



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

FÁBIO FERREIRA MONTEIRO

NOVA ABORDAGEM VARIACIONAL PARA ESTUDO DE
SISTEMAS HIDROGENOIDES E HELIOIDES BASEADA NA
EQUAÇÃO DE HAMILTON-JACOBI

BRASÍLIA

2013

FÁBIO FERREIRA MONTEIRO

NOVA ABORDAGEM VARIACIONAL PARA ESTUDO DE
SISTEMAS HIDROGENOIDES E HELIOIDES BASEADA NA
EQUAÇÃO DE HAMILTON-JACOBI

Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Física da Universidade de Brasília,
como parte do requisito para obtenção do título
de Doutor em Física.

Orientador: Antônio Luciano de Almeida Fonseca

BRASÍLIA

2013

Dedico este trabalho à minha esposa,
pelo apoio incondicional,
pela inspiração diária,
pelo amor que nos une.

Agradecimentos

Muitas pessoas contribuíram de uma forma ou outra nesta caminhada. Sem elas os dias seriam mais longos e as noites muito mais curtas. Por fim o trabalho se completa, e com satisfação venho expressar meus agradecimentos a todos que me acompanharam e se fizeram presentes nos diversos momentos desta jornada. Reservo, no entanto, um agradecimento especial à minha família, que sempre me apoiou e me motivou em cada conquista, ao professor Paulo Brito, pelas horas salutares de discussões científicas, aos professores Bernhard Enders, Fábio Lima e David Azevedo pelo auxílio importante nos desafios computacionais, ao professor Daniel Nascimento, pelo apoio nas discussões matemáticas, à secretária Sandra Patrícia, sempre prestativa e muito eficiente e, por último, mais não menos importante, ao professor Antônio Luciano, pela energia e pela dedicação ao papel de orientador.

Resumo

O trabalho contido nesta tese apresenta uma nova abordagem numérica computacional para sistemas hidrogenoides, baseada na teoria de Hamilton-Jacobi e nas propriedades de transformação entre os grupos $O(3,1)$ e $SU(2)$ em um espaço plano de Minkowski, cujo desenvolvimento, que parte de uma equação de onda tipo Dirac, porém numa representação bi-dimensional, permite a previsão de autovalores de energia de altíssima precisão, com funções de onda extremamente simples. A partir desta abordagem desenvolvemos o programa computacional DIRAC-LIKE que, no tratamento de sistemas hidrogenoides, se mostrou eficiente, elegante e simples, onde foi possível explorar e se beneficiar do método variacional, sem os desconfortos do chamado colapso variacional. Além disso, algumas funções de onda geradas pelo programa DIRAC-LIKE foram testadas no cálculo de secções de choque diferenciais envolvendo processos de espalhamento fotoelétrico, apresentando excelentes resultados. O sucesso do método para sistemas hidrogenoides sugeriu uma extensão para os sistemas helioides, cujo desenvolvimento já está em andamento. Uma versão preliminar deste método, com abordagem não relativística semelhante à de Hylleraas, é também apresentada neste trabalho e, a partir dela, desenvolvemos o programa computacional HELIUM TEST que oferece valores numéricos de energia para os estados fundamental e excitados, além de suas respectivas funções de onda, atendendo às premissas de simplicidade e razoável precisão. Alguns destes valores, incluindo alguns estados excitados, são apresentados e comentados neste trabalho.

Abstract

The work contained within this thesis presents a new numerical approach for computing hydrogen-like systems, based on Hamilton-Jacobi theory and the transformation properties between $O(3,1)$ and $SU(2)$ groups in a Minkowski flat space, whose development, starting from a Dirac-like equation, but in a bi-dimensional representation, allows the prediction of high precision energy eigenvalues, with extremely simple wave functions. From this approach we have developed the DIRAC-LIKE program that, in the treatment of hydrogen-like systems, has proved to be efficient, elegant and simple, and where it was possible to explore the benefits of using the variational method, without the discomforts of the so-called variational collapse. Besides that, some wave functions generated by the DIRAC-LIKE program were tested in the calculation of photoelectric effect differential cross sections, with excellent results. The success of the method for the hydrogen-like systems has suggested an extension to helium-like systems, whose development is already in progress. A preliminary version of this method in a non-relativistic approach, similar to that of Hylleraas, is also presented in this work and, based on it, we have developed the HELIUM TEST program for calculating numerical values of energy from ground and excited states, and their respective wave functions, taking into account the assumptions of simplicity and reasonable accuracy. Some of these values, including some excited states are presented and discussed in this work.

Sumário

Resumo	I
Abstract	II
Lista de tabelas	VI
Lista de gráficos	VII
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Hidrogenoides e Helioides	1
1.2 Colapso variacional	1
1.3 Anomalias nas previsões não relativísticas	3
1.4 Uma nova abordagem	5
1.5 Objetivos deste trabalho	6
1.6 Esboço da tese	7
Capítulo 2 – Fundamentos	10
2.1 Elementos de mecânica clássica	10
2.2 Elementos de mecânica relativística	11
2.3 Equação de Dirac	12
2.4 Método variacional	21
2.5 Grupos ortogonais	23
2.6 Grupo unitário unimodular	24
Capítulo 3 – Hidrogenoides: uma nova abordagem	26
3.1 Referencial inercial	26
3.2 Referencial não inercial	26
3.3 Cálculo numérico variacional	30
Capítulo 4 – Helioides: abordagem preliminar	34

4.1 Introdução	34
4.2 Metodologia	36
Capítulo 5 – Resultados	39
5.1 Energia dos hidrogenoides	39
5.2 Função de onda hidrogenoide: alguns estados excitados	46
5.3 Função hidrogenoide: grande VS pequena componente	52
5.5 Função hidrogenoide: Dirac VS nossa abordagem	57
5.6 Função hidrogenoide: densidade de probabilidade	61
5.7 Energia dos helioides	64
Capítulo 6 – Aplicações	68
6.1 – Espalhamento: comparação com Schrödinger	68
6.2 – Espalhamento: comparação com Born	70
6.3 – Espalhamento: comparação com Sauter	71
6.4 – Espalhamento: comparação com Dirac	73
Conclusões e perspectivas	75
Apêndice A – Espalhamento	77
A1 – Espalhamento	77
A2 – Espalhamento fotoelétrico	78
A3 – Aproximação de Born de fotoionização	79
A4 – Aproximação de Sauter de fotoionização	80
Apêndice B – O programa DIRAC-LIKE	81
B1 Motivação	81
B2 Restrições sobre a complexidade do problema	81
B3 Vantagem da abordagem	81
B4 Características do programa	82
B5 Tempo típico de processamento	84

Apêndice C – O programa HELIUM TEST _____	89
C1 Motivação _____	89
C2 Restrições sobre a complexidade do problema _____	89
C3 Vantagens da abordagem _____	89
C4 Características do programa _____	90
C5 Tempo típico de processamento _____	91
Bibliografia _____	97

Lista de tabelas

Tabela 1 – Comparação entre as notações de Dirac, a espectroscópica e a notação adotada em nossa abordagem.	41
Tabela 2 – Energia relativística para o estado fundamental e estados excitados para vários números quânticos n e j do átomo de hidrogênio.	42
Tabela 3 – Energia relativística do estado fundamental e de alguns estados excitados para o íon hidrogenoide He^+ .	42
Tabela 4a – Energia relativística do estado fundamental para todos os íons hidrogenoides com $Z = 1$ até $Z = 66$.	43
Tabela 4b – Energia relativística do estado fundamental para todos os íons hidrogenoides com $Z = 67$ até $Z = 102$.	44
Tabela 5 – Energia relativística do estado fundamental dos sistemas Hidrogenoides com $Z = 2, 10, 24, 26, 50, 90, 110$.	44
Tabela 6 – Energias, levando-se em conta a massa de repouso do elétron, e portanto, com valores positivos, em rydberg, para alguns estados excitados do hidrogênio.	45
Tabela 7 – Níveis de energia, sem levar em conta a massa de repouso do elétron, e portanto, com valores negativos, em hartree, para alguns estados excitados do hidrogênio, descontados a energia de repouso.	45
Tabela 8 – Energias do estado fundamental do hidrogênio heliíide H^- , em unidades de Hartree.	66
Tabela 9 – Energias do estado fundamental do hélio, em unidades de Hartree.	66
Tabela 10 – Energias do estado fundamental do hidrogênio heliíide H^- , em unidades de Hartree, em função das variáveis “ m ” e “ n ”.	66
Tabela 11 – Energias do estado fundamental do hélio, em unidades de Hartree, em função das variáveis “ m ” e “ n ”.	67
Tabela 12 – Energias do estado fundamental dos íons helioides de $Z = 2$ até $Z = 10$, em unidades de eletron-volt.	67
Tabela 13 – Energias, em hartree, para alguns estados excitados do hélio.	67
Tabela 14 – Tempo típico de processamento para diversos Z 's e diversos estados ligados.	84

Lista de gráficos

Gráfico 1 – Grande componente para alguns estados excitados do hidrogênio.	47
Gráfico 2 – Pequena componente para alguns estados excitados do hidrogênio.	47
Gráfico 3 – Grande componente para alguns estados excitados do hélio hidrogenoide.	48
Gráfico 4 – Pequena componente para alguns estados excitados do hélio hidrogenoide.	48
Gráfico 5 – Grande componente para alguns estados excitados do neônio hidrogenoide.	49
Gráfico 6 – Pequena componente para alguns estados excitados do neônio hidrogenoide.	49
Gráfico 7 – Grande componente para alguns estados excitados do cromo hidrogenoide.	50
Gráfico 8 – Pequena componente para alguns estados excitados do cromo hidrogenoide.	50
Gráfico 9 – Grande componente para alguns estados excitados do tório hidrogenoide.	51
Gráfico 10 – Pequena componente para alguns estados excitados do tório hidrogenoide.	51
Gráfico 11 – Grande e pequena componentes para o hidrogênio.	53
Gráfico 12 – Grande e pequena componentes para o hélio hidrogenoide.	53
Gráfico 13 – Grande e pequena componentes para o neônio hidrogenoide.	54
Gráfico 14 – Grande e pequena componentes para o ferro hidrogenoide.	54
Gráfico 15 – Grande e pequena componentes para o urânio hidrogenoide.	55
Gráfico 16 – Grande e pequena componentes para o darmstádio hidrogenoide.	55
Gráfico 17 – Grande e pequena componentes para o ununóctio hidrogenoide.	56
Gráfico 18 – Grande componente para o alguns átomos.	56
Gráfico 19 – Pequena componente para o alguns átomos.	57
Gráfico 20 – Grande componente (Dirac vs Nosso trabalho) hidrogênio.	58
Gráfico 21 – Grande componente (Dirac vs Nosso trabalho) hélio hidrogenoide.	59
Gráfico 22 – Grande componente (Dirac vs Nosso trabalho) neônio hidrogenoide.	59
Gráfico 23 – Grande componente (Dirac vs Nosso trabalho) cromo hidrogenoide.	60
Gráfico 24 – Grande componente (Dirac vs Nosso trabalho) tório hidrogenoide.	60

Gráfico 25 – Densidade de probabilidade para o hidrogênio	61
Gráfico 26 – Densidade de probabilidade para o hélio hidrogenoide	62
Gráfico 27 – Densidade de probabilidade para o neônio hidrogenoide	62
Gráfico 28 – Densidade de probabilidade para o cromo hidrogenoide	63
Gráfico 29 – Densidade de probabilidade para o tório hidrogenoide	63
Gráfico 30 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o hidrogênio (Schrödinger vs Nosso trabalho)	69
Gráfico 31 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o hélio hidrogenoide (Schrödinger vs Nosso trabalho)	69
Gráfico 32 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o neônio hidrogenoide (Schrödinger vs Nosso trabalho)	70
Gráfico 33 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o hidrogênio (Born vs Nosso trabalho)	71
Gráfico 34 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o hélio hidrogenoide (Born vs Nosso trabalho)	71
Gráfico 35 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o hidrogênio (Sauter vs Nosso trabalho)	72
Gráfico 36 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o hélio hidrogenoide (Sauter vs Nosso trabalho)	72
Gráfico 37 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o hidrogênio (Dirac vs Nosso trabalho)	73
Gráfico 38 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o ferro hidrogenoide (Dirac vs Nosso trabalho)	74
Gráfico 39 – Seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico para o tório hidrogenoide (Dirac vs Nosso trabalho)	74

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Hidrogenoides e Helioides

Os sistemas hidrogenoides e helioides ocuparam um papel importante no desenvolvimento da Mecânica Quântica e ainda hoje, por suas características peculiares, se apresentam como sistemas propícios para ensaios de novas técnicas e abordagens alternativas, antes mesmo de serem estendidas a sistemas maiores e mais complexos.

Nas últimas décadas, no entanto, a demanda por formulações numéricas cada vez mais precisas e, ao mesmo tempo, cada vez menos caras do ponto de vista computacional, vem crescendo e percebe-se, nos últimos anos, grande progresso em ampliar os procedimentos teóricos e computacionais para cálculos de alta precisão, principalmente no que diz respeito aos sistemas helioides [1]. Nesse contexto, a teoria não relativística falha em descrever certas características observadas nas propriedades de átomos e moléculas e, apesar dessas falhas serem ainda mais notórias quando se procura descrever a estrutura eletrônica dos elementos mais pesados da tabela periódica, os resultados são insatisfatórios mesmo no estudo de sistemas atômicos constituídos por átomos mais leves, mas que envolva excelente precisão.

As modelagens teóricas, as simulações computacionais, e os resultados experimentais têm demonstrado, inequivocamente, que numa descrição mais completa dos átomos e moléculas os efeitos relativísticos guardam grande importância e não podem ser negligenciados. Em um cálculo de energia bastante preciso com H_2^+ e H_2 , por exemplo, as contribuições relativísticas são absolutamente evidentes [2].

1.2 Colapso variacional

Embora a formulação teórica relativística proposta por Dirac para sistemas hidrogenoides seja bastante inspiradora, quando se pensa nas características de átomos e moléculas que, experimentalmente, discordam das previsões apresentadas pela teoria não relativística, os cálculos numéricos envolvendo a equação de Dirac,

para estados ligados de uma partícula [3], apresentam instabilidade nos métodos variacionais por conta dos estados de energia negativa no espectro do operador de Dirac.

Neste sentido, várias abordagens foram propostas para o tratamento da equação de Dirac, baseadas, por exemplo, no quadrado dos operadores de Dirac [4], na formulação minimax [5] [6], no uso de bases especiais [7] e mesmo métodos mais elaborados foram propostos [8]. Contudo, nenhuma destas metodologias forneceu uma resposta completa e satisfatória [1].

O princípio variacional, que na teoria não relativística se apresenta como uma técnica poderosa e largamente utilizada para construção de autovalores e autofunções aproximadas da equação de Schrödinger, falha imediatamente quando aplicado à equação de Dirac, onde o valor esperado da Hamiltoniana de Dirac é ilimitada por baixo por conta do contínuo de energia negativa em seu espectro.

Do ponto de vista numérico, o colapso variacional e a existência de estados espúrios são problemas sérios que podem ser contornados em casos especiais utilizando-se operadores de projeção para fora dos estados de energia negativa ou impondo, por exemplo, condições adicionais de fronteira [7].

Mais recentemente, conforme apontam alguns autores [9] [10], na literatura da última década vemos ainda uma referência recorrente ao chamado “*Brown-Ravenhall disease*”. Ele consiste basicamente na dificuldade encontrada na aplicação de métodos variacionais para resolver equações relativísticas de muitos elétrons. Se considerarmos, por exemplo, dois estados ligados de partículas não interagentes, cada um contendo um elétron, estes estados são degenerados com uma infinidade de estados nos quais uma partícula é excitada para dentro do *continuum* positivo enquanto a outra decai para dentro do *continuum* negativo. Ligando-se a interação, o sistema se dissolve para dentro dos dois *continua*.

A possibilidade da dissolução do *continuum* tem sido citada como uma das razões para abandonar as equações de Dirac-Coulomb como um alvo para abordagens variacionais e utilizar exclusivamente a teoria de perturbação.

1.3 Anomalias nas previsões não relativísticas

O estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas tem despertado cada vez mais o interesse de pesquisadores e cientistas. As formulações relativísticas têm sido largamente utilizadas para prever os níveis de energia atômicos, as taxas de transição, as seções de choque de colisão [11] e, certas características e comportamentos de átomos e moléculas, observados experimentalmente, cujas quais as teorias não relativísticas demonstraram ser incapazes de prever satisfatoriamente.

Apenas para ilustrar, podemos dividir algumas destas anomalias nas previsões não relativísticas em cinco grupos:

- a) Anomalias associadas ao comprimento das ligações.

Pela teoria não relativística, o comportamento esperado para o comprimento de ligação do metal-carbono nos compostos dimetil do grupo 12, era um crescimento do Zn para o Cd e novamente do Cd para o Hg, contudo, embora as determinações experimentais confirmem o crescimento no comprimento de ligação do Zn para o Cd, elas apresentam um decréscimo do Cd para o Hg, contrariando as previsões não relativísticas. Nos hidretos metálicos de cunhagem, CuH, AgH e AuH, temos a mesma característica no comportamento de ligação e, ainda a título de exemplo, cálculos de Hartree-Fock não relativísticos (NRHF) para o AuH [9] prevêm um comprimento de ligação de 183 pm, enquanto que o valor experimental observado é de 152 pm.

- b) Anomalias associadas ao potencial de ionização.

A teoria não relativística prevê um crescimento no potencial de ionização dos elementos do bloco-p, quando a ocupação da camada de valência p vai de p^1 para p^3 , devido ao crescimento na carga nuclear que é apenas parcialmente compensada pela blindagem dos outros elétrons de valência. De p^3 a p^4 prevê um decréscimo no potencial de ionização, devido à perda de energia de troca com os elétrons emparelhados. Finalmente, de p^4 para p^6 prevê um crescimento similar como o de p^1 a p^3 pela mesma razão. Contudo, o que se verifica experimentalmente é que, embora este padrão siga como o esperado quando o número quântico n é 2,3 e 4, para n igual a 6 observa-se, contrariamente ao esperado, um comportamento oposto, ou seja, há

um decréscimo no potencial de ionização de p^2 para p^3 e um crescimento de p^3 para p^4 [9].

c) Anomalias associadas ao efeito de "pares inertes".

Nos sistemas contendo elementos pesados, a teoria não relativística falha na previsão e na explicação adequada do "efeito de pares inertes". Os elementos da família do Boro apresentam configuração eletrônica terminada em ns^2np^1 , ou seja, com três elétrons na última camada eletrônica, levando à possibilidade de fazer três ligações. Contudo, descendo pelo grupo, verifica-se uma tendência crescente dos elementos Ga, In e Tl em formar compostos monovalentes. Este comportamento, chamado "efeito do par inerte", mostra que se a energia necessária para desemparelhar os elétrons for maior que a energia liberada na formação da ligação, então os elétrons permanecerão emparelhados. Esse efeito também ocorre em elementos pesados de outros grupos como o Sn e Pb (grupo IV) e Sb e Bi (grupo V) [11].

d) Anomalias associadas à densidade radial.

A comparação das distribuições de densidades radiais de um sistema hidrogenoide, que pode ser obtida a partir das soluções analíticas das equações de Dirac e Schrödinger, permite-nos observar os efeitos dinâmicos primários da relatividade, sem as complicações introduzidas pelas interações elétron-elétron em sistemas multieletrônicos. Para hidrogenoides pesados como Hg^{79+} , onde a carga nuclear $Z = 80$ é grande o suficiente para mostrar efeitos dinâmicos relativísticos apreciáveis, as curvas construídas pela modelagem relativística são sempre mais internas que as respectivas curvas construídas pela modelagem não relativística [12].

Ainda como exemplo de anomalia associada à densidade radial, o fato de o átomo de mercúrio ($Z = 80$) ser líquido à temperatura ambiente é atribuído à contração relativística da camada preenchida $6s^2$ [13] [2].

e) Anomalias associadas à estrutura de banda.

Talvez o exemplo mais notável de anomalia associada à estrutura de banda seja o caso da cor dourada do ouro metálico. Os cálculos não relativísticos aplicados à estrutura de banda do ouro metálico superestimam o espaçamento entre as bandas 5d

e 6d e prediz absorção na região do UV, o qual daria ao ouro metálico uma aparência similar à da prata, ou seja, pela teoria não relativística o ouro metálico deveria ser prateado [13] [14].

1.4 Uma nova abordagem

Os exemplos citados anteriormente servem para evidenciar que apesar de os efeitos relativísticos serem pequenos nos dois primeiros períodos da tabela periódica, e modelos não relativísticos serem uma boa primeira aproximação para muitas descrições de processos químicos envolvendo o primeiro e segundo período de elementos, modelos quânticos relativísticos confiáveis são essenciais para moléculas contendo elementos pesados como os metais de transição, os lantanídeos e os actinídeos [15].

Em 1928 Dirac propôs uma equação relativística [16] que se mostrou bastante satisfatória na descrição do espectro do sistemas hidrogenoides incluindo a estrutura fina. No entanto, a presença dos estados de energia negativos associados ao operador de Dirac produziu certo desconforto na formulação de métodos computacionais principalmente no que se referia ao método variacional.

Em 1929, Breit tentou estender a teoria de Dirac para os sistemas helioides introduzindo uma correção relativística à interação de Coulomb, que se tornou universalmente conhecida como “interação de Breit”. Várias objeções foram apresentadas contra a equação de Breit para os helioides, em particular o fato de que ela não era um invariante de Lorentz e também, que era apenas uma aproximação para a completa interação relativística [10].

Mais recentemente, em 2011, uma nova abordagem baseada na teoria clássica de campos, para estudar sistemas atômicos e moleculares, foi proposta por Nascimento e Fonseca [17], onde, considerando a equivalência entre as equações de Hamilton-Jacobi e Dirac, e também as propriedades de transformação entre os grupos $O(3,1)$ e $SU(2)$ em um espaço plano de Minkowsky, obteve-se uma equação de onda tipo clássica quantizada, na qual o elétron foi considerado como uma entidade tipo partícula, ao invés da usual entidade tipo onda, proposta pela mecânica quântica.

O resultado obtido guarda grande semelhança com a equação de Dirac original, reproduzindo a mesma solução analítica para a energia dos átomos hidrogenoides, porém com a vantagem de ser definida em apenas duas dimensões, e permitir a previsão de autovalores de energia de altíssima precisão, com funções de onda extremamente simples.

Partindo desta abordagem, desenvolvemos o programa computacional DIRAC-LIKE baseado num método variacional semelhante ao de Hylleraas, que, no tratamento de sistemas hidrogenoides, se mostrou eficiente, elegante e simples, onde foi possível explorar e se beneficiar do método variacional, sem os desconfortos do chamado colapso variacional [18]. Além disso, algumas funções de onda geradas pelo programa DIRAC-LIKE foram testadas no cálculo de secções de choque diferenciais envolvendo processos de espalhamento fotoelétrico, apresentando excelentes resultados.

O sucesso do método para sistemas hidrogenoides sugeriu uma extensão para os sistemas helioides, cujo desenvolvimento já está em andamento. Uma versão preliminar deste método, com abordagem não relativística semelhante à de Hylleraas, é também apresentada neste trabalho e, a partir dela, desenvolvemos o programa computacional HELIUM TEST que oferece valores numéricos de energia para os estados fundamental e excitados, além de suas respectivas funções de onda, atendendo às premissas de simplicidade e razoável precisão. Alguns destes valores, incluindo alguns estados excitados, são apresentados e comentados neste trabalho.

1.5 Objetivos deste trabalho

O presente trabalho se propõe a:

a) tratar os sistemas hidrogenoides à partir da solução exata de uma equação diferencial completamente original e construída por um procedimento semelhante ao de Dirac.

b) construir uma modelagem computacional em um referencial não inercial e bi-dimensional de uma maneira iterativa, baseada no método variacional de Hylleraas e que não apresente o problema do “colapso variacional”.

c) desenvolver um procedimento numérico, em linguagem de programação “Maple”, que seja simples e elegante, para obtenção de uma função de onda que descreva adequadamente os sistemas hidrogenoides com excelente precisão e simplicidade nas funções de onda.

d) Mostrar que embora os efeitos relativísticos sejam notórios em elementos mais pesados, dependendo do grau de precisão que se deseja obter, tais efeitos tornam-se relevantes mesmo em elementos mais leves.

e) Mostrar que a nova abordagem baseada na teoria clássica de campo, para estudar sistemas atômicos e moleculares em um sistema de referência não inercial [17], pode ser numericamente bem sucedida para sistemas hidrogenoides.

f) Apresentar uma versão preliminar de uma abordagem numérica não relativística que seja capaz de gerar valores de energia para os estados fundamental e excitados de sistemas helioides, de modo que as funções de onda sejam simples e precisas.

g) Desenvolver um procedimento numérico computacional, numa abordagem preliminar não relativística, em linguagem de programação “Maple”, que seja simples e elegante, para obtenção de valores de energia para os estados fundamental e excitados de sistemas helioides e suas respectivas funções de onda que descreva adequadamente os sistemas helioides com simplicidade e precisão.

1.6 Esboço da tese

Com a finalidade de obter melhor entendimento do assunto, a tese apresentada neste trabalho está organizada em seis capítulos e três apêndices.

No capítulo 1, além de introduzir o assunto, apresentamos uma motivação ao tema, apontando uma variedade de situações onde se faz evidente a necessidade de considerações relativísticas na interpretação e entendimento de alguns fenômenos e características peculiares de certos átomos e moléculas e finalizamos mostrando o porquê de introduzir uma nova abordagem numérica computacional.

No capítulo 2, apresentamos alguns dos fundamentos necessários para a compreensão de diversos aspectos teóricos envolvidos nesta área e principalmente para facilitar o entendimento da nova abordagem numérica computacional apresentada neste trabalho.

No capítulo 3 apresentamos a base teórica da nossa contribuição, propriamente dita onde fica evidente que, apesar de estamos trabalhando em duas dimensões, nosso método serve como espelho da metodologia proposta por Dirac, obtendo inclusive, o mesmo conjunto de autovalores de energia.

No capítulo 4 apresentamos uma abordagem preliminar, numa representação não relativística semelhante à de Hylleraas, mas que é capaz de obter valores de energia para os estados fundamental e excitados de sistemas helioides, com boa precisão e simplicidade nas funções de onda.

No capítulo 5 apresentamos os resultados obtidos para sistemas hidrogenoides, como tabelas de energia de altíssima precisão, um quadro comparativo entre as notações de Dirac, a notação espectroscópica e a notação utilizada em nossa abordagem, bem como diversos gráficos que permitem a visualização do comportamento das funções de onda geradas pelo programa computacional DIRAC-LIKE, para alguns hidrogenóides escolhidos, e sua comparação com as funções de onda de Dirac. Alguns destes dados já foram publicados no “Journal of Modern Physics”, num artigo intitulado “A variational Approach for Numerically Solving the Two-Component Radial Dirac Equation for One-Particle Systems” [18]. Ainda neste capítulo, apresentamos também os resultados obtidos para sistemas helioides, como algumas tabelas de valores de energia obtidos pelo programa computacional HELIUM TEST bem como sua comparação com os resultados de outros autores, para alguns helioides escolhidos.

No capítulo 6 apresentamos uma aplicação das funções de onda geradas pelo programa computacional DIRAC-LIKE no tratamento de seções de choque diferenciais de efeito fotoelétrico, onde comparamos nossos resultados numéricos com os obtidos numericamente por funções de onda de Schrödinger, com as aproximações analíticas de Born, e com a aproximação relativística de Sauter. Como os resultados foram compatíveis apenas para pequenos números atômicos, comparamos em caráter

qualitativo, e apenas usando a grande componente da função de onda de Dirac, a seção de choque diferencial de efeito fotoelétrico, obtida pelo nosso método, com o obtido pelo método de Dirac, onde encontramos um padrão constante para todos os números atômicos calculados.

Por fim, no apêndice A apresentamos um breve ensaio sobre a teoria de espalhamento fotoelétrico, incluindo as aproximações de Born e Sauter, no apêndice B apresentamos o programa computacionais DIRAC-LIKE desenvolvido durante o programa de doutorado, com a finalidade de obtenção de autovalores de energia de altíssima precisão e funções de onda extremamente simples para o tratamento de sistemas hidrogenoides e, no apêndice C apresentamos o programa computacional HELIUM TEST desenvolvido durante o programa de doutorado, como uma versão preliminar e não relativística, para obtenção de valores de energia dos estados fundamental e excitados de sistemas helioides.

Capítulo 2 – Fundamentos

2.1 Elementos de mecânica clássica

Um dos princípios básicos da mecânica clássica é o formalismo lagrangeano [19] e [20], segundo o qual um sistema clássico bi-dimensional pode ser descrito por uma “densidade lagrangeana” construída como função das coordenadas espaciais x e y , de uma função auxiliar $\chi(x, y)$ e de seu gradiente $\partial^\mu \chi(x, y)$, que pode ser dada como uma função da forma

$$L = L(x, y, \chi(x, y), \partial^\mu \chi(x, y)). \quad (2.1)$$

A Integração da densidade lagrangeana sobre as variáveis x e y , no intervalo em que o sistema se encontra definido, define a função lagrangeana I e, dentro do limite de continuidade em que sistema clássico é definido, o “princípio de Hamilton”, é dado por

$$\delta I = \delta \int L dx dy = 0. \quad (2.2)$$

A substituição da Eq. (2.1) na Eq. (2.2) conduz a

$$\delta I = \delta \int dx dy \left[L(x, y, \chi(x, y), \partial^\mu \chi(x, y)) \right] = 0, \quad (2.3)$$

que, por diferenciação direta torna-se

$$\int dx dy \left[\frac{\partial L}{\partial(\partial_x \chi)} \delta(\partial_x \chi) + \frac{\partial L}{\partial(\partial_y \chi)} \delta(\partial_y \chi) - \frac{\partial L}{\partial \chi} \delta \chi \right] = 0. \quad (2.4)$$

Lembrando que a variação de $\chi(x, y)$ é nula nos limites da integração, a integração por partes da Eq. (2.4) nas variáveis x e y nos leva a

$$\int dx dy \left[\partial_x \frac{\partial L}{\partial(\partial_x \chi)} + \partial_y \frac{\partial L}{\partial(\partial_y \chi)} - \frac{\partial L}{\partial \chi} \right] \delta \chi = 0. \quad (2.5)$$

Por fim, a Eq. (2.5) somente é possível se o integrando for identicamente nulo e dessa forma chegamos a tão conhecida equação de movimento de Euler-Lagrange

$$\partial_x \frac{\partial L}{\partial(\partial_x \chi)} + \partial_y \frac{\partial L}{\partial(\partial_y \chi)} - \frac{\partial L}{\partial \chi} = 0, \quad (2.6)$$

2.2 Elementos de mecânica relativística

Na mecânica relativística a energia E e o momentum \vec{p} de uma partícula livre de massa m e velocidade \vec{v} são dadas pelas expressões [21]

$$E = \frac{mc^2}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} \quad (2.7)$$

e

$$\vec{p} = \frac{m\vec{v}}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} \quad (2.8)$$

onde é fácil observar que:

- para $v=0$, o momentum torna-se nulo (partícula em repouso) e, a energia torna-se $E = E_0 = mc^2$, que é conhecida como a “energia de repouso” de uma partícula;
- para pequenas velocidades ($v \ll c$) a Eq. (2.8) reproduz o momentum clássico $\vec{p} = m\vec{v}$ e a Eq. (2.7) expandida numa série em potencias de v/c

$$E \approx mc^2 + \frac{mv^2}{2}, \quad (2.9)$$

reproduz, a menos do termo de energia de repouso, a expressão clássica da energia cinética de uma partícula; e

- para para $v = c$, a energia e o momentum tornam-se infinitos.

Quando a energia da partícula é expressa em termos de seu momentum ela é chamada de função hamiltoniana e pode ser expressa por

$$H = \sqrt{c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4}. \quad (2.10)$$

A grandeza p_μ , com componentes $\left(\vec{p}, \frac{i}{c}H\right)$ é chamado de quadrivetor momento-energia e satisfaz a relação

$$p_\mu p_\mu + m^2 c^2 = 0. \quad (2.11)$$

No caso da partícula de massa m e carga e estar se movendo em um campo eletromagnético, onde o quadripotencial $A_\mu = (\vec{A}, iA_0)$, o momentum generalizado e a função hamiltoniana serão dados por

$$\vec{p} = \frac{m\vec{v}}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} + \frac{e}{c}\vec{A} \quad (2.12)$$

e

$$H = eA_0 + \sqrt{c^2 \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + m^2 c^4} \quad (2.13)$$

Neste caso, o quadrivetor energia-momentum generalizado p_μ com componentes $\left(\vec{p}, \frac{i}{c}H\right)$ irá satisfazer a relação

$$\left(p_\mu, \frac{i}{c}A_\mu\right)^2 + m^2 c^2 = 0 \quad (2.14)$$

2.3 Equação de Dirac

Dirac [16], em sua busca por uma equação diferencial em primeira ordem na derivada temporal, acabou descobrindo a necessidade de estados de momento angular semi-inteiros para a descrição correta de sistemas atômicos, além da necessidade de uma interpretação física para estados de energia negativa [9]. A sua famosa equação diferencial [16] pode ser escrita como

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m)\psi(\vec{x}, t) = 0, \quad (2.15)$$

onde m é a massa do elétron e $\gamma^\mu, \mu=0,1,2,3$, obedecem à algebra de Clifford, isto é,

$$(\gamma^0)^2 = 1 \quad (2.16)$$

$$(\gamma^i)^2 = -1 \quad (2.17)$$

com $i = 1, 2, 3$, e

$$\gamma^\mu \gamma^\nu = -\gamma^\nu \gamma^\mu \quad (2.18)$$

para $\mu \neq \nu$.

Se fizermos

$$E = \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{p} + \gamma^0 m, \quad (2.19)$$

e usarmos as definições $\alpha_i \equiv \gamma^0 \gamma^i$ e $\beta \equiv \gamma^0$, chegaremos a

$$H = \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m, \quad (2.20)$$

onde, fazendo a escolha de que $\vec{\alpha}$ e β sejam matrizes hermitianas, isto é, que a matriz γ^0 seja hermitiana, enquanto a matriz $\vec{\gamma}$ seja anti-hermitiana, podemos escrever $\vec{\alpha}$ na forma

$$\vec{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

e

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (2.22)$$

onde usamos as matrizes de spin de Pauli

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.23)$$

Note que se adicionarmos os efeitos eletromagnéticos, considerando $\vec{A} = 0$ e $A_0 = \Phi$, teremos

$$H = \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m + e\Phi, \quad (2.24)$$

que é a função hamiltoniana que descreve a partícula carregada submetida a um potencial eletrostático Φ .

Assim, no caso em que o potencial eletrostático esteja descrevendo um potencial central, teremos um problema de autovalor do tipo

$$H\psi = E\psi \quad (2.25)$$

onde $H = \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m + V(r)$, sendo $\psi \equiv \begin{bmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{bmatrix}$ um bi-spinor de duas funções de duas componentes.

Por questões de simetria, ψ deve ser autofunção de paridade, de J^2 e de J_z . Então, definimos $\psi_A = g(r) y_{l_A}^{j,l}$ e $\psi_B = -if(r) y_{l_B}^{j,l}$, onde

$$y_{l_A}^{j,m} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} +\sqrt{l+m+\frac{1}{2}} Y_l^{m-\frac{1}{2}} \\ \sqrt{l-m+\frac{1}{2}} Y_l^{m+\frac{1}{2}} \end{bmatrix} \text{ e } y_{l_B}^{j,m} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} -\sqrt{l-m+\frac{1}{2}} Y_l^{m-\frac{1}{2}} \\ \sqrt{l+m+\frac{1}{2}} Y_l^{m+\frac{1}{2}} \end{bmatrix}.$$

Assim, a equação de Dirac pode ser escrita como:

$$[E - \beta m - V(r)]\psi - \vec{\alpha} \cdot \vec{p}\psi = 0 \quad (2.26)$$

ou

$$\begin{bmatrix} E - m - V(r) & 0 \\ 0 & E + m - V(r) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{bmatrix} = 0, \quad (2.27)$$

onde teremos duas equações acopladas para os spinores ψ_A e ψ_B :

$$[E - m - V(r)]\psi_A - (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\psi_B = 0 \quad (2.28)$$

$$[E + m - V(r)]\psi_B - (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\psi_A = 0 \quad (2.29)$$

ou

$$[E - m - V(r)]g(r) y_{l_A}^{j,l} - (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(-if(r) y_{l_B}^{j,l}) = 0 \quad (2.30)$$

$$[E + m - V(r)](-if(r) y_{l_B}^{j,l}) - (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})g(r) y_{l_A}^{j,l} = 0 \quad (2.31)$$

Neste momento, vale uma discussão [10] sobre como o operador $\vec{\sigma} \cdot \vec{p}$ irá atuar nas funções de onda. Vamos inicialmente lembrar a propriedade em que:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{a}) = \vec{a} \cdot \vec{a} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{a}) \quad (2.32)$$

e

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})^2 = |\vec{a}|^2 \quad (2.33)$$

Assim, podemos escrever $\vec{\sigma} \cdot \vec{p}$ na forma:

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{p} = \left(\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{x}}{r} \right) \left(\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{x}}{r} \right) (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) = (\vec{\sigma} \cdot \hat{r}) \left[\hat{r} \cdot \vec{p} + i \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{L}}{r} \right] \quad (2.34)$$

Veja que:

$$(\hat{r} \cdot \vec{p}) \rightarrow \hat{r} \cdot (-i\vec{\nabla}) = -i \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.35)$$

isto é, $(\hat{r} \cdot \vec{p})$ age somente na parte radial da função de onda.

Observe também que:

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{L} = 2\vec{S} \cdot \vec{L} = J^2 - L^2 - S^2 \quad (2.36)$$

então:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{L}) |jml\rangle = \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] |jml\rangle \equiv k |jml\rangle \quad (2.37)$$

onde

$$k = -j - \frac{3}{2} = -(\lambda + 1) \quad \text{para } l_A = j + \frac{1}{2} \quad (2.38)$$

$$k = j - \frac{1}{2} = +(\lambda - 1) \quad \text{para } l_B = j - \frac{1}{2} \quad (2.39)$$

com

$$\lambda = j + \frac{1}{2} \quad (2.40)$$

Podemos dizer então que, $(\vec{\sigma} \cdot \vec{L})$ age somente na parte angular da função de onda.

Finalmente, devemos observar que o operador $(\vec{\sigma} \cdot \hat{r})$ é um operador de paridade, sendo $|jml\rangle$ uma autofunção de paridade, temos:

$$(\vec{\sigma} \cdot \hat{r}) |jml_A\rangle = -|jml_B\rangle \quad (2.41)$$

Assim, substituindo a Eq. (2.36) nas Eqs (2.28 e 2.29) temos:

$$\left[E - m - V(r) \right] g(r) y_{l_A}^{j,l} - (\vec{\sigma} \cdot \hat{r}) \left[\hat{r} \cdot \vec{p} + i \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{L}}{r} \right] (-if(r) y_{l_B}^{j,l}) = 0 \quad (2.42)$$

$$\left[E + m - V(r) \right] (-if(r) y_{l_B}^{j,l}) - (\vec{\sigma} \cdot \hat{r}) \left[\hat{r} \cdot \vec{p} + i \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{L}}{r} \right] g(r) y_{l_A}^{j,l} = 0 \quad (2.43)$$

Fazendo o operador de paridade $(\vec{\sigma} \cdot \hat{r})$ atuar, temos:

$$\left[E - m - V(r) \right] g(r) y_{l_A}^{j,l} - i \left[\hat{r} \cdot \vec{p} + i \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{L}}{r} \right] (f(r) y_{l_A}^{j,l}) = 0 \quad (2.44)$$

$$\left[E + m - V(r) \right] (-if(r) y_{l_B}^{j,l}) + \left[\hat{r} \cdot \vec{p} + i \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{L}}{r} \right] g(r) y_{l_B}^{j,l} = 0 \quad (2.45)$$

Fazendo os operadores $(\hat{r} \cdot \vec{p})$ e $(\vec{\sigma} \cdot \vec{L})$ atuarem, temos:

$$\left[E - m - V(r) \right] g(r) y_{l_A}^{j,l} - \frac{df}{dr} y_{l_A}^{j,l} - \frac{(\lambda+1)}{r} f(r) y_{l_A}^{j,l} = 0 \quad (2.46)$$

$$-i \left[E + m - V(r) \right] f(r) y_{l_B}^{j,l} - i \frac{dg}{dr} y_{l_B}^{j,l} + i \frac{(\lambda-1)}{r} g(r) y_{l_B}^{j,l} = 0 \quad (2.47)$$

ou

$$\left[E - m - V(r) \right] g - \left[\frac{d}{dr} + \frac{(\lambda+1)}{r} \right] f = 0 \quad (2.48)$$

$$\left[E + m - V(r) \right] f + \left[\frac{d}{dr} - \frac{(\lambda-1)}{r} \right] g = 0 \quad (2.49)$$

Por simplicidade fazamos $\varepsilon \equiv \frac{E}{m}$, $x \equiv mr$ e $\alpha = e^2 \left(\frac{1}{\hbar c} \right) \approx \frac{1}{137}$, para

obtermos:

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{r} = \frac{-Z\alpha}{r} \quad (2.50)$$

e também:

$$\left[\varepsilon - 1 - \frac{Z\alpha}{x} \right] g - \left[\frac{d}{dx} + \frac{(\lambda+1)}{x} \right] f = 0 \quad (2.51)$$

$$\left[\varepsilon + 1 - \frac{Z\alpha}{x} \right] f + \left[\frac{d}{dx} - \frac{(\lambda-1)}{x} \right] g = 0 \quad (2.52)$$

Em seguida, consideremos o comportamento das soluções em $x \rightarrow \infty$:

$$[\varepsilon - 1]g - \frac{df}{dx} = 0 \quad (2.53)$$

$$[\varepsilon + 1]f + \frac{dg}{dx} = 0 \quad (2.54)$$

Das duas equações acima vemos que:

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = (1 - \varepsilon^2) f \quad (2.55)$$

Onde podemos sugerir uma solução na forma:

$$g = e^{-\sqrt{1-\varepsilon^2}x} \text{ para } x \rightarrow \infty \quad (2.56)$$

$$f = e^{-\sqrt{1-\varepsilon^2}x} \text{ para } x \rightarrow \infty \quad (2.57)$$

Podemos então sugerir de forma geral, uma solução do tipo:

$$g = e^{-\rho x} x^\gamma \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i \quad (2.58)$$

$$f = e^{-\rho x} x^\gamma \sum_{i=0}^{\infty} b_i x^i \quad (2.59)$$

Onde fizemos

$$\rho = \sqrt{1 - \varepsilon^2} \quad (2.60)$$

Desse modo, substituindo as Eqs (2.58 e 2.59) nas eqs (2.51 e 2.52) temos:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left[\left(\varepsilon - 1 + \frac{Z\alpha}{x} \right) e^{-\rho x} a_i x^{i+\gamma} - \left(-\rho e^{-\rho x} b_i x^{i+\gamma} + e^{-\rho x} (\gamma + i) b_i x^{\gamma+i-1} + \frac{(\lambda+1)}{x} e^{-\rho x} b_i x^{\gamma+i} \right) \right] = 0 \quad (2.61)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left[\left(\varepsilon + 1 + \frac{Z\alpha}{x} \right) e^{-\rho x} b_i x^{i+\gamma} + \left(-\rho e^{-\rho x} a_i x^{i+\gamma} + e^{-\rho x} (\gamma+i) a_i x^{\gamma+i-1} - \frac{(\lambda-1)}{x} e^{-\rho x} a_i x^{\gamma+i} \right) \right] = 0 \quad (2.62)$$

que rearranjando, pode ser escrita como:

$$(\varepsilon-1)a_i + (Z\alpha)a_{i+1} + \rho b_i - (\gamma+i+1)b_{i+1} - (\lambda+1)b_{i+1} = 0 \quad (2.63)$$

$$(\varepsilon+1)b_i + (Z\alpha)b_{i+1} - \rho a_i - (\gamma+i+1)a_{i+1} - (\lambda-1)a_{i+1} = 0 \quad (2.64)$$

ou se quisermos:

$$(1-\varepsilon)a_i - (Z\alpha)a_{i+1} - \sqrt{1-\varepsilon^2}b_i + (\gamma+i+1)b_{i+1} + (\lambda+1)b_{i+1} = 0 \quad (2.65)$$

$$(1+\varepsilon)b_i - (Z\alpha)b_{i+1} - \sqrt{1-\varepsilon^2}a_i + (\gamma+i+1)a_{i+1} - (\lambda-1)a_{i+1} = 0 \quad (2.66)$$

A fim de obtermos uma relação para γ , façamos $i = -1$ e $a_i = b_i = 0$:

$$-(Z\alpha)a_0 + (\gamma+\lambda+1)b_0 = 0 \quad (2.67)$$

$$+(Z\alpha)b_0 + (\gamma-\lambda+1)a_0 = 0 \quad (2.68)$$

que nos leva a

$$\begin{bmatrix} Z\alpha & -(\gamma+\lambda+1) \\ (\gamma-\lambda+1) & Z\alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ b_0 \end{bmatrix} = 0 \quad (2.69)$$

onde teremos:

$$(Z\alpha)^2 + (\gamma+\lambda+1)(\gamma-\lambda+1) = 0 \quad (2.70)$$

ou, resolvendo para γ , obtemos:

$$\gamma = -1 \pm \sqrt{\lambda^2 - (Z\alpha)^2} \quad (2.71)$$

que pode ser escrito como:

$$\gamma = -1 \pm \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - (Z\alpha)^2} \quad (2.72)$$

onde tomaremos a raiz positiva para manter o estado normalizado, assim:

$$\gamma = -1 + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - (Z\alpha)^2} \quad (2.73)$$

Vale observar que, para que o estado permaneça normalizável, a série deve terminar em algum $i = n_f$. Então, fazemos $a_{n_f+1} = b_{n_f+1} = 0$ e teremos:

$$(1 - \varepsilon)a_{n_f} - \sqrt{1 - \varepsilon^2}b_{n_f} = 0 \quad (2.74)$$

$$(1 + \varepsilon)b_{n_f} - \sqrt{1 - \varepsilon^2}a_{n_f} = 0 \quad (2.75)$$

que nos leva a :

$$\frac{b_{n_f}}{a_{n_f}} = \sqrt{\frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon}} \quad (2.76)$$

Por fim, para obtermos o autovalor de energia, faremos $i = n_f - 1$ nas Eqs. (2.65 e 2.66):

$$(1 - \varepsilon)a_{n_f-1} - (Z\alpha)a_{n_f} - \sqrt{1 - \varepsilon^2}b_{n_f-1} + (\gamma + n_f)b_{n_f} + (\lambda + 1)b_{n_f} = 0 \quad (2.77)$$

$$(1 + \varepsilon)b_{n_f-1} + (Z\alpha)b_{n_f} - \sqrt{1 - \varepsilon^2}a_{n_f-1} + (\gamma + n_f)a_{n_f} - (\lambda - 1)a_{n_f} = 0 \quad (2.78)$$

ou se quisermos:

$$(1 - \varepsilon)a_{n_f-1} - (Z\alpha)a_{n_f} - \sqrt{1 - \varepsilon^2}b_{n_f-1} + (\lambda + 1 + \gamma + n_f)b_{n_f} = 0 \quad (2.79)$$

$$(1 + \varepsilon)b_{n_f-1} + (Z\alpha)b_{n_f} - \sqrt{1 - \varepsilon^2}a_{n_f-1} - (\lambda - 1 - \gamma - n_f)a_{n_f} = 0 \quad (2.80)$$

Agora multiplicamos as Eq. (2.79) por $\sqrt{1 + \varepsilon}$ e a Eq. (2.80) por $\sqrt{1 - \varepsilon}$:

$$\begin{aligned} \sqrt{1 + \varepsilon}(1 - \varepsilon)a_{n_f-1} - \sqrt{1 + \varepsilon}(Z\alpha)a_{n_f} - \sqrt{1 + \varepsilon}\sqrt{1 - \varepsilon^2}b_{n_f-1} \\ + \sqrt{1 + \varepsilon}(\lambda + 1 + \gamma + n_f)b_{n_f} = 0 \end{aligned} \quad (2.81)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{1 - \varepsilon}(1 + \varepsilon)b_{n_f-1} + \sqrt{1 - \varepsilon}(Z\alpha)b_{n_f} - \sqrt{1 - \varepsilon}\sqrt{1 - \varepsilon^2}a_{n_f-1} \\ - \sqrt{1 - \varepsilon}(\lambda - 1 - \gamma - n_f)a_{n_f} = 0 \end{aligned} \quad (2.82)$$

Somando as eqs. 2.81 e 2.82, temos:

$$Z\alpha\sqrt{1+\varepsilon}a_i + (\lambda-1-\gamma-i)\sqrt{1+\varepsilon}a_i = Z\alpha\sqrt{1-\varepsilon}b_i + (\lambda+1+\gamma+i)\sqrt{1+\varepsilon}b_i \quad (2.83)$$

ou

$$\frac{b_i}{a_i} = \frac{Z\alpha\sqrt{1+\varepsilon} + (\lambda-1-\gamma-i)\sqrt{1+\varepsilon}}{Z\alpha\sqrt{1-\varepsilon} + (\lambda+1+\gamma+i)\sqrt{1+\varepsilon}} \quad (2.84)$$

Finalmente, substituindo a Eq. (2.76) na Eq. (2.84), temos:

$$\frac{\sqrt{1-\varepsilon}}{\sqrt{1+\varepsilon}} = \frac{Z\alpha\sqrt{1+\varepsilon} + (\lambda-1-\gamma-i)\sqrt{1+\varepsilon}}{Z\alpha\sqrt{1-\varepsilon} + (\lambda+1+\gamma+i)\sqrt{1+\varepsilon}} \quad (2.85)$$

que pode ser escrita como:

$$Z\alpha(1-\varepsilon) + (\lambda+1+\gamma+i)\sqrt{(1-\varepsilon)^2} = Z\alpha(1+\varepsilon) + (\lambda-1-\gamma-i)\sqrt{(1-\varepsilon)^2} \quad (2.86)$$

$$[(\lambda+1+\gamma+i) - (\lambda-1-\gamma-i)]\sqrt{(1-\varepsilon)^2} = Z\alpha[(1+\varepsilon) - (1-\varepsilon)] \quad (2.87)$$

$$(2+2\gamma+2i)\sqrt{1-\varepsilon^2} = Z\alpha(2\varepsilon) \quad (2.88)$$

$$(1+\gamma+i)\sqrt{1-\varepsilon^2} = Z\alpha\varepsilon \quad (2.89)$$

que resolvendo para ε , temos:

$$(1+\gamma+i)^2(1-\varepsilon^2) = (Z\alpha)^2\varepsilon^2 \quad (2.90)$$

$$(1+\gamma+i)^2 - (1+\gamma+i)^2\varepsilon^2 = (Z\alpha)^2\varepsilon^2 \quad (2.91)$$

$$[(Z\alpha)^2 + (1+\gamma+i)^2]\varepsilon^2 = (1+\gamma+i)^2 \quad (2.92)$$

$$\varepsilon = \frac{(1+\gamma+i)}{\sqrt{(Z\alpha)^2 + (1+\gamma+i)^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{(Z\alpha)^2}{(1+\gamma+i)^2}}} \quad (2.93)$$

que substituindo a Eq. (2.73) na Eq. (2.93) temos:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{(Z\alpha)^2}{\left(\sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - (Z\alpha)^2 + i}\right)^2}}} \quad (2.94)$$

Lembrando que fizemos $\varepsilon \equiv \frac{E}{m}$, e colocando de volta o “ c ”, temos:

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{(Z\alpha)^2}{\left(\sqrt{\left(n - j - \frac{1}{2}\right) + \left(j + \frac{1}{2}\right) \sqrt{1 - \frac{(Z\alpha)^2}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2}}}\right)^2}}} \quad (2.95)$$

2.4 Método variacional

Na mecânica quântica não-relativística os métodos variacionais fornecem uma técnica poderosa e largamente utilizada para a obtenção de autovalores e autofunções associados à equação de Schrödinger e, mais recentemente, é crescente o interesse pela solução da equação de Dirac para partículas no estado ligado pelo método de expansão em bases finitas, motivado principalmente pelo fato de que tal técnica oferece um método prático importante para a construção de funções de onda atômicas e moleculares.

Entretanto, na mecânica quântica relativística, o problema de resolver a equação de Dirac em bases finitas tem se mostrado bastante trabalhoso em especial por conta do problema conhecido por “colapso variacional” [22].

De todo modo, apenas para revisar brevemente [7], o método variacional propõe que, se ϕ é uma função de onda tentativa normalizável e H é a Hamiltoniana de Schrödinger, então a expressão

$$E = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (2.96)$$

É um limite superior para o estado fundamental de energia, onde a função de onda tentativa ϕ pode ser expandida em um conjunto de bases ortonormais com coeficientes variacionais lineares a_i ,

$$\phi = \sum_{i=1}^N a_i \phi_i \quad (2.97)$$

Assim, a condição necessária para achar a energia mínima exige que E seja otimizada com respeito a a_i através da solução de um conjunto de N equações homogêneas para a_i

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} = 0 \quad (2.98)$$

Isto é equivalente a diagonalizar a matriz H , $N \times N$, com elementos de matrizes

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle, \quad (2.99)$$

onde o $j^{\text{ésimo}}$ autovetor $|\phi_j\rangle$ nos dá os valores ótimos de $a_i^{(j)}$ e, pelo teorema de Hylleras-Undheim [23] os N autovalores são limites superiores aos verdadeiros autovalores de H . Além disso, os limites crescem progressivamente à medida que N é aumentado uma vez que a matriz de autovalores necessariamente se move para baixo (ou permanece fixada).

Contudo, os limites discutidos acima não podem em geral ser estendidos à Hamiltoniana H_D de Dirac porque diferentemente de H , H_D não é limitada por baixo. Qualquer autovalor de energia positiva da matriz H_D corresponde a (2.99) pode colapsar sem limites para um autovalor de energia negativa à medida que o conjunto de bases é aumentado, problema este conhecido como “colapso variacional”.

Desse modo, talvez uma forma mais conveniente de tratarmos o método variacional, em um problema quântico-relativístico, seja considerarmos que a integral espacial da densidade lagrangeana $L(x, y, \chi(x, y), \partial^\mu \chi(x, y))$ é estacionária [24] com respeito a pequenas variações na forma de $\chi(x, y)$ com respeito à forma da autofunção $\chi_1(x, y)$, ou seja,

$$\delta \int L dx dy = 0 \quad (2.100)$$

que pode ser expressa como

$$\partial_x \frac{\partial L}{\partial (\partial_x \chi)} + \partial_y \frac{\partial L}{\partial (\partial_y \chi)} - \frac{\partial L}{\partial \chi} = 0 \quad (2.101)$$

Em seguida, construímos uma função tentativa $\chi(r, \varphi)$ à partir de um produto de série de potências e coeficientes indeterminados, multiplicado pela solução exata obtida previamente

$$\chi(r, \varphi) = e^{i(j-\frac{1}{2})\varphi} R_1'(r) \quad (2.102)$$

$$R_1'(r) = R_1(r) \sum_{\nu=0}^N c_\nu r^\nu \quad (2.103)$$

O processo variacional é então realizado diretamente, exigindo o desaparecimento das derivadas parciais da integral de L com respeito aos coeficientes c_ν da série de potência indeterminada, isto é,

$$\delta \int L dx dy = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial}{\partial c_\nu} \int_0^\infty \int_0^\infty L dx dy \right|_{\nu=0,1,2,\dots} = 0 \quad (2.104)$$

Naturalmente, como a função $\chi(r, \varphi)$ não é em geral autofunção do operador hamiltoniano. A Eq. (2.104) não conduz a um sistema de equações finito e, portanto, necessitamos truncar a série de potência em uma dada ordem de precisão, dado pelo inteiro N .

2.5 Grupos ortogonais

Na mecânica clássica, e em especial na mecânica quântica, o grupo de rotação ortogonal é o grupo de todas as rotações sobre a origem de um espaço euclidiano tridimensional.

A abordagem mais elementar para rotações é baseada na identificação dos eixos e dos ângulos de rotação. Faz-se necessários três números reais para caracterizarmos uma rotação qualquer: os ângulos polar e azimutal de um dado vetor

unitário \vec{n} tomado na direção do eixo de rotação e o próprio ângulo de rotação ϕ . No entanto, a menos que as rotações descritas por ϕ sejam infinitesimais ou o vetor unitário \vec{n} esteja sempre na mesma direção, não se pode adicionar vetores na forma $\vec{n}\phi$ para caracterizar uma sucessão de rotações. Desse modo, é conveniente tratar as rotações através de matrizes R ortogonais 3×3 onde o efeito de rotações sucessivas pode ser obtido por simples multiplicação de matrizes.

Estas matrizes ortogonais exigem três números reais para caracterizarmos uma rotação qualquer e o conjunto de todas as suas operações matriciais de multiplicação formam o grupo especial ortogonal para três dimensões e recebe o nome de $SO(3)$. Isto quer dizer que: o produto de duas matrizes ortogonais formam uma outra matriz ortogonal, vale a propriedade associativa, existe a matriz identidade e, existe a matriz inversa.

No caso mais geral, onde se considera também operações de inversão, o grupo passa a ser chamado de $O(3)$.

2.6 Grupo unitário unimodular

Uma outra maneira de caracterizar uma rotação arbitrária é definir uma matriz 2×2 que age em um spinor χ a duas componentes na forma

$$U(a,b) = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}, \quad (2.105)$$

onde a e b são números complexos, conhecidos como “parâmetros de Cayley-Klein”, que satisfazem a condição unimodular

$$|a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (2.106)$$

e a propriedade unitária

$$U(a,b)^\dagger U(a,b) = \begin{pmatrix} a^* & -b \\ b^* & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} = 1. \quad (2.107)$$

Desse modo, é fácil ver que a rotação de sistemas de spin $\frac{1}{2}$ pode ser descrita por $U(a, b)$ onde os parâmetros a e b são identificados como

$$a = e^{i\xi} \cos(\eta), \quad (2.108)$$

$$b = e^{i\zeta} \text{sen}(\eta). \quad (2.109)$$

Estas matrizes exigem três números reais (ξ, ζ, η) para caracterizarmos uma rotação qualquer e o conjunto de todas as suas operações matriciais de multiplicação formam o grupo especial unitário para duas dimensões e recebe o nome de $SU(2)$.

Assim, pelo fato de podermos descrever uma mesma rotação usando tanto o grupo $SO(3)$ quanto o grupo $SU(2)$, podemos dizer que ambos os grupos são pelo menos “localmente isomorfos”, isto é, há certa correspondência entre elementos de $SO(3)$ e elementos de $SU(2)$.

Na teoria não-relativística do elétron, desenvolvida por Pauli em 1926, a função de onda que representa o spin do elétron é um vetor complexo bidimensional que chamamos de *spinor* a duas componentes

$$\chi = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}, \quad (2.110)$$

onde u e v são números complexos, fisicamente interpretados como as amplitudes de probabilidade de que o elétron esteja num estado de spin *up* ou *down*, respectivamente. Nesse contexto, as matrizes unitárias do grupo $SU(2)$ podem ser interpretadas como matrizes de rotação “internas”, atuando sobre os spinores, num espaço vetorial complexo com apenas duas dimensões (ao invés de rotações Euclidianas atuando sobre vetores num espaço tridimensional real).

Capítulo 3 – Hidrogenoides: uma nova abordagem

3.1 Referencial inercial

A mecânica quântica relativística, no espaço-tempo de Minkowski, tem como alicerce a equação de Dirac, que, embora tenha sucesso na descrição de partículas de spin $\frac{1}{2}$, foi originalmente formulada para ser válida em um referencial inercial O_L . Em outras palavras, a equação de Dirac é bem sucedida para explicar fenômenos que estejam no contexto da mecânica quântica e da relatividade especial, limitando-se a referenciais inerciais no espaço-tempo de Minkowski.

Nesse contexto, embora a formulação teórica proposta por Dirac seja bastante inspiradora, quando se pretende considerar os efeitos relativísticos no tratamento de sistemas hidrogenoides, os métodos numéricos utilizados, para levar tais efeitos em conta, enfrentam muitos desafios.

Apenas como exemplo, podemos mencionar que, embora na mecânica quântica não-relativística os métodos variacionais forneçam uma técnica poderosa e largamente utilizada para a obtenção de autovalores e autofunções associados à equação de Schrödinger, o mesmo não se dá de forma tão simples na mecânica quântica relativística. Desse modo, embora seja crescente o interesse pela solução da equação de Dirac para partículas no estado ligado pelo método de expansão em bases finitas, motivado principalmente pelo fato de que tal técnica oferece um método prático importante para a construção de funções de onda atômicas e moleculares, esta abordagem tem se mostrado bastante trabalhosa, em especial por conta do problema conhecido por “colapso variacional” [22].

3.2 Referencial não inercial

Com o objetivo de contornar os problemas mencionados no tópico anterior, uma nova abordagem baseada na teoria clássica de campos, para estudar sistemas atômicos e moleculares, foi proposta por Nascimento e Fonseca [17], onde, considerando a equivalência entre as equações de Hamilton-Jacobi e Dirac, e

também as propriedades de transformação entre os grupos $O(3,1)$ e $SU(2)$ em um espaço plano de Minkowsky, obtém-se uma equação de onda clássica quantizada, na qual o elétron é considerado como uma entidade tipo partícula, ao invés da usual entidade tipo onda, proposta pela mecânica quântica.

Nesta abordagem, é proposto um sistema de referencial “não inercial” O_J , onde o movimento de precessão e rotação da partícula permanece sempre no plano gerado pelo par (\vec{x}, \vec{p}) , que é perpendicular à direção do momento angular $\vec{J} = \vec{x} \times \vec{p}$.

Assim, uma quantidade física definida no sistema de referência inercial O_L poderá ser descrita no sistema de referencia não inercial O_J aplicando-se o operador $Q = e_0 + i\vec{e} \cdot \vec{\sigma}$, onde

$$e_0 = \cos \frac{\varphi_{1st} + \varphi_{3rd}}{2} \cos \frac{\varphi_{2st}}{2}, \quad e_2 = \sin \frac{\varphi_{1st} - \varphi_{3rd}}{2} \sin \frac{\varphi_{2st}}{2}, \quad (3.1)$$

$$e_1 = \cos \frac{\varphi_{1st} - \varphi_{3rd}}{2} \sin \frac{\varphi_{2st}}{2}, \quad e_3 = \sin \frac{\varphi_{1st} + \varphi_{3rd}}{2} \cos \frac{\varphi_{2st}}{2} \quad (3.2)$$

Desse modo, para garantir que o movimento se dê apenas em um plano no sistema O_J , faz-se o ajuste entre a razão da precessão do momento angular da partícula e a rotação do sistema de coordenadas não inercial O_J , pela imposição de que $\cos \theta_{2nd} = J_z / J$.

Assim, os graus de liberdade tornam-se reduzidos e a equação de Hamilton Jacob que é válida em um sistema de referência inercial arbitrário

$$g_{\mu\nu} p^\mu p^\nu + m^2 = 0 \quad (3.3)$$

Pode ser reescrita no sistema não inercial O_J como

$$p_x'^2 + p_y'^2 - p_0'^2 + m^2 = 0 \quad (3.4)$$

A qual, substituindo o quadrimomentum da partícula clássica pelo operador diferencial $p^\mu \rightarrow i(\partial_t, -\nabla)$, teremos

$$\left[\partial_{x'}^2 + \partial_{y'}^2 - (E - \phi)^2 - m^2 \right] \psi = 0, \quad (3.5)$$

que pode ser reescrita na forma de um produto simetrizado

$$(\phi - E + m)(E - \phi + m) - (\partial_{x'} + i\partial_{y'}) (\partial_{x'} - i\partial_{y'}) \psi = 0, \quad (3.6)$$

e imediatamente reconhecido como um determinante

$$\begin{vmatrix} \phi - E + m & \partial_{x'} - i\partial_{y'} \\ \partial_{x'} + i\partial_{y'} & \phi - E + m \end{vmatrix} \psi = 0 \equiv \det(W) \psi = 0, \quad (3.7)$$

onde o operador W pode ser escrito em termos das matrizes de pauli

$$W = m + \sigma_1 \partial_{x'} + \sigma_2 \partial_{y'} + (\phi - E) \sigma_3. \quad (3.8)$$

Então, fazendo $W' = \sigma_3 W$ podemos escrever

$$W' \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = (\phi - E + i\sigma_2 \partial_{x'} + i\sigma_1 \partial_{y'} + \sigma_3 m) \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (3.9)$$

que nos permite obter

$$H \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

onde

$$H = \phi + i\sigma_2 \partial_{x'} + i\sigma_1 \partial_{y'} + \sigma_3 m. \quad (3.11)$$

Neste caso, é fácil ver que nem J'_z , nem σ_3 são constantes de movimento.

Contudo, uma combinação específica das duas grandezas anteriores produz a grandeza $M' = J'_z + \frac{1}{2} \sigma_3$ que de fato comuta com H e, portanto, é uma constante de movimento.

Finalmente, o átomo de hidrogênio pode ser resolvido no sistema de referência não inercial O_j , em coordenadas polares (r, φ) , onde

$$\partial_x \pm i\partial_y = e^{\pm i\varphi} (\partial_r \pm ir^{-1}), \quad M_z = -i\partial_\varphi. \quad (3.12)$$

Substituindo as expressões acima na Eq. (3.5) temos

$$\left(m - E - \frac{\alpha}{r}\right) e^{i\varphi/2} \chi_1 + e^{-i\varphi/2} \left(\partial_r - \frac{i}{r} \partial_\varphi\right) \chi_2 = 0, \quad \partial_\varphi \chi_1 = i\left(j - \frac{1}{2}\right) \chi_1 = 0, \quad (3.13)$$

$$\left(m + E + \frac{\alpha}{r}\right) e^{-i\varphi/2} \chi_2 + e^{i\varphi/2} \left(\partial_r + \frac{i}{r} \partial_\varphi\right) \chi_1 = 0, \quad \partial_\varphi \chi_2 = i\left(j + \frac{1}{2}\right) \chi_2 = 0, \quad (3.14)$$

de onde decorre que a solução geral das Eqs. (2.3.8 e 2.3.9) é

$$\chi_1(\rho, \varphi) = e^{i\left(j - \frac{1}{2}\right)\varphi} R_1(\rho), \quad R_1(\rho) = \rho^{-\frac{1}{2}} e^{-\rho} \sum_{\nu} a_{2\nu} \rho^{\nu+s}, \quad (3.15)$$

$$\chi_2(\rho, \varphi) = e^{i\left(j + \frac{1}{2}\right)\varphi} R_2(\rho), \quad R_2(\rho) = \rho^{-\frac{1}{2}} e^{-\rho} \sum_{\nu} a_{2\nu+1} \rho^{\nu+s}, \quad (3.16)$$

onde fizemos $\rho = \gamma_1 r$, $\gamma_1 = (m^2 - E^2)^{1/2}$ e $\gamma_2 = m - E$.

Então, para $\nu = 0$, tomamos o sistema linear em a_0 e a_1 , cujo determinante deve ser nulo de modo a termos χ_1 e χ_2 regulares na origem com $a_0 a_1 \neq 0$, de onde obtemos que $s = \sqrt{j^2 - \alpha^2}$.

Em seguida para $\nu \geq 1$, igualamos os coeficientes de mesma potência e obtemos o sistema linear

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} a_{2\nu-2} - a_{2\nu-1} - \alpha a_{2\nu} + (s + \nu + j) a_{2\nu+1} = 0, \quad (3.17)$$

$$-a_{2\nu-2} - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} a_{2\nu-1} + (s + \nu - j) a_{2\nu} + \alpha a_{2\nu+1} = 0, \quad (3.18)$$

cuja solução exata é dada pela relação de recorrência

$$a_{2\nu+2} = \frac{2(\nu-n+j)[\gamma_1(s+\nu+j+1)\gamma_2\alpha]}{(\nu+1)(2s+\nu+1)[\gamma_1(s+\nu+j)+\gamma_2\alpha]} a_{2\nu}, \quad (3.19)$$

$$a_{2\nu+1} = \frac{(j-\nu-s)\gamma_2 + \gamma_1\alpha}{(s+\nu+j)\gamma_1 + \gamma_2\alpha} a_{2\nu}, \quad (3.20)$$

onde $a_0 = 1$, $0 \leq \nu \leq n-j$ e $1 \leq j \leq n=1,2,\dots$

Observe que, as Eqs. (3.15 e 3.16) implicam em um polinômio de grau finito para as soluções radiais Eqs. (3.10 e 3.11) e uma autovalor de energia exato dado por

$$E_{n,j} = m \left[1 + \frac{\alpha^2}{(n-j + \sqrt{j^2 - \alpha^2})^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.21)$$

que é exatamente a mesma solução obtida por Dirac no referencial inercial O_L .

Por fim, vale ressaltar que o resultado obtido, além de guardar grande semelhança com a equação de Dirac original descrita em $SU(2) \times SU(2)$, reproduz a mesma solução analítica para a energia dos átomos hidrogenoides, porém com a vantagem de ser definida em apenas duas dimensões e descrita em $SU(2)$.

Tal vantagem sugere o desenvolvimento de um método numérico que capaz de contornar alguns dos desafios computacionais que os métodos atuais vêm enfrentando.

3.3 Cálculo numérico variacional

Vimos na seção anterior que o método proposto por Nascimento e Fonseca [17] é analiticamente bem sucedido para sistemas hidrogenoides em um referencial não inercial O_j . Desse modo, esta seção dedica-se à apresentação de uma versão numérica para o cálculo das energias desses sistemas no referido referencial [18].

Observe que a Hamiltoniana do sistema, no referencial não inercial O_J , pode ser escrita como

$$H = \phi + i\sigma_2\partial_{x'} - i\sigma_1\partial_{y'} + \sigma_3m, \quad (3.22)$$

cuja equação de autovalor

$$H \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

pode ser escrita explicitamente, como um sistema linear semelhante ao de Dirac de duas componentes

$$\partial_x\chi_1 + i\partial_y\chi_1 + q_-\chi_2 = 0, \quad (3.24)$$

$$\partial_x\chi_2 - i\partial_y\chi_2 + q_+\chi_1 = 0. \quad (3.25)$$

onde é introduzida, por conveniência, as funções simétricas dependentes do potencial

$$q_{\pm} = m \pm \left(E + \frac{Z\alpha}{r} \right). \quad (3.26)$$

Ao invés de resolvermos as equações diferenciais Eqs (3.24 e 3.25), isolamos a função χ_2 da Eq. (3.24) e substituindo na Eq. (3.25) para obtermos

$$-\frac{(\partial_x - i\partial_y)(\partial_x\chi_1 + i\partial_y\chi_1)}{q_-} + q_+\chi_1 = 0. \quad (3.27)$$

Por outro lado, invocando o princípio de mínima ação em sua forma mais geral, isto é, assumindo que a integral espacial da densidade lagrangeana $L(x, y, \chi(x, y), \partial^\mu \chi(x, y))$ é estacionária [25] com respeito a pequenas variações na forma de $\chi(x, y)$ com respeito à forma da autofunção $\chi_1(x, y)$, ou seja,

$$\delta \int L dx dy = 0, \quad (3.28)$$

escrevemos

$$\int dx dy \left[\frac{\partial L}{\partial(\partial_x \chi^*)} \delta(\partial_x \chi^*) + \frac{\partial L}{\partial(\partial_y \chi^*)} \delta(\partial_y \chi^*) - \frac{\partial L}{\partial \chi^*} \delta \chi^* \right] = 0, \quad (3.29)$$

$$\int dx dy \left[\partial_x \frac{\partial L}{\partial(\partial_x \chi^*)} + \partial_y \frac{\partial L}{\partial(\partial_y \chi^*)} - \frac{\partial L}{\partial \chi^*} \right] \delta \chi^* = 0, \quad (3.30)$$

$$\partial_x \frac{\partial L}{\partial(\partial_x \chi^*)} + \partial_y \frac{\partial L}{\partial(\partial_y \chi^*)} - \frac{\partial L}{\partial \chi^*} = 0, \quad (3.31)$$

que é a equação de movimento Euler-Lagrange, escrita no referencial não inercial O_J , onde χ^* é o complexo conjugado de χ que satisfaz a condição assintótica $\lim_{r \rightarrow \infty} \chi = 0$.

Desse modo, comparando a Eq. (3.27) com a Eq. (3.31), podemos sugerir por inspeção a expressão da densidade lagrangeana como sendo

$$L = \frac{(\partial_x \chi^* - i \partial_y \chi^*)(\partial_x \chi + i \partial_y \chi)}{q_-} + q_+ \chi^* \chi, \quad (3.32)$$

e teremos um problema lagrangeano de ação mínima.

Por fim, construímos uma “função tentativa” à partir de uma de série de potências com coeficientes indeterminados, multiplicado pela solução exata obtida previamente

$$\chi(r, \varphi) = e^{i(j-\frac{1}{2})\varphi} R_1'(r) \quad (3.33)$$

$$R_1'(r) = R_1(r) \sum_{\nu=0}^N c_\nu r^\nu \quad (3.34)$$

O processo variacional tipo Hylleraas é então realizado diretamente, exigindo o desaparecimento das derivadas parciais da integral de L com respeito aos coeficientes c_ν da série de potência indeterminada, isto é,

$$\delta \int L dx dy = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial c_\nu} \int_0^\infty \int_0^\infty L dx dy \Big|_{\nu=0,1,2,\dots} = 0, \quad (3.35)$$

com a densidade lagrangeana L sendo dada, após a substituição das equações (3.33) e (3.34) em (3.32), por

$$L = \frac{1}{q_-} \left(\frac{dR_1'}{dr} - \frac{j - \frac{1}{2}}{r} R_1' \right)^2 + q_+ |R_1'|^2. \quad (3.36)$$

Naturalmente, como a função $\chi(x, y)$ não é autofunção do operador hamiltoniano, e sim uma função auxiliar, como se define em Mecânica Clássica, a Eq. (3.36) conduz a um sistema de equações lineares infinito, cujo determinante deve ser nulo, de modo a termos uma solução não trivial. Assim, necessitamos truncar a série de potência em uma dada ordem de precisão, dado pelo inteiro N .

Capítulo 4 – Helioides: abordagem preliminar

4.1 Introdução

Possivelmente os “átomos” de dois elétrons, ou melhor, sistemas helioides sejam os mais velhos e mais conhecidos problemas de três corpos no universo quântico. Apesar de aparentemente simples e constituindo-se apenas de três partículas carregadas com interação conhecida, a descrição satisfatória de seus espectros demandou mais de meio século [26]. No caso do hélio os desafios se apresentaram desde as primeiras tentativas de calcular o estado fundamental, principalmente por conta da inseparabilidade das equações de movimento utilizadas para sua descrição e, apesar disso, ele tem sido usado desde o advento da mecânica quântica como protótipo de um problema de três corpos e como campo de testes para vários métodos aproximativos.

Nos últimos anos, progressos importantes têm sido atingidos no sentido de estender as tecnologias teóricas e computacionais para cálculos de alta precisão para o hélio em paralelo com os trabalhos experimentais [27]. O padrão a ser atingido é que as incertezas computacionais nos termos calculados devam ser menores que as incertezas experimentais, de tal modo que qualquer divergência entre a teoria e o experimento possa ser tribuída a novos efeitos físicos, e não a erros de cálculos nos termos mencionados.

Embora uma variedade de métodos possa ser aplicada para o cálculo das funções de onda e das energias do helioides, encontrar uma função de onda que seja simples e ao mesmo tempo precisa, é ainda uma grande desafio [28]. Tais funções mostram-se importantes para o estudo de uma variedade de processos físicos como por exemplo, a dupla ionização de átomos por íons, por elétrons ou por fótons, o cálculo da seção de choque de espalhamento e, notoriamente, a possibilidade de obter valores cada vez melhores para a constante de estrutura fina $\alpha = e^2/\hbar c$. No caso do cálculo da seção de choque, os processos demandam integrações numéricas envolvendo funções de onda de dois elétrons dos estados inicial e final relativamente complicadas e extensas, tornando-se um grande desafio. Dentro deste cenário, uma

maneira de reduzir a dificuldade destes cálculos é usar funções de onda simples em ambos os estados, inicial e final.

Os esforços relacionados à determinação dos estados ligados de energia e das funções de onda para sistemas helioides podem ser separados grosseiramente em dois tipos de abordagens. A primeira é baseada em cálculos altamente sofisticados onde milhares de parâmetros variacionais são usados para produzir aproximações altamente precisas no sentido de atender aos mais diversos propósitos práticos. As funções de onda produzidas neste caso, são computacionalmente inviáveis para algumas aplicações teóricas como por exemplo os cálculos de seções de choque de espalhamento. A segunda é baseada em funções simples, mas com estrutura funcional correta, com um número reduzido de parâmetros, mas que no entanto, produz valores de energia normalmente não muito bons, no sentido da descrição mais correta do sistema. As funções de onda do tipo Hylleraas podem ser consideradas uma abordagem intermediária, já que de um lado são relativamente simples e de outro, tem se mostrado úteis para muitos tipos de cálculos de seções de choque de espalhamento. As funções de Green et al [29], de Chandrasekhar et al [30] [31] e as de Hart et al [32] usam algumas dúzias de parâmetros e produzem boas energias para os propósitos práticos de espalhamento.

Contudo, apesar da metodologia proposta em 1929 por Hylleraas [33], para o cálculo da energia do estado fundamental do átomo de hélio, ter constituído um marco no estudo dos sistemas de dois elétrons, ela não foi capaz de prever valores de energia para os estados excitados e, nesse sentido, fazendo uma nova análise do problema do átomo de hélio por meio da formulação de Hamilton-Jacobi, em um procedimento variacional integral tipo Hylleraas, apresentamos neste capítulo uma versão preliminar de uma modelagem que propõe uma função de onda extremamente simples, com ótimos valores de energia para o estado fundamental e, inclusive, com possibilidade de prever valores aceitáveis para os estados excitados .

Desse modo, a julgar pelos resultados preliminares obtidos e pelo comportamento das equações que modelam o problema, temos razões para acreditar que em breve obteremos uma versão mais completa e consistente para a descrição dos helioides, tal qual fizemos com o hidrogenoides.

4.2 Metodologia

A função hamiltoniana para os elétrons do átomo de hélio, em unidades atômicas, em um referencial inercial, é dada por

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}_1^2 + \frac{1}{2} \mathbf{p}_2^2 - 2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}}, \quad (4.1)$$

onde, $r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_{12}}$ e $\mathbf{p}_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$, com $i = 1, 2$.

Para garantir que o movimento ocorra apenas em um plano, fazemos a passagem do referencial inercial para o referencial não inercial usando a mesma técnica apresentada no capítulo 3. Em seguida, a nova função hamiltoniana, no referencial não inercial, pode ser quantizada aplicando-se $p \rightarrow -i\nabla$. Desse modo, obtemos o operador hamiltoniano como

$$H = -\nabla_{ix}^2 - \nabla_{iy}^2 - 2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}}, \quad (4.2)$$

Com $i = 1, 2$.

Escolhemos a seguir uma função tentativa que dependa das variáveis $r_1, r_2, r_{12}, \theta_1$ e θ_2 tal que

$$\begin{aligned} \psi &= \psi(r_1, r_2, r_{12}, \theta_1, \theta_2), \\ r_1^2 &= x_1^2 + y_1^2, \\ r_2^2 &= x_2^2 + y_2^2, \\ r_{12}^2 &= (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2, \\ \tan(\theta_1) &= \frac{y_1}{x_1}, \\ \tan(\theta_2) &= \frac{y_2}{x_2}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Assim, usando a regra da cadeia, construímos a formulação variacional tipo Hylleraas [33]

$$\begin{aligned}
\delta\langle H - E \rangle = & \delta \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_2-r_1|}^{r_2+r_1} dr_{12} r_1 r_2 r_{12} \int_0^{2\pi} d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\theta_2 \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right)^2 \right. \\
& + 2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \right)^2 + \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} + \\
& + 2 \sin(\theta_1 - \theta_2) \left(\frac{r_2}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_1} - \frac{r_1}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_2} \right) \frac{1}{r_{12}} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} + \\
& \left. \frac{1}{r_1^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta_1} \right)^2 + \frac{1}{r_2^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta_2} \right)^2 - 2 \left[E + 2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - \frac{1}{r_{12}} \right] \psi^2 \right\} = 0.
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Com a intenção de facilitar as integrações, introduzimos as coordenadas elípticas para os dois elétrons

$$\begin{aligned}
s &= r_1 + r_2, \\
t &= -r_1 + r_2, \\
u &= r_{12},
\end{aligned} \tag{4.5}$$

e o problema variacional pode ser como

$$\begin{aligned}
\delta\langle H - E \rangle = & \delta \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt (s^2 - t^2) u \int_0^{2\pi} d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\theta_2 \left\{ 2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \right. \\
& 2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 + 2 \frac{u^2 - st}{(s-t)u} \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} + 2 \frac{u^2 + st}{(s+t)u} \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} + \\
& + 2 \sin(\theta_1 - \theta_2) \left(\frac{s+t}{s-t} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_1} - \frac{s-t}{s+t} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_2} \right) \frac{1}{u} \frac{\partial \psi}{\partial u} + \\
& \left. \frac{4}{(s-t)^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta_1} \right)^2 + \frac{4}{(s+t)^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta_2} \right)^2 - 2 \left[E + \frac{4}{s-t} + \frac{4}{s+t} - \frac{1}{u} \right] \psi^2 \right\} = 0.
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Desse modo, resta-nos procurar por uma função tentativa que ofereça liberdade de lidar com o peso das relações elétron-núcleo e elétron-elétron separadamente, tal função pode muito bem ser do tipo

$$\begin{aligned}
\psi(s, t, u, \theta_1, \theta_2) = & \cos(m_1 \theta_1) \cos(m_2 \theta_2) \left[(s-t)^{m_1} (s+t)^{m_2} e^{-Z_1 r_1} e^{-Z_2 r_2} + \right. \\
& \left. ss(s-t)^{m_2} (s+t)^{m_1} e^{-Z_2 r_1} e^{-Z_1 r_2} \right] \left\{ \sum_{i=0}^m a_i \cdot s^i + \sum_{i=0}^m a_{m+i} \cdot t^i + \sum_{i=0}^n a_{2m+i} \cdot u^i \right. \\
& \left. + \sum_{i=0}^n \left(a_{2m+n+1} \cdot (st)^i + a_{2m+2n+i} \cdot (su)^i + a_{2m+3n+i} \cdot (tu)^i \right) \right\},
\end{aligned} \tag{4.7}$$

onde m_1, m_2 estão parâmetros associados aos ângulos polares dos elétrons, $Z_1 = \frac{Z}{j_1}$ e $Z_2 = \frac{Z}{j_2}$ estão associados à carga efetiva dos elétrons e, j_1 e j_2 estão associados aos números quânticos orbitais.

Assim, substituindo a Eq. (4.7) na Eq. (4.6), obtemos o sistema linear de $N = 2m + 4n$ equações

$$\frac{\partial \langle H - E \rangle}{\partial a_i} = 0, \quad i=0 \dots N \quad (4.8)$$

cujo determinante conduz a uma equação característica, onde o menor elemento do conjunto de raízes reais representa o autovalor de energia E .

Vale observar que o método torna-se auto-consistente quando, partindo-se de um valor inicial de E , é possível determinar o valor de E para a próxima iteração, seguindo este processo até que a convergência seja atingida. Contudo, nesta versão preliminar da modelagem para o hélio, ainda não foi possível construir o método auto-consistente e portanto, recorreremos a um método de amostragem casual sistemática, também chamado de quase-aleatório. Desse modo, para obtermos o autovalor de energia, fixamos um valor para m e variamos sucessivamente n até o último valor coerente obtido antes que o resultado fique fora do espectro.

Capítulo 5 – Resultados

5.1 Energia dos hidrogenoides

O programa computacional “Dirac-like program” desenvolvido neste trabalho possibilitou a obtenção das energias de diversos estados, a comparação destas energias com os respectivos valores analíticos exatos e a comparação com valores obtidos por diversos autores na literatura.

Na Tabela 1 comparamos a notação de Dirac com a notação utilizada na nossa abordagem e com a notação espectroscópica, para o estado fundamental e alguns estados excitados do hidrogênio, onde se percebe, em negrito, a presença de degenerescência de alguns estados. Tal deslocamento de energia, conhecido na literatura como Lamb shift, não foi previsto pela teoria de Dirac e também não é previsto pela nossa abordagem. A observação dos dados contidos nesta tabela torna evidente que podemos comparar o nosso número quântico j com o número quântico l de Schrödinger pela relação $j = l + 1$, e com o número quântico k de Dirac pela relação $j = |k|$.

Vale observar que, neste método, o número de truncagem N está intimamente ligado à precisão que se deseja alcançar. Apenas a título de exemplo, usando $N = 9$ para calcular a energia do estado fundamental do hidrogenoide Ba^{+55} , obtivemos uma precisão de 10^{-14} contra 10^{-31} , no caso de $N = 11$. Repetindo o mesmo procedimento para o hidrogenoide U^{91+} , obtivemos uma precisão de 10^{-9} , 10^{-23} e 10^{-31} para $N = 9$, $N = 11$ e $N = 15$, respectivamente. Assim, se quisermos melhorar a precisão, apenas precisamos aumentar o valor do número de truncagem N na série descrita pela Eqs (3.33 e 3.34)

Desse modo, os resultados numéricos das energias $E'_{n,j} = E_{n,j} - m$ em unidades atômicas para o estado fundamental e vários estados excitados do átomo de hidrogênio, foram dados na Tabela 2, onde dED representa o desvio numérico com respeito aos valores analíticos exatos dados pela Eq (3.21). Para a obtenção destes

resultados usamos o número de truncagem $N = 5$ [34] [35] e a precisão foi atingida após 4 (quatro) iterações numéricas computacionais.

Um conjunto de níveis de energia de estrutura fina para os números quânticos $1 \leq j \leq n = 10$ do átomo de hidrogênio, foram calculados e apresentados na Tabela 3, onde usamos o número de truncagem $N = 7$ e a ordem de precisão dED foi obtida após 4 (quatro) iterações numéricas computacionais.

Os níveis de energia do estado fundamental para vários hidrogenoides, obtidos pela presente teoria, são apresentados nas Tabelas 4a e 4b, com uma precisão da ordem de 10^{-20} . Na obtenção destes valores, à medida em que o número atômico Z crescia, fez-se necessário aumentar o número de truncagem N , tornando as iterações cada vez mais lentas, demandando assim, um custo computacional que variou de poucos segundos, no caso do hidrogênio com o número de truncagem $N = 5$, a várias horas, no caso do nobélio hidrogenoide com o número de truncagem $N = 14$.

Na Tabela 5 comparamos os resultados obtidos por nossa abordagem com os resultados encontrados na literatura e, embora tenhamos fixado a ordem de precisão dos nossos resultados dED em 10^{-30} , para obtenção dos resultados, apresentamos apenas 10 (dez) ou 12 (doze) casas decimais, conforme necessário para comparação.

Na Tabela 6 comparamos as energias, levando-se em conta a massa de repouso do elétron, e portanto, com valores positivos, em rydberg, obtidos pela formulação teórica de Dirac [36] com os obtidos pela nossa abordagem, para alguns estados excitados do hidrogênio e, no intuito de facilitar a visualização, apresentamos também a notação espectroscópica. Os valores da primeira coluna de energia foram obtidos com o uso da expressão analítica de Dirac e os valores da segunda coluna de energia foram obtidos com o uso método variacional apresentado em nossa abordagem, com precisão de 10^{-30} . Contudo, por uma questão de espaço, apresentamos na referida tabela apenas 16 (dezesesseis) casas decimais. Nesta tabela fica evidente também a presença dos estados degenerados de energia, conhecidos como *Lamb shift*.

Na Tabela 7 comparamos os valores de energia, sem levar em conta a massa de repouso do elétron, e portanto, com valores negativos, em hartree, obtidas pela formulação teórica de Dirac com os respectivos valores obtidos pela nossa abordagem,

para alguns estados excitados do hidrogênio. A aplicação do nosso método foi feita adotando-se precisão de 10^{-25} , embora, por uma questão prática, tenhamos apresentado na tabela apenas 15 casas decimais. Ainda com o intuito de facilitar a visualização, apresentamos também a notação espectroscópica, onde também se percebe a presença da degenerescência de alguns estados (*Lamb shift*).

Tabela 1 – Quadro comparativo entre a notação de Dirac, a notação espectroscópica e a notação adotada em nossa abordagem. Os dados em negrito correspondem ao estados degenerados não previstos pela teoria de Dirac e nem pela nossa abordagem.

Quadro comparativo entre as notações							
	Dirac		Notação Espectroscópica			Nossa abordagem	
Camada	n	k	j	l		n	j
K	1	-1	1/2	0	$1s_{1/2}$	1	1
L	2	-1 ou 1	1/2	0	$2s_{1/2}$	2	1
			1/2	1	2p_{1/2}		2
M	3	-1 ou 1	1/2	0	$3s_{1/2}$	3	1
			1/2	1	3p_{1/2}		2
		-2 ou 2	3/2	1	$3p_{3/2}$		3
			3/2	2	3d_{3/2}		3
N	4	-1 ou 1	1/2	0	$4s_{1/2}$	4	1
			1/2	1	4p_{1/2}		2
		-2 ou 2	3/2	1	$4p_{3/2}$		3
			3/2	2	4d_{3/2}		4
O	5	-1 ou 1	1/2	0	$5s_{1/2}$	5	1
			1/2	1	5p_{1/2}		2
		-2 ou 2	3/2	1	$5p_{3/2}$		3
			3/2	2	5d_{3/2}		4
		-3 ou 3	5/2	2	$5d_{5/2}$		5
5/2	3		5f_{5/2}	5			
-4 ou 4	7/2	3	$5f_{7/2}$	5			
	7/2	4	5g_{7/2}	5			
		-5	9/2	4	$5g_{9/2}$		5

Tabela 2 – Energia relativística para o estado fundamental e estados excitados para vários números quânticos n e j do átomo de hidrogênio.

(n,j)	Energia em hartree	dED
1,1	-0.5000066564993	10^{-28}
2,1	-0.1250020801588	10^{-30}
2,2	-0.1250004160228	10^{-28}
3,1	-0.0555562951656	10^{-28}
3,2	-0.0555558020877	10^{-29}
3,3	-0.0555556377326	10^{-31}

Tabela 3 – Energia relativística do estado fundamental e de alguns estados excitados para o íon hidrogenoide He^+ .

(n,j)	Energia em hartree
1,1	- 2.00010651249726432469
2,1	- 0.50003328533265581254
2,2	- 0.50000665649931104731
3,1	- 0.22223405688189093758
3,2	- 0.22222616682218641866
3,3	- 0.22222353706683400498
4,1	-0.125005408762969219244
4,2	-0.125002080158803999903
4,3	-0.120009707258414894505
4,4	-0.125000416022899102907
5,1	-0.080002897081407534349
5,2	-0.080001192844676533155
5,3	-0.080000624814697249318
5,4	-0.080000340806072371387
5,5	-0.080000170402571137135

Tabela 4a – Energia relativística em hartree do estado fundamental para todos os íons hidrogenoides com $Z = 1$ até $Z = 66$.

Z	E	Z	E
1	-0.50000665649931104731	34	-622.82835290147321496537
2	-2.00010651249726432469	35	-622.82835290147321496537
3	-4.50053929132519773443	36	-659.58333641184725776359
4	-8.00170474475864392299	37	-697.45157045185898633610
5	-12.50416297276934000740	38	-736.44006453090074108181
6	-18.00863487201359360817	39	-776.55609714490997609037
7	-24.51600271389592860677	40	-817.80722325073995296804
8	-32.02731085329146217400	41	-860.20128213121596227370
9	-40.54376656925865471232	42	-903.74640567162123886752
10	-50.06674103932677960785	43	-948.45102706982318223631
11	-60.59777044920055740614	44	-994.32389000383139426329
12	-72.13855723998879545934	45	-1041.37405828228495485475
13	-84.69097149533550947742	46	-1089.61092600520890335188
14	-98.25705247111185728642	47	-1139.04422826437192218967
15	-112.83901027061631190355	48	-1189.68405241473291995776
16	-128.43922766852991613141	49	-1241.54084995079928423130
17	-145.06026208718432688168	50	-1294.62544902425141021594
18	-162.70484772902387112458	51	-1348.94906764193599311547
19	-181.37589786948026499118	52	-1404.52332758631590920033
20	-201.07650731483134086671	53	-1461.36026910371109997039
21	-221.80995502998452013686	54	-1519.47236640919919966336
22	-243.57970694151339488708	55	-1578.87254406089621996325
23	-266.38941892168328128383	56	-1639.57419426053935362067
24	-290.24293995963074038164	57	-1701.59119514188266563926
25	-315.14431552631471949691	58	-1764.93793011343325673707
26	-341.09779114033518422028	59	-1829.62930832754650488853
27	-368.10781614222108177221	60	-1895.68078635391592514576
28	-396.17904768532557004203	61	-1963.10839114209412224776
29	-425.31635495203522547714	62	-2031.92874436493159182838
30	-455.52482360460418166246	63	-2102.15908824279337936512
31	-486.80976048056685769484	64	-2173.81731295719291019458
32	-519.17669854336737806727	65	-2246.92198577216155288114
33	-552.63140209957351497559	66	-2321.49238199235796003527

Tabela 4b – Energia relativística em hartree do estado fundamental para todos os íons hidrogenoides com $Z = 67$ até $Z = 102$.

Z	E	Z	E
67	-2397.54851789873346275806	85	-4049.00720736272845231826
68	-2475.11118581564566116752	86	-4158.41569788160634186484
69	-2554.20199147780759832860	87	-4269.94333488547301321179
70	-2634.84339388155204965554	88	-4383.63937189014906906161
71	-2717.05874782278222061326	89	-4499.55560411116770335400
72	-2800.87234934390344789463	90	-4617.74655079791051944820
73	-2886.30948433425120450509	91	-4738.26965499593058096372
74	-2973.39648055335419167421	92	-4861.18550282018289997370
75	-3062.16076337414904511768	93	-4986.55806462318954241569
76	-3152.63091557440060932916	94	-5114.45496079496754079159
77	-3244.83674153954749771246	95	-5244.94775534605712340551
78	-3338.80933627952974158030	96	-5378.11228091373950661353
79	-3434.58115970649430380371	97	-5514.02899940997844856861
80	-3532.18611667034913497971	98	-5652.78340321689473490570
81	-3631.65964330580390542433	100	-5939.17512643585965958947
82	-3733.03880030879780304143	101	-6087.01288297896294345992
84	-3941.67098478223553581684	102	-6238.09039193074855081178

Tabela 5 – Energia relativística do estado fundamental dos sistemas Hidrogenoides com $Z = 2, 10, 24, 26, 50, 90, 110$.

Z	íon	Energia em hartree	
		Nosso método	Outros trabalhos
2	He^+	-2.000106512497	-2.0001 [1]
10	Ne^{+9}	-50.06674103932	-50.066742026 [35]
24	Cr^{+23}	-290.2429399596	-290.2428 [1]
26	Fe^{+25}	-341.0977911403	-341.097839 [34]
50	Sn^{+49}	-1294.625449024	-1294.62590 [35]
90	Th^{+89}	-4617.746550797	- 4617.75 [1]
110	Ds^{+109}	-7579.653261351	-7579.69 [37] - 7549.57702 [1]

Tabela 6 – Energias, levando-se em conta a massa de repouso do elétron, e portanto, com valores positivos, em rydberg, para alguns estados excitados do hidrogênio. A primeira coluna de energia refere-se à expressão analítica de Dirac, enquanto a segunda coluna de energia refere-se aos valores obtidos pela nossa formulação com precisão de 10^{-30} .

Energia relativística em rydberg					
Camada	n	j	Dirac [36]	Nossa abordagem	Notação Espectroscópica
K	1	1	0.9999733739682632	0.9999733739682632	1s _{1/2}
L	2	1	0.9999933434699111	0.9999933434699111	2s _{1/2} 2p _{1/2}
		2	0.9999933435585299	0.9999933435585299	2p _{3/2}
M	3	1	0.9999970415520293	0.9999970415520293	3s _{1/2} 3p _{1/2}
		2	0.9999970415782868	0.9999970415782868	3p _{3/2} 3d _{3/2}
		3	0.9999970415870391	0.9999970415870391	3d _{5/2}

Tabela 7 – Níveis de energia, sem levar em conta a massa de repouso do elétron, e portanto, com valores negativos, em hartree, para alguns estados excitados do hidrogênio, descontados a energia de repouso. Os valores da primeira coluna de energias foram obtidos pela formulação teórica de Dirac, enquanto os valores da segunda coluna de energia foram obtidos pela nossa formulação teórica com precisão de 10^{-25} .

Níveis de energia em hartree					
Camada	n	j	Dirac [36]	Nossa abordagem	Notação Espectroscópica
K	1	1	-0.500006656594084	-0.500006656594084	1s _{1/2}
L	2	1	-0.125002080189065	-0.125002080189065	2s _{1/2} 2p _{1/2}
		2	-0.125000416026889	-0.125000416026889	2p _{3/2}
M	3	1	-0.055556295176425	-0.055556295176425	3s _{1/2} 3p _{1/2}
		2	-0.055555802089406	-0.055555802089406	3p _{3/2} 3d _{3/2}
		3	-0.055555637732625	-0.055555637732625	3d _{5/2}

5.2 Função de onda hidrogenoide: alguns estados excitados

Nos gráficos abaixo apresentamos a grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem versus a distância ao centro, medida em raios de Bohr, para alguns estados excitados dos seguintes hidrogenoides: hidrogênio, hélio, neônio, cromo e tório. Logo em seguida, isto é, após cada gráfico de grande componente radial, apresentamos o correspondente gráfico de pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem versus a distância ao centro, medida em raios de Bohr, para os mesmos estados excitados dos respectivos hidrogenoides já mencionados anteriormente. Nesse contexto, todas as funções de onda, utilizadas na confecção de cada um dos gráficos, foram obtidas através programa DIRAC-LIKE, desenvolvido na plataforma MAPLE, à partir da nossa abordagem, onde escolhemos em cada cálculo a precisão de 10^{-15} . Convém ressaltar que em cada um dos gráficos abaixo os diversos estados excitados dos hidrogenoides foram identificados com o uso da nossa notação, onde temos apenas os números quânticos n e j . Desse modo, apenas a título de esclarecimento, em cada um dos gráficos, a linha sólida ($n=1; j=1$) corresponde, na notação espectroscópica, ao estado $1s_{1/2}$, a linha tracejada ($n=3; j=2$) corresponde aos estados degenerados $3p_{3/2}$ ou $3d_{3/2}$ e, a linha pontilhada ($n=5; j=3$) corresponde aos estados degenerados $5d_{5/2}$ ou $5f_{5/2}$. Vide Tabela I.

Gráfico 1 – Grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do hidrogênio versus a distância ao centro, em raios de Bohr.

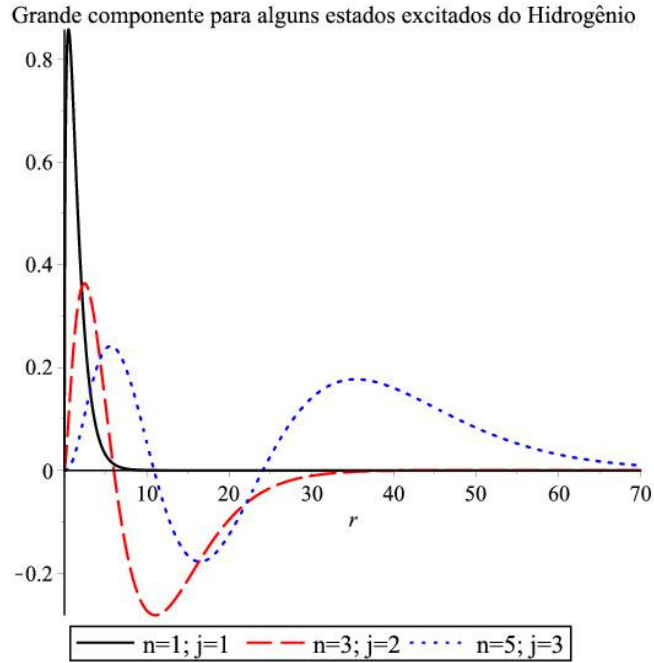


Gráfico 2 – Pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do hidrogênio versus a distância ao centro, em raios de Bohr.

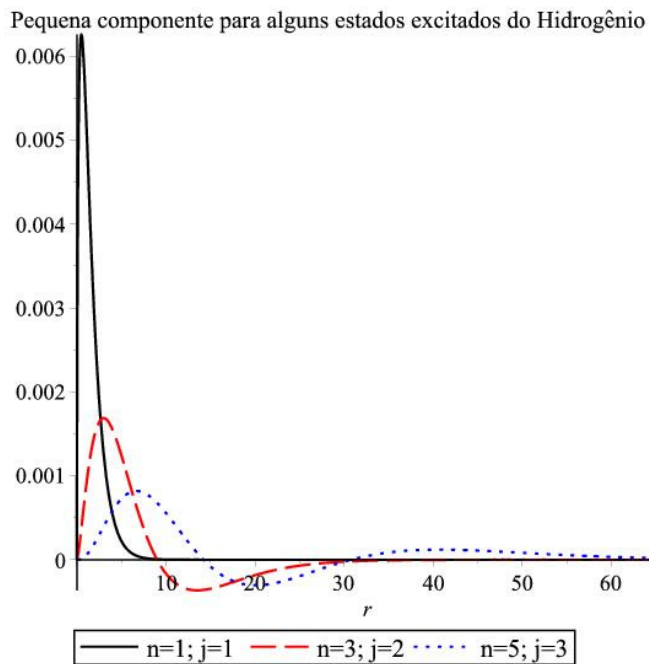


Gráfico 3 – Grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do hélio hidrogenoide versus a distância ao centro, em raios de Bohr.

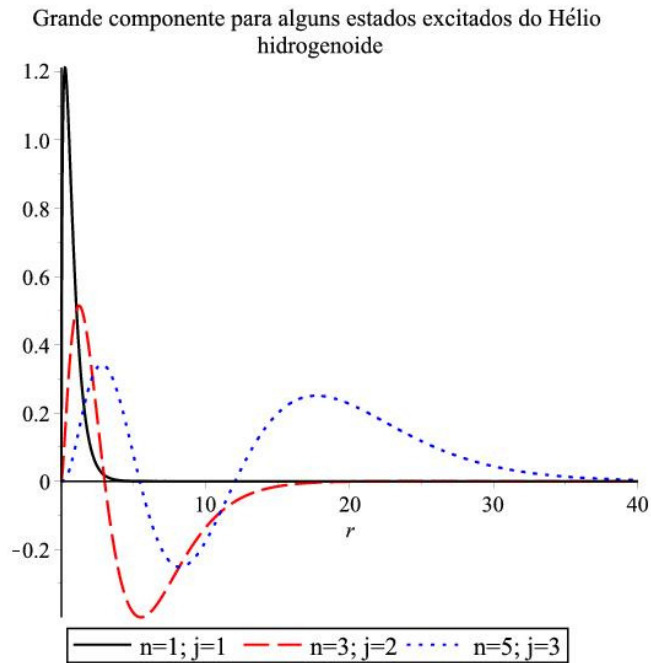


Gráfico 4 – Pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do hélio hidrogenoide versus a distância ao centro, em raios de Bohr.

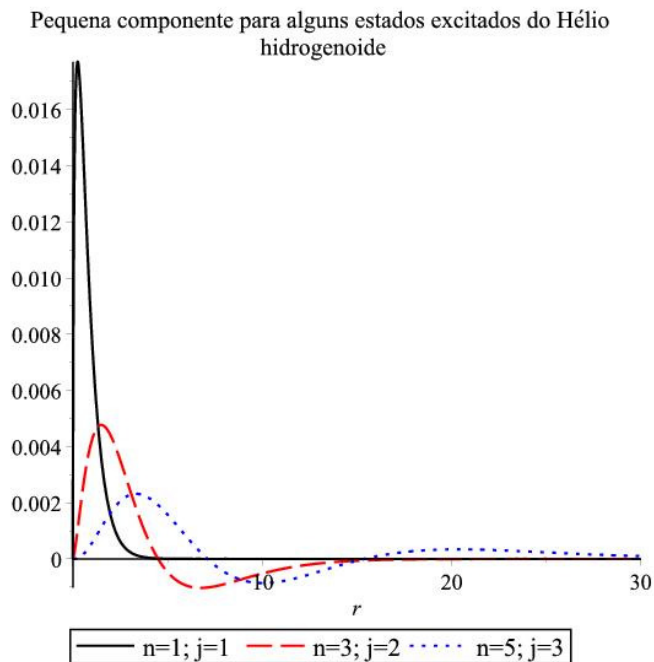


Gráfico 5– Grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do neônio hidrogenoide versus a distância ao centro, em raios de Bohr.

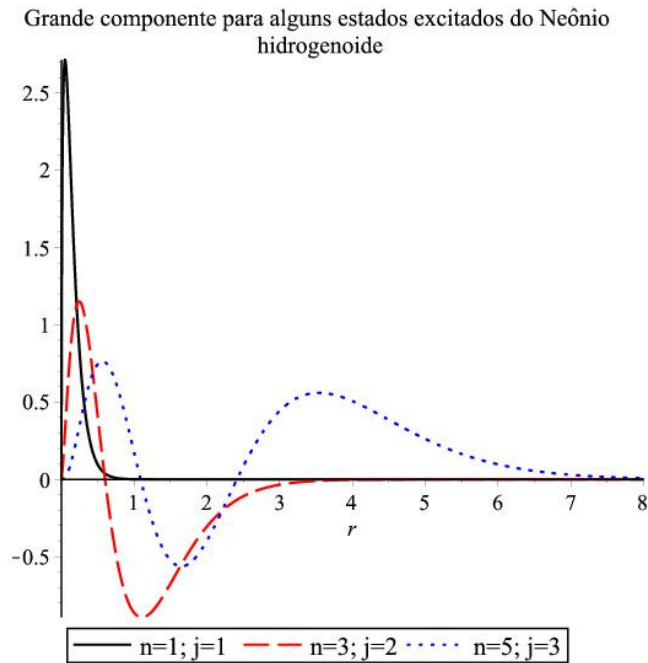


Gráfico 6 – Pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do neônio hidrogenoide versus a distância ao centro, em raios de Bohr.

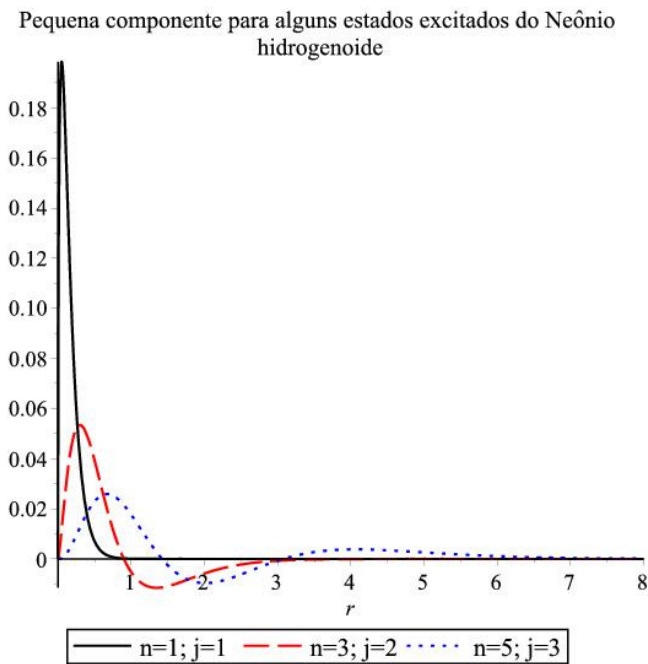


Gráfico 7 – Grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do cromo hidroenoide versus a distância ao centro, em raios de Bohr.

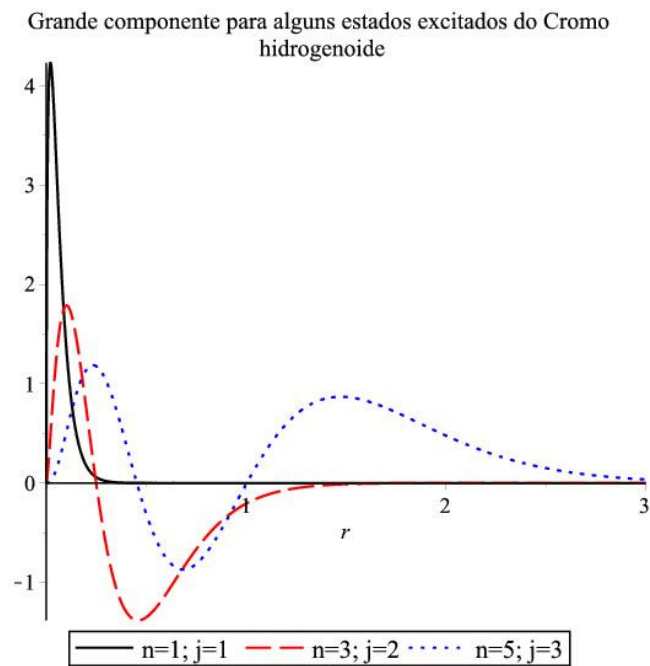


Gráfico 8 – Pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do cromo hidroenoide versus a distância ao centro, em raios de Bohr.

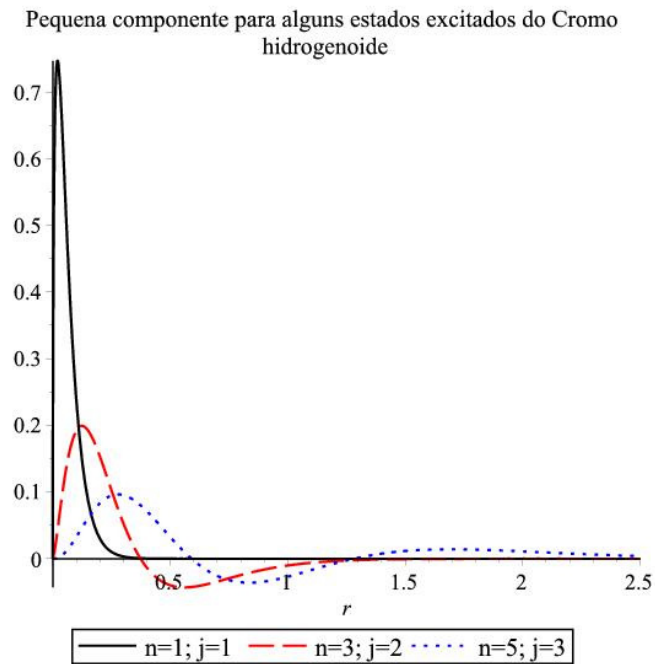


Gráfico 9 – Grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do tório hidrognóide versus a distância ao centro, em raios de Bohr.

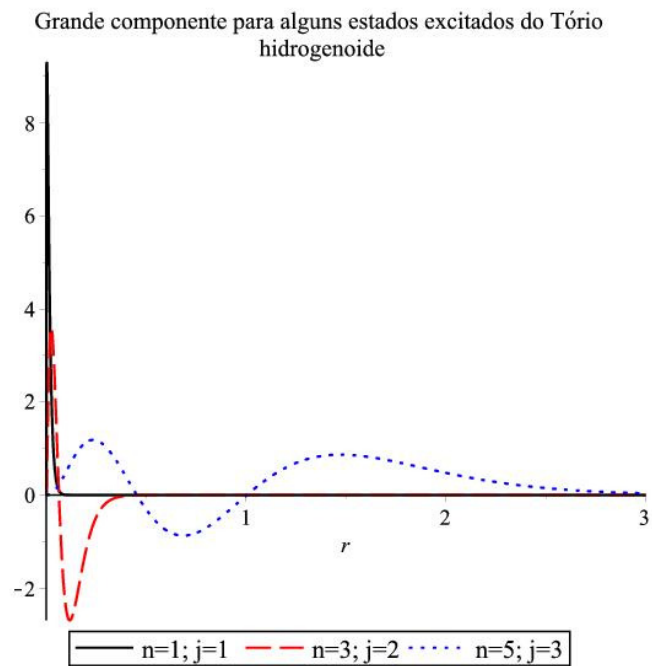
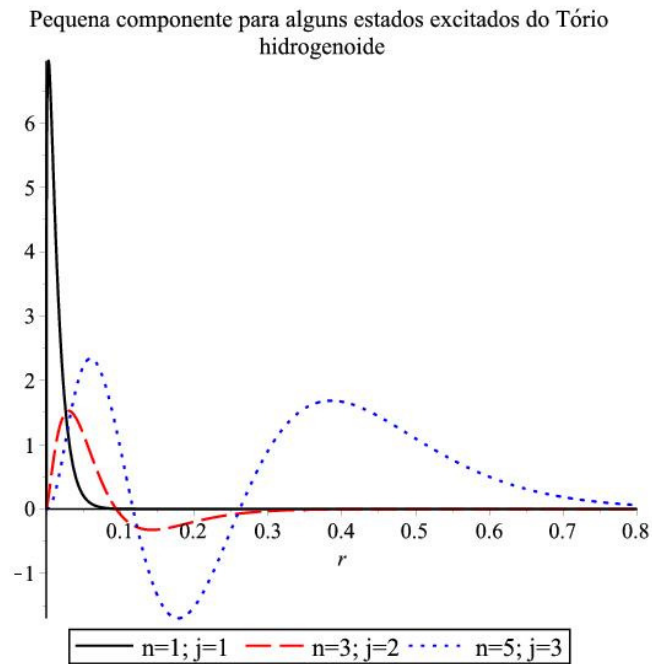


Gráfico 10 – Pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do tório hidrognóide versus a distância ao centro, em raios de Bohr.



5.3 Função hidrogenoide: grande VS pequena componente

Nos gráficos de 1 a 17 apresentamos uma comparação entre a grande e a pequena componente radial da função de onda obtida por nossa abordagem para os seguintes hidrogenoides: hidrogênio, hélio, neônio, ferro, urânio, darmstádio e ununóctio. Observando-se os gráficos é fácil perceber que a pequena componente é praticamente desprezível para pequenos valores de Z , como o hidrogênio e o hélio, mais presente, porém ainda insignificante para valores intermediários de Z , como o neônio e o ferro, tornando-se porém bastante presente para valores altos de Z , como no caso do urânio, chegando a ser comparável à grande componente, como no caso do darmstádio e até superando a grande componente, como é o caso do ununóctio.

No Gráfico 18 apresentamos o comportamento comparativo da grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para os seguintes hidrogenoides: ferro, urânio e darmstádio. Enquanto no Gráfico 19 apresentamos o comportamento comparativo da pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para os mesmos hidrogenoides.

Os comportamentos apresentados nos gráficos de 1 a 19 já eram esperados, uma vez que, no caso dos hidrogenoides, à medida em que aumentamos o número atômico, a atração nuclear torna-se cada vez maior, fazendo com que o elétron fique mais próximo ao núcleo e, por conseguinte, aumentando os efeitos relativísticos.

Gráfico 11 – comparação entre a grande e a pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para o caso do hidrogênio.

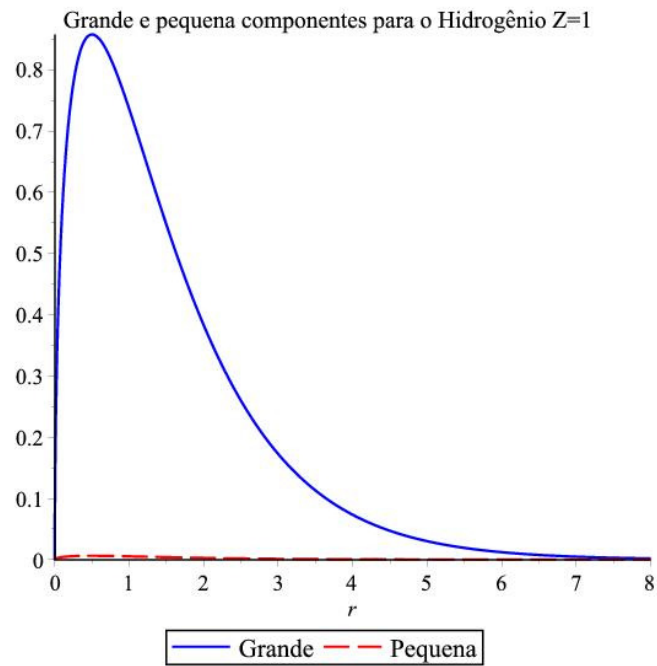


Gráfico 12 – comparação entre a grande e a pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para o caso do hélio hidrogenoide.

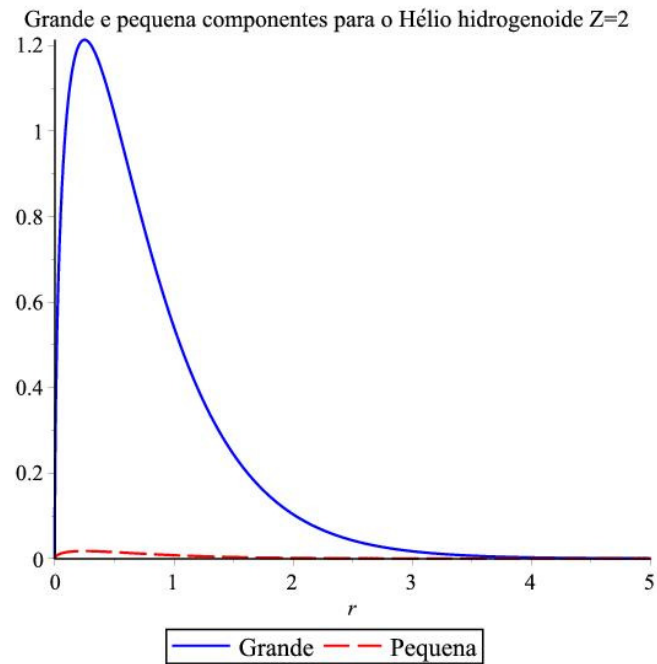


Gráfico 13 – comparação entre a grande e a pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para o caso do neônio hidrogenoide.

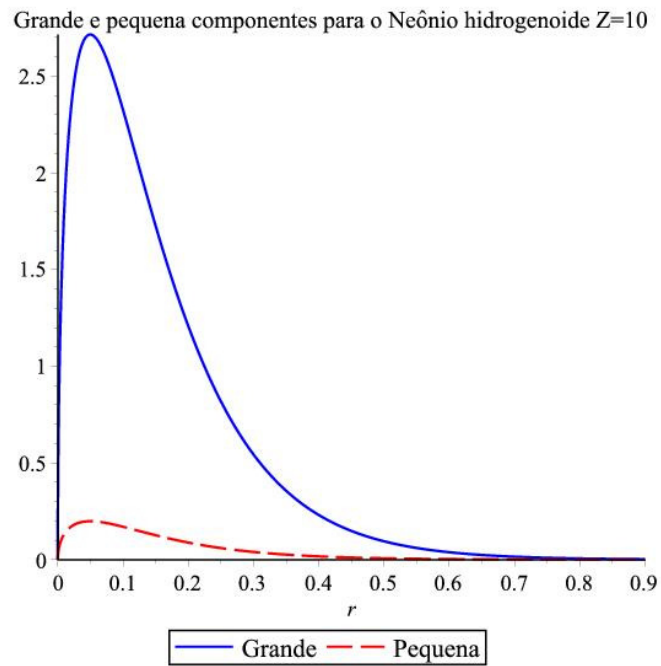


Gráfico 14 – comparação entre a grande e a pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para o caso do ferro hidrogenoide.

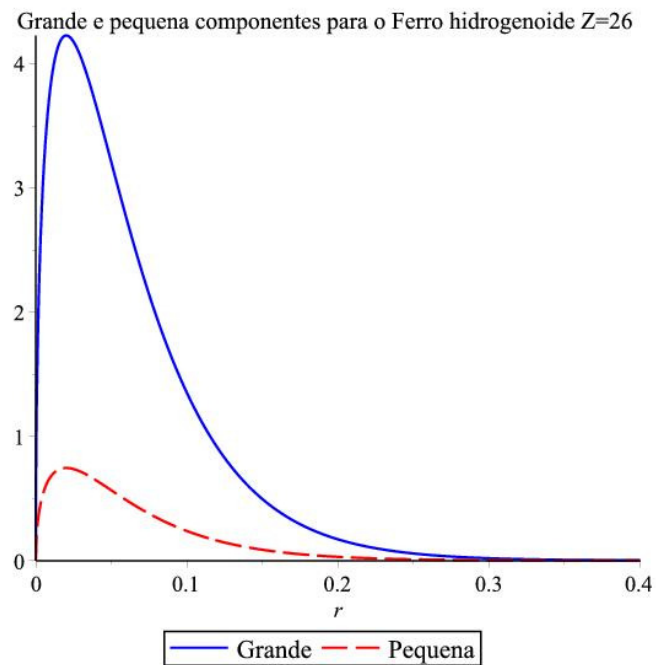


Gráfico 15 – comparação entra a grande e a pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para o caso do urânio hidrogenoide.

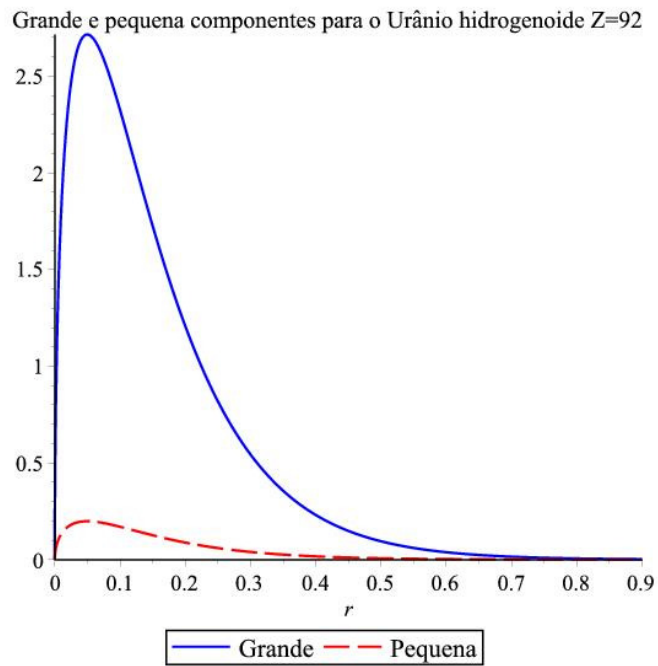


Gráfico 16 – comparação entra a grande e a pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para o caso do darmstádio hidrogenoide.

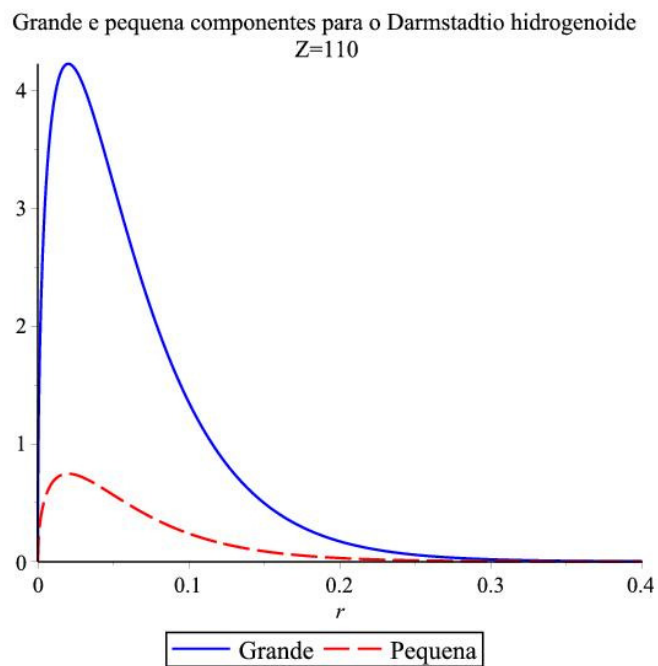


Gráfico 17 – comparação entre a grande e a pequena componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para o caso do ununóctio hidrogenoide.

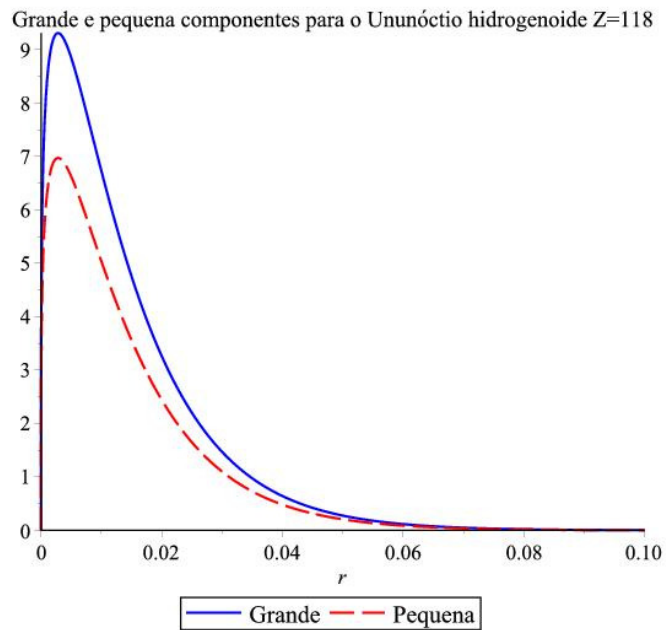


Gráfico 18 – grande componente radial para o ferro, o urânio e o darmstádio hidrogenoide.

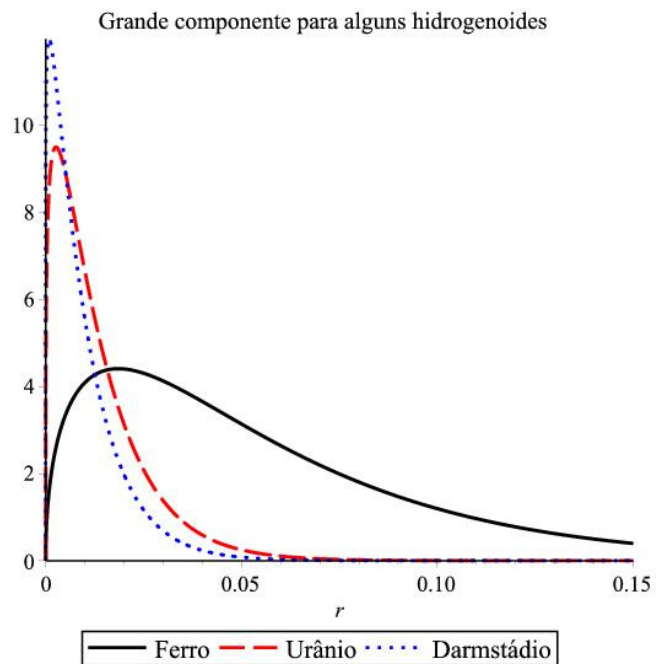
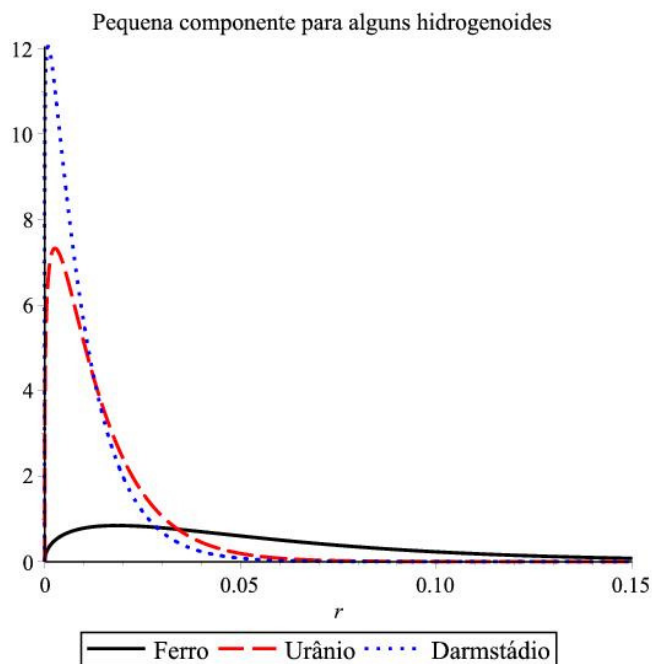


Gráfico 19 – pequena componente radial para o ferro, o urânio e o darmstádio hidrogenoides.



5.5 Função hidrogenoide: Dirac VS nossa abordagem

Os gráficos a seguir apresentam uma comparação entre a grande componente radial dos spinores de Dirac e a grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para os seguintes hidrogenoides: hidrogênio, hélio, neônio, cromo e tório. A observação direta dos gráficos deixa claro que a nossa componente radial é mais interna que a de Dirac. Tal resultado já era esperado, uma vez que em nossa abordagem, a função de onda, por construção, já traz em si a contribuição da pequena componente, que é importante na origem ($r \rightarrow 0$), ao passo que na modelagem de Dirac, a solução no espectro positivo de energia, é um espinor a duas componentes.

Gráfico 20 – comparativo entre grande componente radial de Dirac e a grande componente radial obtida pela nossa abordagem para o caso do hidrogênio.

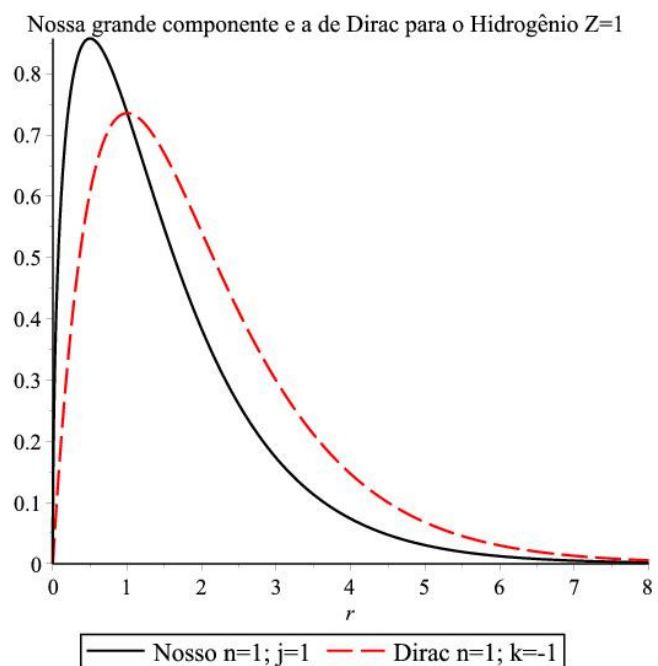


Gráfico 21 – comparativo entre grande componente radial de Dirac e a grande componente radial obtida pela nossa abordagem para o caso do hélio hidrogenoide.

Comparação entre a nossa grande componente e a de Dirac para o Hélio hidrogenoide $Z = 2$

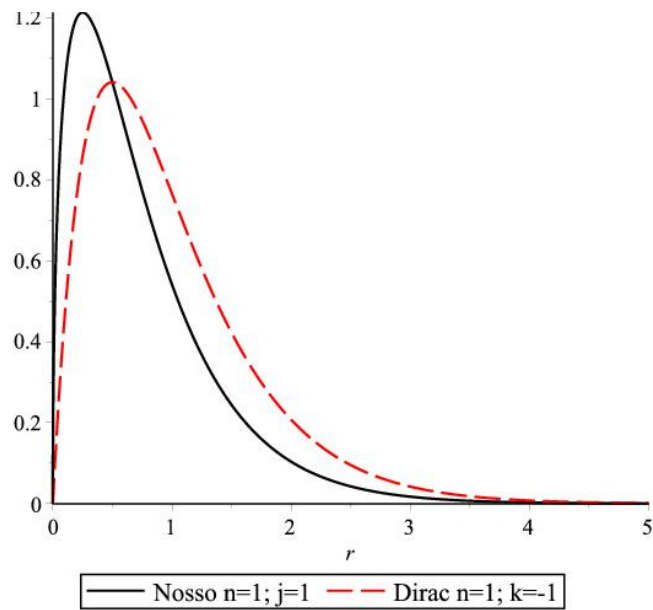


Gráfico 22 – comparativo entre grande componente radial de Dirac e a grande componente radial obtida pela nossa abordagem para o caso do neônio hidrogenoide.

Nossa grande componente e a de Dirac para o Neônio hidrogenoide $Z=10$

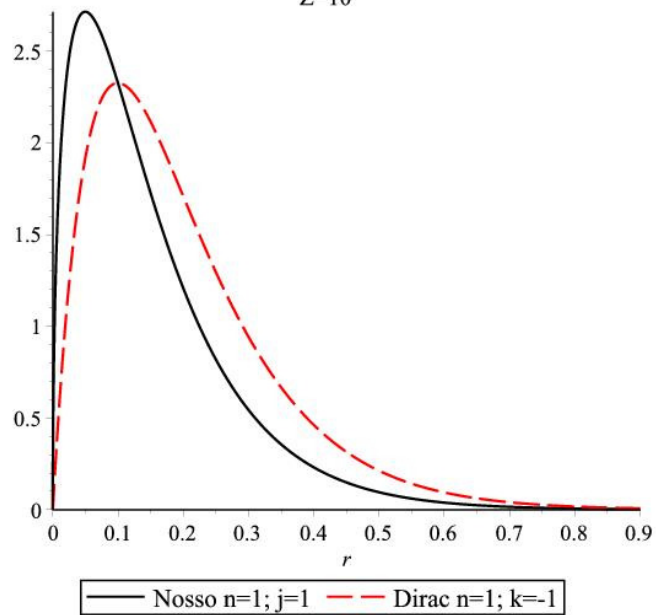


Gráfico 23 – comparativo entre grande componente radial de Dirac e a grande componente radial obtida pela nossa abordagem para o caso do cromo hidroenoide.

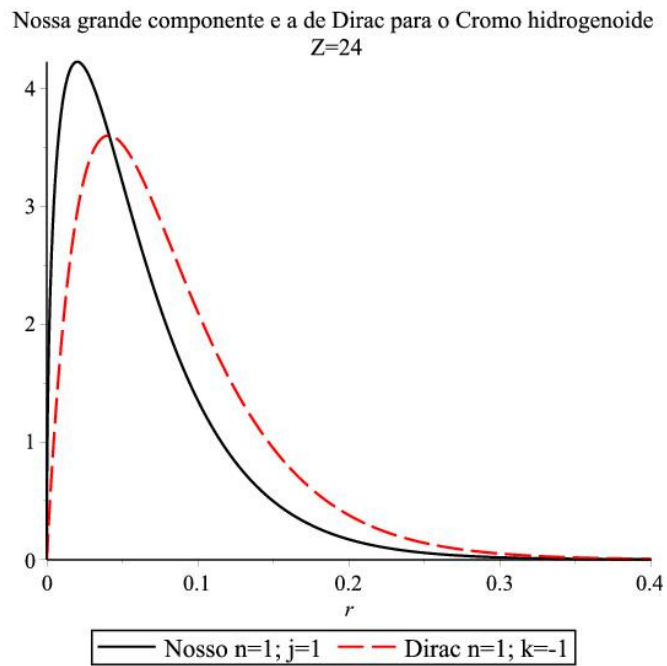
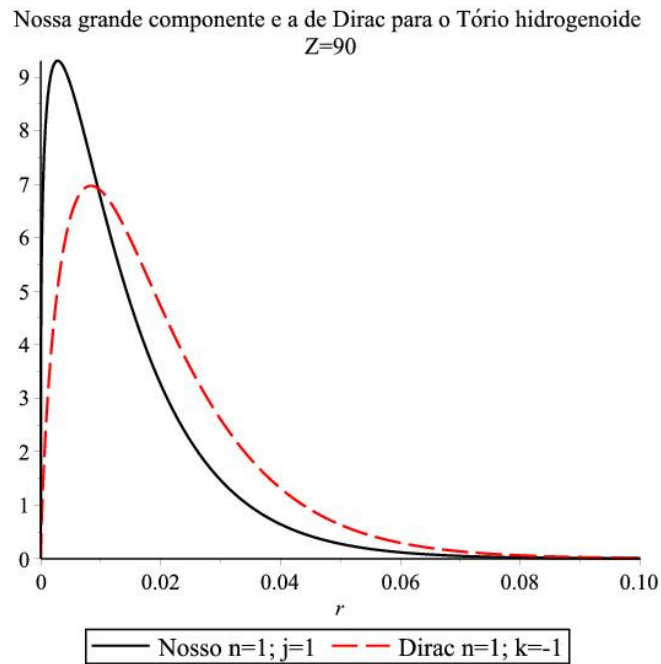


Gráfico 24 – comparativo entre grande componente radial de Dirac e a grande componente radial obtida pela nossa abordagem para o caso do tório hidroenoide.



5.6 Função hidrogenoide: densidade de probabilidade

Os gráficos abaixo apresentam a densidade de probabilidade da grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do hidrogênio e dos hidrogenoides: hélio, neônio, cromo e tório. Os referidos estados excitados foram identificados com os números quânticos n e j , característicos da nossa abordagem. Desse modo, em cada um dos gráficos, a linha sólida ($n=1; j=1$) corresponde, na notação espectroscópica, ao estado $1s_{1/2}$, a linha tracejada ($n=3; j=2$) corresponde aos estados degenerados $3p_{3/2}$ ou $3d_{3/2}$ e, a linha pontilhada ($n=5; j=3$) corresponde aos estados degenerados $5d_{5/2}$ ou $5f_{5/2}$. Vide Tabela I.

Gráfico 25 – densidade de probabilidade da grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do hidrogênio.

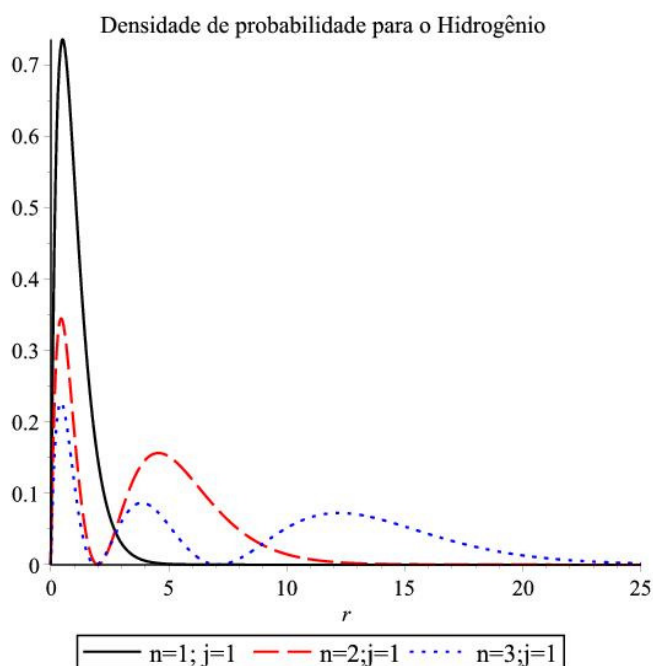


Gráfico 26 – densidade de probabilidade da grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do hélio hidrogenoide.

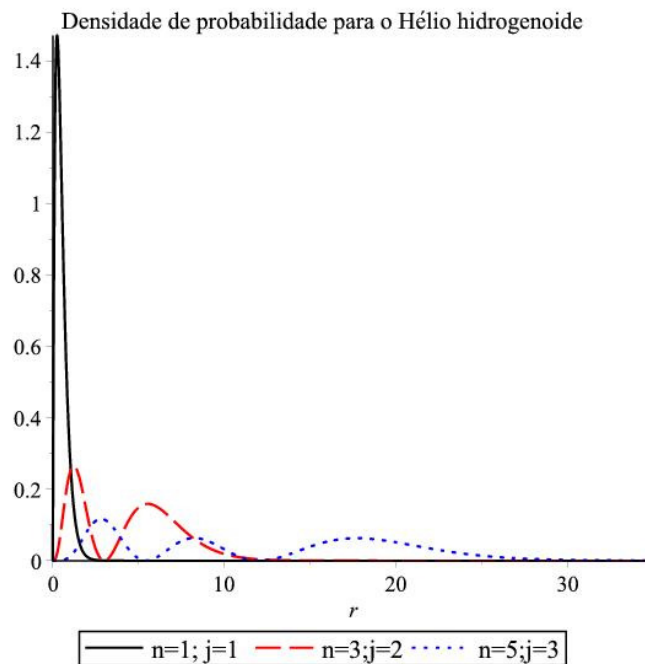


Gráfico 27 – densidade de probabilidade da grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do neônio hidrogenoide.

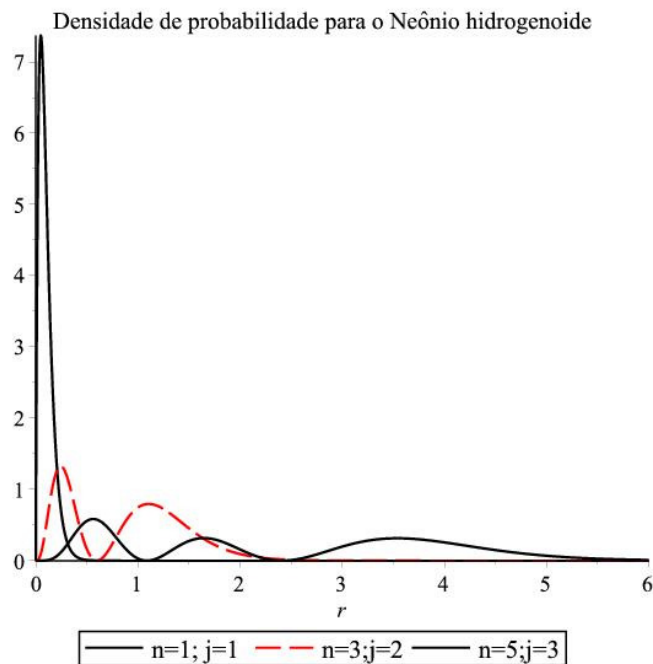


Gráfico 28 – densidade de probabilidade da grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do cromo hidrogenoide.

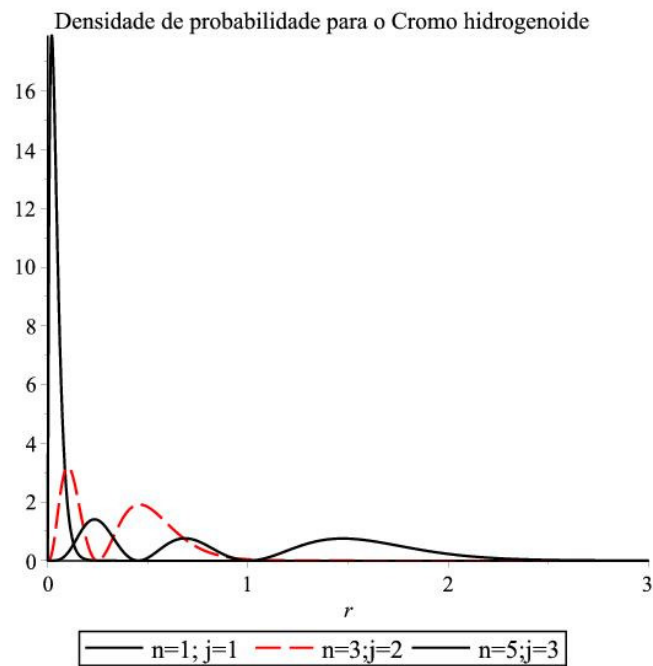
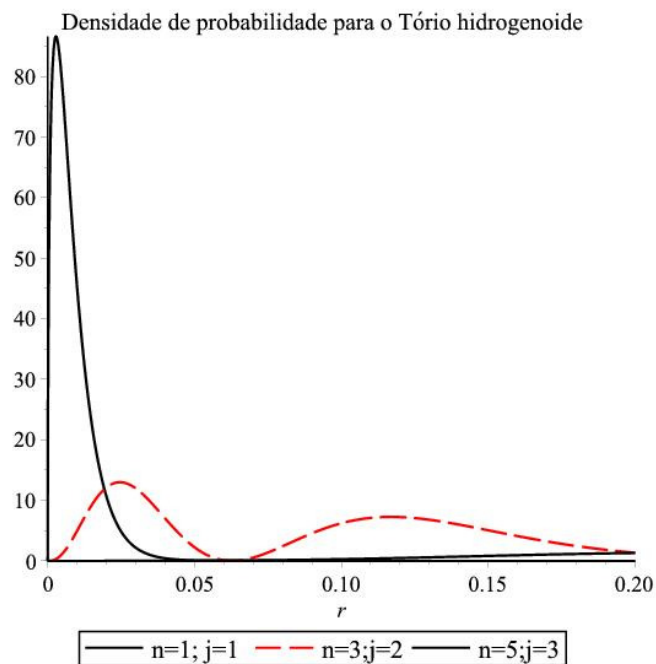


Gráfico 29 – densidade de probabilidade da grande componente radial da função de onda obtida pela nossa abordagem para alguns estados excitados do tório hidrogenoide.



5.7 Energia dos helioides

O programa computacional “Helium test” desenvolvido neste trabalho possibilitou a obtenção das energias não relativísticas para o estado fundamental de alguns íons helioides, a comparação destas energias com valores experimentais, a comparação com valores obtidos por diversos autores na literatura e a comparação com valores obtidos pela equipe do NIST ASD (*National Institute of Standards and Technology – Atomic Spectra Database*).

Vale lembrar que o referido programa foi baseado em uma versão ainda preliminar da nossa metodologia, mas que, mesmo nesta condição, já consegue produzir valores aceitáveis de energia, com a utilização de funções de onda extremamente simples, quando comparado com as diversas modelagens desta natureza presentes na literatura.

Na Tabela 8, são apresentadas as energias do estado fundamental do hidrogênio heliíide H^- em unidades de Hartree, obtidas por alguns pesquisadores e comparadas com a obtida pelo nosso trabalho. O conjunto de base utilizado por Drake [38] envolveu 2276 termos, o trabalho de Frolov [39] envolveu 800 termos no conjunto de base, enquanto em nossa abordagem utilizamos funções do tipo Hylleraas com apenas 24 parâmetros.

Na Tabela 9, são apresentadas as energias do estado fundamental do hélio em unidades de Hartree, obtidas por alguns pesquisadores e comparadas com a obtida pelo nosso trabalho. O conjunto de base utilizado por Korobov [40] envolveu 520 termos, o trabalho de Drake [38] envolveu 1358 termos no conjunto de base, enquanto em nossa abordagem utilizamos funções do tipo Hylleraas com apenas 12 parâmetros.

Na tabela 10, alguns valores de energia são apresentados para o estado fundamental do hidrogênio heliíide H^- em função das variáveis “ m ”, que determina o grau dos termos do polinômio correspondentes as componentes elétron-núcleo para um dos elétrons, e “ n ”, que corresponde ao grau dos termos do polinômio associados as componentes elétron-elétron e às componentes de termos cruzados. A observação direta da referida tabela permite verificar o comportamento da energia à medida que

variámos o valor “n”, para um dado valor de “m”, isto é, fixando a potência dos termos elétron-núcleo em grau 4, podemos observar uma melhoria na energia à medida que aumentamos a potência dos termos elétron-elétron e dos termos cruzados desde o grau 0 até o grau 4.

Na tabela 11, alguns valores de energia são apresentados para o estado fundamental do hélio He em função das variáveis “m” e “n”, de modo que, é possível verificar que fixando a potência dos termos elétron-elétron em grau 2, observa-se uma melhora nos valores de energia á medida que a potência dos termos elétron-elétron e dos termos cruzados varia desde o grau 0 ao grau 2.

Na Tabela 12, são apresentados os valores de energia, em elétron-volt, para o estado fundamental dos íons helioides de $Z = 2$ até $Z = 10$ em unidades de eletron-volt. Na segunda coluna temos os valores teóricos apresentados pelo NIST [41] (*National Institute of Standards and Technology*). Na terceira coluna os valores experimentais apresentados por Sakho [42] e na quarta coluna os valores obtidos pela nossa abordagem com funções de onda de no máximo 15 parâmetros. Observe que nesta abordagem preliminar, utilizamos uma descrição não relativística e, portanto, já era esperado algumas discrepâncias com os valores experimentais à medida que o número atômico fosse aumentando. A razão para tal discrepância pode ser explicada pelo fato de que à medida em que o número atômico aumenta o elétron fica mais próximo ao núcleo e com velocidades cada vez maiores, tornando cada vez mais importante a presença dos efeitos relativísticos.

Na Tabela 13, são apresentados os valores de energia, em hartree, para alguns estados excitados do hélio. Na segunda coluna temos os valores obtidos pela nossa modelagem, na terceira coluna os valores obtidos por Duan [43], e na quarta coluna os valores teóricos apresentados pelo NIST [41] (*National Institute of Standards and Technology*). Apenas a título de exemplo, o autovalor de energia, apresentado na Tabela 13, para o estado excitado $1s2p\ ^1P$ foi obtido fazendo $j_1 = j_2 = 2$ e $m = 3$, $n = 2$, o que correspondeu a um número total de $N = 14$ termos, e uma equação característica, cujo penúltimo valor da lista de suas raízes corresponde ao autovalor de energia procurado, conforme indicado abaixo:

$Roots_{1s2p} := [0.10516031953948, 0.47291665822248,$
 $1.1416276771886, 2.0869053381570, 2.7645222543449,$
 $3.2797339747410, 8.6340676829773, -0.24527062748126,$
 $-0.43856878714350, -0.59439761046274, -0.76042328871518,$
 $-0.88778314841840, -1.7775979857000, -2.1245726882905,$
 $-2.8930352111638] :$

Em todos os resultado apresentados na tabela 13 tivemos o mesmo comportamento, isto é, o penúltimo valor da lista de raízes da equação característica, é o valor que corresponde à energia do estado excitado procurado.

Tabela 8 – Energias do estado fundamental do hidrogênio heliíode H^- , em unidades de Hartree.

Energia do estado fundamental para o H^- ($Z = 1$)	
-0.527751016544377196613	Drake et al [38]
-0.527751016544302	Frolov [39]
-0.5276	Este trabalho

Tabela 9 – Energias do estado fundamental do hélio, em unidades de Hartree.

Energia do estado fundamental para o He ($Z = 2$)	
-2.9037243770341195983111594	Korobov [40]
-2.903724377034119598311	Drake et al [38]
-2.903672	Este trabalho

Tabela 10 – Energias do estado fundamental do hidrogênio heliíode H^- , em unidades de Hartree, em função das variáveis “m” e “n”.

Energia do estado fundamental para o H^- ($Z=1$) em Hartree		
m	n	Energia
4	0	-0.5050
4	1	-0.5234
4	2	-0.5266
4	3	-0.5273
4	4	-0.5276

Tabela 11 – Energias do estado fundamental do hélio, em unidades de Hartree, em função das variáveis “m” e “n”.

Energia do estado fundamental para o He (Z=2) em Hartree		
m	n	Energia
2	0	-2.878103
2	1	-2.902894
2	2	-2.903672

Tabela 12 – Energias do estado fundamental dos íons helioides de Z = 2 até Z = 10, em unidades de eletrôn-volt.

	Energia do estado fundamental em eV		
	NIST [41]	Sakho [42]	Este trabalho
He	-79.005149681	-79.01	-79.01
Li ⁺	-198.0944440	-198.09	-198.08
Be ²⁺	-371.6147680	-371.60	-371.47
B ³⁺	-599.5975	-599.58	-599.49
C ⁴⁺	-882.083663	-882.05	-881.81
N ⁵⁺	-1 219.113400	-1219.07	-1218.56
O ⁶⁺	-1 610.736610	-1610.69	-1609.67
F ⁷⁺	-2 057.01540	-2057.68	-2055.30
Ne ⁸⁺	-2 558.00685	-2557.94	-2555.31

Tabela 13 – Energias, em hartree, para alguns estados excitados do hélio.

Notação espectroscópica	Este trabalho	Ref. [43]	NIST [41]
1s2s ³ S	-2.17493	-2.17493	-2.17503
1s2p ¹ P	-2.12457	-2.12355	-2.12355
1s2p ³ P	-2.13365	-2.13288	-2.13297
1s3s ¹ S	-2.06272	-2.06095	-2.06108
1s3p ¹ P	-2.05133	-2.05778	-2.05495
1s4s ³ S	-2.03494	-2.03542	-2.03632

Capítulo 6 – Aplicações

6.1 – Espalhamento: comparação com Schrödinger

Os gráficos 30, 31 e 32 a seguir comparam a secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico, em unidade atômica de área por steroradiano versus o ângulo de espalhamento em radianos, obtida quando se utiliza a representação não relativística de Schrödinger e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o hidrogênio, o hélio hidrogenoide e o neônio hidrogenoide.

Todos os resultado apresentados foram obtidos a partir da Eq. (A4), onde primeiramente φ_i foi substituída pela grande componente radial da função de onda proposta pela nossa abordagem e, em seguida, para o caso não relativístico, φ_i foi substituída pela solução radial do estado ligado dos hidrogenoides usando a representação de Schrödinger. Em ambos os casos, seja na nossa representação ou na de Schoedinger, φ_f foi substituída pela solução de onda plana para o elétron livre.

A observação direta dos gráficos permite notar um distanciamento entre os resultados obtidos pelas duas representações à medida em que o número atômico cresce. Tal fato já era esperado e justifica-se pelo fato de que as funções de onda obtidas pela nossa metodologia já trazem em si características relativísticas, ao passo que na representação de Schrödinger, tais características são completamente ausentes.

Gráfico 30 – comparação da secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a representação não relativística de Schrödinger e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do hidrogênio. Observe que as duas linhas coincidem.

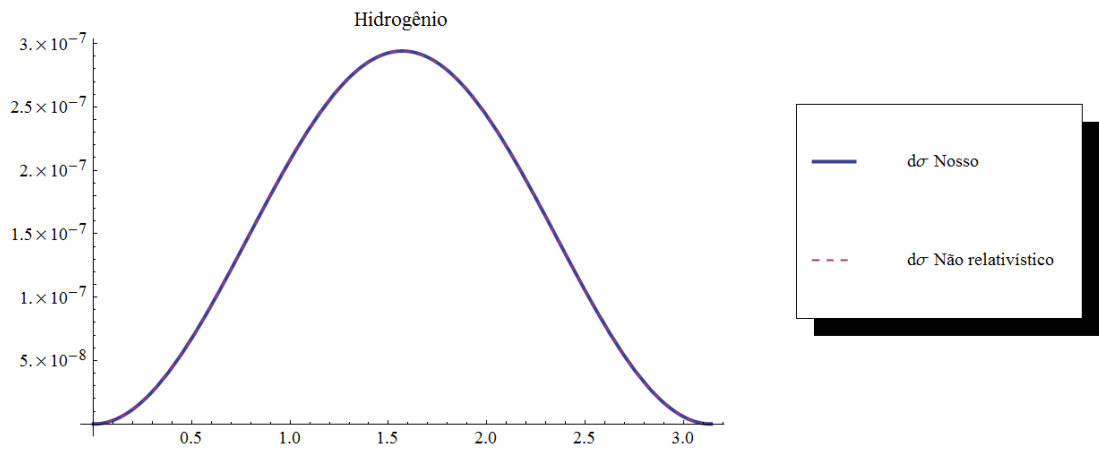


Gráfico 31 – comparação da secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a representação não relativística de Schrödinger e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do hélio hidrogenoide.

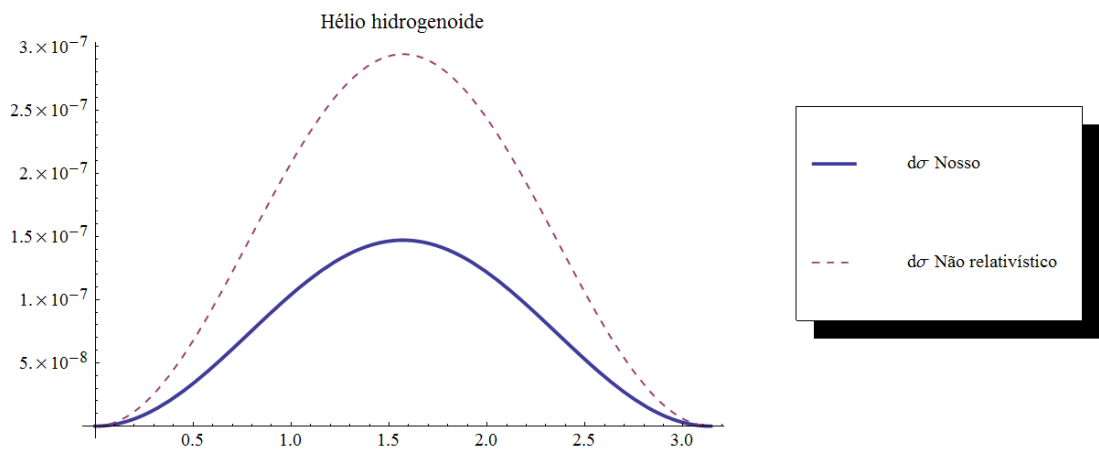
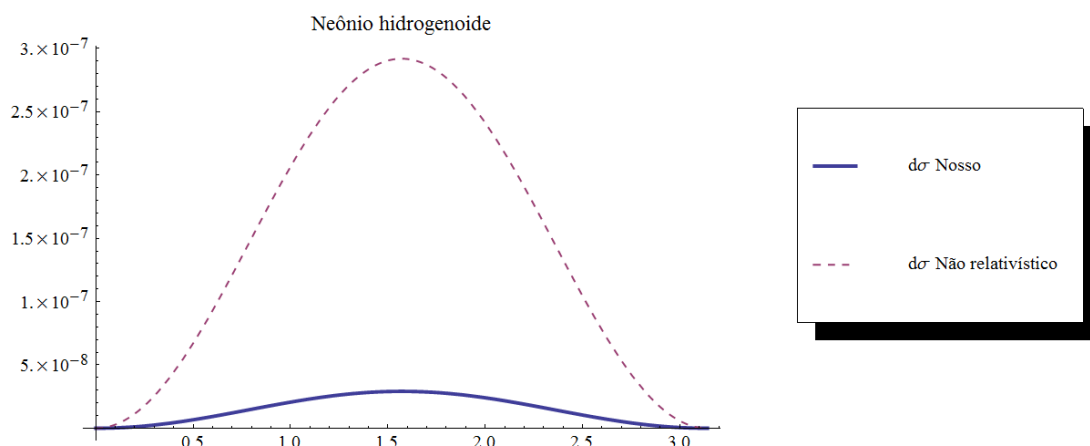


Gráfico 32 – comparação da secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a representação não relativística de Schrödinger e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do neônio hidrogenoide.



6.2 – Espalhamento: comparação com Born

Os gráficos 33 e 34 a seguir comparam a secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico, em unidade atômica de área por steroradiano versus o ângulo de espalhamento em radianos, obtida quando se utiliza a aproximação de Born, descrita pela Eq. (A9), e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, aplicada à Eq. (A4), para os casos do hidrogênio e do hélio hidrogenoide. Vale ressaltar que, na utilização da Eq. (A4), φ_i foi substituída pela grande componente radial da função de onda proposta pela nossa abordagem e φ_f foi substituída pela solução de onda plana para o elétron livre.

A observação direta dos gráficos permite notar que a concordância dos resultados obtidos pelas duas modelagens somente se dá para o hidrogênio. Tal comportamento já era esperado uma vez que a aproximação de Born para o espalhamento fotoelétrico é extremamente simples e válida somente para número atômico muito pequeno.

Gráfico 33 – comparação da secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a aproximação de Born e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do hidrogênio.

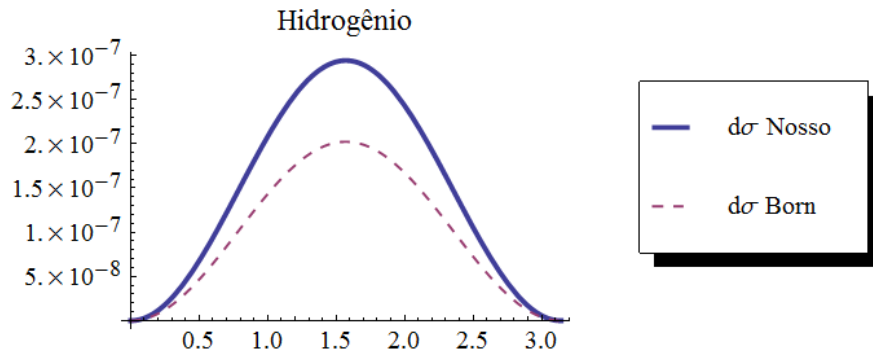
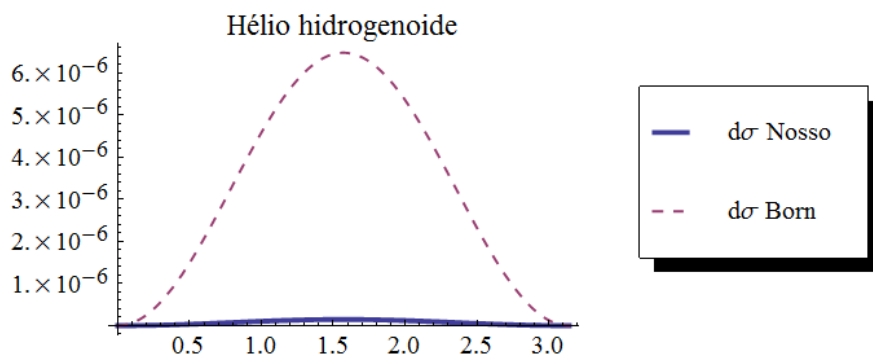


Gráfico 34 – comparação da secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a aproximação de Born e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do hélio hidrogenoide.



6.3 – Espalhamento: comparação com Sauter

Os gráficos 35 e 36 a seguir comparam a secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico, em unidade atômica de área por steroradiano versus o ângulo de espalhamento em radianos, obtida quando se utiliza a aproximação relativística de Sauter, descrita pela Eq. (A9), e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, aplicada à Eq. (A4), para os casos do hidrogênio e do hélio hidrogenoide. Vale ressaltar que, na utilização da Eq. (A4), φ_i foi substituída pela grande componente radial da função de onda proposta pela nossa abordagem e φ_f foi substituída pela solução de onda plana para o elétron livre.

A observação direta dos gráficos permite notar que a concordância dos resultados obtidos pelas duas modelagens, embora seja melhor que a obtida pela aproximação de Born, somente se dá para o hidrogênio. Tal comportamento já era esperado uma vez que a aproximação relativística de Sauter para o espalhamento fotoelétrico, apesar de diferente da aproximação de Born, que não é relativística, também é extremamente simples e válida somente para número atômico muito pequeno.

Gráfico 35 – comparação da seção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a aproximação de Sauter e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do hidrogênio

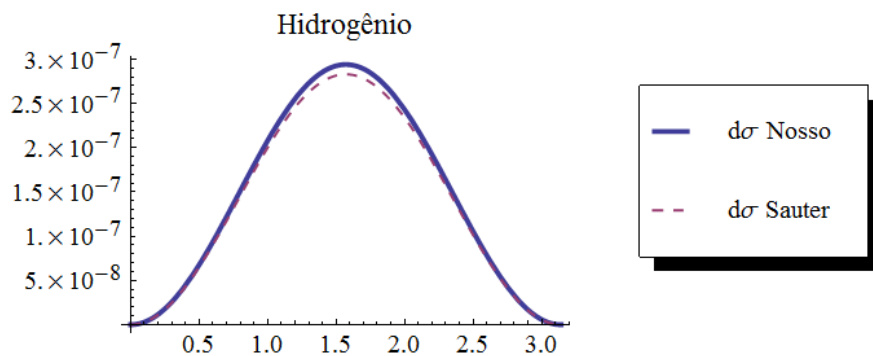
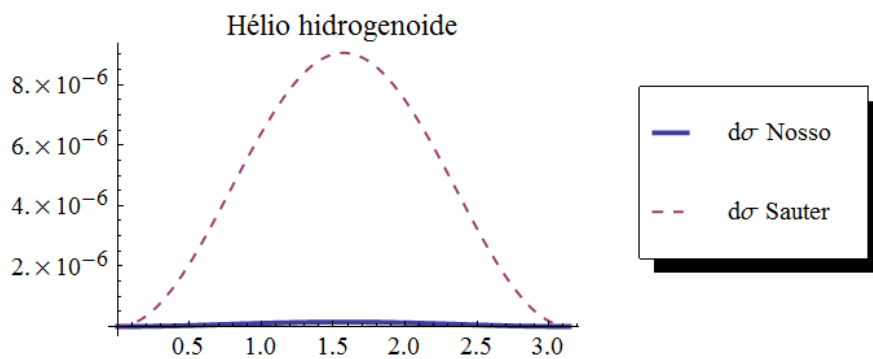


Gráfico 36 – comparação da seção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a aproximação de Sauter e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do hélio hidrogenoide.



6.4 – Espalhamento: comparação com Dirac

Os gráficos 37 e 38 a seguir comparam a secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico, em unidade atômica de área por steroradiano versus o ângulo de espalhamento em radianos, obtida quando se utiliza a representação relativística de Dirac e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o hidrogênio, o ferro hidrogenoide e o tório hidrogenoide. Vale ressaltar, que os referidos gráficos foram obtidos utilizando apenas a grande componente do espinor de Dirac, e são apenas ilustrativos, com o objetivo tão somente de verificar qualitativamente o comportamento de nossa modelagem.

Todos os resultado apresentados foram obtidos a partir da Eq. (A4), onde primeiramente φ_i foi substituída pela grande componente radial da função de onda proposta pela nossa abordagem e, em seguida, pela solução radial do estado ligado dos hidrogenoides usando a representação de Dirac. Em ambos os casos, seja na nossa representação ou na de Dirac, φ_f foi substituída pela solução de onda plana para o elétron livre.

A observação direta dos gráficos permite notar que, tanto para valores pequenos, médios e grandes do número atômico, há uma uniformidade de comportamento nos resultados obtidos pelas duas representações. Tal fato já era esperado e justifica-se pelo fato de que ambas as metodologias já trazem em si características relativísticas.

Gráfico 37 – comparação da secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a representação relativística de Dirac e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do hidrogênio.

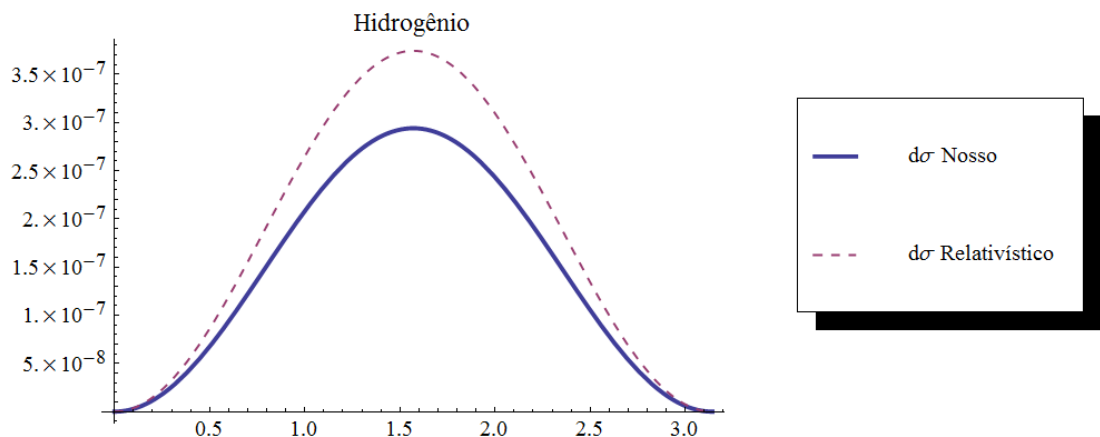


Gráfico 38 – comparação da secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a representação relativística de Dirac e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do ferro hidrogenoide.

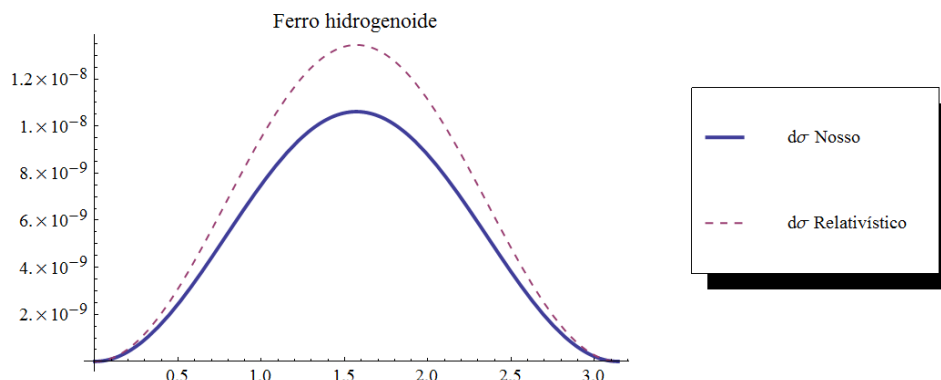
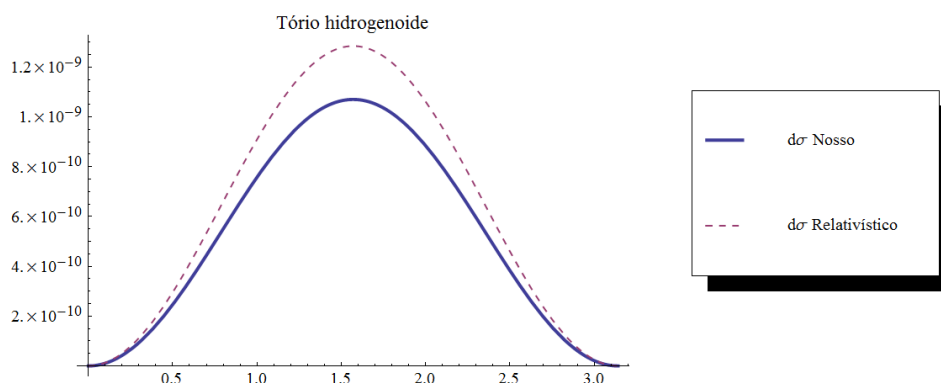


Gráfico 39 – comparação da secção de choque diferencial do efeito fotoelétrico obtida quando se utiliza a representação relativística de Dirac e quando se utiliza a representação proposta pela nossa metodologia, para o caso do tório hidrogenoide.



Desse modo, vimos que para $Z = 1$ nossa metodologia descreve bem o espalhamento de efeito fotoelétrico, tal qual as demais metodologias de Born, Sauter e mesmo Schrödinger. Contudo, como estas últimas não oferecem descrição adequada para $Z \neq 1$, para uma validação qualitativa da aplicação da nossa metodologia para $Z > 1$, fizemos a comparação com um procedimento que envolveu a grande componente de Dirac para elétron ligado e onda plana para elétron livre, para todos os números atômicos de $Z = 1$ a $Z = 90$, onde obtivemos a confirmação de que qualitativamente os resultados estão coerentes, embora por simplicidade, tenhamos apresentado neste trabalho apenas os gráficos do hidrogênio, do ferro e do tório hidrogenoide.

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, mostramos que há uma representação bi-dimensional irreduzível para uma equação de onda tipo Dirac, cujas soluções analíticas geram os mesmos conjuntos de autovalores de energia obtidos pela representação usual de Dirac para quatro dimensões. Concluímos, portanto, que escolhendo um referencial fixado no plano de órbita do elétron pudemos nos beneficiar das simplificações analíticas produzidas por trabalharmos em uma representação matemática de apenas duas dimensões, sem contudo, verificar qualquer perda de informação.

Mostramos também que tal representação torna possível construir métodos numéricos relativísticos que sejam um espelho da equação diferencial de Dirac, com possibilidade de aproximações altamente precisas para os autovalores de energia e, com funções de onda extremamente simples.

Uma outra novidade apresentada neste trabalho é que, partindo desta nova abordagem numérica relativística, desenvolvemos o programa computacional “DIRAC-LIKE” baseado num método variacional semelhante ao de Hylleraas, que, no tratamento de sistemas hidrogenoides, atendeu à demanda de precisão nos valores de energia e simplicidade nas funções de onda, mostrando-se eficiente, elegante e simples, onde foi possível explorar e se beneficiar do método variacional, sem os desconfortos do chamado colapso variacional, permitindo ainda evidenciar que embora os efeitos relativísticos sejam notórios em elementos mais pesados, também se mostram necessários no tratamento de elementos mais leves quando a demanda por precisão se faz presente.

Além disso, pudemos testar algumas funções de onda, geradas pelo programa DIRAC-LIKE, no cálculo de secções de choque diferenciais envolvendo processos de espalhamento fotoelétrico, onde obtivemos excelentes resultados, tanto para pequenos valores, como para grandes valores de números atômicos.

Vale ressaltar que, em vez de usar, nas formulações numéricas, um spinor a duas componentes, como proposto por Dirac, desenvolvemos um algoritmo baseado em uma função de onda, isto é, baseado em apenas uma componente, que por construção já é relativística e que já traz em si os efeitos da pequena componente,

evitando o uso de espinores como no caso da abordagem de Dirac, vide Eq.(3.27), introduzindo grande simplicidade computacional e facilidade numérica, permitindo evitar problemas de convergência e instabilidade computacionais, e possibilitando ainda, a obtenção de resultados altamente precisos.

O sucesso numérico dessa nova abordagem bi-dimensional proposta para os sistemas hidrogenoides, e do programa computacional DIRAC-LIKE, sugeriu uma extensão para os sistemas helioides, cujo desenvolvimento já está em andamento.

Contudo, pudemos ainda neste trabalho, apresentar uma versão preliminar de um tratamento numérico com abordagem não relativística, semelhante à de Hylleraas, com possibilidade de aplicação numérica computacional.

O program computacional HELIUM TEST para o tratamento de sistemas helioides, desenvolvido e apresentado neste trabalho, baseado na referida versão preliminar, foi bem sucedido, oferecendo valores de energia com boa precisão e funções de onda extremamente simples.

A grande novidade aqui é que, mesmo nesta versão preliminar, com abordagem não relativística, já pudemos prever valores de energia para diversos estados excitados, resultados estes que, na abordagem original de Hylleraas não foi possível obter.

Por fim, temos a esperança de que em breve teremos uma versão mais completa e autoconsistente para o tratamento dos helioides tal como já o mostramos para os hidrogenoides.

Apêndice A – Espalhamento

A1 – Espalhamento

As técnicas de espalhamento foram decisivas na descoberta do núcleo e, subsequentemente, as teorias de espalhamento tem desempenhado papel importante na compreensão da Física nuclear, da Física de partículas e da Física atômica [44].

Clássicamente, a idéia central consiste em assumir que uma partícula incidente, com energia E e parâmetro de impacto b , sobre um centro espalhador $V(r)$, torne-se emergente sob certo ângulo de espalhamento θ . Neste caso, o problema é essencialmente o seguinte: Dado o parâmetro de impacto, determinar o ângulo de espalhamento. Obviamente, quanto menor o parâmetro de impacto, maior o ângulo de espalhamento [45].

Mais genericamente, pode-se dizer que as partículas incidentes em uma trecho infinitesimal de área de seção transversão $d\sigma$ serão espalhadas em um ângulo sólido infinitesimal correspondente $d\Omega$. Quanto maior for $d\sigma$, maior será $d\Omega$. O fator de proporcionalidade, $D(\theta) \equiv d\sigma/d\Omega$, é usualmente chamado de seção de choque (espalhamento) diferencial.

Quanticamente, a idéia central consiste em assumir que uma onda plana incidente $\Psi(z) = Ae^{ikz}$, viajando na direção z , encontra um potencial espalhador, produzindo uma onda esférica que se afasta do centro do potencial espalhador, de tal modo que a após o espalhamento e para r grande, tenhamos

$$\Psi(r, \theta) \approx A \left\{ e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right\} \quad (\text{A1})$$

Neste caso, o problema todo consiste em determinar a amplitude de espalhamento $f(\theta)$, que está associada à probabilidade de espalhamento em uma dada direção θ , e portanto, está relacionada à seção de choque diferencial,

$$D(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad (\text{A2})$$

A2 – Espalhamento fotoelétrico

A fotoionização é um dos processos básicos da interação luz-matéria, o qual pode ser usado para transferir pelo menos parte da informação quântica de fótons para elétrons no contínuo, de tal modo que, no estado final o elétron carrega informação composta do elétron inicial e do fóton incidente [46].

Quando um fóton com energia $\hbar\omega$ interage com um alvo atômico hidrogenoide de carga Z , pode haver a emissão de um elétron com energia cinética total $T_e = \frac{1}{2}m_e v^2$. Sendo a energia de ligação do elétron inicialmente ligado dada por $|\mathcal{E}_i|$, a conservação de energia exige que

$$T_e = E - m_e c^2 = \hbar\omega + E_i - m_e c^2 = \hbar\omega - |\mathcal{E}_i|, \quad (\text{A3})$$

tal que, existe uma relação unívoca entre T_e e $\hbar\omega$.

Desse modo, o pressuposto de uma situação não-relativística implica em $\hbar\omega \ll m_e c^2$ e $\alpha Z \ll 1$.

A seção de choque diferencial para a ejeção de um elétron, com número de onda $\vec{k}_f = \vec{p}_f / \hbar$, de um átomo por um fóton com número de onda \vec{k} ($k = \omega/c$) e o vetor unitário \hat{u} de polarização é dada por [36],

$$\frac{d\sigma_{ph}}{d\Omega} = \frac{e^2}{2\pi m_e c} \frac{1}{\hbar^2} \frac{k_f}{\omega} \left| \int \varphi_f^*(\vec{r}) \vec{p}_{op} \cdot \hat{u} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varphi_i d^3 r \right|^2, \quad (\text{A4})$$

onde $\vec{p}_{op} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ é proporcional ao operador de corrente não-relativístico.

A onda de fóton plana $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ representa o efeito de retardação, i. e., a inclusão de todas as ordens de multipolos, enquanto a omissão deste termo representa a aproximação de dipolo.

A3 – Aproximação de Born de fotoionização

O caso mais simples de fotoionização é representado pela absorção de um fóton por um elétron-K não relativístico. Uma simplificação adicional para adotar Eq.(A3) consiste no pressuposto que a energia do quantum de luz incidente é grande comparado com a energia de ionização $I = |\varepsilon_i|$ do elétron-K.

De acordo com a Eq. (A3) isto também significa que

$$T_e \gg I = \frac{Ze^2}{2a_0} \quad \text{ou} \quad \nu = \frac{Ze^2}{\hbar\nu} \ll 1, \quad (\text{A5})$$

onde $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$ é o raio de Bohr do átomo de hidrogênio e ν é o parâmetro de Sommerfeld.

A Eq.(A5) é idêntica à condição de validade da aproximação de Born [47].

Apenas a título de exemplo, podemos considerar a função de onda final do elétron como onda plana

$$\varphi_f(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}, \quad (\text{A6})$$

sendo $\vec{k}_f = \vec{p}_f/\hbar$ o número de onda do elétron no estado final.

Se inserirmos a Eq.(A6) na Eq.(A4), e deixarmos \vec{p}_{op} agir à esquerda em $\exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r})$, e combinarmos as exponenciais pela abreviação $\vec{k} - \vec{k}_f = \vec{q}$, obtemos

$$M_{fi} = \int \varphi_f^*(\vec{r}) \vec{p}_{op} \cdot \hat{u} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varphi_i(\vec{r}) d^3r = (\vec{k}_f \cdot \hat{u}) \hbar \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \varphi_i(\vec{r}) d^3r, \quad (\text{A7})$$

que é proporcional à transformada de Fourier da função de onda inicial.

Escolhendo a direção do fóton como o eixo-z e a direção \hat{u} da polarização como o eixo-x, teremos $\vec{k}_f \cdot \hat{u} = k_f \sin \theta \cos \varphi$, onde θ é o ângulo entre k_f e a direção do fóton e φ o ângulo entre a projeção de k_f sobre o plano xy e o eixo x . Assim, assumindo que

$$|M_{fi}|^2 \propto \frac{\sin(\theta)^2 \cos(\varphi)^2}{(\alpha^2 Z^2 + q^2 \lambda_c^2)^4} Z^4 \propto \frac{\sin(\theta)^2 \cos(\varphi)^2}{(1 - \beta \cos(\theta))^4} Z^5 \quad (\text{A8})$$

obtem-se [47]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\sqrt{2}\alpha^8 Z^5 \left(\frac{m_e c^2}{\hbar\omega}\right)^{7/2} a_0^2 \frac{\sin(\theta)^2 \cos(\varphi)^2}{(1 - \beta \cos(\theta))^4}, \quad (\text{A9})$$

onde $\beta = k_f \hbar / m_e c$, $\hbar\omega \ll m_e c^2$ e para fótons não polarizados $\cos(\varphi) \rightarrow 1/2$.

Esta aproximação, conhecida como aproximação de Born para o espalhamento fotoelétrico, não é adequada para grandes valores de Z ou se a energia do fóton é tão pequena que a energia do elétron ejetado é da mesma ordem de magnitude que a energia de ionização, ou seja a condição descrita pela Eq.(A5) não é mais satisfeita. Neste caso, as funções de onda contínuas de Coulomb devem ser usadas ao invés de ondas planas.

A4 – Aproximação de Sauter de fotoionização

A aproximação de Sauter consiste em uma expressão analítica para a seção de choque diferencial fotoelétrico relativístico, onde é assumido $\beta \approx 1$ e desprezado os termos de ordem $\alpha^2 Z^2$ em uma expansão sobre αZ do elemento de matriz.

De acordo com Sauter [47], a seção de choque diferencial de fotoionização para o elétron da camana K e para um fóton não polarizado é dada por

$$\frac{d\sigma_{ph}^{Sauter}}{d\Omega} = \alpha^6 Z^5 \left(\frac{m_e c^2}{\hbar\omega}\right)^5 \lambda_c^2 \frac{\beta^3 \sin(\theta)^2}{\gamma (1 - \beta \cos(\theta))^4} \left[1 + \frac{\gamma(\gamma-1)(\gamma-2)}{2} (1 - \beta \cos \theta) \right] \quad (\text{A10})$$

Apêndice B – O programa DIRAC-LIKE

B1 Motivação

O sucesso da metodologia proposta por Nascimento e Fonseca [17] de um método analítico estável e exato, com o objetivo de obter a função de onda para sistemas hidrogenoides que advenha da solução exata de uma equação semelhante a de Dirac, porém totalmente livre de instabilidade variacional, sugeriu a possibilidade de desenvolvimento de uma versão numérica computacional, baseada em uma abordagem variacional semelhante à de Hylleraas [48].

B2 Restrições sobre a complexidade do problema

Vale ressaltar que, embora os sistemas hidrogenoides pareçam ser muito simples, a primeira vista, há uma restrição ou uma complexidade inerente ao problema de buscar variacionalmente as energias e as funções de onda com características relativísticas. Essa dificuldade reside no fato de que a existência dos estados contínuos de energia presentes no espectro dos operadores de Dirac, causa uma instabilidade variacional nos métodos numéricos de computação produzidos para a obtenção dos estados ligados de uma partícula advindos da solução da equação de Dirac. Assim, o desafio tem sido, desde há muito, a possibilidade de providenciar uma descrição computacional que contorne essa ausência de limite inferior dos operadores de Dirac, que evite o sério problema do colápsio variacional ou a dissolução para dentro do contínuo do espectro de energia negativa e que, ao mesmo tempo, ofereça resultados numéricos de alta precisão, os quais são frequentemente demandados para a interpretação de resultados experimentais.

B3 Vantagem da abordagem

A vantagem da abordagem empregada no desenvolvimento dessa modelagem computacional é que, diferente de outras tantas, na qual a precisão torna-se comprometida por diversos fatores, com o DIRAC-LIKE, podemos ser tão precisos quanto queiramos, somente dependendo da tolerância que escolhemos. E a razão

disso é que esta modelagem numérica é baseada na solução exata da equação diferencial obtida pela Eq.(3.7).

B4 Características do programa

O programa DIRAC-LIKE foi desenvolvido por meio de um conjunto de procedimentos em linguagem Maple 16 [49], organizados convenientemente, de modo a oferecer um acesso simples e consistente a valores numéricos e funções de onda radiais relativísticas normalizadas para sistemas hidrogenoides, com grande acurácia e evitando completamente o “colapso variacional”.

Uma comparação entre os valores obtidos pelo método numérico e obtidos pelo método analítico Eq.(3.21) é apresentada, assim também como o número de interações necessárias para que o programa atinja os valores de energia em concordância com a precisão desejada.

O programa é dividido em cinco seções identificadas por: Input Section, Auxiliary Section, Main Section, Result Section, and Output Section .

Na *Input Section* o usuário pode escolher as variáveis MAPLE **Z**, **n**, **j** e **m**, para selecionar os sistemas hidrogenoides, o número quântico principal, o número quântico de momento angular e o grau do polinômio variacional, respectivamente. Além disso, o usuário também pode escolher as variáveis MAPLE **Digits**, **tol**, **Nintet** and **rsup**, para selecionar o número de dígitos para cada número no programa, o grau de precisão desejado no cálculo da energia, o número máximo de vezes que o programa irá estar em *looping* para aplicar um método variacional semelhante ao de Hylleraas e a escala do gráfico, respectivamente. Finalmente, ainda nesta seção o usuário terá acesso às variáveis MAPLE **mef** e **epsef**, que representam a massa efetiva e a constante dielétrica, respectivamente, de modo a definir o tipo de sistema: hidrogenoide, **mef**=1, com energia calculada em unidades atômicas ou impureza hidrogenoide **mef**≠1, com energia calculada em *meV* .

Na *Output Section* o usuário irá ter acesso ao tempo de CPU, ao número de iterações realizadas pelo método numérico até atingir a energia com a precisão desejada, à energia obtida pelo método numérico proposto, à energia obtida pela solução analítica exata Eq.(3.21), à diferença entre o método numérico proposto e a

solução analítica exata Eq.(3.21), à função de onda radial normalizada do sistema hidrogenoide escolhido, e aos gráficos da função radial normalizada (em vermelho) e da densidade de probabilidade (em azul) versus a distância ao centro do sistema hidrogenoide escolhido.

O programa foi desenvolvido em unidade atômicas de Hartree ($c = \hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$) e a precisão dos cálculos pode ser escolhido pela variável MAPLE **tol** a qual define até qual casa decimal o valor de energia será confiável.

Para assegurar que o programa irá convergir para o valor da energia que atenda a precisão desejada, um número de iterações será necessária e, neste caso, a variável MAPLE **Digits** será útil. Obviamente o número atribuído à **Digits** deve ser compatível com o número atribuído a **tol**, mas, em alguns casos, principalmente para hidrogenoides pesados, a fim de assegurar a convergência, será preciso atribuir um valor grande à variável MAPLE **Digits**. Infelizmente, nestes casos o tempo computacional irá subir bastante. Apenas para exemplificar, assumindo a mesma variável MAPLE **m = 10** para um íon hidrogenoide com **Z = 49**, o tempo computacional para a variável MAPLE **Digits = 60** será em torno de 103 minutos, enquanto que para a variável MAPLE **Digits = 100** será em torno de 372 minutos.

Por outro lado, a variável MAPLE **m** determina o grau do polinômio de variação e o tamanho da matriz característica com a qual o programa deverá trabalhar. Vale apenas mencionar que cada elemento da matriz característica corresponde a uma integral que vem de uma derivada parcial da densidade Lagrangeana. Isto significa que dependendo do número que escolhermos para a variável MAPLE **m** o número de integrais que o programa necessita calcular poderá ser maior ou menor, comprometendo, obviamente, o tempo computacional. Desse modo a combinação dessas duas variáveis MAPLE irá definir a precisão dos resultados e o tempo de processamento do programa.

B5 Tempo típico de processamento

O tempo típico de processamento esperado para uma aplicação padrão do DIRAC-LIKE dependerá sempre das características do sistema hidrogenoide escolhido e da precisão que se almeja obter, podendo variar desde alguns segundos a várias horas, conforme pode-se observar nos dados apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Tempo típico de processamento para diversos Z's e diversos estados ligados.

	Z	n	j	m	Dígitos	Tempo de CPU (min)	Número de iterações
H	1	1	1	1	15	0.01	3
	1	3	1	1	15	0.01	3
	1	5	2	1	15	4.74	3
He	2	1	1	1	15	0.01	3
	2	3	1	1	15	0.02	3
	2	5	2	1	15	2.78	3
Fe	26	1	1	5	60	24.63	8
	26	3	1	5	60	19.95	6
In	49	1	1	10	60	103.01	11
	49	1	1	10	100	372.67	11
Gd	64	1	1	10	60	128.21	13
	64	1	1	11	100	761.22	19
Th	90	1	1	14	100	1005.34	27
Pu	94		1	14	100	1092.62	29

```
[
  DIRAC-LIKE PROGRAM
  Hydrogen-like atom, Dirac-like equations, Hylleraas-like method, Cylindrical coordinates
```

```
> restart; st:=time();
INPUT SECTION
Setting state variables
> Z := 1 : n := 1 : j := 1 : m := 1 : mef := 1 : eef := 13.1 :
Setting accuracy variables
> Digits := 20 : tol := 10^(-15) : Nintet := 100 : rsup :=  $\frac{12+n}{Z}$  :
END OF THE INPUT SECTION
```


AUXILIARY SECTION

Setting auxiliary variables

> $af := 1/137.035999074$; $c[0] := 1$; $n0 := n-j$; $jm := j-1/2$; $s := \sqrt{j^2 - Z^2 * af^2}$; $sm := s - 1/2$; $En := -Z^2/2/n^2$; $me := 1$;

Setting the Dirac energy for the quantum numbers "n" and "j"

> $ED[n,j] := (me/\sqrt{1 + Z^2 * af^2} / ((n-j + \sqrt{j^2 - Z^2 * af^2}))^2 - 1) / af^2$;

END OF THE AUXILIARY SECTION**MAIN SECTION**

Applying Hylleraas-like method

> **for** kk **from** 1 **to** $Nintet$ **do**

Setting auxiliary variables

> $g2 := \sqrt{-2 * \frac{En}{me} * (1 + En * af^2/2 * me)}$; $g1 := 2 + \frac{En}{me} * af^2$;

Setting variational polynomial

> $Q := \text{sum}(a[ki] * r^{ki}, ki=0..m)$;

Setting recurrence relation for the reference polynomial coefficient

> **for** q **from** 0 **to** $n0$ **do**

$c[q+1] := 2 * me * g2 * (q-n0) * c[q] * (g1 * (s+q+j+1) + g2 * Z * af^2) / (((s+q+1)^2 - j^2 + Z^2 * af^2) * (g1 * (s+q+j) + g2 * Z * af^2))$;

end do;

Setting reference polynomial

> $P[n,j] := \exp(-g2 * r) * r^{sm} * \text{sum}(c[p] * r^p, p=0..n0)$;

Setting polynomial composition

> $F := (r) \rightarrow Q * P[n,j]$;

$Fr := (r) \rightarrow \text{diff}(F(r), r)$;

Setting symmetrization variable

> $qn := En + Z/r$;

Setting Lagrangean density

> $H1 := (r) \rightarrow (Fr(r) - jm/r * F(r))^2 / (1 + af^2 * qn/2) - 2 * Z/r * F(r)^2$;

$H2 := (r) \rightarrow F(r)^2$;

Computation of the partial derivative of the Lagrangean density integral

```
> for i from 0 to m do
  for k from 0 while k ≤ i do
    Iik := diff(diff(H1(r), a[i]), a[k]) :
    IEik := diff(diff(H2(r), a[i]), a[k]) :
    Izr := Int(r*Iik, r=0 ..infinity, method=_Gquad) - 2 * E * Int(r*IEik, r=0 ..infinity, method
      =_Gquad) :
    N[i, k] := evalf(2 * Izr) :
    N[k, i] := N[i, k] :
  end do:
end do:
```

Setting the equations that will compose the eigenvectors and eigenvalues matrices

```
> for z from 0 to m do
  y[z] := sum(a[v] * N[z, v], v=0 ..m) :
end do:
```

Setting the eigenvectors and eigenvalues matrices

```
> with(LinearAlgebra) :
sys := [seq(y[i]=0, i=0 ..m)] :
var := [seq(a[i], i=0 ..m)] :
Maux := LinearAlgebra[GenerateMatrix](sys, var, augmented=true) :
A := Matrix(m+1, m+1) :
for row from 1 to m+1 do
  for column from 1 to m+1 do
    A[row, column] := Maux[row, column] :
  end do:
end do:
```

Setting the characteristic equation

```
> poly := LinearAlgebra[Determinant](A);
```

Solution of the characteristic equation

```
> use RealDomain in
  S := solve(poly=0., E)
end;
```

Obtaining relevant results

```
> Enn := min(S); iva := abs(Enn - En);
  En := min(S); dED[n, j] := En - ED[n, j];
  if (iva ≤ tol) then
    inter := kk: kk := Nintet;
  end if:
end do:
```

END OF THE MAIN SECTION

RESULT SECTION

Obtaining the program's running time

```
> CPUtime := time() - st :
```

Obtaining the normalized radial function

```

> R := r → P[n, j]:
Normal := evalf(sqrt(evalf(Int(R(r)^2, r=0..infinity, method=_Gquad)))):

Rlarge := r →  $\frac{R(r)}{Normal}$  :

Rr := (r) → diff(Rlarge(r), r) :

Rj := (r) →  $\frac{\left(j - \frac{1}{2}\right) \cdot Rlarge(r)}{r}$  :

R1 := (r) → Rr(r) - Rj(r) :

Rsmall := (r) → simplify( $\left(\frac{-R1(r) \cdot af}{(1 + af^2 \cdot qn/2)}\right)$ ):

#Rsmall := r →  $\frac{R2(r)}{Normal}$  :

```

Obtaining the radial probability density

```

> Dens := r → Rlarge(r)^2 :
Dens2 := r → Rsmall(r)^2 :

```

Obtaining the bond energy

```

>

```

END OF THE RESULT SECTION

```

>

```

OUTPUT SECTION

```

> if (mef ≠ 1) then
Digits := 3 :

```

#Obtaining the bond energy Eg in electron-volts (eV)

$$BondEnergy(meV) = \frac{mef \cdot En \cdot 27.212 \cdot 1000}{ef^2};$$

```

else

```

```

Digits := 5 :

```

Displaying the CPU time

```

> MyCPUtime = CPUtime / 60;

```

> Displaying the number of interactions performed by numeric method

```

> InteractionNumber = inter;

```

Displaying the energy obtained by the proposed numerical method

```

> EnergyNumericMet = En;

```

Displaying the energy obtained by the analytical Dirac solution
 > *EnergyAnalyticDirac* = *ED*[*n*,*j*];
 Displaying the difference between the proposed numerical method and the analytical Dirac solution
 > *DifferenceNumericMetAnalyticSolution* = *dED*[*n*,*j*];
 Displaying the normalized relativistic radial (large component) wave function of the hydrogenic system
 > *Rlarge*[*n*,*j*] = *Rlarge*(*r*); *Rsmall*[*n*,*j*] = *Rsmall*(*r*);
 Displaying graphics of the wave function (in red) and probability (in blue) versus distance to the center of the system
 > #plot([*Rlarge*(*r*), *Dens*(*r*)], *r*=0..*rsup*, *linestyle* = [*solid*, *longdash*], *color* = [*black*, *black*]);
 #plot([*Rsmall*(*r*), *Dens2*(*r*)], *r*=0..*rsup*, *linestyle* = [*solid*, *longdash*], *color* = [*black*, *black*]);
 #plot([*Rlarge*(*r*), *Rsmall*(*r*)], *r*=0..*rsup*, *linestyle* = [*solid*, *longdash*], *color* = [*black*, *black*]);
 #plot([*Dens*(*r*), *Dens2*(*r*)], *r*=0..*rsup*, *linestyle* = [*solid*, *longdash*], *color* = [*blue*, *black*]);
 > end if;

OUTPUT

```

Digits := 5
MyCPUtime = 0.18693
InteractionNumber = 4
EnergyNumericMet = -0.50000665659655359682
EnergyAnalyticDirac = -0.50000665659655412798
DifferenceNumericMetAnalyticSolution = 5.3116 10-16
Rlarge1,1 = 2.0000 e-1.000000000000000001 r r0.49997337396826311459
Rsmall1,1 =  $\frac{0.040000 e^{-1 \cdot r} (1.8244 \cdot 10^8 r + 5473.) r^{\frac{49997}{100000}}}{5.0000 \cdot 10^8 r + 13313.}$ 

```

(1)

[END OF THE OUTPUT SECTION

[END OF THE PROGRAM

Apêndice C – O programa HELIUM TEST

C1 Motivação

O sucesso da abordagem numérica computacional para sistemas hidrogenóides [18], com excelentes resultados obtidos pelo código Maple “DIRAC-LIKE PROGRAM”, sugeriu possibilidade de desenvolvimento de uma versão numérica computacional, baseada em uma abordagem variacional semelhante à de Hylleraas [48], que atendesse aos sistemas helioides.

C2 Restrições sobre a complexidade do problema

Apesar de aparentemente simples e constituindo-se apenas de três partículas carregadas com interação conhecida, há uma restrição ou uma complexidade inerente ao problema de buscar variacionalmente as energias e as funções de onda para os sistemas helioides, principalmente por conta da inseparabilidade das equações de movimento. Assim, o desafio tem sido, desde há muito, a possibilidade de providenciar uma descrição computacional que forneça uma função de onda simples e ao mesmo tempo precisa [28]. Nas últimas décadas, diversos pesquisadores, Hylleraas [33], Green et al [29], Chandrasekhar et al [30] [31] e Hart et al [32], propuseram abordagens que atendessem a premissa de simplicidade e precisão, contudo, nenhuma destas abordagens foi capaz de prever valores de energia para os estados excitados.

C3 Vantagens da abordagem

A vantagem da abordagem empregada no desenvolvimento dessa versão preliminar da modelagem computacional é que, diferente das outras tantas, ela sugere a possibilidade de prever não somente os estados fundamentais dos sistemas helioides, mas também, seus estados excitados.

C4 Características do programa

O programa computacional HELIUM TEST foi desenvolvido por meio de um conjunto de procedimentos em linguagem Maple 16 [49], organizados convenientemente, de modo a oferecer um acesso simples em um procedimento quase-aleatório, para a obtenção de valores numéricos de energia e respectivas funções de onda, que atenda as premissas de simplicidade e precisão.

O programa é dividido em quatro seções identificada por: Input Section, Auxiliary Section, Main Section, and Output Section .

Na *Input Section* o usuário pode escolher as variáveis MAPLE **m**, **n**, para selecionar o grau do polinômio de aproximação, **ss**, para selecionar a variável de ajuste das exponenciais, **Digits**, para selecionar a quantidade de algarismos envolvidos nas operações, **j1** e **j2**, para selecionar o ajuste das cargas efetivas dos elétrons e, **m1** e **m2**, para selecionar o ajuste na potência das variáveis que localizam o elétron no plano de órbita.

Na *Output Section* o usuário irá ter acesso às raízes da equação característica, à energia, expressa em hartree, em eletron-volt e em rydberg, ao tempo de CPU, expresso em minutos, ao grau dos termos de interação elétron-núcleo, ao grau dos termos de interação elétron-elétron, ao número total de termos e, à componente radial da função de onda.

O programa foi desenvolvido em unidade atômicas de Hartree ($\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$).

Nesta versão preliminar da modelagem, como o método ainda não é auto-consistente, para conseguir um valor aceitável de energia para o estado fundamental e sua respectiva função de onda, é necessário fixar o valor das variáveis MAPLE **j1**, **j2** e **ss** como sendo iguais a unidade, das variáveis MAPLE **m1** e **m2** como sendo iguais a zero, fixar um valor para a variável MAPLE **m** e variar o valor da variável MAPLE **n** desde zero até que o valor da energia obtido saia do espectro. O valor a ser escolhido deverá ser o último valor que ainda esteja dentro do espectro. Para os valores correspondentes aos estados excitados, é necessário repetir o procedimento, porém

agora fixando o valor das variáveis MAPLE j_1 e j_2 como sendo iguais a dois. Neste caso, o valor da energia deverá ser escolhido observando a lista de raízes da equação característica. Será sempre o penúltimo valor da lista, quando este ainda estiver dentro do espectro.

Obviamente, quanto maior o valor das variáveis MAPLE **Digits**, **m** e **n**, mais precisos serão os resultados, porém, com um custo computacional cada vez maior.

C5 Tempo típico de processamento

O tempo típico de processamento esperado para um aplicação padrão, como as que apresentamos nos resultados, será da ordem de alguns minutos.

HELIUM TEST

Helium-like atoms, Hamilton-Jacobi equations, Hylleraas-like method, Hylleraas coordinates

> restart : st := time() :

INPUT SECTION

Setting the degree of polynomials approximation

> m := 2 : n := 2 :

Setting the exponential ajust variable

> ss := 1 :

Setting accuracy variable

> Digits := 14 :

Setting the charge ajust variable

> j1 := 1 : j2 := 1 :

Setting coordinates power ajust

> m1 := 0 : m2 := 0 :

Setting the atomic number

> Z := 2 : Z1 := $\frac{Z}{j1}$: Z2 := $\frac{Z}{j2}$:

Setting fine structure constant

> $\alpha := \frac{1}{137.035999074}$:

END OF THE INPUT SECTION

AUXILIARY SECTION

Setting the electron-nucleo component for the first electron

> $Q1 := \sum_{ii=0}^m a_{ii} \cdot s^{ii}$:

Setting the electron-nucleo component for the second electron

> $Q2 := \sum_{ii=1}^m a_{m+ii} \cdot t^{ii}$:

Setting the electron-electron component

> $Q3 := \sum_{ii=1}^n a_{2 \cdot m + ii} \cdot u^{ii}$:

Setting the crossed terms component

> $Q4 := \sum_{ii=1}^n (a_{2 \cdot m + n + ii} \cdot (s \cdot t)^{ii} + a_{2 \cdot m + 2 \cdot n + ii} \cdot (s \cdot u)^{ii} + a_{2 \cdot m + 3 \cdot n + ii} \cdot (t \cdot u)^{ii})$:

Setting the polynomial term

> PolyTerm := Q1 + Q2 + Q3 + Q4 :

Setting the number of terms in the polynomial

> N := 2 · m + 4 · n :

Setting the auxiliary variables

$$> x := \frac{s-t}{2} ; y := \frac{s+t}{2} ;$$

Setting the exponential term

$$> ExpoTerm := x^{m1} y^{m2} \cdot e^{-Z1x - Z2y} + ss \cdot x^{m2} y^{m1} \cdot e^{-Z2x - Z1y} ;$$

Setting the variational radial function

$$> R := (s, t, u) \rightarrow ExpoTerm \cdot PolyTerm ;$$

Setting the angular function

$$> Y := (q, p) \rightarrow \cos(m1 q) \cos(m2 p) ;$$

Setting the derivatives of the variational radial function

$$> Rs := (s, t, u) \rightarrow \frac{\partial}{\partial s} R(s, t, u) ;$$

$$Rt := (s, t, u) \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} R(s, t, u) ;$$

$$Ru := (s, t, u) \rightarrow \frac{\partial}{\partial u} R(s, t, u) ;$$

Setting the derivatives of the angular function

$$> Yq := (q, p) \rightarrow \frac{\partial}{\partial q} Y(q, p) ;$$

$$Yp := (q, p) \rightarrow \frac{\partial}{\partial p} Y(q, p) ;$$

Setting the components of the hamiltonian function

$$\begin{aligned} > H1 := & 2 Rs(s, t, u)^2 + 2 Rt(s, t, u)^2 + 2 Ru(s, t, u)^2 \\ & + \frac{(u^2 + x^2 - y^2) (Rs(s, t, u) - Rt(s, t, u)) Ru(s, t, u)}{x u} \\ & + \frac{(u^2 + y^2 - x^2) (Rs(s, t, u) + Rt(s, t, u)) Ru(s, t, u)}{y u} + \left(-2 E + \frac{2}{u} - \frac{2 Z}{x} \right. \\ & \left. - \frac{2 Z}{y} \right) R(s, t, u)^2 ; \end{aligned}$$

$$H2 := \frac{R(s, t, u)^2}{x^2} ;$$

$$H3 := \frac{R(s, t, u)^2}{y^2} ;$$

$$H4 := \frac{2 Ru(s, t, u) y R(s, t, u)}{u x} ;$$

$$H5 := - \frac{2 Ru(s, t, u) x R(s, t, u)}{u y} ;$$

>

END OF THE AUXILIARY SECTION

MAIN SECTION

Performing the angular integrals

$$> I1 := \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} Y(q, p)^2 dq dp :$$

$$> I2 := \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} Yq(q, p)^2 dq dp :$$

$$> I3 := \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} Yp(q, p)^2 dq dp :$$

$$> I4 := \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(q - p) Y(q, p) Yq(q, p) dq dp :$$

$$> I5 := \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(q - p) Y(q, p) Yp(q, p) dq dp :$$

Setting the full hamiltonian function

$$> H := I1 H1 + I2 H2 + I3 H3 + I4 H4 + I5 H5 :$$

Setting the auxiliary variable

$$> uu := x y u :$$

> Integral tripla iterada em t,r,x para F ao quadrado

>

Performing the iterate integral

$$> Ieta := \int_0^u uu H dt \text{ assuming } u \leq \xi \text{ and } 0 \leq u :$$

$$> Iz := \int_0^s Ieta du :$$

$$> IF := \int_0^\infty Iz ds :$$

Performing the partial derivatives

$$> \text{for } i \text{ from } 0 \text{ to } N \text{ do } II_i := \frac{\partial}{\partial a_i} IF \text{ end do:}$$

Solving the linear equations

```
> with(LinearAlgebra) :  
sys := [seq(II[i] = 0, i = 0..N) ] :  
var := [seq(a[i], i = 0..N) ] :  
(A, b) := GenerateMatrix( sys, var ) :  
A . Vector(var) = b :  
poly := LinearAlgebra[Determinant](A) :  
use RealDomain in S := solve(poly = 0., E) end:
```

Getting the binding energy in Hartree

```

> E := min(S) :

Getting the binding energy in electron-volt
> EeV := E·27.2107 :

Getting the binding energy in Rydberg
> ERy := E·2 :

Performing the kernel of the matrix A
> with(linalg) :
  aa := kernel(A) :

Getting the coefficients of the polynomial term
> for i from 1 to N + 1 do ab[i] :=  $\frac{aa[1][i]}{aa[1][1]}$  : a[i - 1] := ab[i] end do:

Getting the CPU time
> CPUtime := time( ) - st :
END OF THE MAIN SECTION

```

OUTPUT SECTION

```

Displaying the characteristic equation
> Roots = S;

Displaying the energy in Hartree
> EnergyInHartree = E;

Displaying the energy in electron-volts
> EnergyInElectronVolt = E·27.211396132;

Displaying the energy in Rydberg
> EnergyInRydberg = E·2;

Displaying the CPU time
> MyCPUtime = CPUtime / 60;

Displaying the degrees of electron-nucleous terms
> DegreeOfElectronNucleusTerms = m;

Displaying the degrees of crossed terms
> DegreeOfElectronElectronTerms = n;

Displaying the total number of terms
> TotalNumberOfTerms = N;

Displaying the atomic number
> AtomicNumber = Z;

Displaying the radial function
> R = R(s, t, u);

```

END OF THE OUTPUT SECTION

Roots = (0.87873246551387, 2.8594582219158, 3.5773116961625, 5.7658469956442,
7.0926622825297, 10.813582854516, 14.339941866532, 18.120992347884,
24.713723899846, -0.28827076610554, -0.81618238623820, -1.9863761689491,
-2.9036720710416)

EnergyInHartree = -2.9036720710416

EnergyInElectronVolt = -79.012970962538

EnergyInRydberg = -5.8073441420832

MyCPUtime = 0.27820000000000

DegreeOfElectronNucleusTerms = 2

DegreeOfElectronElectronTerms = 2

TotalNumberOfTerms = 12

AtomicNumber = 2

$R = 2 e^{-2r} (1. + 0.0612469432553139 s + 0.0427450722016955 s^2 + 0.0204503815846119 t$
 $+ 0.149525459954669 r^2 + 0.374897031819392 u - 0.0809527066026273 u^2$
 $+ 0.0203843001902520 s t + 0.102550725552248 s u - 0.0399266868853517 t u$
 $+ 0.0106656219134292 s^2 r^2 + 0.00261107429052919 s^2 u^2$
 $- 0.00177980993155974 r^2 u^2)$

[>

Bibliografia

1. DOLBEAUT, J.; ESTEBAN, M. J.; SÉRÉ, E. A Variational Method for Relativistic Computations in Atomic and Molecular Physics. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 93, p. 149-155, 2003.
2. PYYKKÖ, P. Relativistic Effects in Structural Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 3, p. 563-594, 1988.
3. DOLBEAULT, J. et al. Minimization Methods for the One-Particle Dirac Equation. **Physical Review Letters**, v. 85, p. 4020-4023, 2000.
4. WALLMEIER, H.; KUTZELNIGG, W. Use of the squared Dirac operator in variational relativistic calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 78, p. 341-346, 1981.
5. TALMAN, J. D. Minimax principle for the Dirac equation. **Physical Review Letters**, v. 57, p. 1091-1094, 1986.
6. DATTA, S.; DEVIAIAH, G. The minimax technique in relativistic Hartree-Fock calculations. **Journal of Physics**, v. 30, p. 347-405, 1988.
7. DRAKE, G. W. F.; GOLDMAN, S. P. Application of discrete-basis-set methods to the Dirac equation. **Physical Review A**, v. 23, n. 5, p. 2093-2098, 1981.
8. GAZDY, B.; LADÁNYI, K. Expansion method for the Dirac equation. **Journal of Chemical Physics**, v. 80, p. 4333-4340, 1984.
9. DYALL, K. G.; FAEGRI, K. J. **Introduction to Relativistic Quantum Chemistry**. New York: Oxford University Press, v. 1, 2007.
10. REIHER, M.; WOLF, A. **Relativistic Quantum Chemistry**. ETH Zuerich:

Wiley-VCH, v. 1, 2009.

11. GRANT, I. P. **Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules**. Oxford, UK: Springer, v. 40, 2007.
12. BURKE, V. M.; GRANT, I. P. The effect of relativity on atomic wave functions. **Proceedings of the physical society**, v. 90, p. 297-314, September 1966.
13. PYYKKÖ, P.; DESCLAUX, J. P. Relativity and the periodic system of elements. **Accounts of Chemical Research**, v. 12, p. 276-281, 1979.
14. GLANTSCHING, K.; AMBROSHCH-DRAXL, C. Relativistic effects on the linear optical properties of Au, Pt and W. **New Journal of Physics**, v. 12-103048, p. 1-16, 2010.
15. SCHWERDTFEGGER, P. (Ed.). **Relativistic Electronic Structure Theory Part 1. Fundamentals**. 1a. ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2002.
16. DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. **Proceedings of the royal society of London. Series A**, v. 117, p. 610-624, 1928.
17. NASCIMENTO, D. L.; FONSECA, A. L. A. A 2D Spinless Version of Dirac's Equation Written in a Noninertial Frame of Reference. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, p. 1361-1369, 2011.
18. FONSECA, A. L. A. NASCIMENTO, D. L.; MONTEIRO, F. F.; AMATO, M. A. A Variational Approach for Numerically Solving the Two-Component Radial Dirac Equation for One-Particle Systems. **Journal of Modern Physics**, v. 3, p. 350-354, Março 2012.
19. GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. **Classical Mechanics**. Terceira.

- ed. [S.I.]: Addison Wesley, 2001.
20. LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Mechanics**. Terceira. ed. [S.I.]: Butterworth Heinemann, v. 1, 1976.
 21. FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **The Feynman Lectures on Physics**. [S.I.]: Addison-Wesley, v. 1, 1977.
 22. D., T. J. Minimax Principle for de Dirac Equation. **Physical Review Letters**, v. 57, p. 1091-1094, 1986.
 23. HYLLERAAS, E. A. A New Calculation of the Energy of Helium in the Ground State as well as the Lowest Term of Ortho-Helium. In: HETTEMA, H. **Quantum Chemistry - Classic Scientific Papers**. [S.I.]: World Scientific, v. 8, 2000. p. 104-121.
 24. LANDAU, R. H. **Quantum Mechanics**. Segunda. ed. [S.I.]: Wiley-VCH, v. II, 2004.
 25. MAGGIORE, M. **A Modern Introduction to Quantum Field Theory**. [S.I.]: University Press, 2005.
 26. TANNER, G. The theory of two-electron atoms: between ground state and complete fragmentation. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 2, p. 497-544, Abril 2000.
 27. DRAKE, G. W. F. Helium. Relativity and QED. **Nuclear Physic A**, v. 737, p. 25-33, 2004.
 28. RODRIGUEZ, K. V.; GASANEO, G.; MITNIK, D. M. Accurate and simple wavefunctions for the helium isoelectronic sequence with correct cusp conditions. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 40, p. 3923-3939, Agosto 2007.
 29. GRENN, L. C.; MULDER, M. M.; AND MILNER, P. C. Correlation Energy

- in the Ground State of He. **Physical Review**, v. 91, n. 1, p. 35-40, Janeiro 1953.
30. CHANDRASEKHAR, S.; ELBERT, D. Shift of the 1S State of Helium. **Physical Review**, v. 91, n. 5, p. 1172-1173, Maio 1953.
31. CHANDRASEKHAR, S.; HERZBERG, G. Energies of the Ground State of He, Li+, and O6+. **Physical Review**, v. 98, n. 4, p. 1050-1055, Fevereiro 1955.
32. HART, J. F.; HERZBERG, G. Tewnty-Parameter Eigenfunctions and Energy Values of the Ground State of He and He-Like Ions. **Physical Review**, v. 106, n. 1, p. 79-82, Dezembro 1956.
33. E.A.HYLLERAAS. A new calculation of the energy of helium in the ground state as well as the lowest term of ortho-helium. In: HETTEMA, H. **Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers**. Singapore: World Scientific, v. 8, 2000. Cap. II, p. 104-121.
34. NAKASHIMA, H. N. A. H. Analytically Solving the Relativistic Dirac-Coulomb Equation for Atoms and Molecules. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 5, p. 1-4, July 2005. ISSN 050407.
35. FRANKE, R. Numerical study of the iterative solution of the one-electron Dirac equation based on 'direct perturbation theory'. **Chemical Physics Letters**, v. 264, p. 495-501, October 1997.
36. H.A. BETHE, E. E. S. **Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms**. New York: Academic Press Inc, 1977.
37. A. WOLF, M. R. A. B. A. H. The generalized Douglas-Koll transformation. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 20, p. 9215-9226, August 2002.

38. DRAKE, G. W. F.; CASSAR, M. M.; NISTOR, R. A. Ground-state energies for helium, H⁻, and Ps⁻. **Physical Review A**, v. 65, p. 054501, Abril 2002.
39. FROLOV, A. M. Bound-state properties of negatively charged hydrogenlike ions. **Physical Review A**, v. 58, n. 6, p. 4479-4483, 23 1998.
40. KOROBOV, V. I. Nonrelativistic ionization energy for helium ground state. **Physical Review A**, v. 66, p. 024501, Agosto 2002.
41. ASD, N. Atomic Spectra Database. **NIST (National Institute of Standards and Technology)**, 2011. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/asd>>. Acesso em: 07 Agosto 2013.
42. SAKHO, I. Relativistic theory of one- and two electron systems: valley of stability in the helium-like ions. **Journal of Atomic and Molecular Sciences**, v. 3, n. 1, p. 23-40, Setembro 2011.
43. DUAN, B.; GU, X. Y.; MA, Z. Q. Numerical calculation of energies of some excited states in a helium atom. **The European Physical Journal D**, v. 19, p. 9-12, Novembro 2002.
44. TOWNSEND, J. S. **A Modern Approach to Quantum Mechanics**. Sausalito: University Science Books, 2000.
45. GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Quantum Mechanics**. II. ed. Upper Saddle River: Pearson Education International, 2005.
46. J.J. SAKURAI, J. N. **Modern Quantum Mechanics**. 2. ed. Boston: Addison-Wesley, 2011.
47. J. EICHLER, T. S. Radiative electron capture in relativistic ion-atom collisions and the photoelectric effect in hydrogen-like high-Z

- systems. **Physics Reports**, p. 1-99, 2007.
48. E.A.HYLLERAAS. On the Electronic Terms of the Hydrogen Molecule. In: HETTEMA, H. **Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers**. Singapore: World Scietific, v. 8, 2000. Cap. II, p. 175-198.
 49. INC, W. M. **Maple 16**, 2012.
 50. G.W.F.DRAKE, M. M. C. R. A. N. **Physics Review A**, v. 65, p. 263, 2002.
 51. P., A. **Cours de Chimie Physique**. 3. ed. Dunod, Paris: [s.n.], 1993.
 52. DEMTRÖDER, W. **Atoms, Molecules and Photons**. [S.I.]: Springer, 2005.
 53. SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics**. second. ed. [S.I.]: Jonh Wiley & Sons, INC., 2006.
 54. YUNG, Y. L.; DEMORE, W. B. **Photochemistry of planetary atmospheres**. [S.I.]: Oxford University Press, 1998.