

Técnica *Split Operator* em Coordenadas
Generalizadas

João Philipe Macedo Braga

4 de fevereiro de 2011

João Philipe Macedo Braga

***Técnica Split Operator em Coordenadas
Generalizadas***

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Gil de Aquino Farias

MESTRADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

Fortaleza – CE

06 de agosto de 2010

Dissertação de Mestrado sob o título Técnica *Split Operator* em Coordenadas Generalizadas, defendida por João Philipe Macedo Braga e aprovada em 06 de agosto de 2010, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Gil de Aquino Farias
Departamento de Física - UFC
Orientador

Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho
Departamento de Física - UFC

Prof. Dr. Teldo Anderson da Silva Pereira
Departamento de Física - UFMT

À minha mãe, Maria Helena, e aos meus irmãos Pedro e Marina.

*“Controlar todas as partes
Dominar a situação a partir de rudimentos
Saber como funciona cada coisa
E ser capaz, se necessário, de reconstruí-la.”*

R.P.Feynman

Agradecimentos

- Agradeço inicialmente à Deus por me conceder o dom da vida e toda a saúde e paciência necessária para realização desse trabalho.
- Agradeço à minha família por fornecer todo o apoio e carinho, especialmente nos momentos mais difíceis, e por ser minha fonte diária de motivação.
- Agradeço aos meus amigos pela amizade sincera e pelo companheirismo nessa difícil jornada.
- Agradeço aos meus professores pela orientação desde a graduação.
- Agradeço à todos os funcionários do Departamento de Física da UFC.
- Agradeço, por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.
- Esse trabalho teve o suporte financeiro do CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Resumo

A mecânica quântica desempenha um papel fundamental na descrição e entendimento dos fenômenos naturais. De fato, os fenômenos que ocorrem em uma escala muito pequena (atômica ou sub-atômica) não podem ser corretamente explicados fora do contexto da mecânica quântica. Além disso, existem muitos fenômenos em escala macroscópica que revelam o comportamento quântico da natureza. Nesse sentido, podemos dizer que a mecânica quântica é a base de todo nosso atual conhecimento sobre os fenômenos naturais. O estado de uma partícula em quântica é descrito matematicamente pela sua função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ e a evolução temporal de $\Psi(\vec{r}, t)$ é governada pela Equação de Schrödinger dependente do tempo. Dessa forma, podemos enunciar que o problema fundamental da mecânica quântica consiste em solucionar a Equação de Schrödinger numa situação arbitrária. Neste trabalho, estudamos uma técnica numérica de solução da Equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo conhecida como *Split Operator*. Essa técnica utiliza formas aproximadas para a exponencial da soma de operadores que não comutam para implementar o operador evolução temporal, permitindo reduzir o processo de solução da Equação de Schrödinger a sucessivos processos de simples multiplicação e de solução de sistemas de equações lineares tridiagonais, que podem ser facilmente realizados por um computador. O formalismo da técnica em coordenadas cartesianas foi estudado em detalhes, onde mostramos como aplicá-lo para sistemas com condições de contorno periódicas ou com condições de contorno finitas. Utilizamos essa forma da técnica para estudar o comportamento de um elétron confinado numa região de energia potencial aleatória, onde nos deparamos com o fenômeno de Localização de Anderson. Além disso, desenvolvemos a técnica *Split Operator* em coordenadas generalizadas, aplicando-a para estudar o problema de um elétron confinado na superfície de um cilindro. Os resultados obtidos numericamente concordam muito bem com os resultados obtidos analiticamente, mostrando que a técnica *Split Operator* em coordenadas generalizadas nos leva a resultados confiáveis.

Abstract

Quantum mechanics plays a fundamental role in the description and understanding of the natural phenomena. Actually, the phenomena that take place in atomic and subatomic scale can not be well explained without the quantum mechanics approach. Furthermore, there are a lot of phenomena in macroscopic scale that reveals the quantum behavior of nature. In this sense, we can say that quantum mechanics is fundamental for the understanding of all natural phenomena. In Quantum Mechanics the state of a particle is mathematically described by the wave function $\Psi(\vec{r}, t)$ and its time evolution is governed by time-dependent Schrödinger equation. Thus, we can state that the fundamental problem of quantum mechanics is to solve the Schrödinger Equation in an arbitrary situation. In this work, we study a numerical technique to solve the time-dependent and time-independent Schrödinger Equation known as Split Operator technique. This approach uses approximations for the exponential of sum of operators that do not commute in order to implement the time-evolution operator. It makes possible to reduce the solution of the Schrödinger equation to a successive processes of multiplication and solution of tridiagonal system of linear equations. It can be easily performed using a computer. The technique was studied in detail using cartesian coordinates, and we also explained how to use the technique with periodic or finite boundary conditions. We make use this technique to study the behavior of an electron subjected to a random potential. In this situation we face the Anderson Localization phenomena. Furthermore, we developed the Split Operator technique using generalized coordinates, and studied the problem of an electron confined to a cylinder surface. It was verified that the numerical results agree with the analytical ones. So we can conclude that the Split Operator technique using generalized coordinates produce reliable results.

Sumário

Lista de Figuras	p. x
1 Introdução	p. 13
1.1 Escopo da Dissertação	p. 14
2 Técnica <i>Split Operator</i> em Coordenadas Generalizadas	p. 16
2.1 Soluções Formais da Equação de Schrödinger	p. 17
2.2 Técnica <i>Split Operator</i> . Exposição do Problema	p. 18
2.3 Implementação da Técnica <i>Split Operator</i> em Coordenadas Cartesianas . . .	p. 19
2.4 Implementação da Técnica <i>Split Operator</i> em Coordenadas Generalizadas . .	p. 25
3 Aplicação da Técnica em Coordenadas Cartesianas: Localização de Anderson	p. 32
3.1 Modelo Teórico	p. 34
3.2 Resultados e Discussões	p. 37
3.2.1 Funções de Onda no Estado Fundamental	p. 37
3.2.2 Médias das Razões de Participação	p. 39
3.2.3 Evolução Temporal. Ausência de Difusão	p. 43
3.3 Conclusão	p. 49
4 Aplicação da Técnica em Coordenadas Generalizadas: Elétrons Confinados em Curvas e Superfícies	p. 51
4.1 Mecânica Quântica de Partículas Confinadas em Superfícies	p. 51
4.1.1 Aplicação em um caso particular. Superfície Cilíndrica	p. 61
4.2 Mecânica Quântica de Partículas Confinadas em Curvas	p. 62

<i>Sumário</i>	ix
4.3 Modelo Teórico	p. 65
4.4 Resultados e Discussões	p. 67
5 Conclusões e Perspectivas	p. 72
Apêndice A – Evolução no Tempo Imaginário e Processo de Ortonormalização de Gram-Schmidt	p. 74
A.1 Evolução no Tempo Imaginário	p. 74
A.2 Processo de Ortonormalização de Gram-Schmidt	p. 75
Apêndice B – Demonstrações Matemáticas	p. 77
Referências Bibliográficas	p. 81

Lista de Figuras

- 2.1 Discretização do espaço e de uma função definida nesse espaço no caso unidimensional. p. 22
- 3.1 Diferença entre funções de onda delocalizadas e localizadas. Uma função de onda delocalizada do tipo função de Bloch é mostrada em (A); uma função de onda exponencialmente localizada é mostrada em (B). p. 33
- 3.2 Ilustração de uma cadeia unidimensional de átomos, em que cada átomo é representado por uma energia potencial aleatória $V(x_i)$, onde $i = 1, 2, \dots, 32$. p. 35
- 3.3 Perfil do potencial para $NP = 512$ p. 36
- 3.4 Módulo ao quadrado das funções de onda do estado fundamental para $L = 20a_0$ e $\gamma = 1, 4, 16$ e $64E_h$. Os valores da função razão de participação β são mostrados nas legendas. p. 38
- 3.5 Módulo ao quadrado das funções de onda do estado fundamental para $L = 10, 20, 40$ e $80a_0$ e $\gamma = 4E_h$. Os valores da função razão de participação β são mostrados nas legendas. p. 38
- 3.6 Módulo ao quadrado das funções de onda do estado fundamental para $L = 81a_0$ e $\gamma = 1E_h$, $L = 27a_0$ e $\gamma = 9E_h$, $L = 9a_0$ e $\gamma = 81E_h$ e $L = 3a_0$ e $\gamma = 729E_h$. Os valores da função razão de participação β são mostrados nas legendas. p. 39
- 3.7 Média da função razão de participação versus $\bar{\gamma}$ para $NP = 256$ (preta), 512 (vermelha), 1024 (verde) e 2048 (azul) e para $NR = 30$ p. 40
- 3.8 Média da função razão de participação versus $\bar{\gamma}$ para $NP = 256$ (preta), 512 (vermelha), 1024 (verde) e 2048 (azul) e para $NR = 50$ p. 41
- 3.9 Zoom das extremidades da Fig. 3.8. p. 41
- 3.10 Média da função razão de participação versus NP para $\bar{\gamma} = 10^0, 10^{2.5}$ e 10^5 , e para $NR = 30$ p. 42

3.11 Média da função razão de participação versus NP para $\bar{\gamma} = 10^0, 10^{2.5}$ e 10^5 , e para $NR = 50$ p. 43

3.12 Evolução temporal da função razão de participação calculada sobre uma função de onda inicialmente gaussiana e localizada no centro do sistema, onde o tempo é dado em unidades de $\tau_0 \cong 2.419 \times 10^{-17}s$, para $L = 200a_0$, $NP = 4096$ e $\bar{\gamma} = 0.0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 p. 45

3.13 Evolução temporal da média da função razão de participação calculada sobre um *ensemble* de $NR = 50$ sistemas para funções de onda inicialmente gaussianas e localizadas no centro do sistema, onde o tempo é dado em unidades de $\tau_0 \cong 2.419 \times 10^{-17}s$, para $L = 200a_0$, $NP = 4096$ e $\bar{\gamma} = 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 . As barras de erro representam duas vezes o erro padrão da média definido na Eq. (3.12). p. 47

3.14 Evolução temporal da função deslocamento quadrático médio calculada sobre uma função de onda inicialmente gaussiana e localizada no centro do sistema, onde o tempo é dado em unidades de $\tau_0 \cong 2.419 \times 10^{-17}s$, para $L = 200a_0$, $NP = 4096$ e $\bar{\gamma} = 0.0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 . No gráfico auxiliar, temos o zoom das curvas para $\bar{\gamma} = 10^5$ e 10^6 . A curva da evolução temporal da função deslocamento quadrático médio calculada analiticamente sobre a mesma função de onda inicial para a partícula livre também é apresentada. O valor de $\langle r^2 \rangle = L^2/12 \cong 3333.3333a_0^2$ representa o valor de $\langle r^2 \rangle$ para $|\Psi(x,t)|^2 = cte = 1/L$ p. 48

3.15 Evolução temporal da média da função deslocamento quadrático médio calculada sobre um *ensemble* de $NR = 50$ sistemas para funções de onda inicialmente gaussianas e localizadas no centro do sistema, onde o tempo é dado em unidades de $\tau_0 \cong 2.419 \times 10^{-17}s$, para $L = 200a_0$, $NP = 4096$ e $\bar{\gamma} = 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 . As barras de erro representam duas vezes o erro padrão da média definido na Eq. (3.12). A curva da evolução temporal da função deslocamento quadrático médio calculada analiticamente sobre a mesma função de onda inicial para a partícula livre também é apresentada. O valor de $\langle r^2 \rangle = L^2/12 \cong 3333.3333a_0^2$ representa o valor de $\langle r^2 \rangle$ para $|\Psi(x,t)|^2 = cte = 1/L$ p. 49

4.1 Sistema de coordenadas curvilíneas definido sobre a superfície S de equação paramétrica $\vec{r} = \vec{r}(q_1, q_2)$ p. 53

4.2 Sistema de coordenadas curvilíneas definido sobre a curva C de equação paramétrica $\vec{r} = \vec{r}(q_1)$ p. 63

4.3 Corte transversal do semi-cilindro infinito. p. 65

4.4 Perfis do potencial $V_\varphi(\varphi)$, Eq. (4.92), para $r_0 = 100a_0$, $a = 10a_0$, $\lambda = \pm 0.1e/a_0$ e $d = 10, 50$ e $80a_0$ p. 67

4.5 Energia do estado fundamental, em unidades de Energia de Hartree E_h , versus o raio r_0 do cilindro, em unidades de comprimento de Bohr a_0 . A curva contínua representa a solução analítica, Eq. (4.101) com $n, l = 1$. A curva pontilhada representa a solução numérica obtida utilizando a técnica *Split Operator*. O gráfico auxiliar destaca a parte inferior das curvas. Em ambas as curvas consideramos $L_z = 100a_0$ p. 69

4.6 Energia do estado fundamental, em unidades de Energia de Hartree E_h , versus o raio r_0 do cilindro, em unidades de comprimento de Bohr a_0 . A curva contínua representa a solução analítica, Eq. (4.101) com $n, l = 1$. A curva pontilhada representa a solução numérica obtida utilizando a técnica *Split Operator*. O gráfico auxiliar destaca a parte inferior das curvas. Em ambas as curvas consideramos $L_z = 10a_0$ p. 69

4.7 Módulo ao quadrado da função de onda do estado fundamental para $r_0 = 100a_0$, $a = 10a_0$, $\lambda = 0.0$ e $\pm 0.1e/a_0$ e $d = 10, 50$ e $80a_0$ p. 70

1 Introdução

“ Mecânica quântica é a descrição do comportamento da matéria em todos os seus detalhes e, em particular, dos acontecimentos em uma escala atômica. As coisas em uma escala muito pequena não se comportam como nada de que você tenha alguma experiência direta. Não se comportam como ondas, não se comportam como partículas, não se comportam como nuvens, ou bolas de bilhar, ou pesos ou molas, ou como qualquer coisa que você já tenha visto.”

R. P. Feynman

1º Parágrafo do Vol. III de

“The Feynman Lectures on Physics” [1].

A matéria é composta de átomos e esses, por sua vez, são compostos de um número finito de partículas elementares. Essa é possivelmente a informação mais relevante da física.

No estudo dos átomos e das partículas elementares nos deparamos com novos aspectos da natureza. Esses novos aspectos são comumente chamados de fenômenos quânticos. A disciplina que os estuda é chamada de física quântica, enquanto que o formalismo matemático da física quântica é conhecido como mecânica quântica [2].

Na versão de Schrödinger da mecânica quântica, o estado de uma partícula é descrito matematicamente pela sua função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$, cuja a integral do módulo ao quadrado em um certo intervalo, nos fornece a probabilidade de encontrarmos essa partícula nesse intervalo em instante t [3]. A evolução temporal de $\Psi(\vec{r}, t)$ é governada pela equação de Schrödinger

dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) , \quad (1.1)$$

onde \hat{H} é a Hamiltoniana do sistema dada por

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

e

$$\hat{P}^2 = -\hbar^2 \nabla^2 . \quad (1.3)$$

Assim, na formulação de Schrödinger, o problema fundamental da mecânica quântica consiste em solucionar a Equação de Schrödinger numa situação arbitrária.

A teoria de Schrödinger da mecânica quântica não é a única teoria quântica, nem tampouco a mais fundamental. Ela se baseia em pelo menos duas drásticas aproximações [2]:

- i) O fenômeno de criação e destruição de partículas é ignorado;
- ii) Supõe-se que todas as velocidades relevantes são suficientemente pequenas, de modo que a teoria é não-relativística.

Nesse sentido, a teoria quântica de Schrödinger não é “uma descrição do comportamento da matéria em todos os seus detalhes”, no entanto, funciona muito bem até a escala de moléculas e átomos, e, portanto, pode ser utilizada para se estudar a maioria dos fenômenos em física da matéria condensada.

1.1 Escopo da Dissertação

Apesar de fornecer um método bastante simples de se abordar um problema em quântica, somente para um pequeno número de problemas é que a Equação de Schrödinger possui soluções analíticas fechadas. Na maioria dos casos, se faz necessário o uso de técnicas aproximadas de solução.

Nessa Dissertação, estudaremos uma técnica numérica de solução da Equação de Schrödinger conhecida como *Split Operator*. Essa técnica utiliza formas aproximadas para a exponencial da soma de operadores que não comutam, para implementar o operador evolução temporal, e que, utilizando a propagação no tempo real t , ou a propagação no tempo imaginário $\tau = it$, é capaz de resolver tanto a Equação de Schrödinger dependente do tempo quanto a independente do tempo.

No Capítulo 2, estudaremos em detalhes a técnica *Split Operator* em coordenadas cartesianas, onde mostraremos como aplicar a técnica para sistemas com condições de contorno periódicas ou finitas. Nesse mesmo Capítulo, desenvolveremos também a técnica *Split Operator* em coordenadas generalizadas.

No Capítulo 3, definiremos um modelo unidimensional bastante simples para estudar o comportamento de um elétron em um sólido desordenado. Esse modelo possuirá apenas três parâmetros - L , o tamanho do sistema; γ , o grau de rugosidade do potencial; e NP , o número de pontos da rede - no entanto mostrará possuir os ingredientes básicos para se estudar o fenômeno de Localização de Anderson. Aplicaremos a técnica *Split Operator* em coordenadas cartesianas para obter as funções de onda do estado fundamental de um elétron nesse sistema e sua evolução temporal.

No Capítulo 4, obteremos as Equações de Schrödinger para uma partícula confinada nas proximidades de uma superfície ou de uma curva qualquer, onde mostraremos a existência de um potencial devido a curvatura da superfície ou da curva que é sempre negativo ou zero. Em particular, obteremos a Equação de Schrödinger para um elétron confinado nas proximidades da superfície de um cilindro e aplicaremos a técnica *Split Operator* em coordenadas generalizadas para resolvê-la. Os resultados obtidos numericamente serão comparados com os resultados obtidos analiticamente a fim de verificar a confiabilidade da técnica.

As conclusões desse trabalho são apresentadas no Capítulo 5. Em seguida, no Apêndice A mostramos como a utilização da propagação no tempo imaginário e do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt nos leva a obtenção dos auto-estados da Hamiltoniana do sistema, e, no Apêndice B, apresentamos as demonstrações das fórmulas importantes utilizadas no Capítulo 2. Por fim, listamos as referências utilizadas nessa Dissertação.

2 *Técnica Split Operator em Coordenadas Generalizadas*

A técnica *Split Operator* consiste, basicamente, na implementação do operador evolução temporal utilizando formas aproximadas para a exponencial da soma de operadores que não comutam (no caso, o operador energia cinética e o operador energia potencial). Foi inicialmente idealizada por M. D. Feit, J. A. Fleck e A. Steiger [4] e aplicada, por exemplo, no estudo dos níveis de energia de moléculas triatômicas [5] e no estudo do caos quântico [6]. Na sua forma original, a técnica utilizava transformada de Fourier para calcular o resultado da aplicação do operador $\exp\left[\frac{i\Delta t}{4m}\nabla^2\right]$, fato este que impõe condições de contorno periódicas sobre o sistema. Para evitar isso, M. H. Degani modificou o método utilizando a fórmula aproximada $\exp[\varepsilon\hat{A}] \cong \left[1 - \frac{\varepsilon\hat{A}}{2}\right]^{-1} \left[1 + \frac{\varepsilon\hat{A}}{2}\right]$ ao invés da transformada de Fourier, permitindo, assim, a aplicação do método a sistemas em que a invariância translacional é quebrada [7]. Essa forma da técnica vem sendo utilizada com sucesso no estudo das propriedades de estruturas semicondutoras em diversos trabalhos [7, 8, 9, 10, 11]. Em todos esses trabalhos, a técnica sempre foi usada em coordenadas cartesianas, ou seja, tanto a função de onda Ψ quanto a energia potencial V eram função das coordenadas x , y e z , além disso o Laplaciano era escrito na forma $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, sendo x , y e z as coordenadas cartesianas convencionais. Quando trabalhamos com sistemas que não possuem simetria cartesiana, essa forma de abordar o problema pode gerar imperfeições na definição das fronteiras do sistema, caso o *grid* utilizado não seja suficientemente refinado, podendo também aumentar o custo computacional, quando temos que usar *grids* com muitos pontos.

Uma adaptação da técnica para se estudar problemas descritos em coordenadas esféricas com simetria axial foi feita por M.R. Hermann e J.A. Fleck [12]. Outra adaptação mais recente foi realizada por Andrey Chaves. Ele estendeu a técnica para sistemas que envolvem spin e a aplicou no estudo de grafenos [13].

Nesse Capítulo, estudaremos em detalhes o formalismo da técnica *Split Operator* em coordenadas cartesianas, mostrando como aplicar a técnica para sistemas com condições de contorno

periódicas ou com condições de contorno finitas sem precisar utilizar transformada de Fourier. Além disso, desenvolveremos a técnica *Split Operator* em coordenadas generalizadas.

2.1 Soluções Formais da Equação de Schrödinger

Retornemos para a Equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) . \quad (2.1)$$

Seja $\Psi(\vec{r}, t)$ a solução da Eq. (2.1) com a condição inicial $\Psi(\vec{r}, t_0)$. Escrevendo $\Psi(\vec{r}, t)$ na forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(\vec{r}, t_0) , \quad (2.2)$$

onde $\hat{U}(t, t_0)$ é conhecido como operador evolução temporal, obtemos três formas possíveis para $\hat{U}(t, t_0)$ [14], cada uma delas para um tipo de Hamiltoniana específica:

i) Se a Hamiltoniana não depender explicitamente do tempo, ou seja, se $V = V(\vec{r})$, então

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) \right] ; \quad (2.3)$$

ii) Se a Hamiltoniana depender do tempo e se o comutador $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] = 0 \forall t \text{ e } t'$, então

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \right] ; \quad (2.4)$$

iii) Se o comutador $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] \neq 0$, então

$$\hat{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \cdots \hat{H}(t_n) . \quad (2.5)$$

As demonstrações das Eqs. (2.3), (2.4) e (2.5) podem ser encontradas na referência [14] (capítulos 2 e 5).

Podemos dizer, portanto, que o problema numérico para o cálculo de evolução temporal da função de onda é a implementação da Eq. (2.2), com $\hat{U}(t, t_0)$ dado por uma das Eqs. (2.3), (2.4) e (2.5). É nesse ponto que entra a técnica *Split Operator*, que estudaremos em detalhes nas próximas Seções.

2.2 Técnica Split Operator. Exposição do Problema

Para o caso mais simples, em que temos um sistema conservativo, $\hat{V} = \hat{V}(\vec{r})$, obtemos das Eqs. (2.2) e (2.3) que a propagação em um tempo Δt será dada por

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t \right] \Psi(\vec{r}, t) , \quad (2.6)$$

onde

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (2.7)$$

e

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2 .$$

O problema técnico é: como calcular a exponencial de um operador que é dado pela soma de dois operadores que não comutam? Pois, sabemos que

$$\exp [\hat{A} + \hat{B}] = \exp (\hat{A}) \exp (\hat{B}) \quad \text{se, e somente se} \quad [\hat{A}, \hat{B}] = 0 .$$

Uma solução para esse problema foi dada por Masuo Suzuki [15]. Suzuki apresenta uma forma aproximada para o cálculo da exponencial de uma combinação linear de operadores

$$\exp \left[\varepsilon \sum_{j=1}^q \hat{A}_j \right] = f_m (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_q) + \mathcal{O}(\varepsilon^{m+1}) , \quad (2.8)$$

onde $f_m (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_q)$ é um “aproximante” e $\mathcal{O}(\varepsilon^{m+1})$ é um erro da ordem de (ε^{m+1}) . Assim o cálculo desses aproximantes f_m pode ser útil quando temos ε muito pequeno.

As expressões para $f_m (\hat{A}_1, \hat{A}_2)$ e $f_m (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3)$ para $m = 1$ e 2 são dadas abaixo:

$$f_1 (\hat{A}_1, \hat{A}_2) = \exp[\varepsilon \hat{A}_1] \exp[\varepsilon \hat{A}_2] . \quad (2.9)$$

$$f_2 (\hat{A}_1, \hat{A}_2) = \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp[\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] . \quad (2.10)$$

$$f_1 (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3) = \exp[\varepsilon \hat{A}_1] \exp[\varepsilon \hat{A}_2] \exp[\varepsilon \hat{A}_3] . \quad (2.11)$$

$$f_2 (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3) = \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_3 \right] \exp[\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_3 \right] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] . \quad (2.12)$$

Com a finalidade de manter em todas as aproximações um erro máximo da ordem de Δt^3 , utilizaremos os aproximantes $f_2 (\hat{A}_1, \hat{A}_2)$, Eq. (2.10), e $f_2 (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3)$, Eq. (2.12), cujas demonstrações se encontram no Apêndice B dessa Dissertação.

Como podemos ver nas Eqs. (2.9), (2.10), (2.11) e (2.12) a aplicação do operador ex-

ponencial de uma combinação linear de operadores, $\exp[\varepsilon \sum \hat{A}_j]$, foi dividida em sucessivas aplicações de exponenciais que dependem apenas de um dos operadores. Como veremos nas próximas Seções, isso vai nos permitir reduzir o processo de solução da equação de Schrödinger dependente do tempo a sucessivos processos de simples multiplicação e de solução de sistemas de equações lineares tridiagonais.

2.3 Implementação da Técnica *Split Operator* em Coordenadas Cartesianas

Nessa Seção, desenvolveremos o método para um sistema conservativo e tridimensional, em que $V = V(x, y, z)$, onde x, y e z são as coordenadas cartesianas. Nesse caso, temos

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(x, y, z) \quad (2.13)$$

e

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) = \exp \left[\Delta t \left(-\frac{i\hat{P}^2}{2m\hbar} - \frac{i}{\hbar} V(x, y, z) \right) \right], \quad (2.14)$$

onde

$$\hat{P}^2 = \hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2, \quad (2.15)$$

correspondendo ao operador *momentum*

$$\hat{P}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Utilizando as Eqs. (2.8) e (2.10), podemos reescrever a Eq. (2.14) na forma

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) = \exp \left[-\frac{iV(x, y, z)\Delta t}{2\hbar} \right] \exp \left[-\frac{i\hat{P}^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \exp \left[-\frac{iV(x, y, z)\Delta t}{2\hbar} \right] + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (2.16)$$

Como $\Psi(x, y, z, t + \Delta t) = \hat{U}(t + \Delta t, t)\Psi(x, y, z, t)$, então

$$\Psi(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{iV(x, y, z)\Delta t}{2\hbar} \right] \exp \left[-\frac{i\hat{P}^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \exp \left[-\frac{iV(x, y, z)\Delta t}{2\hbar} \right] \Psi(x, y, z, t) + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (2.17)$$

Assim, para Δt muito pequeno, podemos escrever

$$\Psi(x, y, z, t + \Delta t) \cong \exp \left[-\frac{iV(x, y, z)\Delta t}{2\hbar} \right] \exp \left[-\frac{i\hat{P}^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \exp \left[-\frac{iV(x, y, z)\Delta t}{2\hbar} \right] \Psi(x, y, z, t). \quad (2.18)$$

Calcularemos $\Psi(x, y, z, t + \Delta t)$ em três passos, cada um correspondendo à aplicação de um dos operadores exponenciais na Eq. (2.18):

- i)** Calcularemos $\xi(x, y, z, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do primeiro operador exponencial, ou seja,

$$\xi(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{iV(x, y, z)\Delta t}{2\hbar} \right] \Psi(x, y, z, t) . \quad (2.19)$$

A aplicação do operador exponencial acima não passa de uma simples multiplicação. Assim, substituindo a Eq. (2.19) na Eq. (2.18), obtemos

$$\Psi(x, y, z, t + \Delta t) \cong \exp \left[-\frac{iV(x, y, z)\Delta t}{2\hbar} \right] \exp \left[-\frac{i\hat{P}^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \xi(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.20)$$

- ii)** Calcularemos, agora, $\eta(x, y, z, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do segundo operador exponencial, isto é,

$$\eta(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i\hat{P}^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \xi(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.21)$$

Substituindo a Eq. (2.15) na Eq. (2.21), obtemos

$$\eta(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2)\Delta t}{2m\hbar} \right] \xi(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.22)$$

Como $[P_x, P_y] = [P_x, P_z] = [P_y, P_z] = 0$, então podemos escrever a Eq. (2.22) na forma

$$\eta(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i\hat{P}_x^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \exp \left[-\frac{i\hat{P}_y^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \exp \left[-\frac{i\hat{P}_z^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \xi(x, y, z, t + \Delta t) , \quad (2.23)$$

ou, ainda,

$$\eta(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \exp \left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \exp \left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \xi(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.24)$$

Resolveremos a Eq. (2.24) em três etapas:

- a)** Calcularemos $\alpha(x, y, z, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do primeiro operador exponencial

$$\alpha(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \xi(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.25)$$

- b)** Calcularemos $\beta(x, y, z, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do segundo operador exponencial

$$\beta(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \alpha(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.26)$$

e) Calcularemos $\eta(x, y, z, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do terceiro operador exponencial

$$\eta(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \beta(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.27)$$

Para aplicarmos o operador exponencial na Eq. (2.25), utilizaremos a seguinte fórmula aproximada (cuja demonstração pode ser encontrada no Apêndice B dessa Dissertação)

$$\exp(\varepsilon \hat{A}) = \left[1 - \frac{\varepsilon \hat{A}}{2} \right]^{-1} \left[1 + \frac{\varepsilon \hat{A}}{2} \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^4) . \quad (2.28)$$

Substituindo na Eq. (2.28) ε por Δt e \hat{A} por $\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, temos

$$\exp \left(\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \left[1 - \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]^{-1} \left[1 + \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + \mathcal{O}(\Delta t^4) . \quad (2.29)$$

Substituindo a Eq. (2.29) na Eq. (2.25),

$$\alpha(x, y, z, t + \Delta t) \cong \left[1 - \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]^{-1} \left[1 + \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \xi(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.30)$$

Aplicando o operador $\left(1 - \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ pela esquerda dos dois lados da Eq. (2.30), segue que

$$\left(1 - \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \alpha(x, y, z, t + \Delta t) = \left(1 + \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \xi(x, y, z, t + \Delta t) , \quad (2.31)$$

onde deixamos de usar o símbolo \cong .

Seja $\kappa = i\hbar\Delta t/4m$, assim, a Eq. (2.31) torna-se

$$\alpha(x, y, z, t + \Delta t) - \kappa \frac{\partial^2}{\partial z^2} \alpha(x, y, z, t + \Delta t) = \xi(x, y, z, t + \Delta t) + \kappa \frac{\partial^2}{\partial z^2} \xi(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.32)$$

O nosso objetivo, agora, é resolver numericamente a equação diferencial (2.32) acima, lembrando que $\xi(x, y, z, t + \Delta t)$ é conhecido e queremos encontrar $\alpha(x, y, z, t + \Delta t)$.

Para isso, vamos supor que o nosso sistema está definido dentro de uma caixa de dimensões L_x , L_y e L_z e discretizaremos os intervalos $0 \leq x \leq L_x$, $0 \leq y \leq L_y$ e $0 \leq z \leq L_z$ em N_x , N_y e N_z pontos, respectivamente. Dessa forma, as distâncias entre um ponto e seus vizinhos mais próximos serão $\Delta x = L_x/N_x$, $\Delta y = L_y/N_y$ e $\Delta z = L_z/N_z$.

Naturalmente, uma função $f = f(x, y, z)$, definida nesse intervalo, também será discretizada

em $N_x \times N_y \times N_z$ pontos $f(x_i, y_j, z_k)$, ou simplesmente, $f_{i,j,k}$, onde $i = 1, 2, \dots, N_x$, $j = 1, 2, \dots, N_y$ e $k = 1, 2, \dots, N_z$.

A Fig. 2.1 ilustra esse processo de discretização do espaço e de uma função definida nesse espaço no caso unidimensional.

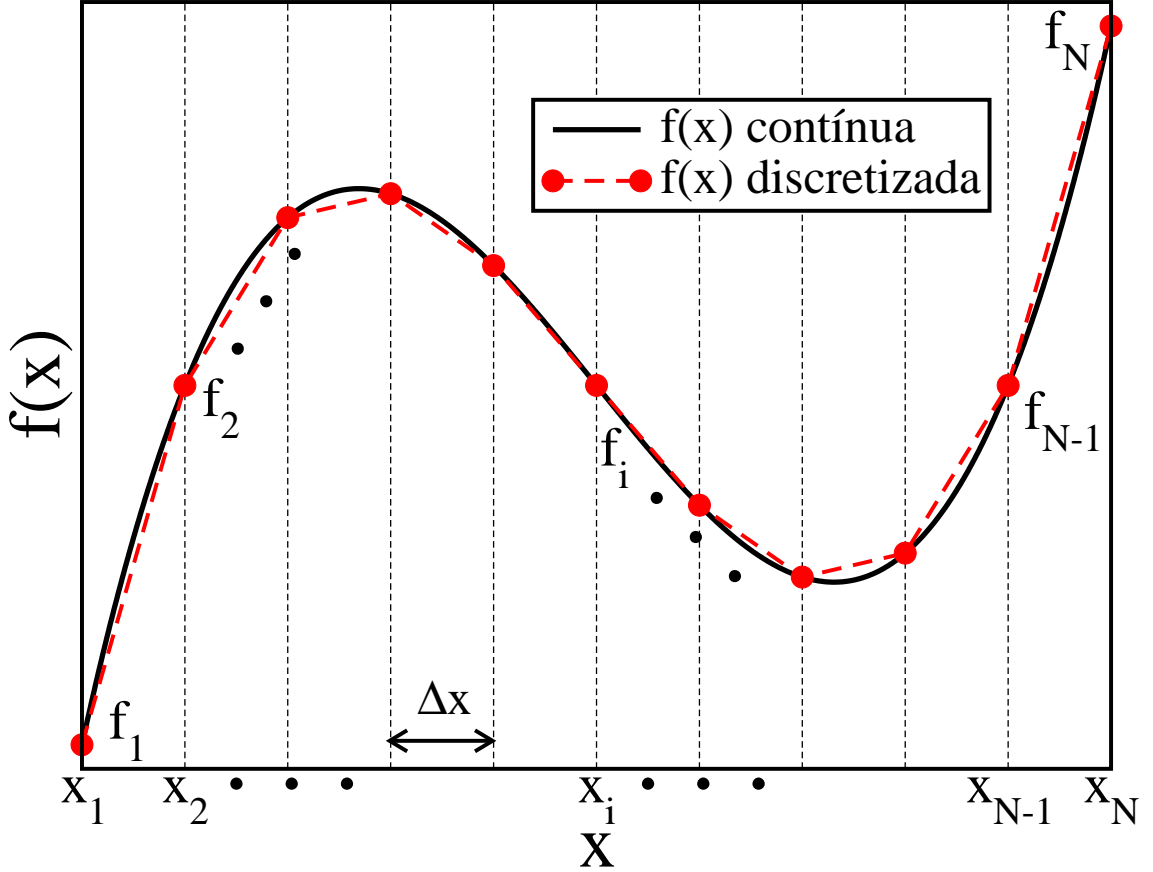


Figura 2.1: Discretização do espaço e de uma função definida nesse espaço no caso unidimensional.

Assim, da teoria das diferenças finitas[16][17], podemos escrever as derivadas de $f_{i,j,k}$ em relação a z como

$$\frac{\partial}{\partial z} f_{i,j,k} = \frac{f_{i,j,k+1} - f_{i,j,k-1}}{2\Delta z} + \mathcal{O}(\Delta z^2) \quad (2.33)$$

e

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} f_{i,j,k} = \frac{f_{i,j,k+1} - 2f_{i,j,k} + f_{i,j,k-1}}{\Delta z^2} + \mathcal{O}(\Delta z^2) . \quad (2.34)$$

As demonstrações das Eqs. (2.33) e (2.34) para funções de uma variável podem ser encontradas no Apêndice B dessa Dissertação.

Utilizando a Eq. (2.34), a Eq. (2.32) pode ser escrita na sua forma discretizada como

$$-\lambda_z \alpha_{i,j,k-1} + (1 + 2\lambda_z) \alpha_{i,j,k} - \lambda_z \alpha_{i,j,k+1} = \lambda_z \xi_{i,j,k-1} + (1 - 2\lambda_z) \xi_{i,j,k} + \lambda_z \xi_{i,j,k+1} , \quad (2.35)$$

onde

$$\lambda_z = \frac{\kappa}{\Delta z^2} = \frac{i\hbar\Delta t}{4m\Delta z^2} . \quad (2.36)$$

Resta-nos, agora, aplicar as condições de contorno na direção z . Consideraremos dois casos: i) Condições de contorno finitas (onde consideraremos que $\Psi(z \leq 0) = \Psi(z \geq L_z) = 0$); ii) Condições de contorno periódicas (onde diremos que $\Psi(z = 0) = \Psi(z = L_z)$).

Se as condições de contorno forem finitas na direção z , temos que

$$\alpha_{i,j,0} = \alpha_{i,j,N_z+1} = 0 \quad \text{e} \quad \xi_{i,j,0} = \xi_{i,j,N_z+1} = 0 \quad \text{p}/\forall i, j. \quad (2.37)$$

Logo, para $k = 1$, a Eq. (2.35), torna-se

$$(1 + 2\lambda_z) \alpha_{i,j,1} - \lambda_z \alpha_{i,j,2} = (1 - 2\lambda_z) \xi_{i,j,1} + \lambda_z \xi_{i,j,2} , \quad (2.38)$$

e, para $k = N_z$,

$$-\lambda_z \alpha_{i,j,N_z-1} + (1 + 2\lambda_z) \alpha_{i,j,N_z} = \lambda_z \xi_{i,j,N_z-1} + (1 - 2\lambda_z) \xi_{i,j,N_z} . \quad (2.39)$$

Por outro lado, se as condições de contorno forem periódicas na direção z , devemos ter

$$\alpha_{i,j,0} = \alpha_{i,j,N_z}, \quad \alpha_{i,j,N_z+1} = \alpha_{i,j,1} \quad \text{e} \quad \xi_{i,j,0} = \xi_{i,j,N_z}, \quad \xi_{i,j,N_z+1} = \xi_{i,j,1} \quad \text{p}/\forall i, j. \quad (2.40)$$

Portanto, para $k = 1$, a Eq. (2.35), fica

$$(1 + 2\lambda_z) \alpha_{i,j,1} - \lambda_z \alpha_{i,j,2} - \lambda_z \alpha_{i,j,N_z} = (1 - 2\lambda_z) \xi_{i,j,1} + \lambda_z \xi_{i,j,2} + \lambda_z \xi_{i,j,N_z} , \quad (2.41)$$

e, para $k = N_z$,

$$-\lambda_z \alpha_{i,j,1} - \lambda_z \alpha_{i,j,N_z-1} + (1 + 2\lambda_z) \alpha_{i,j,N_z} = \lambda_z \xi_{i,j,1} + \lambda_z \xi_{i,j,N_z-1} + (1 - 2\lambda_z) \xi_{i,j,N_z} . \quad (2.42)$$

Definiremos uma variável δ_z , tal que

$$\delta_z = \begin{cases} 0, & \text{se o sistema for finito na direção } z \\ 1, & \text{se o sistema for periódico na direção } z. \end{cases} \quad (2.43)$$

Dessa forma, as Eqs. (2.35), (2.38), (2.39), (2.41) e (2.42) podem se resumidas em

$$\begin{pmatrix} 1+2\lambda_z & -\lambda_z & 0 & 0 & \dots & -\delta_z\lambda_z \\ -\lambda_z & 1+2\lambda_z & -\lambda_z & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\lambda_z & 1+2\lambda_z & -\lambda_z & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & & & & \vdots \\ -\delta_z\lambda_z & 0 & 0 & \dots & -\lambda_z & 1+2\lambda_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{i,j,1} \\ \alpha_{i,j,2} \\ \vdots \\ \alpha_{i,j,N_z-1} \\ \alpha_{i,j,N_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-2\lambda_z & \lambda_z & 0 & 0 & \dots & \delta_z\lambda_z \\ \lambda_z & 1-2\lambda_z & \lambda_z & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_z & 1-2\lambda_z & \lambda_z & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & & & & \vdots \\ \delta_z\lambda_z & 0 & 0 & \dots & \lambda_z & 1-2\lambda_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{i,j,1} \\ \xi_{i,j,2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \xi_{i,j,N_z-1} \\ \xi_{i,j,N_z} \end{pmatrix}, \quad (2.44)$$

onde $i = 1, 2, 3, \dots, N_x$ e $j = 1, 2, 3, \dots, N_y$.

Assim, para obtermos $\alpha(x, y, z, t + \Delta t)$, devemos resolver os $N_x \times N_y$ sistemas tridiagonais de N_z equações e N_z incógnitas representados acima.

Essas matrizes na Eq. (2.44) são conhecidas como tridiagonais se $\delta_z = 0$, ou como tridiagonais cíclicas se $\delta_z = 1$. No primeiro caso, podemos utilizar a subrotina TRIDAG do *Numerical Recipes*[18] para resolver os sistemas de equações (2.44). No segundo caso, podemos usar a subrotina CYCLIC, também do *Numerical Recipes*.

Seguindo os passos do cálculo de $\alpha(x, y, z, t + \Delta t)$, Eq. (2.25), também podemos calcular $\beta(x, y, z, t + \Delta t)$, Eq. (2.26), e $\eta(x, y, z, t + \Delta t)$, Eq. (2.27).

iii) Nesse último passo, finalizamos o cálculo de $\Psi(x, y, z, t + \Delta t)$ aplicando a última exponencial

$$\Psi(x, y, z, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{iV(x, y, z)\Delta t}{2\hbar} \right] \eta(x, y, z, t + \Delta t) . \quad (2.45)$$

Realizando todo esse processo várias vezes em um *loop*, obtemos a evolução temporal da função de onda para qualquer intervalo de tempo.

Podemos observar que, como foi dito anteriormente, conseguimos resumir o problema de resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo ao problema de solucionar sistemas de equações lineares tridiagonais, que podem ser rapidamente resolvidos por um computador.

Se, além da evolução temporal da função de onda, quisermos obter os autoestados da Hamiltoniana, podemos trocar a evolução no tempo real pela evolução no tempo imaginário e utilizar o processo de ortonormalização de Gram-Schmidt. Mais detalhes, no Apêndice A dessa Dissertação.

2.4 Implementação da Técnica *Split Operator* em Coordenadas Generalizadas

Nosso objetivo, nessa Seção, é calcular numericamente a evolução temporal da função de onda de uma partícula em um sistema descrito pela Hamiltoniana

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(q_1, q_2, q_3) , \quad (2.46)$$

onde q_1 , q_2 e q_3 são três coordenadas curvilineas quaisquer definidas por equações do tipo

$$q_1 = q_1(x, y, z), \quad q_2 = q_2(x, y, z) \quad \text{e} \quad q_3 = q_3(x, y, z) , \quad (2.47)$$

onde

$$J = \frac{\partial (q_1, q_2, q_3)}{\partial (x, y, z)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_1}{\partial x} & \frac{\partial q_2}{\partial x} & \frac{\partial q_3}{\partial x} \\ \frac{\partial q_1}{\partial y} & \frac{\partial q_2}{\partial y} & \frac{\partial q_3}{\partial y} \\ \frac{\partial q_1}{\partial z} & \frac{\partial q_2}{\partial z} & \frac{\partial q_3}{\partial z} \end{vmatrix} \neq 0 . \quad (2.48)$$

A condição na Eq. (2.48) significa que as Eqs. (2.47) possuem suas inversas [19] e, portanto, podemos escrever o vetor posição \vec{R} como

$$\vec{R} = \vec{R}(q_1, q_2, q_3) = x(q_1, q_2, q_3)\hat{x} + y(q_1, q_2, q_3)\hat{y} + z(q_1, q_2, q_3)\hat{z} . \quad (2.49)$$

Assim, as componentes G_{ij} do tensor métrica¹ podem ser definidas como [20]

$$G_{ij} = \frac{\partial \vec{R}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \vec{R}}{\partial q_j} . \quad (2.50)$$

¹Nessa Dissertação, utilizaremos a notação tensorial ao invés da notação de Lamé [21, 22]. A diferença básica entre essas duas notações é que, na notação de Lamé, trabalhamos com os coeficientes de Lamé $h_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial q_j}$, onde $x_1 = x$, $x_2 = y$ e $x_3 = z$, no lugar de G_{ij} . Essas duas grandezas se relacionam através das equações: $G_{ij} = \sum_{m=1}^3 h_{mi}h_{mj}$ e $G_{ii} = \sum_{m=1}^3 h_{mi}^2 = h_i^2$. A notação de Lamé é a mais utilizada nos tradicionais livros de Física Matemática de Butkov [23] e de Arfken [24]. No entanto, preferimos utilizar a notação tensorial, utilizada por R. C. T. da Costa nos artigos [25] e [26].

Nesse caso, a solução formal da equação de Schrödinger dependente do tempo será

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[\Delta t \left(-\frac{i\hat{P}^2}{2m\hbar} - \frac{i}{\hbar}V(q_1, q_2, q_3) \right) \right] \Psi(q_1, q_2, q_3, t) . \quad (2.51)$$

Utilizando a Eq. (2.10), podemos aproximar $\Psi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$, com um erro da ordem de (Δt^3) , por

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) \cong \exp \left[-\frac{iV(q_1, q_2, q_3)\Delta t}{2\hbar} \right] \exp \left[-\frac{i\hat{P}^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \exp \left[-\frac{iV(q_1, q_2, q_3)\Delta t}{2\hbar} \right] \Psi(q_1, q_2, q_3, t) . \quad (2.52)$$

De maneira análoga ao que foi feito na Seção anterior, calcularemos $\Psi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$ em três passos, cada um correspondendo à aplicação de um dos operadores exponenciais na Eq. (2.52):

i) Calcularemos $\xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do primeiro operador exponencial

$$\xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{iV(q_1, q_2, q_3)\Delta t}{2\hbar} \right] \Psi(q_1, q_2, q_3, t) . \quad (2.53)$$

A aplicação do operador exponencial na equação acima não passa de uma simples multiplicação. Assim, substituindo a Eq. (2.53) na Eq. (2.52), obtemos

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) \cong \exp \left[-\frac{iV(q_1, q_2, q_3)\Delta t}{2\hbar} \right] \exp \left[-\frac{i\hat{P}^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) . \quad (2.54)$$

ii) Calcularemos $\eta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do segundo operador exponencial

$$\eta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i\hat{P}^2\Delta t}{2m\hbar} \right] \xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) . \quad (2.55)$$

Como estamos trabalhando na representação de posição, temos que

$$\hat{P}^2 = -\hbar^2 \nabla^2 . \quad (2.56)$$

Escrevendo o Laplaciano ∇^2 em coordenadas generalizadas [20], temos

$$\hat{P}^2 = -\hbar^2 \sum_{i,j=1}^3 \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{G} G^{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} \right) , \quad (2.57)$$

onde $G = \text{Det}(G_{ij})$ e $G^{ij} = (G^{-1})_{ij}$.

Se nos limitarmos a sistemas de coordenadas ortogonais, temos que $G_{ij} = 0$ para $i \neq j$.

Assim, o operador *momentum* torna-se

$$\hat{P}^2 = \frac{-\hbar^2}{\sqrt{G_1 G_2 G_3}} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\sqrt{\frac{G_2 G_3}{G_1}} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\sqrt{\frac{G_1 G_3}{G_2}} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\sqrt{\frac{G_1 G_2}{G_3}} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right], \quad (2.58)$$

onde $G_i = G_{ij}$.

Definimos, agora, um operador \hat{P}_i^2 , dado por

$$\hat{P}_i^2 = \frac{-\hbar^2}{\sqrt{G_1 G_2 G_3}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(F^{(i)} \frac{\partial}{\partial q_i} \right), \quad (2.59)$$

onde

$$F^{(i)} = \sqrt{\frac{G_j G_k}{G_i}}, \quad \text{com } i \neq j \neq k. \quad (2.60)$$

Assim, segue das Eqs. (2.58), (2.59) e (2.60) que

$$\hat{P}^2 = \hat{P}_1^2 + \hat{P}_2^2 + \hat{P}_3^2. \quad (2.61)$$

Observe que, em geral, $[P_i^2, P_j^2] \neq 0$ para $i \neq j$.

Substituindo a Eq. (2.61) na Eq. (2.55), obtemos

$$\eta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i\Delta t}{2m\hbar} (\hat{P}_1^2 + \hat{P}_2^2 + \hat{P}_3^2) \right] \xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t). \quad (2.62)$$

De acordo com as Eqs. (2.8) e (2.12), o operador exponencial na equação acima pode ser aproximado, com um erro da ordem de $(\Delta t)^3$ no máximo², por

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{i\Delta t}{2m\hbar} (\hat{P}_1^2 + \hat{P}_2^2 + \hat{P}_3^2) \right] &\cong \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_1^2 \right] \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_3^2 \right] \exp \left[-\frac{i\Delta t}{2m\hbar} \hat{P}_2^2 \right] \\ &\quad \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_3^2 \right] \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_1^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Substituindo a Eq. (2.63) na Eq. (2.62),

$$\begin{aligned} \eta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) &\cong \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_1^2 \right] \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_3^2 \right] \exp \left[-\frac{i\Delta t}{2m\hbar} \hat{P}_2^2 \right] \\ &\quad \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_3^2 \right] \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_1^2 \right] \xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t). \end{aligned} \quad (2.64)$$

Resolveremos a Eq. (2.64) em 5 etapas:

²A Eq. (2.63), no caso em que $[P_1^2, P_2^2] = [P_1^2, P_3^2] = [P_2^2, P_3^2] = 0$, é exata.

a) Calcularemos $\alpha(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do primeiro operador exponencial

$$\alpha(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_1^2 \right] \xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) ; \quad (2.65)$$

b) Calcularemos $\beta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do segundo operador exponencial

$$\beta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_3^2 \right] \alpha(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) ; \quad (2.66)$$

c) Calcularemos $\gamma(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do terceiro operador exponencial

$$\gamma(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i\Delta t}{2m\hbar} \hat{P}_2^2 \right] \beta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) ; \quad (2.67)$$

d) Calcularemos $\delta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do quarto operador exponencial

$$\delta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_3^2 \right] \gamma(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) ; \quad (2.68)$$

e) Calcularemos $\eta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$, resultado da aplicação do quinto operador exponencial

$$\eta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4m\hbar} \hat{P}_1^2 \right] \delta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) . \quad (2.69)$$

Para aplicarmos o operador exponencial na Eq. (2.65), utilizaremos mais uma vez a fórmula aproximada dada pela Eq. (2.28). Assim, obtemos a seguinte equação para $\alpha(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$

$$\left(1 + \frac{i\Delta t}{8m\hbar} \hat{P}_1^2 \right) \alpha(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \left(1 - \frac{i\Delta t}{8m\hbar} \hat{P}_1^2 \right) \xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) . \quad (2.70)$$

Portanto, utilizando a Eq. (2.59) na Eq. (2.70), obtemos a seguinte equação diferencial

$$\begin{aligned} & \alpha(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) - \kappa(q_1, q_2, q_3) \frac{\partial}{\partial q_1} F^{(1)}(q_1, q_2, q_3) \frac{\partial}{\partial q_1} \alpha(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) \\ & - \kappa(q_1, q_2, q_3) F^{(1)}(q_1, q_2, q_3) \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} \alpha(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \\ & \xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) + \kappa(q_1, q_2, q_3) \frac{\partial}{\partial q_1} F^{(1)}(q_1, q_2, q_3) \frac{\partial}{\partial q_1} \xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) \\ & - \kappa(q_1, q_2, q_3) F^{(1)}(q_1, q_2, q_3) \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} \xi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) , \end{aligned} \quad (2.71)$$

onde $\kappa = i\hbar\Delta t/8m\sqrt{G_1 G_2 G_3}$.

De maneira análoga ao que fizemos com a Eq. (2.32), resolveremos a Eq. (2.71) numericamente utilizando o método das diferenças finitas. Dessa forma, podemos obter a Eq. (2.71) na sua forma discretizada

$$A_{i,j,k}\alpha_{i-1,j,k} + B_{i,j,k}\alpha_{i,j,k} + C_{i,j,k}\alpha_{i+1,j,k} = A'_{i,j,k}\xi_{i-1,j,k} + B'_{i,j,k}\xi_{i,j,k} + C'_{i,j,k}\xi_{i+1,j,k} , \quad (2.72)$$

onde

$$A_{i,j,k} = \frac{\kappa_{i,j,k} \left(F_{i+1,j,k}^{(1)} - 4F_{i,j,k}^{(1)} - F_{i-1,j,k}^{(1)} \right)}{4\Delta q_1^2} , \quad (2.73)$$

$$B_{i,j,k} = 1 + \frac{2\kappa_{i,j,k}F_{i,j,k}^{(1)}}{\Delta q_1^2} , \quad (2.74)$$

$$C_{i,j,k} = \frac{\kappa_{i,j,k} \left(F_{i-1,j,k}^{(1)} - 4F_{i,j,k}^{(1)} - F_{i+1,j,k}^{(1)} \right)}{4\Delta q_1^2} , \quad (2.75)$$

$$A'_{i,j,k} = \frac{\kappa_{i,j,k} \left(F_{i-1,j,k}^{(1)} + 4F_{i,j,k}^{(1)} - F_{i+1,j,k}^{(1)} \right)}{4\Delta q_1^2} , \quad (2.76)$$

$$B'_{i,j,k} = 1 - \frac{2\kappa_{i,j,k}F_{i,j,k}^{(1)}}{\Delta q_1^2} , \quad (2.77)$$

$$C'_{i,j,k} = \frac{\kappa_{i,j,k} \left(F_{i+1,j,k}^{(1)} - 4F_{i,j,k}^{(1)} - F_{i-1,j,k}^{(1)} \right)}{4\Delta q_1^2} , \quad (2.78)$$

com $i = 1, 2, 3, \dots, N_{q_1}$, $j = 1, 2, 3, \dots, N_{q_2}$ e $k = 1, 2, 3, \dots, N_{q_3}$.

Devemos, agora, aplicar as condições de contorno na direção de q_1 . Novamente, consideraremos dois casos: i) Condições de contorno finitas; ii) Condições de contorno periódicas.

Se as condições de contorno forem finitas na direção de q_1 , temos que

$$\alpha_{0,j,k} = \alpha_{N_{q_1}+1,j,k} = 0 \quad \text{e} \quad \xi_{0,j,k} = \xi_{N_{q_1}+1,j,k} = 0 \quad \text{p/} \forall j, k. \quad (2.79)$$

Assim, para $i = 1$, a Eq. (2.72), torna-se

$$B_{1,j,k}\alpha_{1,j,k} + C_{1,j,k}\alpha_{2,j,k} = B'_{1,j,k}\xi_{1,j,k} + C'_{1,j,k}\xi_{2,j,k} \quad (2.80)$$

e, para $i = N_{q_1}$,

$$A_{N_{q_1},j,k}\alpha_{N_{q_1}-1,j,k} + B_{N_{q_1},j,k}\alpha_{N_{q_1},j,k} = A'_{N_{q_1},j,k}\xi_{N_{q_1}-1,j,k} + B'_{N_{q_1},j,k}\xi_{N_{q_1},j,k} . \quad (2.81)$$

Caso contrário, se as condições de contorno forem periódicas em q_1 , devemos ter

$$\alpha_{0,j,k} = \alpha_{N_{q_1},j,k}, \quad \alpha_{N_{q_1}+1,j,k} = \alpha_{1,j,k} \quad \text{e} \quad \xi_{0,j,k} = \xi_{N_{q_1},j,k}, \quad \xi_{N_{q_1}+1,j,k} = \xi_{1,j,k} \quad \text{p/ } \forall i, j. \quad (2.82)$$

Portanto, para $i = 1$, a Eq. (2.72), torna-se

$$A_{1,j,k} \alpha_{N_{q_1},j,k} + B_{1,j,k} \alpha_{1,j,k} + C_{1,j,k} \alpha_{2,j,k} = A'_{1,j,k} \xi_{N_{q_1},j,k} + B'_{1,j,k} \xi_{1,j,k} + C'_{1,j,k} \xi_{2,j,k} \quad (2.83)$$

e, para $i = N_{q_1}$,

$$A_{N_{q_1},j,k} \alpha_{N_{q_1}-1,j,k} + B_{N_{q_1},j,k} \alpha_{N_{q_1},j,k} + C_{N_{q_1},j,k} \alpha_{1,j,k} = A'_{N_{q_1},j,k} \xi_{N_{q_1}-1,j,k} + B'_{N_{q_1},j,k} \xi_{N_{q_1},j,k} + C'_{N_{q_1},j,k} \xi_{1,j,k}. \quad (2.84)$$

Se definirmos uma variável δ_{q_1} , tal que

$$\delta_{q_1} = \begin{cases} 0, & \text{se o sistema for finito em } q_1 \\ 1, & \text{se o sistema for periódico em } q_1. \end{cases} \quad (2.85)$$

As Eqs (2.72), (2.80), (2.81), (2.83) e (2.84) podem ser resumidas em

$$\begin{pmatrix} B_{1,j,k} & C_{1,j,k} & 0 & 0 & \dots & \delta_{q_1} A_{1,j,k} \\ A_{2,j,k} & B_{2,j,k} & C_{2,j,k} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & A_{3,j,k} & B_{3,j,k} & C_{3,j,k} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & & & & \vdots \\ \delta_{q_1} C_{N_{q_1},j,k} & 0 & 0 & \dots & A_{N_{q_1},j,k} & B_{N_{q_1},j,k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{1,j,k} \\ \alpha_{2,j,k} \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_{N_{q_1}-1,j,k} \\ \alpha_{N_{q_1},j,k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B'_{1,j,k} & C'_{1,j,k} & 0 & 0 & \dots & \delta_{q_1} A'_{1,j,k} \\ A'_{2,j,k} & B'_{2,j,k} & C'_{2,j,k} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & A'_{3,j,k} & B'_{3,j,k} & C'_{3,j,k} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & & & & \vdots \\ \delta_{q_1} C'_{N_{q_1},j,k} & 0 & 0 & \dots & A'_{N_{q_1},j,k} & B'_{N_{q_1},j,k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{1,j,k} \\ \xi_{2,j,k} \\ \vdots \\ \vdots \\ \xi_{N_{q_1}-1,j,k} \\ \xi_{N_{q_1},j,k} \end{pmatrix}, \quad (2.86)$$

onde $j = 1, 2, 3, \dots, N_{q_2}$ e $k = 1, 2, 3, \dots, N_{q_3}$.

Resolvendo os $N_{q_2} \times N_{q_3}$ sistemas representados pela Eq. (2.86) obtemos $\alpha(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$, Eq. (2.65), e, realizando cálculos análogos a esse, obtemos β , γ , δ e η definidos, respectivamente, pelas Eqs. (2.66), (2.67), (2.68) e (2.69).

iii) Nesse último passo, finalizamos o cálculo de $\Psi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t)$ aplicando a última exponencial

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{iV(q_1, q_2, q_3)\Delta t}{2\hbar} \right] \eta(q_1, q_2, q_3, t + \Delta t) . \quad (2.87)$$

Novamente, se realizarmos todo esse processo várias vezes em um *loop*, obteremos a evolução temporal da função de onda para qualquer intervalo de tempo. Além disso, podemos trocar a evolução no tempo real pela evolução no tempo imaginário para, utilizando o processo de ortogonalização de Gram-Schmidt, obter os autoestados da Hamiltoniana. Mais detalhes, no Apêndice A dessa Dissertação.

Dessa forma, conseguimos resumir o processo de solução da Equação de Schrödinger (dependente e independente do tempo) a sucessivos processos de simples multiplicação e de solução de sistemas de equações lineares tridiagonais, que podem ser facilmente realizados por um computador. No próximo Capítulo, aplicaremos a Técnica *Split Operator* em coordenadas cartesianas para estudar o problema de um elétron confinado numa região de energia potencial aleatória, onde nos depararemos com o fenômeno de Localização de Anderson, e, no Capítulo 4, aplicaremos a Técnica *Split Operator* em coordenadas generalizadas para estudar o problema de elétrons confinados em curvas e superfícies.

3 *Aplicação da Técnica em Coordenadas Cartesianas: Localização de Anderson*

Em 1912, experimentos de difração de raio X mostraram que, em um cristal, os átomos se distribuem em um arranjo periódico tridimensional, contendo possivelmente um pequeno número de imperfeições e impurezas [28]. Esse fato experimental levou os físicos a propor modelos aproximados para o estudo do comportamento de elétrons em cristais.

Como um possível modelo, poderíamos supor que os elétrons de condução em um cristal perfeito interagem com os átomos da rede, que se supõem fixos, através de um potencial $V(\vec{r})$ periódico com a mesma periodicidade da rede, ou seja,

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) \quad , \quad (3.1)$$

onde n_1, n_2 e n_3 são números inteiros e \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores de base da rede.

Essas suposições nos levam a soluções da equação de Schrödinger conhecidas como funções de Bloch, que possuem a seguinte forma

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \exp\left[\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}\right] u_{\vec{k}}(\vec{r}, t) \quad , \quad (3.2)$$

onde $u_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ é uma função periódica com o mesmo período de $V(\vec{r})$.

Esta função de onda representa uma onda plana, cuja amplitude é modulada por uma função periódica que reflete o efeito do potencial cristalino [29]. Dessa forma, podemos dizer que a função de onda está delocalizada em um cristal perfeito, ou seja, existe uma probabilidade diferente de zero de se encontrar o elétron em qualquer região do cristal. Na Fig. 3.1(A) retirada da Ref. [30], vemos um exemplo unidimensional de uma função de Bloch onde a linha contínua representa a função de onda e a linha tracejada representa a modulação periódica.

No entanto, existe uma classe de sólidos que não podem ser tratados como cristais perfeitos. Esses materiais são chamados de sólidos desordenados (ou amorfos) e não possuem estrutura cristalina bem definida.

Com o intuito de estudar o comportamento dos elétrons nesses sólidos desordenados, P. W. Anderson [31] propôs pela primeira vez um modelo *tight-binding* randômico unidimensional e estudou o processo de difusão dos elétrons em potenciais randômicos. Anderson encontrou que as funções de onda dos elétrons permaneciam localizadas, ou seja, não se difundiam, quando o potencial randômico era suficientemente forte. Esse fenômeno ficou conhecido como Localização de Anderson e rendeu o Prêmio Nobel de 1977 para o cientista.

A forma de uma função de onda localizada pode ser vista na Fig. 3.1(B), onde observamos que a função de onda (linha contínua) está concentrada nas proximidades de alguns poucos átomos e sua amplitude cai exponencialmente conforme nos afastamos desses átomos. A envoltória tracejada cai com $\exp(-\alpha R)$, onde R é a distância ao centro da localização e α é uma grandeza conhecida como inverso do comprimento de localização [30] e nos dá uma informação do quão localizada está a função de onda.

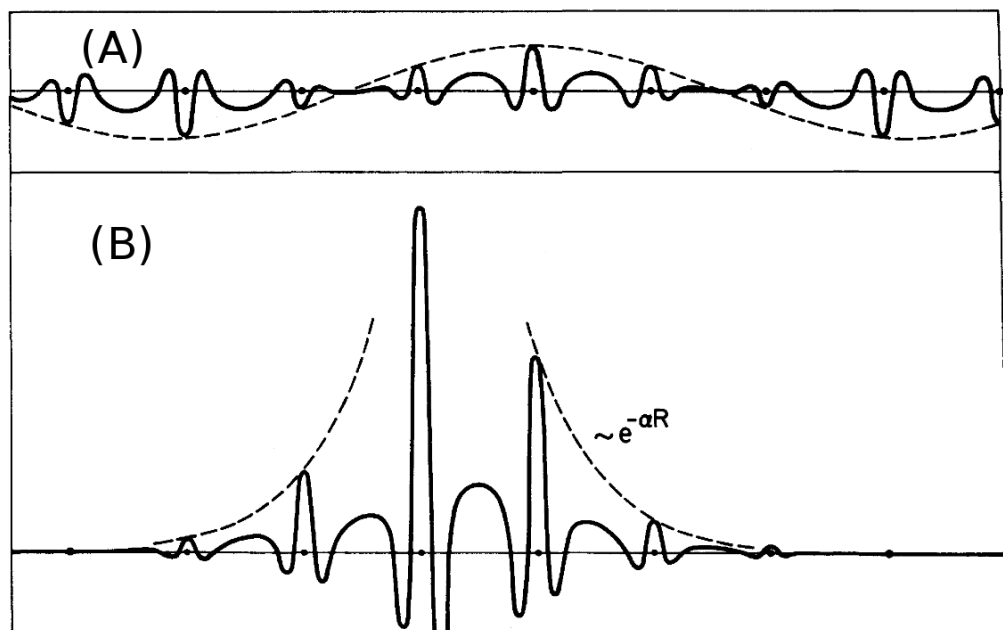


Figura 3.1: Diferença entre funções de onda delocalizadas e localizadas. Uma função de onda delocalizada do tipo função de Bloch é mostrada em (A); uma função de onda exponencialmente localizada é mostrada em (B).

Outra grandeza que nos dá uma medida da localização da função de onda, e que será usada nessa Dissertação, é a função razão de participação β [32, 33], definida da seguinte forma: seja $\Psi(x)$ uma função de onda definida no domínio discreto $x = x_i$, onde $i = 1, 2, 3, \dots, N$. A função

Razão de Participação β é definida como

$$\beta = \frac{1}{N} \frac{\left(\sum_{i=1}^N |\Psi(x_i)|^2 \right)^2}{\sum_{i=1}^N |\Psi(x_i)|^4} . \quad (3.3)$$

Para verificarmos como β pode nos dar uma informação do quão localizada está $\Psi(x)$, analisaremos dois casos particulares: *i*) $|\Psi(x_i)|^2 = \delta_{ik}$; *ii*) $|\Psi(x_i)|^2 = a = cte$.

Nesse primeiro caso, em que a função de onda está totalmente localizada em um único ponto, temos que

$$\beta = \frac{1}{N} \frac{\left(\sum_{i=1}^N \delta_{ik} \right)^2}{\sum_{i=1}^N \delta_{ik}^2} = \frac{1}{N} . \quad (3.4)$$

No segundo caso, temos uma função de onda totalmente delocalizada e, portanto,

$$\beta = \frac{1}{N} \frac{(Na)^2}{Na^2} = 1 . \quad (3.5)$$

Assim, essa função varia entre $1/N$, para estados completamente localizados em um único sítio da rede, e 1, para estados delocalizados com densidade de probabilidade constante sendo, portanto, uma medida conveniente de localização, que entretanto possui um erro da ordem de $1/N$, tendendo a diminuir com o aumento de N para estados localizados, como indica a Eq. (3.4).

Nesse Capítulo, aplicaremos a técnica *Split Operator* em coordenadas cartesianas para estudar o problema de um elétron confinado em uma região de energia potencial aleatória. Na Seção 3.1, definiremos o nosso modelo teórico. Na Seção 3.2, apresentaremos nossos resultados numéricos e, finalmente, na Seção 3.3, faremos nossas conclusões.

3.1 Modelo Teórico

Com o objetivo de estudar o comportamento de elétrons em um sólido desordenado de tamanho finito, definiremos nessa Seção um modelo bastante simples, mas que possui os ingredientes básicos para se estudar o fenômeno de Localização de Anderson.

De maneira pictórica, vamos imaginar que nosso “sólido desordenado” é composto por

uma cadeia unidimensional de NP átomos e que cada átomo possui uma posição fixa x_i , $i = 1, 2, \dots, NP$, com um valor de energia potencial $V(x_i)$ aleatória, conforme ilustrado na Fig. 3.2 para $NP = 32$. Além disso, vamos supor que o nosso sistema seja finito com um tamanho L , assim, $0 \leq x_i \leq L$. Fora dessa região a energia potencial será considerada infinita.

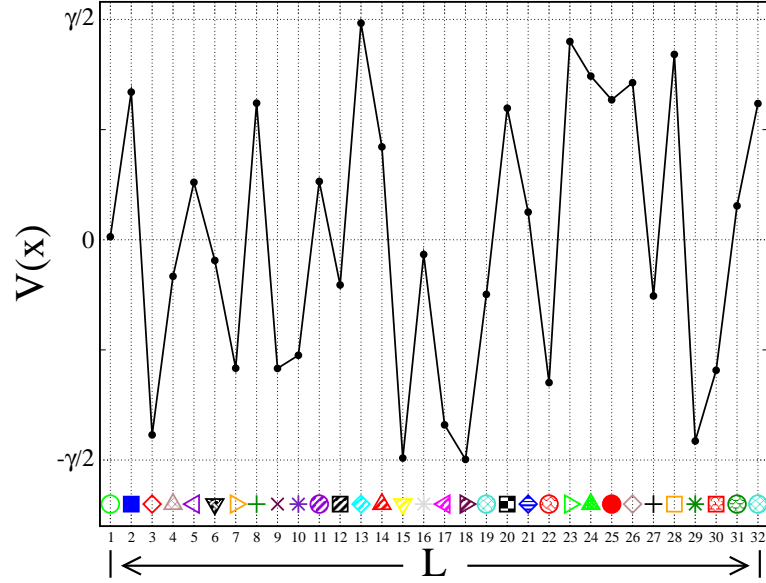


Figura 3.2: Ilustração de uma cadeia unidimensional de átomos, em que cada átomo é representado por uma energia potencial aleatória $V(x_i)$, onde $i = 1, 2, \dots, 32$.

Em termos práticos, consideremos um elétron confinado no interior de um poço de potencial infinito de largura L , com a energia potencial $V(x)$ variando aleatoriamente (seguindo uma distribuição uniforme) no intervalo de $-\gamma/2 \leq V(x) \leq \gamma/2$, onde γ é uma grandeza que definimos como sendo o grau de rugosidade do potencial. Dessa forma, a Hamiltoniana do nosso sistema é dada por

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m_e} + V(x) , \quad (3.6)$$

onde $\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ é a componente x do operador *momentum*, m_e é a massa do elétron e $V(x)$ é um potencial unidimensional definido em um domínio discreto $x = x_i$, onde $i = 1, 2, 3 \dots NP$, como

$$V(x_i) = \begin{cases} \gamma(\delta_i - 1/2) , & \text{se } 0 \leq x_i \leq L , \\ \infty , & \text{se } x_i < 0 \text{ ou } x_i > L , \end{cases} \quad (3.7)$$

onde δ_i é uma variável aleatória uniformemente distribuída no intervalo $0 \leq \delta_i \leq 1$ e NP é o número de pontos da rede.

Dessa forma, os parâmetros do nosso modelo são L , o tamanho do sistema, γ , o grau de rugosidade do potencial, e NP , o número de pontos da rede.

Na Fig. 3.3, temos o perfil do potencial definido na Eq.(3.7) para $NP = 512$.

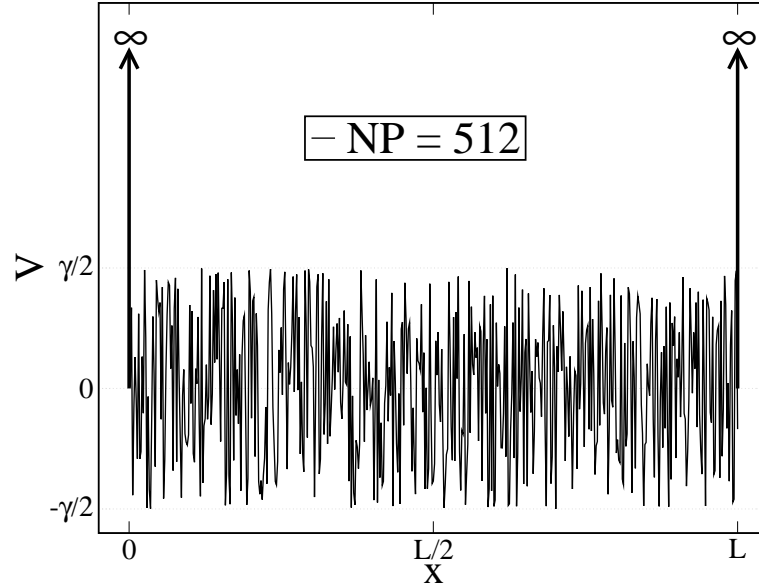


Figura 3.3: Perfil do potencial para $NP = 512$.

Para $\gamma = 0$ o nosso sistema se torna um simples poço de potencial infinito cuja solução é bem conhecida e pode ser encontrada, por exemplo, na Ref. [3]. As autofunções e os autovalores da Hamiltoniana nesse caso são dados, respectivamente, por

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (3.8)$$

e

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} , \quad (3.9)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$.

Definimos, agora, um parâmetro adimensional $\tilde{\gamma}$ que se mostrará de grande influência no comportamento de β

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{E_1} , \quad (3.10)$$

onde E_1 é a energia do estado fundamental do sistema sem rugosidade.

Dessa forma, substituindo $n = 1$ na Eq. (3.9) e substituindo o resultado na Eq. (3.10), obtemos

$$\tilde{\gamma} = \frac{2m_e}{\hbar^2 \pi^2} \gamma L^2 . \quad (3.11)$$

Como podemos ver das Eqs. (3.10) e (3.11), $\tilde{\gamma}$ compara o grau de rugosidade do sistema com a energia do estado fundamental do sistema sem desordem e envolve dois parâmetros do modelo, γ e L .

Na próxima Seção, apresentaremos os resultados obtidos numericamente¹ utilizando a técnica *Split Operator* apresentada no Capítulo anterior. Inicialmente estudaremos o comportamento da Função Razão de Participação, β , calculada para a função de onda do estado fundamental do elétron, quando variamos γ e L . Em seguida, verificaremos como se comporta a média da Função Razão de Participação, $\langle \beta \rangle$, calculada sobre um *ensemble* de NR sistemas para a função de onda do estado fundamental do elétron, quando variamos $\bar{\gamma}$. Por fim, estudaremos como ocorre a evolução temporal de uma função de onda nesse sistema.

3.2 Resultados e Discussões

3.2.1 Funções de Onda no Estado Fundamental

Nessa sub-Seção, temos como objetivo mostrar que a β depende de L e γ através de $\bar{\gamma}$, ou seja, pretendemos mostrar que $\beta = \beta(\bar{\gamma}(L, \gamma))$.

Nas Figs. 3.4, 3.5 e 3.6 temos o módulo ao quadrado das funções de onda do estado fundamental para vários valores de L e γ . Os valores da função razão de participação β são mostrados nas legendas de cada figura, todas elas obtidas para um sistema com $NP = 512$.

Na Fig. 3.4 mantivemos o tamanho do sistema fixo em $L = 20a_0$ e fizemos $\gamma = 1, 4, 16$ e $64E_h$. Observamos que conforme γ aumenta as funções de onda vão ficando cada vez mais localizadas em torno de um certo ponto. Esse fenômeno está de acordo com a previsão de P. W. Anderson[31], que mostrou que as funções de onda ficavam localizadas quando o potencial randômico era forte o suficiente. Essa localização se reflete no valor de β que decresce conforme γ aumenta.

Já na Fig. 3.5, mantivemos $\gamma = 4E_h$ e fizemos $L = 10, 20, 40$ e $80a_0$. Dessa vez, verificamos que as funções de onda tendem a se localizar em torno de um certo ponto, conforme aumentamos o tamanho do sistema. Por outro lado, se compararmos as Figs. 3.4 e 3.5, podemos constatar uma incrível semelhança entre as funções de onda nos quadros identificados com a mesma letra em cada figura. Essa semelhança é confirmada pela igualdade nos valores de β , apesar dos parâmetros L e γ serem diferentes nos quadros a, c e d das duas figuras.

Analisemos, agora, a Fig. 3.6. Nessa figura temos: $L = 81a_0$ e $\gamma = 1E_h$ na Fig. 3.6b,

¹Nessa Dissertação, utilizamos em todos os resultados obtidos o sistema de unidades atômicas [35, 36], onde consideram-se unitárias as seguintes quantidades básicas: m_e , a massa de repouso do elétron; e , a carga elementar; $\hbar = h/2\pi$, a constante de Plank dividida por 2π ; $4\pi\epsilon_0$, 4π vezes a permissividade do vácuo. Assim, as unidades de comprimento (comprimento de Bohr a_0), energia (energia de Hartree E_h) e tempo (τ_0), por exemplo, serão dadas (em unidades do SI) por $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2 \cong 5.292 \times 10^{-11}m$, $E_h = \hbar^2/m_e a_0^2 \cong 4.360 \times 10^{-18}J$ e $\tau_0 = \hbar/E_h \cong 2.419 \times 10^{-17}s$.

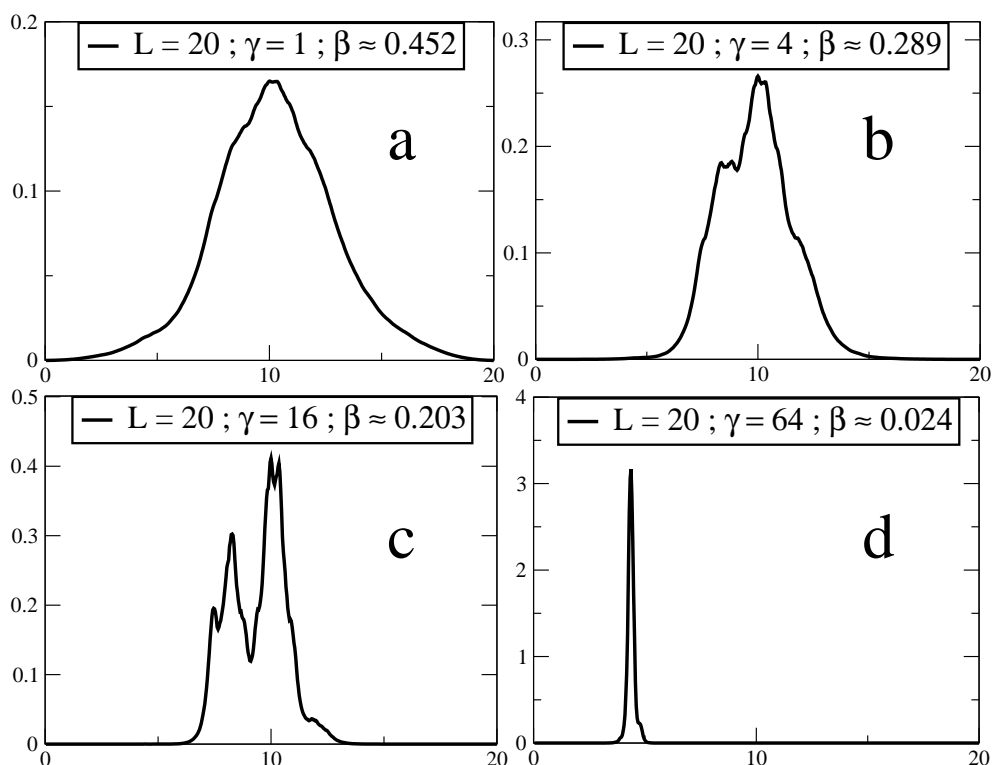


Figura 3.4: Módulo ao quadrado das funções de onda do estado fundamental para $L = 20a_0$ e $\gamma = 1, 4, 16$ e $64E_h$. Os valores da função razão de participação β são mostrados nas legendas.

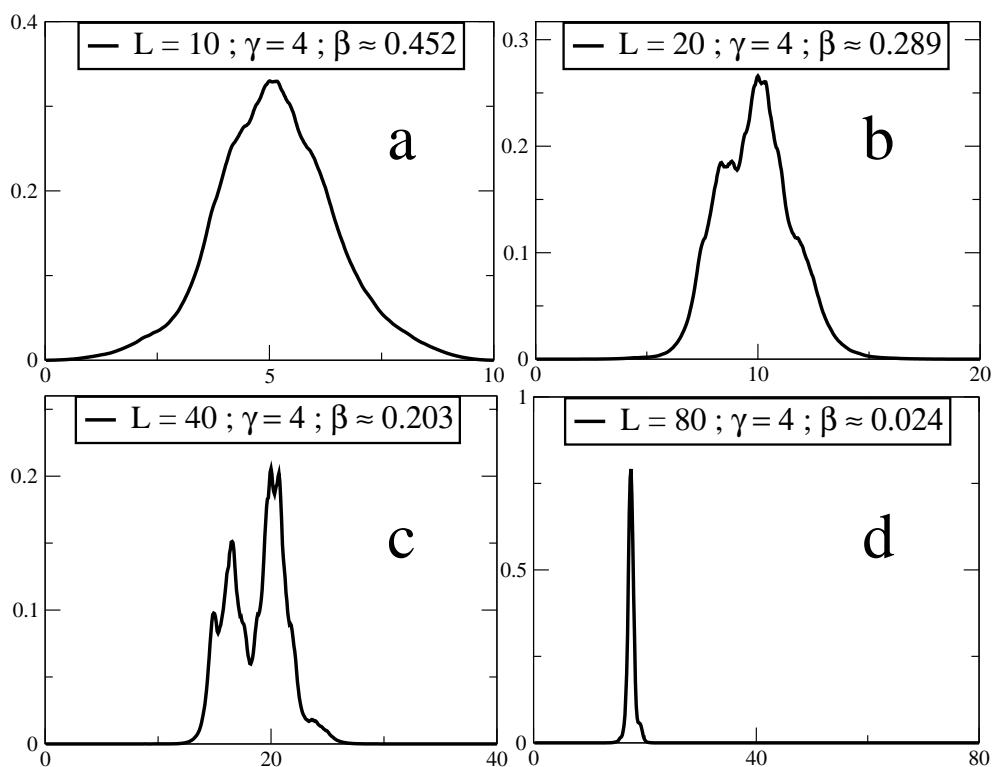


Figura 3.5: Módulo ao quadrado das funções de onda do estado fundamental para $L = 10, 20, 40$ e $80a_0$ e $\gamma = 4E_h$. Os valores da função razão de participação β são mostrados nas legendas.

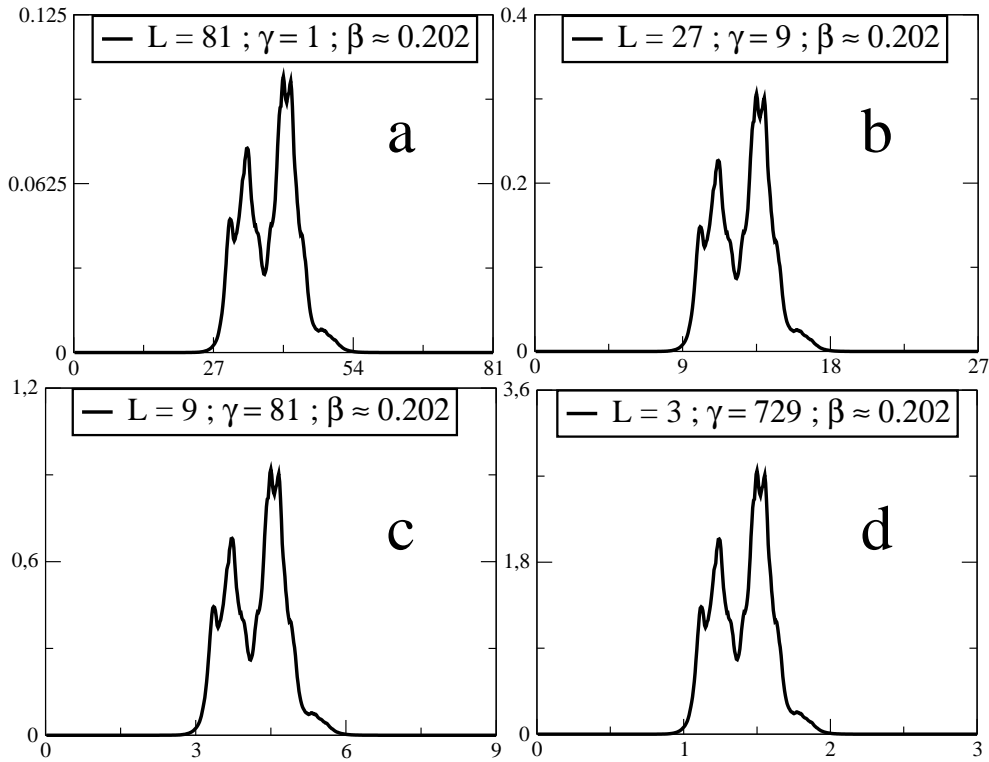


Figura 3.6: Módulo ao quadrado das funções de onda do estado fundamental para $L = 81a_0$ e $\gamma = 1E_h$, $L = 27a_0$ e $\gamma = 9E_h$, $L = 9a_0$ e $\gamma = 81E_h$ e $L = 3a_0$ e $\gamma = 729E_h$. Os valores da função razão de participação β são mostrados nas legendas.

$L = 27a_0$ e $\gamma = 9E_h$ na Fig. 3.6b, $L = 9a_0$ e $\gamma = 81a_0$ na Fig. 3.6c e $L = 3a_0$ e $\gamma = 729E_h$ na Fig. 3.6d. Observamos que apesar das diferenças nos valores de L e γ a forma da função de onda e os valores de β são os mesmos em todos os quadros. Por outro lado, se calcularmos os valores de γL^2 verificaremos que esse valor não muda na Fig. 3.6. O mesmo ocorre nos quadros a, b, c e d das Figs. 3.4 e 3.5. Isso nos leva a concluir que o que influencia de fato o valor de β é o produto entre γ e L^2 , ou melhor, o valor de $\bar{\gamma}$. Assim, de agora em diante, os dois únicos parâmetros do nosso modelo serão $\bar{\gamma}$ e NP .

3.2.2 Médias das Razões de Participação

Nessa sub-Seção, analisaremos como $\langle \beta \rangle$ (calculada sobre *ensembles* com número de sistemas NR igual a 30 e 50) se comporta quando variamos $\bar{\gamma}$ e NP . Além disso, mostraremos nos gráficos barras de erro cujo comprimento representam $2 \times EPM$, onde EPM é o erro padrão da média definido pela expressão

$$EPM = \frac{DP}{\sqrt{NR}}, \quad (3.12)$$

onde DP é o desvio padrão amostral, definido como

$$DP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NR} (\beta_i - \langle \beta \rangle)^2}{NR - 1}} \quad (3.13)$$

e $\langle \beta \rangle$ é calculada através da fórmula

$$\langle \beta \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{NR} \beta_i}{NR} . \quad (3.14)$$

O Erro Padrão da Média EPM representa a precisão da média de uma amostra como estimativa da média de uma população tendendo a diminuir conforme aumentamos o tamanho da amostra. Assim, os gráficos para $NR = 50$ devem ter as menores barras de erro.

O intervalo $\langle \beta \rangle \pm EPM$ para uma estatística que tenha uma distribuição normal representa um intervalo de confiança de 68.27% para a estimativa de $\langle \beta \rangle$, ou seja, a probabilidade de que o valor correto de $\langle \beta \rangle$ esteja dentro desse intervalo é de 68.27% [37, 38].

Nos resultados que se seguem, variamos $\bar{\gamma}$ de 10^0 a 10^6 e trabalhamos com sistemas com um número de pontos da rede NP igual a 32, 64, 128, 256, 512, 1024 e 2048.

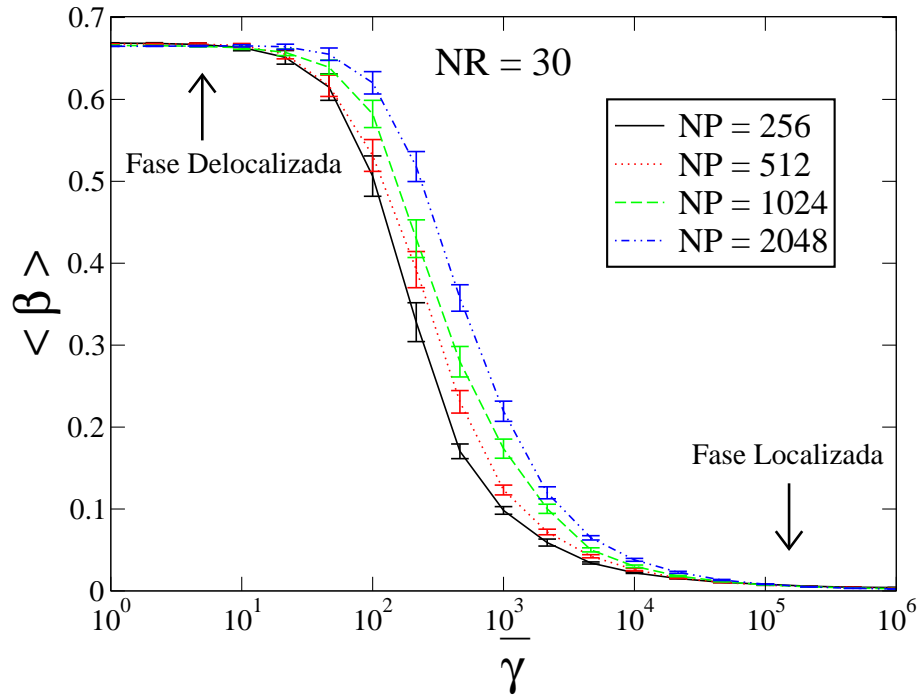


Figura 3.7: Média da função razão de participação versus $\bar{\gamma}$ para $NP = 256$ (preta), 512 (vermelha), 1024 (verde) e 2048 (azul) e para $NR = 30$.

Nas Figs. 3.7 e 3.8, encontramos os gráficos de $\langle \beta \rangle$ versus $\bar{\gamma}$ para $NP = 256, 512, 1024$ e

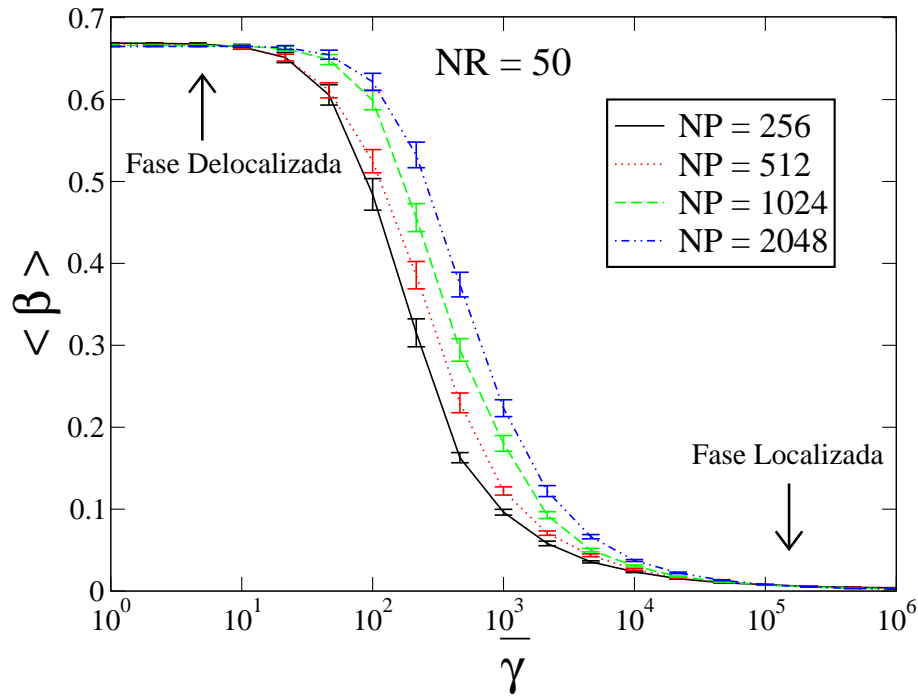


Figura 3.8: Média da função razão de participação versus $\bar{\gamma}$ para $NP = 256$ (preta), 512 (vermelha), 1024 (verde) e 2048 (azul) e para $NR = 50$.

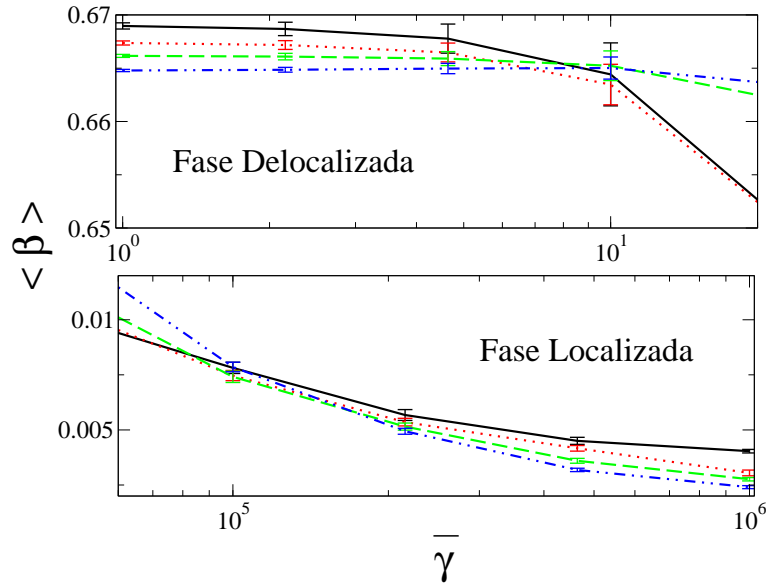


Figura 3.9: Zoom das extremidades da Fig. 3.8.

2048 e para $NR = 30$ e 50, respectivamente. Nas duas figuras, é possível observar duas regiões em que $\langle \beta \rangle$ varia muito pouco com o aumento de $\bar{\gamma}$. A primeira região, correspondente a pequenos valores de $\bar{\gamma}$, foi denominada de fase delocalizada, já que nessa fase $\langle \beta \rangle$ possui os maiores valores e, como vimos anteriormente, isso corresponde a funções de onda espalhadas por quase todo o sistema. A segunda região, correspondente a grandes valores de $\bar{\gamma}$ e a valores de $\langle \beta \rangle$ próximos de zero, foi denominada de fase localizada, pois nessa fase as funções de

onda estão bastante localizadas em torno de algum ponto do sistema. Nessas duas regiões, as barras de erro são muito pequenas indicando uma pequena flutuação dos valores de β em torno de $\langle \beta \rangle$. No entanto, na região intermediária do gráfico as barras de erro são bem maiores, mostrando que há uma maior flutuação nos valores β . Assim, podemos esperar que para um mesmo valor de $\bar{\gamma}$, dependendo da realização, podemos ter funções de onda localizadas ou delocalizadas. Além disso, os valores de $\langle \beta \rangle$ praticamente não dependem de NP em cada uma das fases, no entanto, na região de transição pode-se observar que $\langle \beta \rangle$ é crescente com o aumento de NP , comportamento esse que é mostrado claramente nos quadros intermediários das Figs. 3.10 e 3.11. Isso corre porque, quando fixamos $\bar{\gamma}$ e aumentamos o valor de NP , estamos, na verdade, aproximando os pontos da rede e isso favorece o processo de difusão da função de onda.

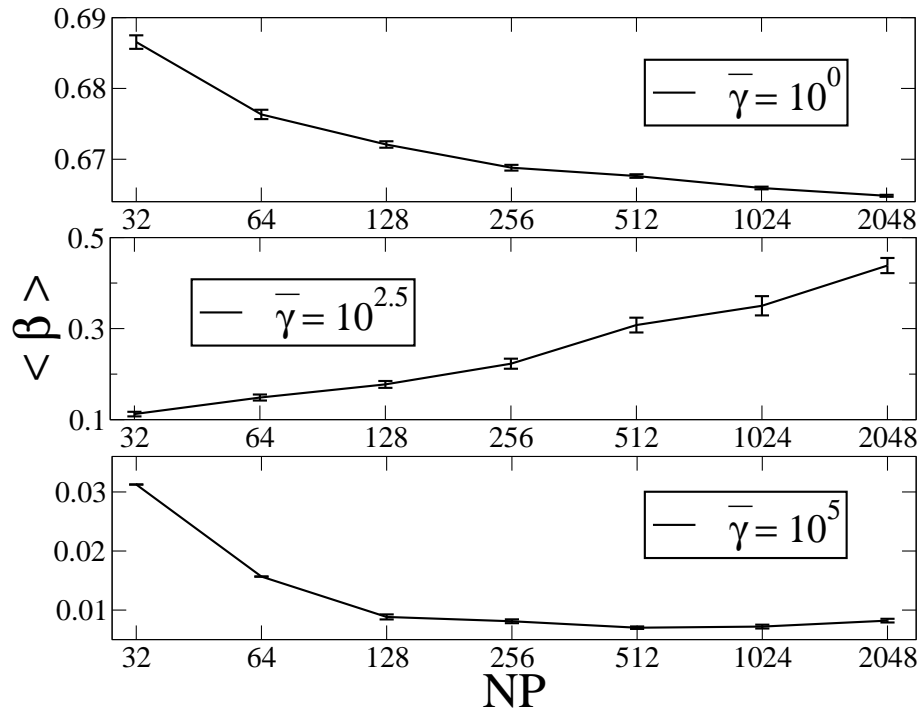


Figura 3.10: Média da função razão de participação versus NP para $\bar{\gamma} = 10^0, 10^{2.5}$ e 10^5 , e para $NR = 30$.

Na Fig. 3.9, temos o zoom da Fig. 3.8 nas fases localizadas e delocalizadas, onde podemos observar os cruzamentos entre as curvas. Nas extremidades de cada uma das fases ($\bar{\gamma} \rightarrow 10^0$ e $\bar{\gamma} \rightarrow 10^6$) verificamos que, na verdade, $\langle \beta \rangle$ é ligeiramente decrescente com o aumento de NP , comportamento que está dentro da margem de erro de β e que, como indicado pela Eq. (3.4), já era previsto para funções de onda localizadas, também mostrado nos quadros de cima e de baixo das Figs. 3.10 e 3.11.

Como $\bar{\gamma} \propto \gamma L^2$, o comportamento das curvas nas Figs. 3.7 e 3.8 indica que para um sistema

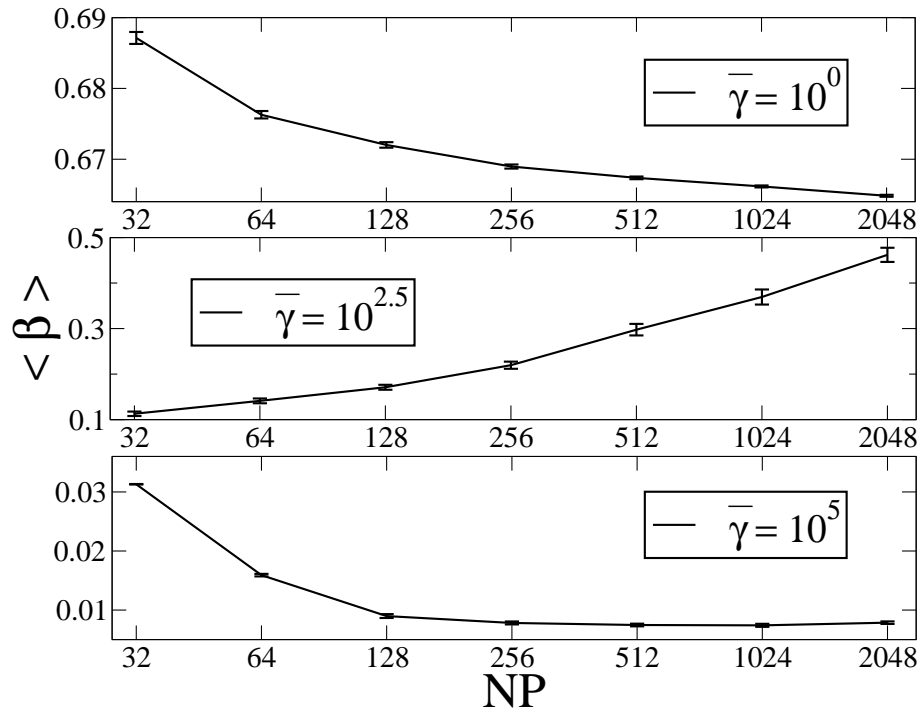


Figura 3.11: Média da função razão de participação versus NP para $\bar{\gamma} = 10^0, 10^{2.5}$ e 10^5 , e para $NR = 50$.

muito grande, $L \rightarrow \infty$, qualquer rugosidade do potencial, por menor que seja, faz com que as funções de onda se tornem exponencialmente localizadas. No entanto, se o sistema tiver um tamanho finito, é necessário que o grau de rugosidade γ seja da ordem de $10^6 E_1$, onde E_1 é a energia do estado fundamental do sistema sem rugosidade, para que as funções de onda fiquem exponencialmente localizadas.

3.2.3 Evolução Temporal. Ausência de Difusão

Nessa sub-Seção, estudaremos como ocorre a evolução temporal de uma função de onda no sistema definido na Seção 3.1. Para isso, utilizaremos a função razão de participação, definida na Eq. (3.3), e a função deslocamento quadrático médio, definida como

$$\langle r^2 \rangle = \int r^2 |\Psi(r,t)|^2 dr, \quad (3.15)$$

onde $r = x - L/2$ e a integração é realizada sobre todo sistema. A variação do deslocamento quadrático médio com o tempo nos fornece uma informação da capacidade do elétron de se difundir através do sistema.

Nos resultados que seguem, procedemos da seguinte forma:

- i) Consideramos como condição inicial em $t = 0\tau_0$ uma função de onda $\Psi(x,0)$ gaussiana

localizada no centro do sistema

$$\Psi(x, 0) = A \exp \left[-\frac{(x - L/2)^2}{(L/100)^2} \right], \quad (3.16)$$

onde A é uma constante de normalização;

- ii) Deixamos a função de onda evoluir por um tempo $t \approx 240\tau_0$ em um sistema com $L = 200a_0$ e $NP = 4096$;
- iii) Geramos os gráficos de $\beta \times t$ e $\langle r^2 \rangle \times t$ para uma dada realização para vários valores de $\bar{\gamma}$;
- iv) Repetimos os passos i) e ii) para um *ensemble* de $NR = 50$ sistemas.
- v) Geramos os gráficos de $\langle \beta \rangle \times t$ e $\langle \langle r^2 \rangle \rangle \times t$ para vários valores de $\bar{\gamma}$

Antes de começarmos a analisar os resultados obtidos usando o procedimento acima, é interessante entender como ocorre a evolução temporal de uma função de onda gaussiana para uma partícula livre.

Utilizando o resultado obtido no Complemento G_I da Ref. [34], se em $t = 0$ tivermos como condição inicial a seguinte função de onda

$$\Psi(r, 0) = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{r^2}{a^2} \right), \quad (3.17)$$

então a função de onda em um sistema t para uma partícula livre de massa m será

$$\Psi(r, t) = \left(\frac{2a^2}{\pi} \right)^{1/4} \frac{\exp(i\phi)}{\left(a^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2} \right)^{1/4}} \exp \left[\frac{-r^2}{a^2 + \frac{2i\hbar t}{m}} \right], \quad (3.18)$$

onde ϕ , que é real e independente de r , é dado por

$$\tan(2\phi) = -\frac{2\hbar t}{ma^2}, \quad (3.19)$$

o que nos permite calcular a densidade de probabilidade $|\Psi(r, t)|^2$ em um instante t

$$|\Psi(r, t)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}}} \exp \left(\frac{-2a^2 r^2}{a^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2}} \right). \quad (3.20)$$

Podemos, ainda, calcular a evolução temporal da função deslocamento quadrático médio, definida pela Eq. (3.15), para a partícula livre com a condição inicial dada pela Eq. (3.17)

$$\langle r^2 \rangle_{P.Livre} = \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 |\Psi(r,t)|^2 dr = \frac{a^2}{4} + \frac{\hbar^2}{m^2 a^2} t^2 . \quad (3.21)$$

Observe que $\langle r^2 \rangle_{P.Livre}$ cresce com o quadrado do tempo e depende do valor da constante a que diz o quão delocalizada está a função de onda gaussiana inicial. No nosso caso, comparando as Eqs. (3.16) e (3.17) e considerando $L = 200a_0$, temos que $a = 2a_0$. Assim, no sistema atômico de unidades, temos

$$\langle r^2 \rangle_{P.Livre} = 1 + \frac{t^2}{4} . \quad (3.22)$$

O gráfico da Eq. (3.22) é mostrado nas Figs. 3.14 e 3.15.

Outro caso de interesse é quando a densidade de probabilidade sobre o sistema é constante, ou seja, $|\Psi(x,t)|^2 = cte = 1/L$, com $0 \leq x \leq L$. Nesse caso, temos que a função deslocamento quadrático médio é dada por

$$\langle r^2 \rangle = \int_{-L/2}^{+L/2} r^2 \frac{1}{L} dr = \frac{L^2}{12} . \quad (3.23)$$

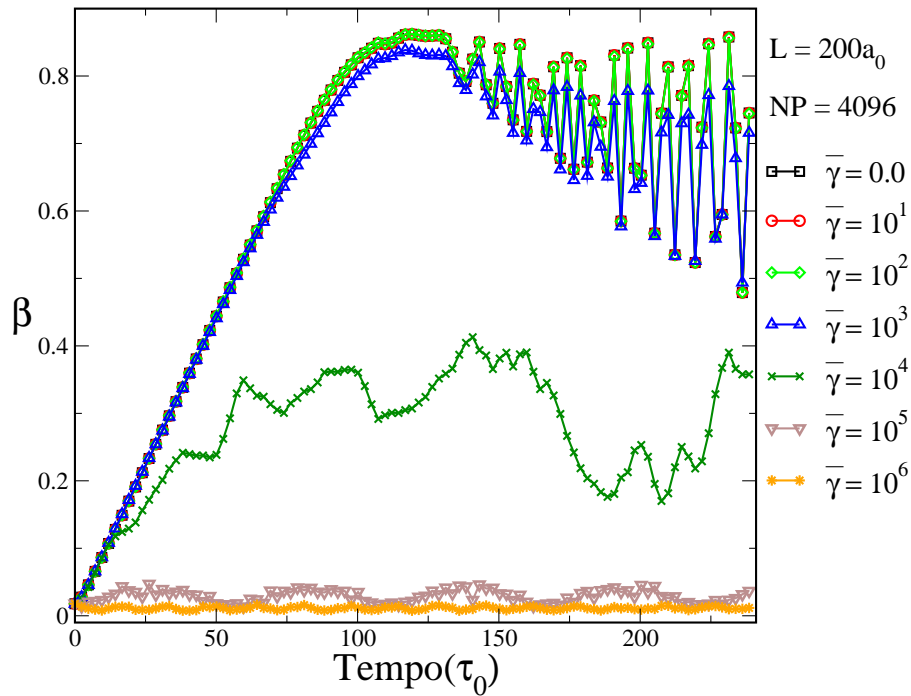


Figura 3.12: Evolução temporal da função razão de participação calculada sobre uma função de onda inicialmente gaussiana e localizada no centro do sistema, onde o tempo é dado em unidades de $\tau_0 \cong 2.419 \times 10^{-17} s$, para $L = 200a_0$, $NP = 4096$ e $\bar{\gamma} = 0.0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 .

Na Fig. 3.12, temos os gráficos que mostram a evolução temporal da função razão de participação β . A função de onda em $t = 0\tau_0$ é a definida na Eq. (3.16), onde consideramos que $L = 200a_0$. Além disso, consideramos sistemas com número de pontos da rede $NP = 4096$ e $\bar{\gamma} = 0.0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 . Nas curvas para $\bar{\gamma} = 0.0, 10^1, 10^2$ e 10^3 β cresce inicialmente de maneira linear com o tempo. Isso ocorre porque a função de onda do elétron, inicialmente localizada no centro do sistema, começa a se espalhar por todo o sistema como se fosse a função de onda de uma partícula livre, mostrando que até $\bar{\gamma} = 10^3$ a influência da rugosidade do potencial na evolução da função de onda é quase nula. Para essas curvas, em $t \cong 100\tau_0$, a função de onda já está estendida por quase todo o sistema e começa a sentir a presença da fronteira do sistema, o que explica a queda no crescimento de β para $t > 100\tau_0$. A partir de $t \cong 125\tau_0$, β começa a oscilar fortemente, pois parte da função de onda refletida pelas fronteiras começa a interferir com o restante da função de onda gerando situações em que a função de onda pode estar mais ou menos localizada.

Ainda na Fig. 3.12, para $\bar{\gamma} = 10^4$, observamos que β é inicialmente crescente com t , e que a partir de um certo instante de tempo ($t \cong 50\tau_0$) começa a oscilar de maneira aparentemente desordenada, mas sem passar de um valor máximo $\beta_{max} \cong 0.4$. Isso mostra que para $\bar{\gamma} = 10^4$, a rugosidade do potencial já perturba significativamente a evolução temporal da função de onda e que, embora ainda permita que a função de onda se espalhe por parte do sistema, já começa a dificultar o processo de difusão. Já para $\bar{\gamma} = 10^5$ e $\bar{\gamma} = 10^6$, β é sempre próximo de zero mostrando que, para esses valores de $\bar{\gamma}$, a rugosidade do potencial não permite que a função de onda se espalhe pelo sistema.

Como o comportamento de β dependerá da realização considerada, é interessante estudarmos o comportamento da média de β calculada sobre um conjunto (*ensemble*) de sistemas diferentes, mas com os mesmos valores de NP e $\bar{\gamma}$. Por esse motivo, na Fig. 3.13 apresentamos os gráficos da média da função razão de participação $\langle\beta\rangle$ calculada sobre um *ensemble* com número de realizações $NR = 50$ para os mesmos parâmetros considerados na Fig. 3.12. Comparando essas duas figuras, observamos que as curvas para $\bar{\gamma} = 10^1, 10^2$ e 10^3 são praticamente idênticas. Isso mostra claramente que, para esses valores de $\bar{\gamma}$, a rugosidade do potencial em nada afeta a evolução temporal da função de onda. Para $\bar{\gamma} = 10^4$, podemos ver que as oscilações que aparecem na Fig. 3.12 desaparecem na Fig. 3.13, onde $\langle\beta\rangle$ cresce suavemente com o tempo até atingir um certo patamar, mostrando que, nesse caso, as funções de onda tendem inicialmente a se espalhar pelo sistema sem, no entanto, conseguirem se estender por todo o sistema. Já para $\bar{\gamma} = 10^5$ e 10^6 , podemos observar que $\langle\beta\rangle$ é constante com o tempo, indicando que as funções de onda permanecem localizadas em uma região muito pequena do sistema.

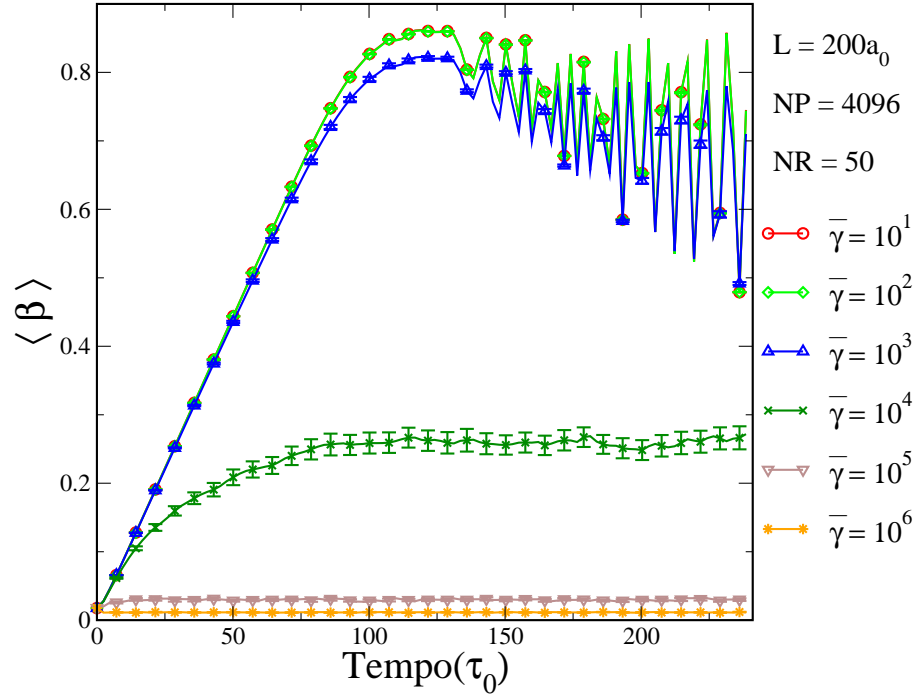


Figura 3.13: Evolução temporal da média da função razão de participação calculada sobre um *ensemble* de $NR = 50$ sistemas para funções de onda inicialmente gaussianas e localizadas no centro do sistema, onde o tempo é dado em unidades de $\tau_0 \cong 2.419 \times 10^{-17} s$, para $L = 200a_0$, $NP = 4096$ e $\bar{\gamma} = 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 . As barras de erro representam duas vezes o erro padrão da média definido na Eq. (3.12).

Na Fig. 3.14, temos as curvas que mostram a evolução temporal da função deslocamento quadrático médio. Apresentamos as curvas para $\bar{\gamma} = 0.0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 , para a partícula livre, Eq. (3.22), e o valor de $\langle r^2 \rangle$ para $|\Psi(x,t)|^2 = cte = 1/L$, Eq. (3.23). Nas curvas para $\bar{\gamma} = 0.0, 10^1, 10^2$ e 10^3 , o comportamento inicial de $\langle r^2 \rangle$ é o mesmo da partícula livre (P. Livre, na legenda). Isso mostra que para valores de $\bar{\gamma}$ menores que 10^3 , a rugosidade do potencial praticamente não afeta a evolução temporal da função de onda. Nessas curvas, para $t \gtrsim 100\tau_0$, o crescimento de $\langle r^2 \rangle$ começa a cair significativamente, fazendo com que $\langle r^2 \rangle$ atinja um patamar onde $\langle r^2 \rangle \cong L^2/12$. A queda na derivada de $\langle r^2 \rangle$ significa que o elétron começa a ter dificuldade de se difundir. Isso ocorre porque o elétron começa a sentir a presença das fronteiras do sistema. Para $\bar{\gamma} = 10^4$, $\langle r^2 \rangle$ também é inicialmente crescente, mas agora com uma taxa de crescimento menor que a da partícula livre, mostrando que o elétron já começa a ter mais dificuldade de se difundir. No gráfico auxiliar (*inset*), podemos observar melhor o comportamento das curvas de $\langle r^2 \rangle \times t$ para $\bar{\gamma} = 10^5$ e 10^6 . Na curva para $\bar{\gamma} = 10^5$, vemos um pequeno crescimento de $\langle r^2 \rangle$ de zero até aproximadamente $40a_0^2$ seguido de uma oscilação de $\langle r^2 \rangle$ em torno desse valor, mostrando que para $\bar{\gamma} = 10^5$ praticamente não há difusão da função de onda. Já para $\bar{\gamma} = 10^6$, $\langle r^2 \rangle$ é sempre muito próximo de zero, mostrando claramente a ausência de difusão.

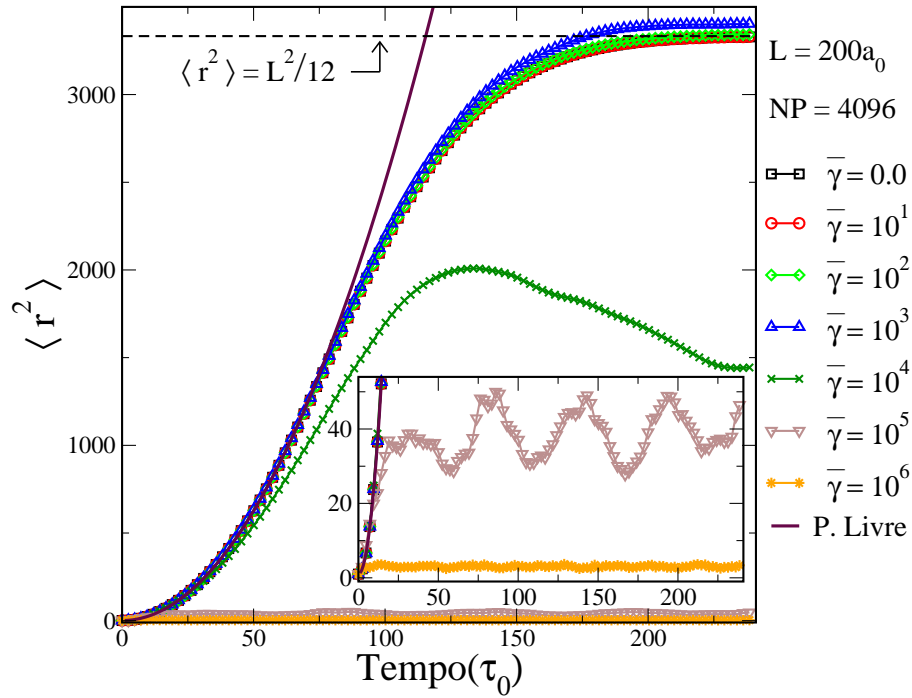


Figura 3.14: Evolução temporal da função deslocamento quadrático médio calculada sobre uma função de onda inicialmente gaussiana e localizada no centro do sistema, onde o tempo é dado em unidades de $\tau_0 \cong 2.419 \times 10^{-17} s$, para $L = 200a_0$, $NP = 4096$ e $\bar{\gamma} = 0.0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 . No gráfico auxiliar, temos o zoom das curvas para $\bar{\gamma} = 10^5$ e 10^6 . A curva da evolução temporal da função deslocamento quadrático médio calculada analiticamente sobre a mesma função de onda inicial para a partícula livre também é apresentada. O valor de $\langle r^2 \rangle = L^2/12 \cong 3333.3333a_0^2$ representa o valor de $\langle r^2 \rangle$ para $|\Psi(x,t)|^2 = cte = 1/L$.

Na Fig. 3.15, temos as curvas para $\langle\langle r^2 \rangle\rangle$, onde a média de $\langle r^2 \rangle$ foi calculada sobre um *ensemble* com $NR = 50$, para os mesmos parâmetros considerados na Fig. 3.14. O comportamento das curvas nessa figura é muito parecido com o comportamento das curvas na Fig. 3.14. As únicas diferenças são que na Fig. 3.15, para $\bar{\gamma} = 10^4$, $\langle\langle r^2 \rangle\rangle$ atinge um patamar próximo de $1500a_0^2$ e que as oscilações presentes na curva para $\bar{\gamma} = 10^5$ na Fig.3.14, desaparecem na Fig. 3.15.

Como $\bar{\gamma} \propto \gamma L^2$, o comportamento das curvas nas Figs. 3.13 e 3.15 indicam que para um sistema muito grande, $L \rightarrow \infty$, qualquer rugosidade no potencial não permite o processo de difusão do elétron. Já se o sistema for finito, é necessário que o grau de rugosidade γ do potencial seja da ordem de $10^6 E_1$, onde E_1 é a energia do estado fundamental do sistema sem rugosidade, para observarmos a ausência de difusão na rede aleatória.

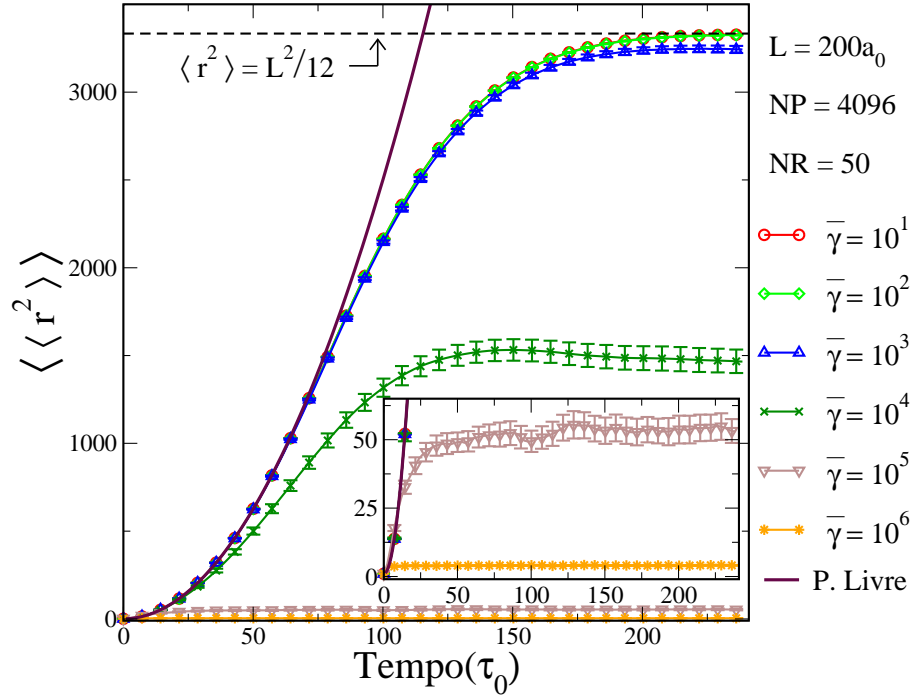


Figura 3.15: Evolução temporal da média da função deslocamento quadrático médio calculada sobre um *ensemble* de $NR = 50$ sistemas para funções de onda inicialmente gaussianas e localizadas no centro do sistema, onde o tempo é dado em unidades de $\tau_0 \cong 2.419 \times 10^{-17}s$, para $L = 200a_0$, $NP = 4096$ e $\bar{\gamma} = 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ e 10^6 . As barras de erro representam duas vezes o erro padrão da média definido na Eq. (3.12). A curva da evolução temporal da função deslocamento quadrático médio calculada analiticamente sobre a mesma função de onda inicial para a partícula livre também é apresentada. O valor de $\langle r^2 \rangle = L^2/12 \cong 3333.3333a_0^2$ representa o valor de $\langle r^2 \rangle$ para $|\Psi(x,t)|^2 = cte = 1/L$.

3.3 Conclusão

Com o objetivo de estudar o comportamento de um elétron em um sólido desordenado, definimos um modelo unidimensional bastante simples, de apenas três parâmetros - L , o tamanho do sistema; γ , o grau de rugosidade do potencial; e NP , o número de pontos da rede - mas que mostrou possuir os ingredientes básicos para se estudar o fenômeno de Localização de Anderson. Aplicamos a técnica *Split Operator* em coordenadas cartesianas para obter as funções de onda do estado fundamental de um elétron nesse sistema e a evolução temporal de um elétron descrito por uma função de onda inicialmente gaussiana e localizada no centro do sistema.

Inicialmente observamos que $\beta = \beta(\bar{\gamma}(\gamma, L))$, onde β é a função razão de participação e $\bar{\gamma} = 2m_e\gamma L^2/\hbar^2\pi^2$. Em seguida, estudamos o comportamento da média da função razão de participação $\langle\beta\rangle$ calculada sobre *ensembles* com $NR = 30$ e 50 , onde NR é o número de realizações, quando variamos $\bar{\gamma}$ e NP . Verificamos que, para valores pequenos de $\bar{\gamma}$ ($\bar{\gamma} \lesssim 10^1$), as funções de onda do estado fundamental do elétron eram delocalizadas sobre o sistema, cor-

respondendo aos maiores valores de $\langle \beta \rangle$ nas curvas das Figs. 3.7 e 3.8, e que para valores altos de $\bar{\gamma}$ ($\bar{\gamma} \gtrsim 10^5$) tínhamos funções de onda exponencialmente localizadas, correspondendo aos valores de $\langle \beta \rangle$ muito próximos de zero. Isso mostra que se o sistema for muito grande, $L \rightarrow \infty$, qualquer rugosidade no potencial faz com que as funções de onda do estado fundamental do elétron fiquem exponencialmente localizadas. Além disso, observamos que, mantendo $\bar{\gamma}$ fixo e aumentando o número de pontos da rede NP , o valor de $\langle \beta \rangle$ tende a aumentar.

No estudo da evolução temporal de um elétron nesse sistema, utilizamos novamente a função razão de participação β e a função deslocamento quadrático médio $\langle r^2 \rangle$. Observamos que para valores de $\bar{\gamma} < 10^3$, a rugosidade do potencial praticamente não afeta a evolução temporal da partícula, e o elétron se difunde até $\langle r^2 \rangle$ atingir um certo patamar, cujo valor corresponde ao valor de $\langle r^2 \rangle$ para a função de onda com uma densidade de probabilidade constante. No entanto, conforme aumentamos o valor de $\bar{\gamma}$ o patamar atingido por $\langle r^2 \rangle$ vai diminuindo até que, para $\bar{\gamma} = 10^6$, observamos uma ausência completa de difusão. Esse comportamento mostra que para um sistema muito grande, $L \rightarrow \infty$, qualquer rugosidade no potencial acarretará na ausência de difusão do elétron. Já se o sistema for finito, é necessário que o grau de rugosidade γ do potencial seja da ordem de $10^6 E_1$, onde E_1 é a energia do estado fundamental do sistema sem rugosidade, para que seja observada a ausência de difusão na rede aleatória prevista por P. W. Anderson [31].

4 *Aplicação da Técnica em Coordenadas Generalizadas: Elétrons Confinados em Curvas e Superfícies*

Recentes avanços em nanotecnologia tornaram possível o desenvolvimento de sistemas de baixa dimensionalidade de diversos formatos, onde os efeitos quânticos desempenham um papel fundamental. Em particular, já é possível fabricar gases de elétrons em superfícies de formas arbitrárias, onde a curvatura aparece como uma nova variável de interesse [39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47].

Nesse Capítulo, obteremos a Equação de Schrödinger para uma partícula confinada nas proximidades de uma superfície ou de uma curva. Esse campo de estudo se mostra bastante adequado para a aplicação da técnica *Split Operator* em coordenadas generalizadas. Como ilustração disso, utilizamos a técnica para estudar o comportamento de um elétron confinado na superfície de um cilindro.

4.1 **Mecânica Quântica de Partículas Confinadas em Superfícies**

Nessa Seção, temos como objetivo deduzir a Equação de Schrödinger para uma partícula de massa m confinada nas proximidades de uma superfície genérica S , definida por uma equação paramétrica do tipo $\vec{r} = \vec{r}(q_1, q_2)$. Além disso, pretendemos separar a Equação de Schrödinger em duas equações: uma equação “tangencial”, que envolverá somente as coordenadas q_1 e q_2 definidas sobre a superfície; outra equação “normal” que envolverá uma terceira coordenada q_3 que dará a distância de um ponto no espaço à superfície.

O formalismo que utilizaremos foi desenvolvido por R. C. T. da Costa nas Refs. [25, 26, 27], onde fizemos apenas uma pequena mudança incluindo um potencial $V_s(q_1, q_2)$, para simular alguma outra característica do sistema, como, por exemplo, a presença de campo elétrico ou o confinamento da partícula em uma região finita da superfície.

O primeiro passo desse formalismo consiste em definir a geometria do sistema, onde obteremos a forma do operador energia cinética \hat{T} . Em seguida, devemos definir o potencial de confinamento $V(q_1, q_2, q_3)$ que terá dois termos: $V_\lambda(q_3)$, responsável pelo confinamento da partícula na superfície; e $V_s(q_1, q_2)$, obtendo, assim, a Equação de Schrödinger. Por fim, através de um processo de limite, separaremos a Equação de Schrödinger da maneira desejada.

Como foi dito anteriormente, a superfície em questão é definida por uma equação do tipo

$$\vec{r} = \vec{r}(q_1, q_2) = x(q_1, q_2)\hat{x} + y(q_1, q_2)\hat{y} + z(q_1, q_2)\hat{z} \quad , \quad (4.1)$$

onde $\vec{r}(q_1, q_2)$ é o vetor posição que localiza um ponto P de coordenadas q_1 e q_2 sobre a superfície, veja Fig. 4.1 retirada da Ref. [25]. Um ponto Q nas proximidades da superfície a uma distância q_3 da mesma, é localizado por um vetor $\vec{R} = \vec{R}(q_1, q_2, q_3)$ definido como

$$\vec{R}(q_1, q_2, q_3) = \vec{r}(q_1, q_2) + q_3\hat{N}(q_1, q_2) \quad , \quad (4.2)$$

onde $\hat{N}(q_1, q_2)$ dado por

$$\hat{N}(q_1, q_2) = \frac{\frac{\partial \vec{r}}{\partial q_1} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_2}}{\left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_1} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_2} \right|} \quad (4.3)$$

é o vetor unitário normal à superfície no ponto P .

Nesse momento, vale a pena revisarmos algumas propriedades matemáticas das superfícies no \mathfrak{R}^3 e do nosso sistema de coordenadas definido na Eq. (4.2). Da geometria diferencial de superfícies [20, 21], temos que os componentes da primeira e da segunda forma fundamental são dados, respectivamente, por

$$g_{ij} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_j} \quad , \quad i, j = 1, 2 \quad (4.4)$$

e

$$h_{ij} = -\frac{\partial \vec{r}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \hat{N}}{\partial q_j} \quad , \quad i, j = 1, 2 \quad . \quad (4.5)$$

A primeira forma fundamental também é conhecida como o tensor métrica da superfície.

Como as derivadas do vetor normal $\hat{N}(q_1, q_2)$ são paralelas ao plano tangente à superfície, então podemos escrever

$$\frac{\partial \hat{N}}{\partial q_j} = \sum_{i=1}^2 \alpha_{ij} \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_j} \quad . \quad (4.6)$$

O elemento $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}(q_1, q_2)$ da matriz α nos diz o quanto \hat{N} varia na direção de \hat{q}_j quando caminhamos na direção de \hat{q}_i a partir do ponto (q_1, q_2) sobre a superfície. Essa matriz α possui algumas características importantes:

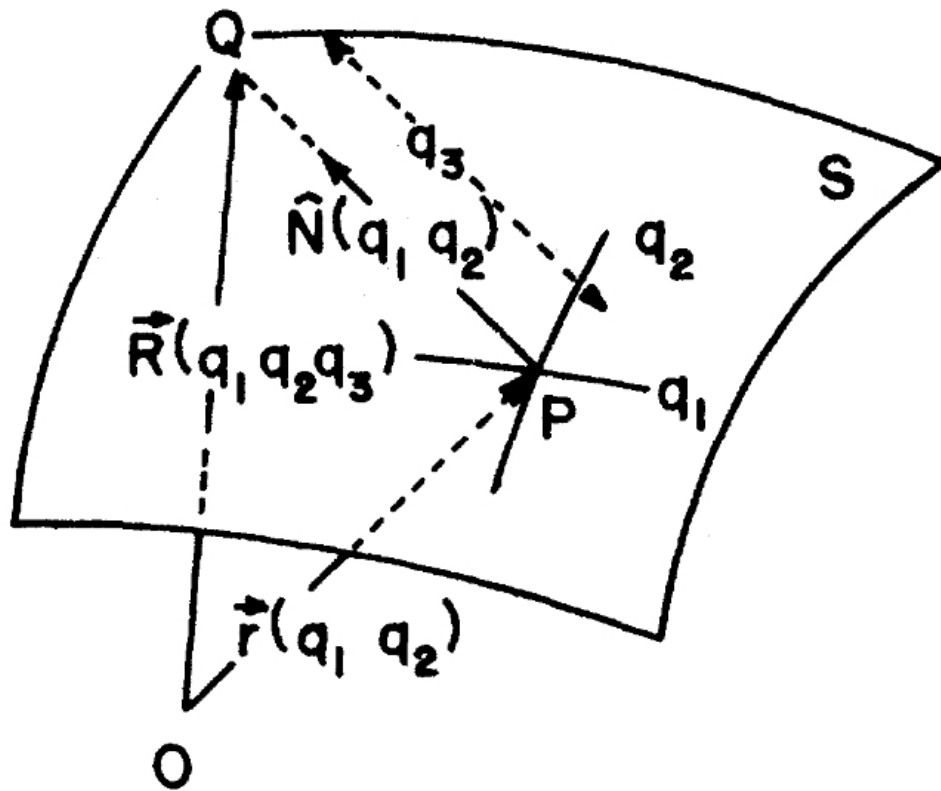


Figura 4.1: Sistema de coordenadas curvilíneas definido sobre a superfície S de equação paramétrica $\vec{r} = \vec{r}(q_1, q_2)$.

- seus autovalores κ_1 e κ_2 são as curvaturas principais da superfícies, ou seja, os valores de máxima e de mínima curvatura da superfície no ponto (q_1, q_2) ;
- seus autovetores são as direções de máxima e de mínima curvatura da superfície no ponto (q_1, q_2) , conhecidos simplesmente como as direções de curvatura da superfície;
- seu determinante é a curvatura gaussiana K , ou curvatura total, da superfície;
- seu traço é duas vezes a curvatura média M da superfície;
- seus elementos dependem da escolha do sistema de coordenadas e podem ser escritos como função da primeira e da segunda forma fundamental através das equações de Weingarten [21]

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \frac{1}{g}(g_{12}h_{21} - g_{22}h_{11}) & , & & \alpha_{12} &= \frac{1}{g}(g_{21}h_{11} - g_{11}h_{21}) \\ \alpha_{21} &= \frac{1}{g}(g_{12}h_{22} - g_{22}h_{12}) & , & & \alpha_{22} &= \frac{1}{g}(g_{12}h_{21} - g_{11}h_{22}) \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde $g = \text{Det}(\mathbf{g}) = g_{11}g_{22} - g_{12}g_{21}$.

Utilizando as Eqs. (4.2) e (4.6), podemos escrever

$$\frac{\partial \vec{R}}{\partial q_i} = \sum_{j=1}^2 (\delta_{ij} + \alpha_{ij} q_3) \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_j} , \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (4.8)$$

e

$$\frac{\partial \vec{R}}{\partial q_3} = \vec{N}(q_1, q_2) . \quad (4.9)$$

Dessa forma, o tensor métrica cuja as componentes são definidas por

$$G_{ij} = \frac{\partial \vec{R}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \vec{R}}{\partial q_j} , \quad i, j = 1, 2, 3 , \quad (4.10)$$

terá a forma

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & 0 \\ G_{21} & G_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

e sua inversa será

$$\mathbf{G}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{G_{22}}{G} & \frac{-G_{12}}{G} & 0 \\ \frac{-G_{21}}{G} & \frac{G_{11}}{G} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} , \quad (4.12)$$

onde $G = \text{Det}(\mathbf{G}) = G_{11}G_{22} - G_{12}G_{21}$ e

$$G_{ij} = g_{ij} + [\alpha g + (\alpha g)^T]_{ij} q_3 + (\alpha g \alpha^T)_{ij} q_3^2 , \quad i, j = 1, 2 , \quad (4.13)$$

onde o superescrito T denota a matriz transposta.

Assim, o operador energia cinética \hat{T} definido por

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j=1}^3 \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{G} G^{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} \right) , \quad (4.14)$$

onde $G^{ij} = (\mathbf{G}^{-1})_{ij}$, será dado por

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j=1}^2 \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{G} G^{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_3^2} + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\ln \sqrt{G} \right) \frac{\partial}{\partial q_3} \right) . \quad (4.15)$$

De acordo com o que foi dito anteriormente, o potencial de confinamento será dado por

$$V(q_1, q_2, q_3) = V_s(q_1, q_2) + V_\lambda(q_3) , \quad (4.16)$$

onde o segundo termo $V_\lambda(q_3)$ é o responsável pelo confinamento da partícula na superfície e

deve ter a seguinte característica

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} V_\lambda(q_3) = \begin{cases} 0, & \text{se } q_3 = 0, \\ \infty, & \text{se } q_3 \neq 0. \end{cases} \quad (4.17)$$

Como podemos ver na Eq. (4.17), o índice λ funciona como um parâmetro de confinamento que mede a força do potencial $V_\lambda(q_3)$. Um exemplo de um potencial desse tipo é o potencial do oscilador harmônico $V_\lambda(q_3) = \lambda q_3^2/2$, em que a constante da mola funciona como o parâmetro de confinamento.

Desta maneira, a Equação de Schrödinger dependente do tempo será dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j=1}^2 \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{G} G^{ij} \frac{\partial \Psi}{\partial q_j} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_3^2} + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\ln \sqrt{G} \right) \frac{\partial \Psi}{\partial q_3} \right) + \quad (4.18)$$

$$V_s(q_1, q_2) \Psi + V_\lambda(q_3) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

A Eq. (4.18) não é separável porque o primeiro termo da equação, apesar de só possuir derivadas em relação a q_1 e q_2 , depende das três coordenadas q_1 , q_2 e q_3 . Porém, antes de tentarmos separar as equações nesse caso geral, iremos estudar um caso particular bastante simples em que a superfície terá curvatura constante e igual a zero, ou seja, a partícula estará confinada nas proximidades de um plano, no caso o plano xy . Isso vai nos permitir discutir algumas questões delicadas sobre o quão confinada a uma superfície uma partícula quântica pode realmente estar.

Nesse caso, a geometria do sistema será

$$\begin{cases} q_1 = x, & q_2 = y, & q_3 = z, \\ \vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y}, & \hat{N} = \hat{z}, & \vec{R} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}, \\ G_{ij} = \delta_{ij}, & G = 1 & \text{e } G^{ij} = \delta_{ij}. \end{cases} \quad (4.19)$$

Consideraremos o seguinte potencial de confinamento

$$V(x, y, z) = V_s(x, y) + V_{1/L_z}(z), \quad (4.20)$$

onde

$$V_s(x, y) = 0 \quad \text{p/ } \forall x, y \quad (4.21)$$

e

$$V_{1/L_z}(z) = \begin{cases} 0, & \text{se } 0 \leq z \leq L_z, \\ \infty, & \text{se } z < 0 \text{ ou } z > L_z. \end{cases} \quad (4.22)$$

O potencial definido na Eq. (4.22) força a partícula a se mover na região entre os planos $z = 0$ e $z = L_z$. Assim o parâmetro de confinamento será $\lambda = 1/L_z$ onde, no caso limite em que $\lambda \rightarrow \infty$, a partícula ficaria completamente confinada ao plano xy , ou no outro caso limite em que $\lambda \rightarrow 0$, a partícula estaria livre nas três direções x , y e z .

Substituindo as Eqs. (4.19), (4.20) e (4.21) na Eq. (4.18), obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z, t) + V_{1/L_z}(z) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) \quad (4.23)$$

Supondo $\Psi(x, y, z, t) = \chi_t(x, y) \chi_n(z) T(t)$, conseguimos separar a Eq. (4.23) em três equações

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \chi_t(x, y) = E_t \chi_t(x, y) \quad (4.24)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \chi_n(z) + V_{1/L_z} \chi_n(z) = E_n \chi_n(z) \quad (4.25)$$

$$\frac{d}{dt} T(t) = -\frac{iE}{\hbar} T(t) \quad (4.26)$$

onde $E = E_t + E_n$ é a energia da partícula.

A solução da Eq.(4.24) é

$$\chi_{t_{k_x, k_y}}(x, y) = A \exp[i(k_x x + k_y y)] \quad (4.27)$$

com

$$E_{t_{k_x, k_y}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad (4.28)$$

Já a solução da Eq. (4.25) com $V_{1/L_z}(z)$ definido pela Eq. (4.22) é

$$\chi_{n_l}(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{l\pi z}{L_z}\right) \quad , \quad l = 1, 2, 3 \dots \quad (4.29)$$

com

$$E_{n_l} = \frac{\hbar^2 \pi^2 l^2}{2m L_z^2} \quad (4.30)$$

Assim, a energia da partícula será

$$E_{k_x, k_y, l} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[k_x^2 + k_y^2 + \left(\frac{\pi l}{L_z} \right)^2 \right] \quad , \quad l = 1, 2, 3 \dots \quad (4.31)$$

Podemos, agora, analisar o que acontece com os níveis de energia nos casos limites em que L_z tende a zero ou a infinito. No primeiro caso ($L_z \rightarrow 0$), vemos da Eq. (4.31) que todos

os níveis de energia divergem, mostrando que não podemos fazer o potencial de confinamento arbitrariamente forte. No segundo caso ($L_z \rightarrow \infty$), é possível mostrar que a diferença entre dois níveis de energia próximos $\Delta E_l = E_{k_x, k_y, l+1} - E_{k_x, k_y, l}$ tende a zero, ou seja, o espectro de energia é contínuo e não há mais estados ligados.

A divergência da energia pode ser vista como uma consequência direta do princípio da incerteza de Heisenberg e, portanto, independente da escolha do potencial $V_\lambda(z)$. Vejamos porque: se multiplicarmos pela esquerda os dois lados da Eq. (4.25) por $\chi_n^*(z)$ e integrarmos de $-\infty$ a $+\infty$, obteremos

$$\frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_n^*(z) \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \chi_n(z) dz + \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_n^*(z) V_\lambda(z) \chi_n(z) dz = E_n \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_n^*(z) \chi_n(z) dz$$

$$E_n = \frac{\langle P_z^2 \rangle}{2m} + \langle V_\lambda(z) \rangle . \quad (4.32)$$

Por outro lado, sabemos que

$$\Delta P_z = \sqrt{\langle P_z^2 \rangle - \langle P_z \rangle^2} \Rightarrow \langle P_z^2 \rangle = \Delta P_z^2 + \langle P_z \rangle^2 . \quad (4.33)$$

Assim, substituindo a Eq. (4.33) na Eq.(4.32), obtemos

$$E_n = \frac{\Delta P_z^2}{2m} + \frac{\langle P_z \rangle^2}{2m} + \langle V_\lambda(z) \rangle . \quad (4.34)$$

O princípio da incerteza de Heisenberg afirma que

$$\Delta z \Delta P_z \geq \frac{\hbar^2}{2} . \quad (4.35)$$

Dessa forma, se fizermos a força do potencial arbitrariamente grande, $\lambda \rightarrow \infty$, então Δz tenderá a zero e, portanto, ΔP_z tenderá a infinito, conseqüentemente, como podemos ver da Eq. (4.34), a energia E_n também tenderá a infinito.

Assim, surge de maneira natural a questão de quão bidimensional um sistema bidimensional pode de fato ser. Burgess e Jensen [48] e Exner e Seba [49] se preocuparam com essa questão e chegaram, respectivamente, a um limite inferior e a um limite superior para a espessura d da superfície.

No primeiro trabalho [48] intitulado “*Fermions near Two-dimensional Surfaces*” Burgess e Jensen enfatizam que a idéia de fazer o potencial de confinamento infinitamente forte é fisicamente apenas uma aproximação e que é impossível aumentar indefinidamente a intensidade do potencial sem violar alguma condição física imposta sobre o sistema. Para mostrar

isso, os autores introduziram relatividade ao formalismo obtendo a equação de Dirac para uma partícula confinada nas proximidades de uma superfície. Mostrando que o aumento arbitrário do potencial de confinamento causa a criação de pares partícula-antipartícula, o que destrói a idéia de confinamento absoluto em um sistema relativístico. Assim, poderíamos argumentar que seria necessário um tratamento relativístico quando o potencial é muito forte, no entanto, experimentalmente não se observa que um gás de elétrons expele espontaneamente pares de partícula-antipartícula. Dessa forma, é importante obter um limite inferior para a espessura d da superfície, abaixo do qual, esses efeitos relativísticos começam a existir. Burgess e Jensen mostraram que essa espessura mínima é da ordem de um raio de Bohr, o que equivale a aproximadamente meio angstrom.

Como veremos nessa e na próxima Seção, o resultado obtido por R. C. T. da Costa mostra que a influência da curvatura da superfície ou da curva sobre o movimento da partícula confinada aparece como um potencial que é sempre negativo ou zero. Como consequência disso, é possível que haja estados ligados na superfície ou na curva como resultado apenas da variação da curvatura com a posição. No segundo artigo [49] intitulado “*Bound States in Curved Quantum Waveguides*” Exner e Seba demonstraram utilizando um formalismo não relativístico que tais estados ligados devem existir em superfícies com espessuras d menor que 10^3Å .

Assim, combinando o resultado desses dois artigos, temos uma faixa de valores de espessura d da superfície em que estados ligados podem ser obtidos: $0.5 \text{Å} \lesssim d \lesssim 10^3 \text{Å}$ e, como os autores supracitados destacam, esse valores são alcançáveis com a tecnologia atual.

Podemos, agora, voltar para o caso geral representado pela Eq. (4.18). Estamos interessados numa nova função de onda $\chi(q_1, q_2, q_3, t)$, tal que

$$\chi(q_1, q_2, q_3, t) = \chi_t(q_1, q_2, t) \chi_n(q_3, t) \quad , \quad (4.36)$$

onde

$$|\chi_t(q_1, q_2, t)|^2 dS = \begin{cases} \text{Probabilidade de encontrar a partícula numa área } dS \text{ nas} \\ \text{proximidades de } (q_1, q_2) \text{ em um instante } t \end{cases} \quad (4.37)$$

e

$$|\chi_n(q_3, t)|^2 dq_3 = \begin{cases} \text{Probabilidade de encontrar a partícula entre } q_3 \text{ e } q_3 + dq_3 \\ \text{em um instante } t . \end{cases} \quad (4.38)$$

Os subscritos t e n fazem alusão a “tangente” e “normal”, respectivamente.

Sabemos que a probabilidade dP de se encontrar a partícula em um volume dV nas prox-

imidades de (q_1, q_2, q_3) em um instante t será

$$dP = |\Psi(q_1, q_2, q_3, t)|^2 dV . \quad (4.39)$$

Assim, a transformação adequada, $\Psi \rightarrow \chi$, pode ser inferida a partir da expressão para o elemento de volume dV em função das coordenadas q_1, q_2 e q_3 . De fato, temos que

$$dV = \left| \frac{\partial \vec{R}}{\partial q_1} \times \frac{\partial \vec{R}}{\partial q_2} \cdot \frac{\partial \vec{R}}{\partial q_3} \right| dq_1 dq_2 dq_3 . \quad (4.40)$$

Substituindo as Eqs. (4.8) e (4.9) na Eq. (4.40), obtemos

$$dV = f(q_1, q_2, q_3) dS dq_3 \quad (4.41)$$

onde

$$dS = \left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_1} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_2} \right| dq_1 dq_2 = \sqrt{g} dq_1 dq_2 \quad (4.42)$$

e

$$f(q_1, q_2, q_3) = 1 + q_3 \text{Tr}(\alpha) + q_3^2 \text{Det}(\alpha) . \quad (4.43)$$

Substituindo a Eq. (4.41) na Eq. (4.39),

$$dP = |\Psi(q_1, q_2, q_3, t)|^2 f(q_1, q_2, q_3) dS dq_3 . \quad (4.44)$$

Dessa forma, a transformação adequada será

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, t) = [f(q_1, q_2, q_3)]^{-1/2} \chi(q_1, q_2, q_3, t) , \quad (4.45)$$

pois das Eqs. (4.36), (4.44) e (4.45) podemos concluir que

$$dP = \left(|\chi_t(q_1, q_2, t)|^2 dS \right) \left(|\chi_n(q_3, t)|^2 dq_3 \right) . \quad (4.46)$$

Portanto, substituindo a Eq. (4.45) na Eq. (4.18), obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = & \sqrt{f} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j=1}^2 \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left[\sqrt{G} G^{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} \left(\frac{\chi}{\sqrt{f}} \right) \right] \right\} + V_s(q_1, q_2) \chi \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_3^2} + \frac{1}{4f^2} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial q_3} \right)^2 - 2f \frac{\partial^2 f}{\partial q_3^2} \right] \chi \right\} + V_\lambda(q_3) \chi . \end{aligned} \quad (4.47)$$

No limite em que $\lambda \rightarrow \infty$, a função de onda só terá valor significativamente diferente de zero em um pequeno intervalo de q_3 próximo de $q_3 = 0$. Nesse caso, podemos fazer $q_3 \rightarrow 0$ em

todos os coeficientes da Eq. (4.47), exceto no termo que contém $V_\lambda(q_3)$. O resultado, utilizando as Eqs. (4.13) e (4.43), é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j=1}^2 \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{g} g^{ij} \frac{\partial \chi}{\partial q_j} \right) + V_c(q_1, q_2) \chi + V_s(q_1, q_2) \chi - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_3^2} + V_\lambda(q_3) \chi = i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} , \quad (4.48)$$

onde

$$V_c(q_1, q_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \left[\frac{1}{2} \text{Tr}(\alpha) \right]^2 - \text{Det}(\alpha) \right\} . \quad (4.49)$$

O potencial $V_c(q_1, q_2)$ pode ser escrito como função da curvatura média M e da curvatura gaussiana K da superfície, como

$$V_c(q_1, q_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} (M^2 - K) , \quad (4.50)$$

ou ainda, como função das curvaturas principais κ_1 e κ_2 da superfície, como

$$V_c(q_1, q_2) = -\frac{\hbar^2}{8m} (\kappa_1 - \kappa_2)^2 . \quad (4.51)$$

Podemos, finalmente, utilizando a Eq. (4.36) separar a equação de Schrödinger da maneira desejada

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \chi_n}{\partial q_3^2} + V_\lambda(q_3) \chi_n = i\hbar \frac{\partial \chi_n}{\partial t} \quad (4.52)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j=1}^2 \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{g} g^{ij} \frac{\partial \chi_t}{\partial q_j} \right) + V_c(q_1, q_2) \chi_t + V_s(q_1, q_2) \chi_t = i\hbar \frac{\partial \chi_t}{\partial t} . \quad (4.53)$$

A Eq. (4.52) é apenas a Equação de Schrödinger unidimensional para uma partícula de massa m sujeita ao potencial $V_\lambda(q_3)$. Já a Eq. (4.53), que descreve de fato a evolução temporal da função de onda da partícula confinada à superfície, é mais interessante pela presença do potencial devido a curvatura da superfície $V_c(q_1, q_2)$. Como podemos ver da Eq. (4.51), esse potencial é sempre negativo ou zero e inversamente proporcional à massa da partícula. Isso implica na possibilidade de se obter estados ligados na superfície como consequência apenas da variação da curvatura com a posição, abrindo, assim, um leque de opções para investigações em física teórica e experimental [40, 42, 43, 45, 46, 47, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58].

4.1.1 Aplicação em um caso particular. Superfície Cilíndrica

Nessa sub-Seção, obteremos a forma da Eq. (4.53) para o caso particular de uma superfície cilíndrica.

Nesse caso, a superfície será definida pela seguinte equação paramétrica

$$\vec{r} = (r_0 \cos q_1) \hat{x} + (r_0 \sin q_1) \hat{y} + q_2 \hat{z} , \quad (4.54)$$

onde $r_0 = (x^2 + y^2)^{-1/2}$ é o raio do cilindro e

$$q_1 = \varphi = \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \quad \text{e} \quad q_2 = z . \quad (4.55)$$

Dessa forma, podemos obter os vetores unitários \hat{q}_1 , \hat{q}_2 e \hat{N} , dados por

$$\hat{q}_1 = \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_1} \cdot \left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_1} \right|^{-1} = (-\sin q_1) \hat{x} + (\cos q_1) \hat{y} , \quad (4.56)$$

$$\hat{q}_2 = \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_2} \cdot \left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_2} \right|^{-1} = \hat{z} , \quad (4.57)$$

$$\hat{N} = \frac{\frac{\partial \vec{r}}{\partial q_1} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_2}}{\left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_1} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_2} \right|} = (\cos q_1) \hat{x} + (\sin q_1) \hat{y} . \quad (4.58)$$

Esses vetores \hat{q}_1 , \hat{q}_2 e \hat{N} formam um triedro móvel de vetores ortonormais sobre a superfície do cilindro.

A matriz dos coeficientes da primeira forma fundamental (tensor métrica da superfície), definidos na Eq. (4.4), será

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} r_0^2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (4.59)$$

Assim, segue da Eq. (4.59) que

$$g = \text{Det}(\mathbf{g}) = r_0^2 \quad (4.60)$$

e

$$\mathbf{g}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/r_0^2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (4.61)$$

Já a matriz dos coeficientes da segunda forma fundamental, definidos na Eq. (4.5), será

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} -r_0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad (4.62)$$

Desta maneira, segue das equações de Weingarten, Eq. (4.7), que a matriz α será dada por

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1/r_0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad (4.63)$$

e, portanto,

$$\text{Det}(\alpha) = 0 \quad \text{e} \quad \text{Tr}(\alpha) = 1/r_0 . \quad (4.64)$$

Por conseguinte, utilizando as Eqs. (4.49), (4.53), (4.55) e (4.64) podemos obter a Equação de Schrödinger para a partícula confinada na superfície de um cilindro

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r_0^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \chi_t(\varphi, z, t) - \frac{\hbar^2}{8mr_0^2} \chi_t(\varphi, z, t) + V_s(\varphi, z) \chi_t(\varphi, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_t(\varphi, z, t) , \quad (4.65)$$

onde podemos notar a presença do potencial constante $-\hbar^2/8mr_0^2$ devido a curvatura do cilindro. Nas Seções 4.3 e 4.4, aplicaremos a técnica *Split Operator* para resolver a Eq. (4.65) para alguns potenciais $V_s(\varphi, z)$ específicos.

4.2 Mecânica Quântica de Partículas Confinadas em Curvas

Nessa Seção, deduziremos a Equação de Schrödinger para uma partícula de massa m confinada nas proximidades de uma curva C , definida por uma equação paramétrica do tipo $\vec{r} = \vec{r}(q_1)$, onde q_1 é o comprimento de arco. Novamente utilizaremos o formalismo desenvolvido por R. C. T. da Costa nas Refs. [25, 26, 27].

Sejam $\hat{t}(q_1)$, $\hat{n}(q_1)$ e $\hat{b}(q_1)$ os vetores tangente, normal e binormal da curva C , respectivamente. De maneira análoga ao que foi feito na Seção 4.1, introduziremos, agora, nosso sistema de coordenadas definido sobre a curva C (veja Fig. 4.2, retirada da Ref. [25])

$$\vec{R}(q_1, q_2, q_3) = \vec{r}(q_1) + q_2 \hat{n}_2(q_1) + q_3 \hat{n}_3(q_1) , \quad (4.66)$$

onde

$$\hat{n}_2(q_1) = \cos \theta(q_1) \hat{n}(q_1) - \sin \theta(q_1) \hat{b}(q_1) , \quad (4.67)$$

e

$$\hat{n}_3(q_1) = \sin \theta(q_1) \hat{n}(q_1) + \cos \theta(q_1) \hat{b}(q_1) , \quad (4.68)$$

com

$$\frac{d\theta}{dq_1} = \tau(q_1) , \quad (4.69)$$

onde $\tau(q_1)$ é a torção da curva C .

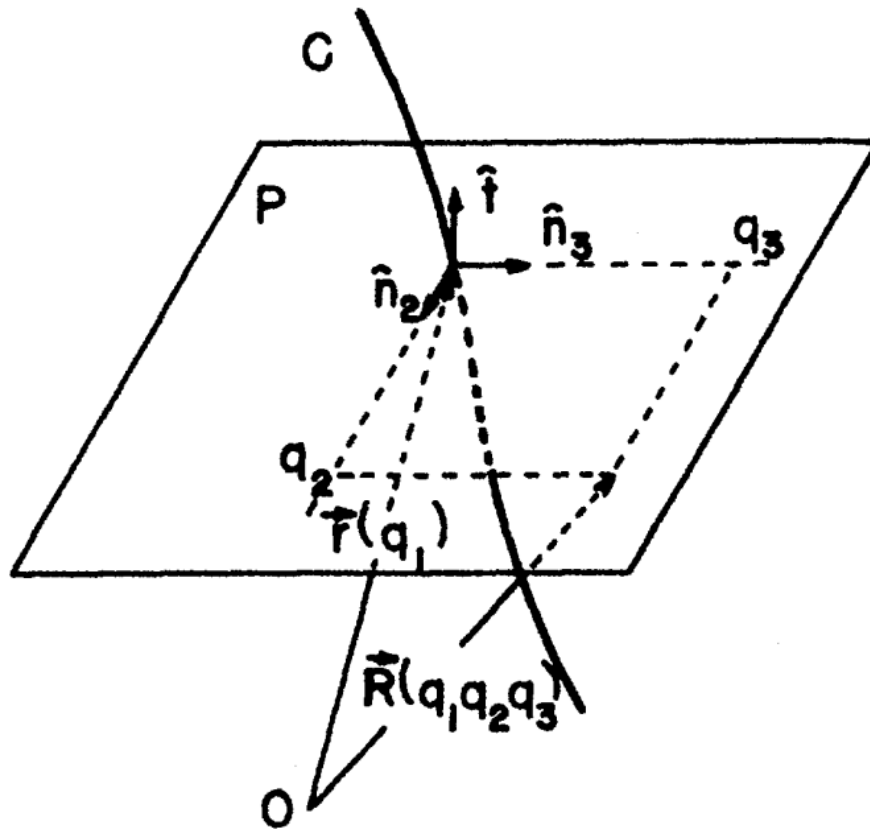


Figura 4.2: Sistema de coordenadas curvilíneas definido sobre a curva C de equação paramétrica $\vec{r} = \vec{r}(q_1)$.

Das Eqs. (4.66), (4.67), (4.68) e (4.69), podemos obter

$$\frac{\partial \vec{R}}{\partial q_1} = [1 - \kappa(q_1) f(q_1, q_2, q_3)] \hat{f}(q_1) \quad (4.70)$$

e

$$\frac{\partial \vec{R}}{\partial q_i} = \hat{n}_i(q_1) \quad , \quad i = 1, 2 \quad , \quad (4.71)$$

onde

$$f(q_1, q_2, q_3) = \cos \theta(q_1) q_2 + \sin \theta(q_1) q_3 \quad (4.72)$$

e

$$\kappa(q_1) = \left| \frac{d\hat{f}}{dq_1} \right| \quad (4.73)$$

é a curvatura da curva C no ponto de comprimento de arco q_1 .

Assim, a matriz dos coeficientes do tensor métrica, definidos na Eq. (4.10), será

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} (1 - \kappa f)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (4.74)$$

Dessa forma, o operador energia cinética \hat{T} , definido na Eq. (4.14), será

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{1 - \kappa f} \frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{1}{1 - \kappa f} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \sum_{j=2}^3 \left[\frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + \frac{\partial}{\partial q_j} \ln(1 - \kappa f) \frac{\partial}{\partial q_j} \right] \right\} . \quad (4.75)$$

De maneira semelhante ao que foi feito no confinamento em superfícies, consideraremos um potencial de confinamento $V_\lambda(q_2, q_3)$ com a seguinte propriedade

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} V_\lambda(q_2, q_3) = \begin{cases} 0, & \text{se } q_2^2 + q_3^2 = 0, \\ \infty, & \text{se } q_2^2 + q_3^2 \neq 0. \end{cases} \quad (4.76)$$

Consequentemente, a Equação de Schrödinger dependente do tempo será dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{1 - \kappa f} \frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{1}{1 - \kappa f} \frac{\partial \Psi}{\partial q_1} \right) + \sum_{j=2}^3 \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_j^2} + \frac{\partial}{\partial q_j} \ln(1 - \kappa f) \frac{\partial \Psi}{\partial q_j} \right] \right\} + V_\lambda(q_2, q_3) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} . \quad (4.77)$$

Das Eqs. (4.40), (4.70) e (4.71), segue que o elemento de volume dV será dado por

$$dV = (1 - \kappa f) dq_1 dq_2 dq_3 . \quad (4.78)$$

Como foi discutido na Seção 4.1, isso sugere a seguinte transformação

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, t) = [1 - \kappa(q_1) f(q_1, q_2, q_3)] \chi(q_1, q_2, q_3, t) . \quad (4.79)$$

Substituindo a Eq. (4.79) na Eq. (4.77), obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(1 - \kappa f)^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q_1} \left[\frac{1}{1 - \kappa f} \frac{\partial}{\partial q_1} \frac{\chi}{(1 - \kappa f)^{1/2}} \right] - \frac{\hbar^2}{8m} \frac{\kappa^2}{(1 - \kappa f)^2} \chi \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial q_2^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_3^2} \right) + V_\lambda(q_2, q_3) \chi . \end{aligned} \quad (4.80)$$

No limite em que $\lambda \rightarrow \infty$, podemos assumir que $f \rightarrow 0$, assim, obtemos da Eq. (4.80) que

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_1^2} - \frac{\hbar^2}{8m} \kappa(q_1)^2 \chi - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial q_2^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_3^2} \right) + V_\lambda(q_2, q_3) \chi = i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} . \quad (4.81)$$

Podemos, agora, separar a Eq. (4.81) tomando $\chi(q_1, q_2, q_3, t) = \chi_t(q_1, t) \chi_n(q_2, q_3, t)$, de modo que

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \chi_n}{\partial q_2^2} + \frac{\partial^2 \chi_n}{\partial q_3^2} \right) + V_\lambda(q_2, q_3) \chi_n = i\hbar \frac{\partial \chi_n}{\partial t} \quad (4.82)$$

e

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \chi_t}{\partial q_1^2} - \frac{\hbar^2}{8m} \kappa(q_1)^2 \chi_t = i\hbar \frac{\partial \chi_t}{\partial t} . \quad (4.83)$$

A Eq. (4.82) é simplesmente a Equação de Schrödinger bidimensional para uma partícula de massa m sujeita ao potencial $V_\lambda(q_2, q_3)$. Por outro lado, a Eq. (4.83), que descreve a evolução temporal da função de onda da partícula confinada à curva, apresenta um potencial induzido pela curvatura $\kappa(q_1)$ que é sempre negativo ou zero e inversamente proporcional à massa da partícula, como no caso de partículas confinadas em superfícies.

4.3 Modelo Teórico

Estudaremos o problema de um elétron confinado na superfície de um cilindro de raio r_0 , cuja dinâmica é governada pela Equação de Schrödinger obtida na sub-Seção 4.1.1, Eq. (4.65). Consideraremos duas situações: i) o elétron encontra-se confinado numa região finita do cilindro ($0 \leq \varphi \leq \pi$ e $0 \leq z \leq L_z$); ii) o elétron encontra-se livre na direção z do eixo do cilindro e confinado na direção φ ($0 \leq \varphi \leq \pi$), na presença de um fio muito longo uniformemente carregado com densidade linear de carga λ paralelo ao eixo z do cilindro a uma distância d do mesmo, veja Fig. 4.3.

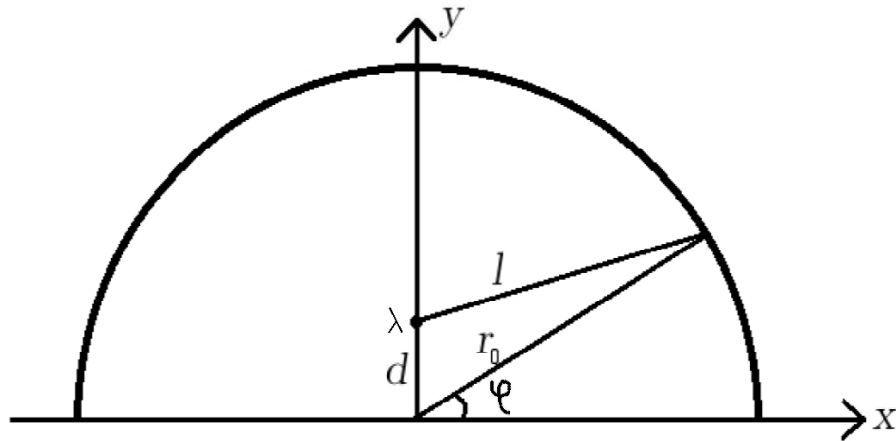


Figura 4.3: Corte transversal do semi-cilindro infinito.

Na primeira situação, o potencial $V_s(\varphi, z)$ que aparece na Eq. (4.65) será bastante simples

e terá a forma

$$V_s(\varphi, z) = V_\varphi(\varphi) + V_z(z) \quad , \quad (4.84)$$

onde

$$V_\varphi(\varphi) = \begin{cases} 0 \quad , & \text{se } 0 \leq \varphi \leq \pi \quad , \\ \infty \quad , & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.85)$$

e

$$V_z(z) = \begin{cases} 0 \quad , & \text{se } 0 \leq z \leq L_z \quad , \\ \infty \quad , & \text{se } z < 0 \text{ ou } z > L_z \quad . \end{cases} \quad (4.86)$$

Na segunda situação, temos que o potencial elétrico a uma distância l , $V_{elet.}(l)$, do fio infinito uniformemente carregado com uma densidade linear de carga λ é dado por

$$V_{elet.}(l) = -\frac{2\lambda}{4\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{l}{a}\right) \quad , \quad (4.87)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e $V_{elet.}(a) \equiv 0$.

Como a superfície do cilindro $l = a$ é uma equipotencial, podemos materializá-la como a superfície de um condutor [59], onde a densidade superficial de carga σ desse cilindro está relacionada com a densidade linear λ do fio através da seguinte equação

$$\lambda = 2\pi a \sigma \quad . \quad (4.88)$$

Da Fig. 4.3, podemos ver que

$$l = (r_0^2 + d^2 - 2r_0d \sin \varphi)^{1/2} \quad . \quad (4.89)$$

Assim, substituindo a Eq. (4.89) na Eq. (4.87), obtemos

$$V_{elet.}(l) = -\frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{r_0^2 + d^2 - 2r_0d \sin \varphi}{a^2}\right) \quad . \quad (4.90)$$

Dessa forma, o potencial $V_s(\varphi, z)$, na segunda situação, terá a forma

$$V_s(\varphi, z) = V_\varphi(\varphi) + V_z(z) \quad , \quad (4.91)$$

onde

$$V_\varphi(\varphi) = \begin{cases} \frac{\lambda e}{4\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{r_0^2 + d^2 - 2r_0d \sin \varphi}{a^2}\right) \quad , & \text{se } 0 \leq \varphi \leq \pi \quad , \\ \infty \quad , & \text{caso contrário} \quad , \end{cases} \quad (4.92)$$

onde e é a carga elementar e

$$V_z(z) = 0 \quad p/ \forall z \quad . \quad (4.93)$$

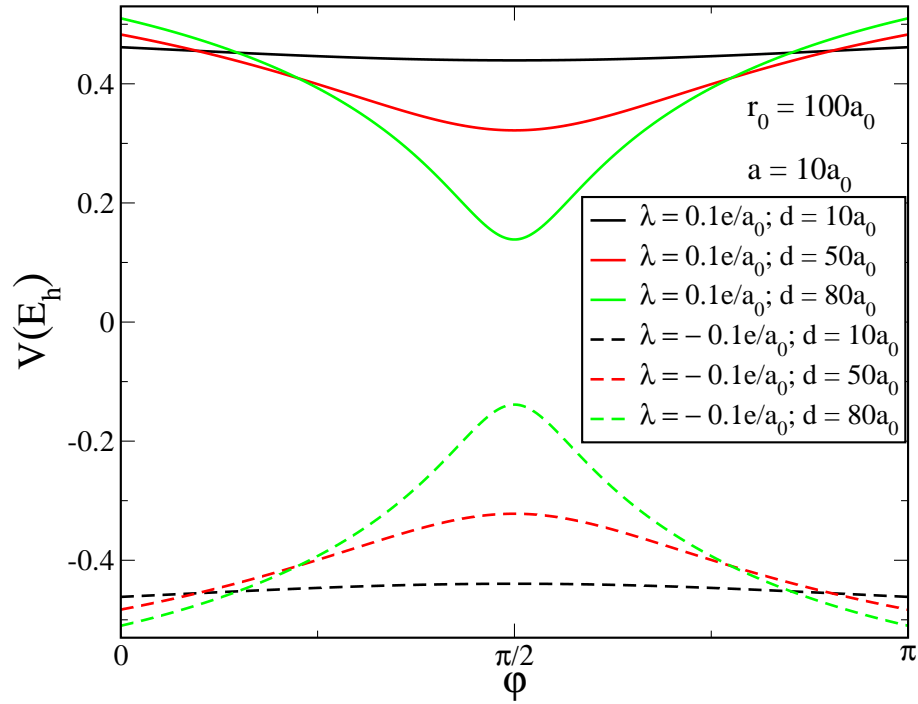


Figura 4.4: Perfis do potencial $V_\varphi(\varphi)$, Eq. (4.92), para $r_0 = 100a_0$, $a = 10a_0$, $\lambda = \pm 0.1e/a_0$ e $d = 10, 50$ e $80a_0$.

Na Fig. 4.4, encontramos os perfis do potencial $V_\varphi(\varphi)$, Eq. (4.92), para $r_0 = 100a_0$, $a = 10a_0$, $\lambda = \pm 0.1e/a_0$ e $d = 10, 50$ e $80a_0$, onde podemos observar que o potencial em $\varphi = \pi/2$ é atrativo, para $\lambda = 0.1e/a_0$, e repulsivo, para $\lambda = -0.1e/a_0$.

4.4 Resultados e Discussões

Nas duas situações apresentadas na Seção anterior, podemos separar a Equação de Schrödinger, Eq. (4.65), em três equações supondo $\chi_t(\varphi, z, t) = \Phi(\varphi)Z(z)T(t)$. De forma que

$$-\frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \frac{d^2}{d\varphi^2} \Phi(\varphi) - \frac{\hbar^2}{8mr_0^2} \Phi(\varphi) + V_\varphi(\varphi) \Phi(\varphi) = E_\varphi \Phi(\varphi) \quad , \quad (4.94)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} Z(z) + V_z(z) Z(z) = E_z Z(z) \quad (4.95)$$

e

$$\frac{d}{dt} T(t) = -\frac{iE}{\hbar} T(t) \quad , \quad (4.96)$$

onde $E = E_\varphi + E_z$ é a energia do elétron.

Na primeira situação, onde $V_\varphi(\varphi)$ e $V_z(z)$ são dados pelas Eqs. (4.85) e (4.86), respectivamente, é possível resolver o problema analiticamente. Dessa forma, a solução da Eq. (4.95)

com $V_z(z)$ dado pela Eq. (4.86) é

$$Z_n(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n\pi z}{L_z}\right), \quad (4.97)$$

com

$$E_{z_n} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL_z^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.98)$$

Já a solução da Eq. (4.94) com $V_\varphi(\varphi)$ dado pela Eq. (4.85) é

$$\Phi_l(\varphi) = \sqrt{\frac{2}{\pi r_0}} \sin(l\varphi) \quad (4.99)$$

com

$$E_{\varphi_l} = \frac{l^2 \hbar^2}{2mr_0^2} - \frac{\hbar^2}{8mr_0^2}, \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (4.100)$$

Assim, a energia do elétron será

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi^2 n^2}{L_z^2} + \frac{l^2}{r_0^2} \right) - \frac{\hbar^2}{8mr_0^2}, \quad n, l = 1, 2, 3, \dots \quad (4.101)$$

Além disso, desenvolvemos um código utilizando a técnica *Split Operator* capaz de resolver a Eq. (4.65) para qualquer potencial $V_s(\varphi, z)$ dado. Utilizando esse código, obtivemos a curva da energia do estado fundamental versus o raio do cilindro na primeira situação. As comparações entre as curvas obtidas analiticamente, Eq. (101) com $n, l = 1$, e numericamente para $L_z = 100a_0$ e para $L_z = 10a_0$ são apresentadas nas Figs. 4.5 e 4.6, respectivamente.

Na Fig. 4.5, observamos que existe uma boa concordância entre os resultados analíticos e numéricos para $r_0 \geq 2a_0$. O gráfico auxiliar (*inset*), que destaca a parte inferior das curvas, mostra isso mais claramente.

Na Fig. 4.6, novamente observamos uma boa concordância entre as curvas obtidas analiticamente e numericamente. O gráfico auxiliar (*inset*) destaca a parte inferior das curvas e mostra que, nesse caso, a concordância entre os dois resultados vai até a terceira casa decimal.

Na segunda situação, em que $V_\varphi(\varphi)$ e $V_z(z)$ são dados pelas Eqs. (4.92) e (4.93), respectivamente, a Eq.(4.95) torna-se a Equação de Schrödinger da partícula livre cuja solução pode ser escrita como

$$Z(z) = A \exp(ik_z z), \quad (4.102)$$

com

$$E_z = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2. \quad (4.103)$$

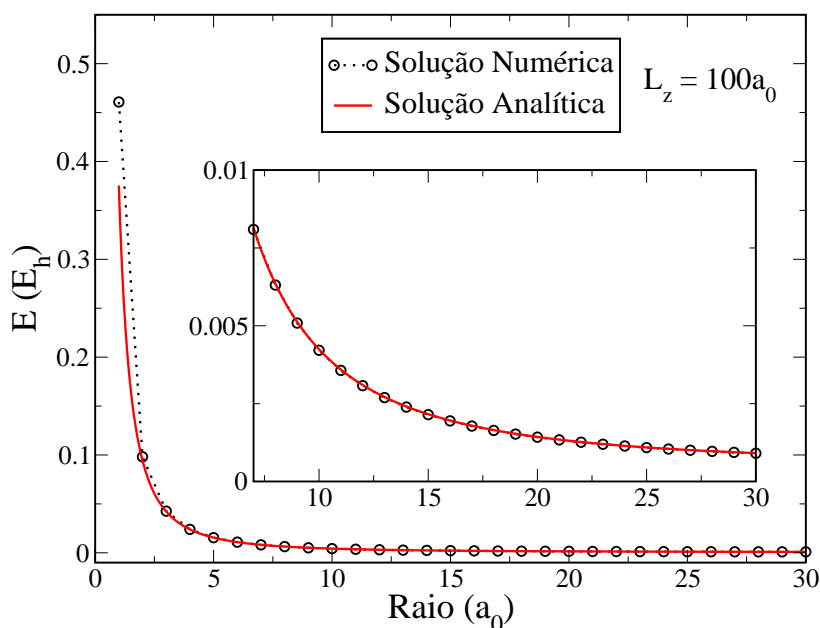


Figura 4.5: Energia do estado fundamental, em unidades de Energia de Hartree E_h , versus o raio r_0 do cilindro, em unidades de comprimento de Bohr a_0 . A curva contínua representa a solução analítica, Eq. (4.101) com $n, l = 1$. A curva pontilhada representa a solução numérica obtida utilizando a técnica *Split Operator*. O gráfico auxiliar destaca a parte inferior das curvas. Em ambas as curvas consideramos $L_z = 100a_0$.

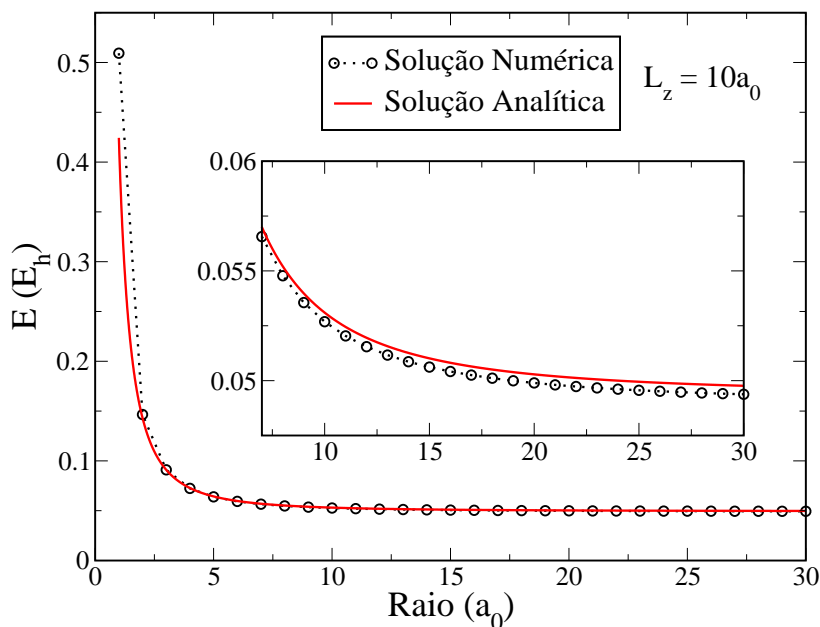


Figura 4.6: Energia do estado fundamental, em unidades de Energia de Hartree E_h , versus o raio r_0 do cilindro, em unidades de comprimento de Bohr a_0 . A curva contínua representa a solução analítica, Eq. (4.101) com $n, l = 1$. A curva pontilhada representa a solução numérica obtida utilizando a técnica *Split Operator*. O gráfico auxiliar destaca a parte inferior das curvas. Em ambas as curvas consideramos $L_z = 10a_0$.

Quanto a Eq. (4.94), conseguimos calcular a solução analítica nos casos particulares em que $\lambda = 0$ ou $d = 0$. Se $d = 0$, então a solução será

$$\Phi_l(\varphi) = \sqrt{\frac{2}{\pi r_0}} \sin(l\varphi) \quad (4.104)$$

com

$$E_{\varphi_l} = \frac{l^2 \hbar^2}{2mr_0} - \frac{\hbar^2}{8mr_0^2} + \frac{\lambda l}{2\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{r_0}{a}\right), \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (4.105)$$

Por outro lado, se $\lambda = 0$, o problema se reduz ao considerado anteriormente, cuja solução é dada pelas Eqs. (4.99) e (4.100).

Desenvolvemos um código utilizando a técnica *Split Operator* para resolver a Eq. (4.94) no caso mais geral. Os resultados obtidos para a função de onda do estado fundamental são apresentados na Fig. (4.7).

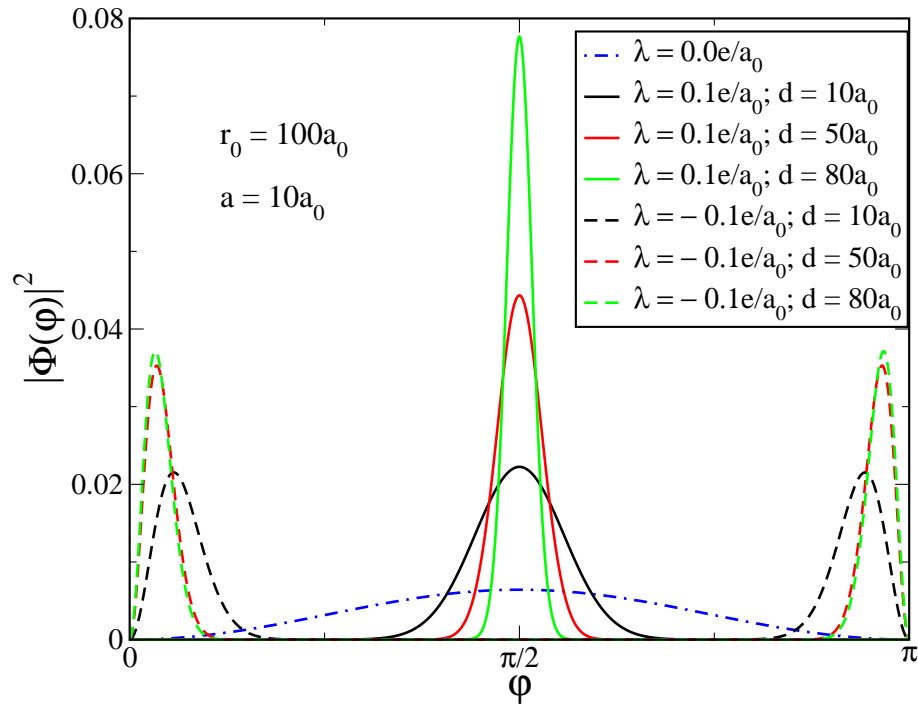


Figura 4.7: Módulo ao quadrado da função de onda do estado fundamental para $r_0 = 100a_0$, $a = 10a_0$, $\lambda = 0.0$ e $\pm 0.1e/a_0$ e $d = 10, 50$ e $80a_0$.

Na Fig. 4.7, temos o gráfico do módulo ao quadrado da função de onda do estado fundamental para $r_0 = 100a_0$, $a = 10a_0$, $\lambda = 0.0$ e $\pm 0.1e/a_0$ e $d = 10, 50$ e $80a_0$. A curva azul corresponde a $\lambda = 0.0e/a_0$. As curvas contínuas correspondem a $\lambda = 0.1e/a_0$, enquanto que as curvas tracejadas correspondem a $\lambda = -0.1e/a_0$. Podemos observar que para $\lambda = 0.1e/a_0$ as funções de onda são localizadas nas proximidades de $\varphi = \pi/2$, ficando mais localizadas

conforme aumentamos o valor da distância d do fio ao centro do cilindro. Isso ocorre devido a atração coulombiana entre o elétron confinado à superfície do semi-cilindro infinito e a carga positiva do fio, como indica os perfis do potencial $V_\varphi(\varphi)$ mostrados na Fig. 4.4. Como era de se esperar, para $\lambda = -0.1e/a_0$, as funções de onda tendem a ficar localizadas nas extremidades da superfície, já que o potencial $V_\varphi(\varphi)$ em $\varphi = \pi/2$ é, agora, repulsivo.

Dessa forma, podemos dizer que a técnica *Split Operator* em coordenadas generalizadas nos leva a resultados confiáveis.

5 *Conclusões e Perspectivas*

Nesse trabalho, estudamos em detalhes o formalismo da técnica *Split Operator* em coordenadas cartesianas e desenvolvemos a técnica *Split Operator* em coordenadas generalizadas. Além disso, aplicamos a técnica para estudar o comportamento de um elétron confinado numa região de energia potencial aleatória e de um elétron confinado nas proximidades de uma superfície cilíndrica.

No Capítulo 2, mostramos que a técnica *Split Operator* resume o processo de solução da Equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo a sucessivos processos de simples multiplicação e de solução de sistemas de equações lineares tridiagonais, que podem ser facilmente realizados por um computador.

No Capítulo 3, definimos um modelo unidimensional bastante simples para estudar o comportamento de um elétron em sólido desordenado. Esse modelo possui apenas três parâmetros - L , o tamanho do sistema; γ , o grau de rugosidade do potencial; e NP , o número de pontos da rede - no entanto mostrou possuir os ingredientes básicos para se estudar o fenômeno de Localização de Anderson. Aplicamos a técnica *Split Operator* para obter as funções de onda do estado fundamental de um elétron nesse sistema e sua evolução temporal. Observamos que, se o sistema for muito grande, qualquer rugosidade no potencial faz com que as funções de onda do estado fundamental do elétron fiquem exponencialmente localizadas, implicando, também, numa total ausência de difusão quando analisamos a evolução temporal do elétron representado por uma função de onda inicialmente localizada no centro do sistema. Caso contrário, se o sistema for finito, observamos que o mesmo só ocorre quando o grau de rugosidade γ do potencial é da ordem de $10^6 E_1$, onde E_1 é a energia do estado fundamental do sistema sem rugosidade.

No Capítulo 4, demonstramos as Equações de Schrödinger para uma partícula confinada nas proximidades de uma superfície ou de uma curva qualquer, Eqs. (4.53) e (4.83), respectivamente, onde mostramos a existência de um potencial devido a curvatura da superfície ou da curva que é sempre negativo ou zero. Em particular, obtivemos a Equação de Schrödinger para um elétron confinado nas proximidades da superfície de um cilindro, Eq. (4.65), e aplicamos a

técnica *Split Operator* para resolvê-la. Os resultados obtidos numericamente concordam muito bem com os resultados obtidos analiticamente, demonstrando que a técnica *Split Operator* nos leva a resultados confiáveis.

Como perspectivas para trabalhos futuros, podemos, por exemplo, no problema tratado no Capítulo 2 considerar que a partícula encontra-se na presença de campo magnético, isso modificaria a forma do operador energia cinética e, conseqüentemente, modificaria as expansões realizadas nesse Capítulo. No modelo definido no Capítulo 3, poderíamos introduzir algum tipo de correlação no potencial aleatório a fim de estudar se haveria algum tipo de transição de fase do tipo localizada-delocalizada nas funções de onda provocada pela variação da correlação que poderia ser de curto ou de longo alcance. No problema tratado no Capítulo 4, a possibilidade de novos trabalhos é imensa, visto que podemos trabalhar com qualquer tipo de superfície ou curva e considerar, ou não, a presença de campos eletromagnéticos externos.

APÊNDICE A – Evolução no Tempo Imaginário e Processo de Ortonormalização de Gram-Schmidt

A.1 Evolução no Tempo Imaginário

Consideremos o seguinte operador

$$\hat{U}(\tau, \tau_0) = \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \hat{H}(\tau - \tau_0) \right] , \quad (\text{A.1})$$

obtido fazendo $t = -i\tau$ e $t_0 = -i\tau_0$ no operador evolução temporal, definido na Eq. (2.3), onde τ é conhecido como tempo imaginário [60].

Uma característica importante do operador $\hat{U}(\tau, \tau_0)$ é que, apesar de ser Hermitiano, ele não é unitário, assim a norma da função de onda não é preservada na evolução no tempo imaginário. De fato, o que ocorre é que após um longo tempo a função de onda inicial $\Psi(\vec{r}, \tau_0)$ evolui para a função de onda do estado fundamental $\psi_0(\vec{r})$, desde que

$$a_0 = \int \psi_0^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, \tau_0) d^3r \neq 0 . \quad (\text{A.2})$$

Vejamos porque isso ocorre:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{U}(\tau, \tau_0) \Psi(\vec{r}, \tau_0) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{U}(\tau, \tau_0) \sum_n a_n \psi_n(\vec{r}) , \quad (\text{A.3})$$

onde $\hat{H} \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r})$.

Assim, substituindo a Eq. (A.1) na Eq. (A.3), obtemos

$$\begin{aligned}
\lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{U}(\tau, \tau_0) \Psi(\vec{r}, \tau_0) &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \hat{H}(\tau - \tau_0) \right] \sum_n a_n \psi_n(\vec{r}) \\
&= \sum_n a_n \lim_{\tau \rightarrow \infty} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} E_n(\tau - \tau_0) \right] \psi_n(\vec{r}) \\
&\cong a_0 \exp \left[-\frac{1}{\hbar} E_0(\tau - \tau_0) \right] \psi_0(\vec{r}) .
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Dessa forma, podemos concluir que

$$\psi_0(\vec{r}) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\hat{U}(\tau, \tau_0) \Psi(\vec{r}, \tau_0)}{|\hat{U}(\tau, \tau_0) \Psi(\vec{r}, \tau_0)|} , \tag{A.5}$$

desde que a Eq. (A.2) seja satisfeita.

Este esquema é bastante estável, sendo fracamente dependente da função de onda inicial $\Psi(\vec{r}, \tau_0)$, e a convergência é rápida sucedendo quando

$$\frac{d}{d\tau} E(\tau) = \frac{d}{d\tau} \int \Psi^*(\vec{r}, \tau) \hat{H} \Psi(\vec{r}, \tau) d^3r = 0 . \tag{A.6}$$

A.2 Processo de Ortonormalização de Gram-Schmidt

Podemos obter os estados excitados do sistema combinando a evolução no tempo imaginário com o processo de ortonormalização de Gram-Schmidt [60].

Realizando todo o processo descrito na Seção anterior, obtemos o estado fundamental $\psi_0(\vec{r})$ do sistema descrito pela hamiltoniana \hat{H} . Se repetirmos o mesmo processo, mudando apenas a função de onda inicial, considerando, agora, como função de onda inicial $\Psi_1(\vec{r}, \tau_0)$ ortogonal a $\psi_0(\vec{r})$ e definida como

$$\Psi_1(\vec{r}, \tau_0) = \frac{\Psi(\vec{r}, \tau_0) - a_0 \psi_0(\vec{r})}{|\Psi(\vec{r}, \tau_0) - a_0 \psi_0(\vec{r})|} , \tag{A.7}$$

onde

$$a_0 = \int \psi_0^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, \tau_0) d^3r , \tag{A.8}$$

obteremos o primeiro estado excitado $\psi_1(\vec{r})$ do sistema desde que

$$a_1 = \int \psi_1^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, \tau_0) d^3r \neq 0 . \tag{A.9}$$

Realizando mais uma vez a evolução no tempo imaginário, utilizando uma nova função de

onda inicial $\Psi_2(\vec{r}, \tau_0)$ ortogonal a $\psi_0(\vec{r})$ e $\psi_1(\vec{r})$ e definida como

$$\Psi_2(\vec{r}, \tau_0) = \frac{\Psi(\vec{r}, \tau_0) - a_0\psi_0(\vec{r}) - a_1\psi_1(\vec{r})}{|\Psi(\vec{r}, \tau_0) - a_0\psi_0(\vec{r}) - a_1\psi_1(\vec{r})|} , \quad (\text{A.10})$$

onde

$$a_1 = \int \psi_1^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, \tau_0) d^3r , \quad (\text{A.11})$$

obteremos o segundo estado excitado $\psi_2(\vec{r})$ do sistema desde que

$$a_2 = \int \psi_2^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, \tau_0) d^3r \neq 0 . \quad (\text{A.12})$$

Dessa forma, podemos obter todos os estados excitados do sistema repetindo a evolução no tempo imaginário seguidas vezes, tendo cuidado apenas de que a função de onda inicial seja ortogonal aos estados obtidos anteriormente.

APÊNDICE B – Demonstrações Matemáticas

Por uma questão de completeza, nesse Apêndice, apresentamos as demonstrações das fórmulas importantes utilizadas nessa Dissertação.

i) Queremos demonstrar a seguinte fórmula

$$\exp [\varepsilon (\hat{A}_1 + \hat{A}_2)] = \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp[\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (\text{B.1})$$

Demonstração:

Por definição, a exponencial de um operador \hat{A} é [34]

$$\exp [\hat{A}] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!}. \quad (\text{B.2})$$

Assim,

$$\begin{aligned} \exp [\varepsilon (\hat{A}_1 + \hat{A}_2)] &= 1 + \varepsilon (\hat{A}_1 + \hat{A}_2) + \frac{\varepsilon^2}{2!} (\hat{A}_1 + \hat{A}_2)^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ &= 1 + \varepsilon \hat{A}_1 + \varepsilon \hat{A}_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_1 \hat{A}_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2 \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_1^2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Por outro lado,

$$\begin{aligned} \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp[\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] &= \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{8} \hat{A}_1^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right) \left(1 + \varepsilon \hat{A}_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right) \\ &\quad \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{8} \hat{A}_1^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right) \\ &= \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{8} \hat{A}_1^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right) \\ &\quad \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{8} \hat{A}_1^2 + \varepsilon \hat{A}_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2 \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right) \\ &= 1 + \varepsilon \hat{A}_1 + \varepsilon \hat{A}_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_1 \hat{A}_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2 \hat{A}_1 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_1^2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \hat{A}_2^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Comparando as Eqs. (B.3) e (B.4), concluímos que

$$\exp [\varepsilon (\hat{A}_1 + \hat{A}_2)] = \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp [\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (\text{B.5})$$

■

ii) Queremos demonstrar a seguinte fórmula

$$\exp [\varepsilon (\hat{A}_1 + \hat{A}_2 + \hat{A}_3)] = \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_3 \right] \exp [\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_3 \right] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (\text{B.6})$$

Demonstração:

Utilizando a Eq. (B.1), podemos escrever

$$\begin{aligned} \exp [\varepsilon (\hat{A}_1 + \hat{A}_2 + \hat{A}_3)] &= \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp [\varepsilon (\hat{A}_2 + \hat{A}_3)] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ &= \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \left\{ \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_3 \right] \exp [\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_3 \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \right\} \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ &= \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_3 \right] \exp [\varepsilon \hat{A}_2] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_3 \right] \exp \left[\frac{\varepsilon}{2} \hat{A}_1 \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

■

iii) Queremos demonstrar a seguinte fórmula

$$\exp (\varepsilon \hat{A}) = \left[1 - \frac{\varepsilon \hat{A}}{2} \right]^{-1} \left[1 + \frac{\varepsilon \hat{A}}{2} \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^4). \quad (\text{B.8})$$

Demonstração:

$$\exp (\varepsilon \hat{A}) = 1 \exp (\varepsilon \hat{A}) = \left[\exp \left(-\frac{\varepsilon \hat{A}}{2} \right) \right]^{-1} \left[\exp \left(-\frac{\varepsilon \hat{A}}{2} \right) \right] \exp (\varepsilon \hat{A}). \quad (\text{B.9})$$

Assim,

$$\exp (\varepsilon \hat{A}) = \left[\exp \left(-\frac{\varepsilon \hat{A}}{2} \right) \right]^{-1} \exp \left(\frac{\varepsilon \hat{A}}{2} \right). \quad (\text{B.10})$$

Utilizando a Eq. (B.2), obtemos

$$\exp (\varepsilon \hat{A}) = \left[1 - \frac{\varepsilon \hat{A}}{2} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right]^{-1} \left[1 + \frac{\varepsilon \hat{A}}{2} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right] \quad (\text{B.11})$$

e, portanto,

$$\exp(\varepsilon \hat{A}) = \left[1 - \frac{\varepsilon \hat{A}}{2}\right]^{-1} \left[1 + \frac{\varepsilon \hat{A}}{2}\right] + \mathcal{O}(\varepsilon^4). \quad (\text{B.12})$$

■

iv) Queremos demonstrar as seguintes fórmulas

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (\text{B.13})$$

e

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2). \quad (\text{B.14})$$

Demonstração:

A série de Taylor de uma função $f(x)$ pode ser definida como

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{df(x)}{dx}\Delta x + \frac{1}{2!} \frac{d^2f(x)}{dx^2}\Delta x^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3f(x)}{dx^3}\Delta x^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4f(x)}{dx^4}\Delta x^4 + \dots, \quad (\text{B.15})$$

ou ainda, trocando Δx por $-\Delta x$

$$f(x - \Delta x) = f(x) - \frac{df(x)}{dx}\Delta x + \frac{1}{2!} \frac{d^2f(x)}{dx^2}\Delta x^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3f(x)}{dx^3}\Delta x^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4f(x)}{dx^4}\Delta x^4 - \dots. \quad (\text{B.16})$$

Subtraindo a Eq. (B.16) da Eq. (B.15), obtemos

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} + \left(-\frac{1}{3!} \frac{d^3f(x)}{dx^3}\Delta x^2 - \frac{1}{5!} \frac{d^5f(x)}{dx^5}\Delta x^4 - \dots\right). \quad (\text{B.17})$$

Assim,

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2), \quad (\text{B.18})$$

onde

$$\mathcal{O}(\Delta x^2) = -\frac{1}{3!} \frac{d^3f(x)}{dx^3}\Delta x^2 - \frac{1}{5!} \frac{d^5f(x)}{dx^5}\Delta x^4 - \dots \quad \mathbf{c.q.d.} \quad (\text{B.19})$$

Agora, se somarmos as Eqs. (B.15) e (B.16), obteremos que

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{\Delta x^2} + \left(-\frac{2}{4!} \frac{d^4f(x)}{dx^4}\Delta x^2 - \frac{2}{6!} \frac{d^6f(x)}{dx^6}\Delta x^4 - \dots\right). \quad (\text{B.20})$$

Dessa forma,

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2), \quad (\text{B.21})$$

onde

$$\mathcal{O}(\Delta x^2) = -\frac{2}{4!} \frac{d^4 f(x)}{dx^4} \Delta x^2 - \frac{2}{6!} \frac{d^6 f(x)}{dx^6} \Delta x^4 - \dots \quad \mathbf{c.q.d.} \quad (\text{B.22})$$



Referências Bibliográficas

- [1] R. P. Feynman, R. B. Leighton e M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics Vol. III: Quantum Mechanics* (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1965).
- [2] E. H. Wichmann, *Berkeley Physics Course, Vol. 4: Quantum Physics*, preliminary edition (McGraw-Hill, New York, 1967).
- [3] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (Prentice Hall, New Jersey, 1995).
- [4] M. D. Feit, J. A. Fleck e A. Steiger, Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method, *J. Comput. Phys.* **47** 412-433 (1982).
- [5] M. D. Feit, J. A. Fleck, Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method II: Vibrational energy levels of triatomic molecules, *J. Chem. Phys.* **78** 301-308 (1983).
- [6] M. D. Feit, J. A. Fleck, Wave Packet Dynamics and Chaos in the Hénon-Heiles system, *J. Chem. Phys.* **80** 2578-2584 (1984).
- [7] M. H. Degani, Stark Ladders in Strongly coupled GaAs-AlAs superlattices, *Appl. Phys. Lett.* **59** 57-59 (1991).
- [8] M. H. Degani e J. P. Leburton, Single-electron States and Conductance in Lateral-surface Superlattices, *Phys. Rev. B* **44** 10901-10904 (1991).
- [9] M. H. Degani, Competition Between Shallow-impurity and T-shaped Quantum-wire states, *Phys. Rev. B* **66** 233306-1 - 233306-4 (2002).
- [10] C. L. N. de Oliveira, J. S. de Sousa, J. A. K. Freire, G. A. Farias, V. N. Freire e M. H. Degani, Lifetime of Quasi-Bound States in Open Semiconductor Quantum Structures, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, No.8 3031-3034 (2005).
- [11] G. A. Farias, M. H. Degani, J. A. K. Freire, J. C. Silva e R. Ferreira, Impurities and Geometrical Effects on the Electron Energy Spectrum of Quantum Rings, *Phys. Rev. B* **77** 085316-1 - 085316-9 (2008).
- [12] M. R. Hermann e J. A. Fleck, Split-Operator Spectral Method for Solving the Time-dependent Schrödinger Equation in Spherical Coordinates, *Phys. Rev. A* **38** 6000-6012 (1988).
- [13] J. M. Pereira, F. M. Peeters, A. Chaves e G. A. Farias, Klein Tunneling in Single and Multiple Barriers in Graphene, *Semicond. Sci. Technol.* **25** 1-9 (2010).
- [14] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1994).

- [15] M. Suzuki, Fractal Decomposition of Exponential Operators with applications to many-body theories and Monte Carlo Simulations, *Phys. Lett. A* **146** 319-323 (1990).
- [16] P. L. DeVries, *A First Course in Computational Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [17] W. A. Strauss, *Partial Differential Equations* (John Wiley & Sons, New York, 1992).
- [18] W. A. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [19] H. P. Hsu, *Análise Vetorial* (Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1972).
- [20] T. Frankel, *The Geometry of Physics, An Introduction* (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).
- [21] D. J. Struik, *Lectures on Classical Differential Geometry* (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1961).
- [22] http://en.wikipedia.org/wiki/Curvilinear_coordinates
- [23] E. Butkov, *Mathematical Physics* (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1968).
- [24] G. B. Arfken, H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicist* (Harcourt Academic Press, San Diego, 2001).
- [25] R. C. T. da Costa, Quantum Mechanics of a Constrained Particle, *Phys. Rev. A* **23**, 1982-1987 (1981).
- [26] R. C. T. da Costa, Constraints in Quantum Mechanics, *Phys. Rev. A* **25**, 2893-2900 (1982).
- [27] R. C. T. da Costa, Constraints in Quantum Mechanics, *Eur. J. Phys.* **7**, 269-273 (1986).
- [28] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido* (LTC Editora, Rio de Janeiro, 2006).
- [29] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- [30] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids* (John Wiley & Sons, New York, 1983).
- [31] P. W. Anderson, Absence of Diffusion in Certain Random Lattices, *Phys. Rev.* **109**, 1492-1505 (1958).
- [32] R. J. Bell e P. Dean, Atomic Vibrations in Vitreous Silica, *Discuss. Faraday Soc.* **50**, 55-61 (1970).
- [33] J. T. Edwards e D. J. Thouless, Numerical Studies of Localization in Disordered Systems, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 807-820 (1972).
- [34] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë, *Quantum Mechanics, Vol.1* (Hermann e John Wiley & Sons, Paris, 1977).
- [35] H. Shull e G. G. Hall, Atomic Units, *Nature* **184**, 1559-1560 (1959).

- [36] http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_units
- [37] M. R. Spiegel, Probabilidade e Estatística (McGraw-Hill do Brasil, Rio de Janeiro, 1977).
- [38] H. D. Young, Statistical Treatment of Experimental Data (McGraw-Hill, New York, 1962).
- [39] T. Ando, A. B. Fowler e F. Stern, Electronic Properties of Two-dimensional Systems, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 437-672 (1982).
- [40] M. L. Leadbeater, C. L. Foden, J. H. Burroughes, M. Pepper, T. M. Burke, L. L. Wang, M. P. Grimshaw, e D. A. Ritchie, Magnetotransport in a Nonplanar Two-dimensional Electron Gas, *Phys. Rev. B* **52**, R8629-R8632 (1995).
- [41] A. Lorke, R. J. Luyken, A. O. Gorov, J. P. Kotthaus, J. M. Garcia e P. M. Petroff, Spectroscopy of Nanoscopic Semiconductor Rings, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2223-2226 (2000).
- [42] O. G. Schmidt e K. Eberl, Thin Solid Films Roll up into Nanotubes, *Nature* **410**, 168 (2001).
- [43] S. Tanda, T. Tsuneta, Y. Okajima, K. Inagaki, K. Yamaya e N. Hatakenaka, A Möbius Strip of Single Crystals, *Nature* **417**, 397-398 (2002).
- [44] X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles e J. L. Goldman, High-performance Thin-film Transistors Using Semiconductor Nanowires and Nanoribbons, *Nature* **425**, 274-278 (2003).
- [45] A. Lorke, S. Böhm e W. Wegscheider, Curved Two-dimensional Electron Gases, *Superlattices Microstruct.* **33**, 347-356 (2003).
- [46] M. Grayson, D. Schuh, M. Bichler, M. Huber, G. Abstreiter, L. Hoeppe, J. Smet e K. von Klitzing, Quantum Hall Effect in a Two-dimensional Electron System Bent by 90° , *Physica E* **22**, 181-184 (2004).
- [47] N. Shaji, H. Qin, R. H. Blick, L. J. Klein, C. Deneke e O. G. Schmidt, Magneto Transport Through Two-dimensional Electron Gas in a Tubular Geometry, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 042101-1 - 042101-3 (2007).
- [48] M. Burguess e B. Jensen, Fermions near Two-dimensional Surfaces, *Phys. Rev. A* **48**, 1861-1868 (1993).
- [49] P. Exner e P. Seba, Bound States in Curved Quantum Waveguides, *J. Math. Phys.* **30**, 2574-2580 (1989).
- [50] M. Encinosa e B. Etemadi, Energy Shifts Resulting from Surface Curvature of Quantum Nanostructures, *Phys. Rev. A* **48**, 77-81 (1998).
- [51] M. V. Entin e L. I. Magarill, Spin-orbit Interaction of Electrons on a Curved Surface, *Phys. Rev. B* **64**, 085330-1 - 085330-5 (2001).
- [52] S. N. Shevchenko e Y. A. Kolesnichenko, Effect of Curvature on Conductance of the Quantum Wire, *Physica E* **14**, 177-179 (2002).
- [53] V. Vitelli e A. M. Turner, Anomalous Coupling Between Topological Defects and Curvature, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 215301-1 215301-4 (2004).

- [54] J. Gravesen, M. Willatzen e L. C. L. Y. Voon, Schrödinger Problems for Surfaces of Revolutions - The Finite Cylinder as a Test Example, *J. Math. Phys.* **46**, 012107-1 - 012107-6 (2005).
- [55] M. Encinosa, Coupling Curvature to a Uniform Magnetic Field: An Analytic and Numerical Study, *Phys. Rev. A* **73**, 012102-1 - 012102-6 (2006).
- [56] G. Ferrari, A. Bertoni, G. Goldoni e E. Molinari, Cylindrical Two-dimensional Electron Gas in a Transverse Magnetic Field, *Phys. Rev. B* **78**, 115326-1 - 115326-10 (2008).
- [57] V. Atanasov e R. Dandoloff, Curvature-induced Quantum Behaviour on a Helical Nanotube, *Phys. Lett. A* **372**, 6141-6144 (2008).
- [58] V. Atanasov e A. Saxena, Tuning the Electronic Properties of Corrugated Graphene: Confinement, Curvature, and Band-gap Opening, *Phys. Rev. B* **81**, 205409-1 - 205409-8 (2010).
- [59] H. M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica 3 (Eletromagnetismo)* (Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1999).
- [60] R. Shankar, *Principles of Quantum Mechanics* (Plenum Press, New York, 1994).