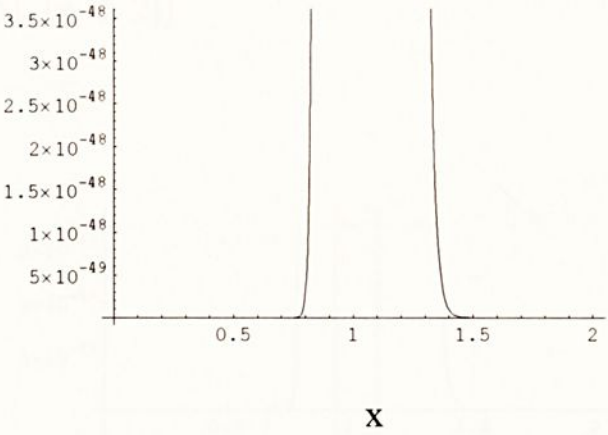
$$F0[x_, B_] = \text{psi}[x, B]^2$$

$$E^{-\frac{2B}{3x^3} - 76x} x^8$$

Gráfico da função de onda ao quadrado:

Plot[F0[x, 37.75], {x, 0, 2}]

F0[x]



- Graphics -

Função de onda vezes a derivada segunda da própria função:

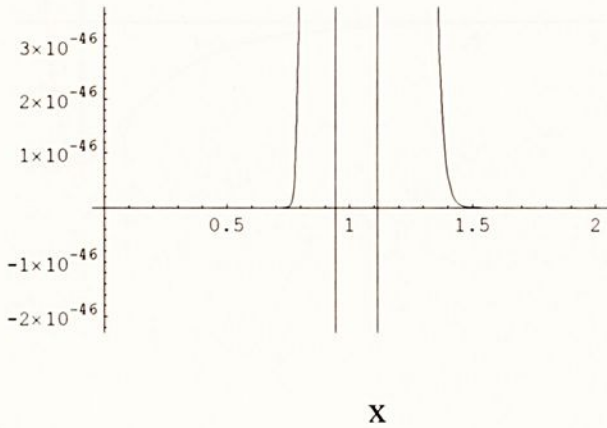
F1[x_, B_] = psi[x, B] D[psi[x, B], {x, 2}]

$$E^{-\frac{B}{3x^3}-38x} x^4 \left(-\frac{4 B E^{-\frac{B}{3x^3}-38x}}{x} + 12 E^{-\frac{B}{3x^3}-38x} x^2 + \right. \\ \left. 8 E^{-\frac{B}{3x^3}-38x} \left(-38 + \frac{B}{x^4} \right) x^3 + E^{-\frac{B}{3x^3}-38x} \left(-38 + \frac{B}{x^4} \right)^2 x^4 \right)$$

Gráfico da função de onda vezes a derivada segunda da própria função F1[x, B]:

Plot[F1[x, 37.75], {x, 0, 2}]

F1[x]



- Graphics -

Potencial de Lennard-Jones (8,6) dado em (6.3):

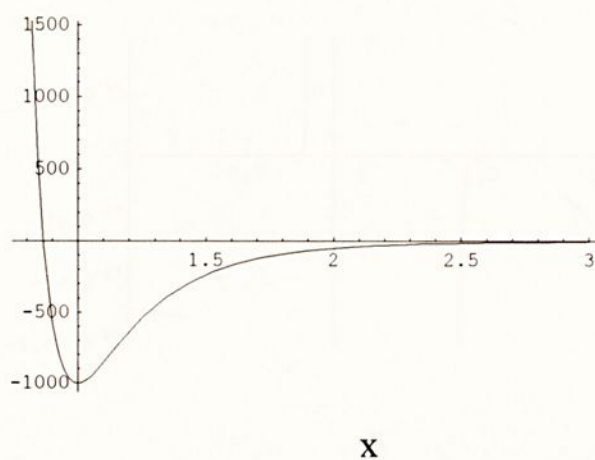
$$F2[x_, B_] = \frac{3 \lambda}{x^8} - \frac{4 \lambda}{x^6}$$

$$\frac{3000}{x^8} - \frac{4000}{x^6}$$

Gráfico do potencial de Lennard-Jones (8,6):

Plot[F2[x, 37.75], {x, 0.8, 3}]

F2[x]



- Graphics -

Função de onda ao quadrado $F0[x, B]$ vezes o potencial de Lennard-Jones (8,6) $F2[x, B]$ mais o termo de barreira do potencial:

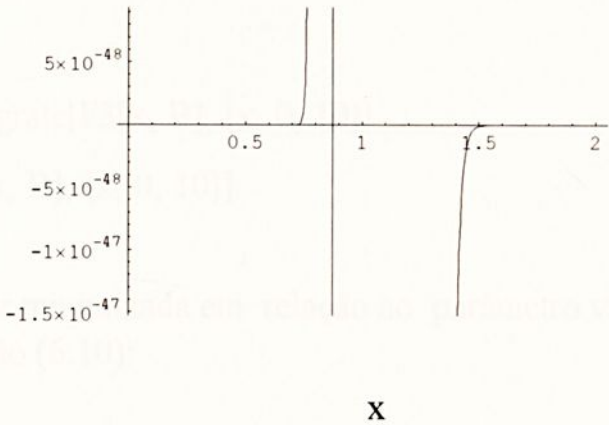
$$F3[x_, B_] = F0[x, B] \left(F2[x, B] + \frac{l(l+1)}{x^2} \right)$$

$$E^{-\frac{2B}{3x^3}-76x} \left(\frac{3000}{x^8} - \frac{4000}{x^6} + \frac{110}{x^2} \right) x^8$$

Gráfico da função dada acima $F3[x, B]$:

Plot[F3[x, 37.75], {x, 0, 2}]

F3[x]



- Graphics -

Integração numérica da função de onda ao quadrado $F0[x, B]$, para x variando de 0 a 10:

$$I0[B_]=NIntegrate[F0[x, B], \{x, 0, 10\}]$$

$$NIntegrate[F0[x, B], \{x, 0, 10\}]$$

Integração numérica da função de onda vezes a derivada segunda da própria função $F1[x, B]$, para x variando de 0 a 10:

$$I1[B_]=NIntegrate[F1[x, B], \{x, 0, 10\}]$$

$$NIntegrate[F1[x, B], \{x, 0, 10\}]$$

Integração numérica da função de onda ao quadrado vezes o potencial de Lennard-Jones (8,6) mais o termo de barreira do potencial $F3[x, B]$:

$$I2[B_]=NIntegrate[F3[x, B], \{x, 0, 10\}]$$

$$NIntegrate[F3[x, B], \{x, 0, 10\}]$$

Equação a ser minimizada em relação ao parâmetro variacional B dada pela expressão (6.10):

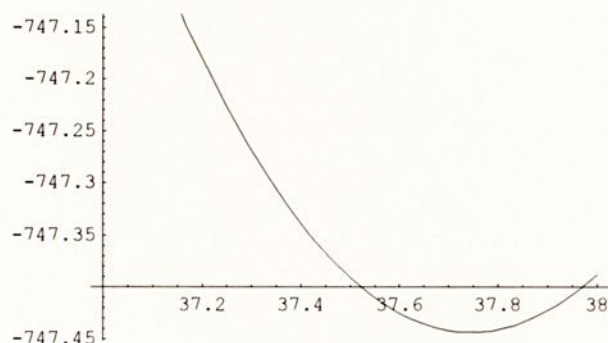
$$En[B_]=\frac{-I1[B]+I2[B]}{I0[B]}$$

$$\frac{-NIntegrate[F1[x, B], \{x, 0, 10\}] + NIntegrate[F3[x, B], \{x, 0, 10\}]}{NIntegrate[F0[x, B], \{x, 0, 10\}]}$$

Gráfico para a minimização da equação dada acima $En[B]$ em relação ao parâmetro variacional B :

Plot[$En[B]$, { B , 37, 38}]

$En[B]$



B

- Graphics -

Cálculo do valor da equação $En[B]$ no ponto de mínimo mostrado pelo gráfico acima:

$En[37.75]$

-747.443

Cálculo para o mínimo de energia:

$$Ev = \frac{En[37.75]}{\lambda} = \frac{-747.443}{1000}$$

-0.747443

