

O Potencial de Lennard-Jones: Aplicação à Moléculas Diatômicas

(The Lennard-Jones Potential: application to diatomic molecules)

Adenilson J. Chiquito* e Norton G. de Almeida

Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos

Rodovia Washigton Luiz, Km 235, Caixa Postal 676, CEP: 13565-905 São Carlos - São Paulo

Recebido em 3 de Março, 1998

Neste trabalho determinamos numericamente as autoenergias para uma molécula diatômica cujos átomos integrantes estão sujeitos ao potencial de Lennard-Jones. Uma descrição bastante didática do surgimento desse potencial é apresentada. As energias de ligação foram calculadas através das regras de quantização de Bohr-Wilson-Sommerfeld e pela solução da equação de Schrödinger.

In this work we find by numerical methods the binding energy for some diatomic molecules whose atoms are subject to the Lennard-Jones potential. We also discuss in detail how to obtain this potential. The binding energies were calculated by mean of two forms: using the Bohr-Wilson-Sommerfeld quantization rules and solving the Schrödinger equation.

I Introdução

As aplicações do potencial de Lennard-Jones (L-J) são bastante variadas, mas a mais conhecida é a que envolve o tratamento de moléculas diatômicas como oxigênio e hidrogênio. O estudo de uma molécula diatômica, considerando-se que o potencial que descreve as interações entre seus átomos constituintes é o potencial L-J, é um exemplo rico em conceitos físicos que contribui em muito para a formação básica em Física. Além disso, a solução computacional deste problema faz uso de conceitos básicos em análise numérica (como derivadas e integrais), permitindo a ligação entre o uso de ferramentas computacionais e a solução de problemas físicos. No que segue, abordamos o surgimento deste potencial e sua aplicação à uma molécula diatômica.

Quando tratamos moléculas é comum considerarmos que a cada movimento dos núcleos os elétrons se rearranjam rapidamente em torno deles, de modo que podemos desprezar as possíveis deformações da nuvem eletrônica (aproximação de Bohr-Oppenheimer) [1]. Essa consideração pode ser sempre usada, desde que a massa nuclear é muitas vezes maior que a massa eletrônica. Uma molécula simples pode ser formada pelo acoplamento de dois átomos, ionizados ou não, se houver uma resultante de forças que impeça a separação

(dissociação). Vamos considerar a interação entre dois átomos neutros que estão separados por uma distância muito maior que o raio de qualquer um deles. Apesar de neutros, esses átomos podem apresentar um momento dipolar local não nulo devido ao movimento dos elétrons ao redor do núcleo, e isso se traduz por uma interação (força) atrativa, conhecida como força de Van der Waals [2, 3, 4]. À medida que a distância entre os átomos vai diminuindo, outra interação começa a ser importante: a proximidade de cargas de mesmo sinal origina uma força repulsiva eletrostática (repulsão coulombiana). O resultado final da competição entre estas duas forças é a formação e coesão de uma molécula.

Como essas forças dependem apenas da distância, elas são conservativas, ou em outras palavras, o trabalho realizado por elas somente depende dos pontos inicial e final do movimento considerado. Isto significa que podemos associar a tais forças um potencial $U(r)$ tal que a força seja obtida através do seu gradiente:

$$F = \nabla U \quad (1)$$

Um potencial $U(r)$ que retém as características de repulsão e atração discutidas acima, foi proposto por Lennard-Jones, e é escrito como:

*pajc@power.ufscar.br

$$U(r) = 4V_0 \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

no qual, V_0 é o profundidade do poço de potencial e a é uma constante com dimensão de comprimento. A figura 1 mostra como é a forma deste potencial. O ponto $r = r_{\min}$ corresponde à posição de equilíbrio estável, e as energias negativas ($U(r) < 0$) correspondem aos átomos ligados formando moléculas (energias discretas), enquanto que as energias positivas ($U(r) > 0$) formam um contínuo e correspondem à molécula dissociada (átomos separados). Portanto, $U(r) = V_0$ é a energia necessária para a dissociação de uma molécula. Energias negativas muito próximas de $E = V_0$ correspondem à pequenas vibrações, ou seja, pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio $r = r_{\min}$.

Neste caso o potencial L-J pode ser aproximado por uma parábola, cuja expressão pode ser facilmente obtida expandindo-se o potencial L-J (equação (2)) em uma série de Taylor centrada no ponto de mínimo:

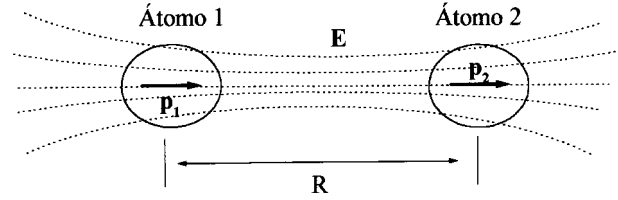


Figura 1. Forma do potencial de Lennard-Jones. Os pontos r_{in} e r_{out} indicam os pontos de retorno clássicos e r_{\min} representa o mínimo do potencial. Próximo a esse mínimo, pode-se aproximar o potencial L-J por uma parábola (ver texto).

$$U(r) = U(r_{\min}) + \frac{dU(r_{\min})}{dr}(r - r_{\min}) + \frac{1}{2!} \frac{d^2U(r_{\min})}{dr^2}(r - r_{\min})^2 \quad (3)$$

$$= V_0 + \frac{57.1464V_0a^2}{2}(r - r_{\min})^2 \quad (4)$$

onde $U(r_{\min}) = V_0$ é o valor do potencial no fundo do poço e $\frac{dU(r_{\min})}{dr} = 0$ pois a força é nula no ponto de mínimo.

À medida que a energia aumenta, as amplitudes das oscilações também aumentam, mas permanecem limitadas à distância entre os pontos de retorno (r_{in} e r_{out}) enquanto o limite $E = 0$ não é alcançado. Se a energia continuar aumentando até tornar-se maior que zero, a distância entre os pontos de retorno será infinita e a molécula será dissociada (rigorosamente, um dos pontos de retorno (r_{out}) não poderá ser definido).

Na próxima seção, discutiremos os aspectos quantitativos do potencial de Lennard-Jones e faremos a aplicação deste potencial para uma sistema físico real, como uma molécula diatômica (como O_2 ou H_2). Para o estudo de uma molécula, é necessária a determinação dos níveis de energia existentes e isto será feito numericamente através das condições de quantização de Bohr-Wilson-Sommerfeld e da solução da equação de Schrödinger.

II Teoria

Em primeiro lugar, devemos escrever o hamiltoniano do sistema. Como uma boa aproximação para o hamiltoniano que descreve uma molécula, podemos tomar a forma aditiva abaixo:

$$H = H_t + H_e + H_r + H_v \quad (5)$$

onde H_t é o hamiltoniano que descreve o movimento translacional, H_e , é o hamiltoniano relacionado com o movimento dos elétrons, H_r descreve o movimento da molécula em torno do seu centro de massa e H_v está relacionado com o movimento vibracional dos núcleos dos átomos, um em relação ao outro. Nesta forma aditiva [2], os movimentos relacionados a cada um dos termos estão separados e as energias correspondentes podem ser calculadas independentemente. A componente eletrônica é geralmente muito maior do que kT e pode ser aproximada pela energia do primeiro estado excitado. A componente rotacional pode ser tratada considerando a molécula como um rotor rígido, sendo proporcional ao momento angular. A componente translacional está relacionada apenas com o movimento do

centro de massa e é proporcional a $P^2/2\mu$ (P = momento do centro de massa, μ = massa reduzida da molécula). Finalmente, a componente vibracional descreve os estados ligados, que são o objeto de interesse deste trabalho. Discutiremos em seguida como obter a componente H_v .

A origem da interação atrativa ou da interação de Van der Waals descrita na seção anterior pode ser obtida com base no seguinte modelo: consideremos dois átomos neutros separados por uma distância R , muito maior que o raio nuclear de cada um deles. A neutralidade implica um número igual de cargas positivas e negativas e se a distribuição destas cargas for rígida, nunca haverá interação (atrativa ou repulsiva) entre estes átomos. Porém, sabemos que os elétrons estão em constante movimento ao redor dos núcleos mesmo no mais baixo estado eletrônico do átomo, e num dado instante t pode-se ter um momento de dipolo não nulo (a média temporal do momento de dipolo, por outro lado, é nula). Na figura 2, temos um esquema dessa situação: no instante t_1 , o movimento eletrônico no átomo 1 dá origem a um momento de dipolo \vec{p}_1 que produz um campo \vec{E} em todo o espaço. Em geral, um campo \vec{E} produzido por duas distribuições de carga separadas por uma distância R como em nosso caso, pode ser escrito em termos dos momentos de dipolo das distribuições [5], como (considerando a origem em uma das cargas):

$$\vec{E} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\vec{p}_1}{R^3} - \frac{3\vec{R} \cdot \vec{p}_1}{R^5} \vec{R} \right] \quad (6)$$

O átomo 2 sujeito a este campo tornar-se-á polarizado com um momento de dipolo \vec{p}_2 , que surge como resposta da polarizabilidade α da distribuição de carga deste átomo ao campo externo aplicado. O momento induzido pode ser escrito como:

$$\vec{p}_2 = \alpha \cdot \vec{E} \quad (7)$$

A energia potencial adquirida por um dipolo elétrico sujeito a um campo \vec{E} é dado por:

$$V = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -\alpha \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \quad (8)$$

Substituindo as equações (6) e (7) na equação (8), obtemos uma expressão para a energia potencial de interação dos dois átomos separados pela distância R :

$$V(R) = \left[\frac{-\alpha}{4\pi\epsilon_0} (1 + 3\cos^2\theta) \right] \frac{p_1}{R^6} \equiv \frac{cte}{R^6} \quad (9)$$

Comparando as equações (2) e (9), observamos que a interação atrativa proposta ($\sim \frac{1}{r^6}$) é correspondente à descrição analítica obtida para a interação.

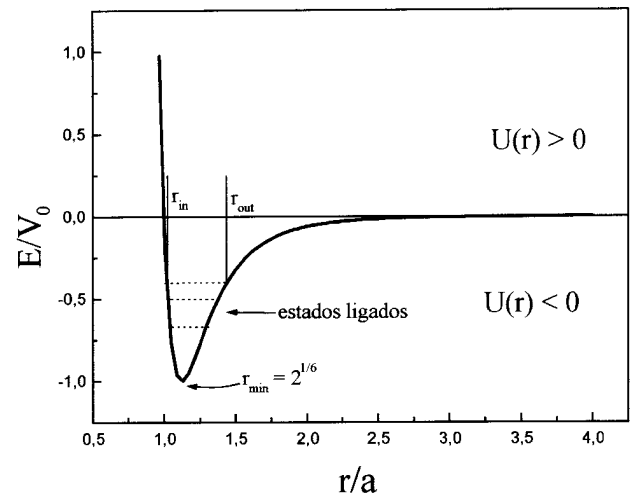


Figura 2. Interação eletrostática entre dois átomos: o movimento eletrônico (representado pelo momento \vec{p}_1) no átomo 1 produz um campo elétrico em todo o espaço e induz no átomo 2 um momento de dipolo (\vec{p}_2). A interação entre os dois momentos de dipolo dá origem a uma força atrativa entre os átomos.

Conforme os átomos aproximam-se, suas distribuições eletrônicas gradualmente vão se sobrepondo e daí surge uma interação repulsiva, composta de duas contribuições: a repulsão eletrostática devido à proximidade de cargas elétricas de mesmo sinal e a repulsão provocada pelo princípio de exclusão de Pauli. Quando a nuvem eletrônica do átomo 1 se sobrepõe à do átomo 2, há a tendência dos elétrons do átomo 1, por exemplo, em ocupar os estados (já ocupados) do átomo 2. O princípio de exclusão de Pauli impede que uma ocupação múltipla ocorra e impõe que alguns elétrons sejam promovidos a estados de energia maior não ocupados. Este processo aumenta a energia do sistema dando uma contribuição repulsiva para a interação, como visto na região onde $E > 0$ na figura 1. A forma adotada para o potencial repulsivo descrito acima é empírica, baseada no ajuste de dados experimentais obtidos de medidas de propriedades termodinâmicas de gases nobres como o argônio, xenônio, neônio e outros. Através destes ajustes, chegou-se a uma lei de potência semelhante à do potencial atrativo:

$$V(R) = \frac{cte}{R^{12}} \quad (10)$$

A equação (2) proposta por Lennard-Jones leva em conta os comportamentos assintóticos (9) e (10). Uma

vez que sabemos como surge o potencial de interação entre os átomos de uma molécula e também conhecemos a sua forma, podemos escrever o hamiltoniano como

$$H_v = \frac{p^2}{2m} + U(r) \quad (11)$$

e encontrar as energias vibracionais características desta molécula.

III Resolução numérica

Nosso problema consiste na obtenção dos estados ligados que, com sabemos, formarão um conjunto discreto de energias entre $-V_0$ e 0. Estamos interessados somente nas energias de vibração das moléculas, as quais podem ser obtidas por duas formas:

1. explorando a proximidade de um comportamento clássico das moléculas em função da grande massa de seus núcleos, de modo a aplicarmos as regras de quantização de Bohr-Wilson-Sommerfeld;
2. resolvendo a equação de Schrödinger para o sistema.

Para efeito de comparação entre a “velha” e “moderna” Mecânica Quântica, utilizaremos as duas formulações dadas acima.

III.1 Solução pela regra de Bohr-Wilson-Sommerfeld (BWS)

O primeiro passo para a aplicação deste método consiste em resolver as equações clássicas de movimento. Baseados no formalismo hamiltoniano, fazemos uso das

coordenadas q_1, \dots, q_{3N} e dos momentos canonicamente conjugados p_1, \dots, p_{3N} como variáveis independentes. A regra de quantização BWS introduz a suposição de que somente as órbitas clássicas que obedecem a

$$\oint p_k dq_k = (n + \frac{1}{2})\hbar \quad (12)$$

são permitidas. Essa integral é chamada de integral de ação [1] ou simplesmente ação e pode ser aplicada somente a sistemas periódicos.

Um modelo unidimensional que descreve o movimento periódico de aproximação e afastamento dos núcleos (que não necessariamente precisa ser harmônico) deve ter uma energia total constante dada pela soma das energias potencial e cinética, e pode ser escrita como (compare com a equação (11)):

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x) \quad (13)$$

onde p é o momento relativo dos núcleos, m é a massa reduzida do sistema e $U(x)$ é o potencial L-J. Assim, podemos tratar o movimento periódico dos núcleos para uma energia E (que é uma constante do movimento) definindo uma trajetória fechada no espaço de fase $p \times x$ (vide figura 4). Classicamente, haverá infinitas trajetórias possíveis associadas a cada energia pertencente ao intervalo $-V_0 < E < 0$, e cada uma delas será descrita por:

$$p(x) = \pm \sqrt{2m(E - U(x))} \quad (14)$$

As energias quantizadas são obtidas quantizando o movimento de acordo com a regra BWS (equação (12)). Para este fim, colocando-se a equação (14) na equação (12), encontramos:

$$S(E_n) = 2 \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{1/2} \int_{x_{in}}^{x_{out}} [E_n - U(x)]^{1/2} dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\pi \quad (15)$$

Nossa tarefa agora é resolver a equação (15) lembrando que $U(x)$ é dado pelo potencial de L-J (equação (2)). Para tratar o problema computacionalmente [6, 7], é conveniente definirmos algumas quantidades adimensionais para evitar erros advindos de grandezas muito grandes ou muito pequenas. Definindo:

$$\varepsilon_n = \frac{E_n}{V_0} \quad (16)$$

$$y = \frac{x}{a} \quad (17)$$

$$\gamma = \left(\frac{2ma^2 V_0}{\hbar^2} \right) \quad (18)$$

as equações (15) e (14) podem ser reescritas respectivamente por:

$$S(E_n) = \gamma \int_{x_{in}}^{x_{out}} \left[\varepsilon_n - 4 \left[\left(\frac{1}{y} \right)^{12} - \left(\frac{1}{y} \right)^6 \right] \right]^{1/2} dy = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\pi \quad (19)$$

$$p(y) = \pm \sqrt{2mV_0 \left(\varepsilon_n - 4 \left[\left(\frac{1}{y} \right)^{12} - \left(\frac{1}{y} \right)^6 \right] \right)} \quad (20)$$

Também, com estas substituições o potencial L-J (equação (2)) fica “normalizado”, isto é, $V_0 = -1$ e $x_{min} = 2^{1/6}$, como mostrado na figura 1.

A quantidade γ define a natureza do sistema. Como \hbar é uma constante universal, o limite clássico é obtido para γ grande, e o limite quântico para γ pequeno. Conhecendo o momento de inércia da molécula e sua energia de dissociação, é possível determinar por meios experimentais os parâmetros a e V_0 , e finalmente γ . Os detalhes do cálculo computacional estão no apêndice A.

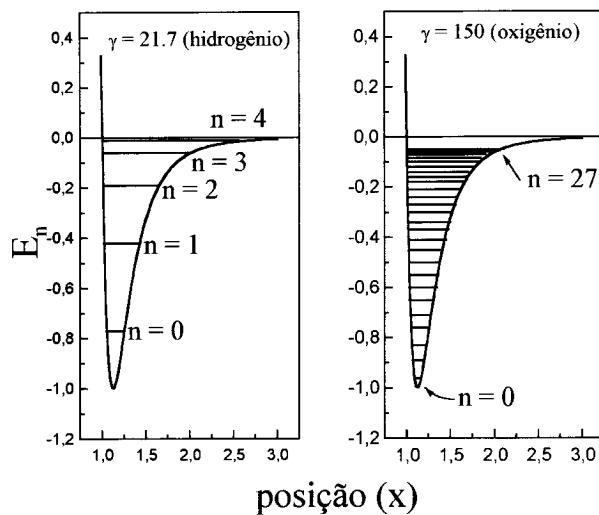


Figura 3. Estados ligados para duas moléculas próximas dos limites quântico (hidrogênio) e clássico (oxigênio). Note que o espaçamento entre os níveis é bastante grande para os estados mais baixos, e conforme a energia fica menos negativa, este espaçamento vai diminuindo até tornar-se um contínuo.

Na figura 3 estão as energias dos estados ligados no poço de potencial L-J para $\gamma = 21.7$ e $\gamma = 150$. À medida que γ cresce (aqui mostrados apenas dois casos), os níveis de energia vão ficando menos espaçados, tendendo para um contínuo, correspondendo ao limite clássico. Este mesmo comportamento pode ser visto na figura 4, em que as curvas mais internas no espaço de fase se aproximam de uma elipse. Para grandes valores de γ , o número de trajetórias mais internas com um comportamento elíptico aumenta, aproximando-se

do limite clássico. O comportamento harmônico sempre será verificado para estados ligados mais próximos do fundo do poço, enquanto que para energias próximas de zero, o comportamento anarmônico é sempre verificado, e no limite de dissociação da molécula não haverá a convergência das curvas inferiores e superiores.

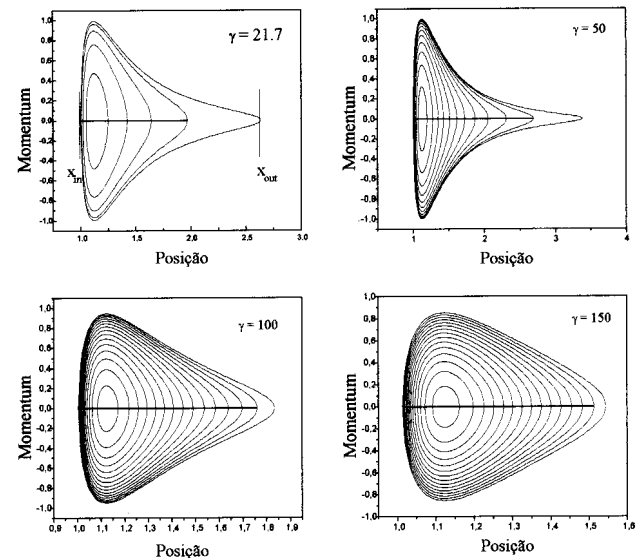


Figura 4. Trajetórias no espaço de fase para quatro valores de γ .

Na figura 5 estão as energias calculadas para os estados ligados mais próximos do fundo do poço que apresentam um comportamento parabólico. A reta mostra os resultados obtidos analiticamente para um potencial parabólico; os pontos sobre essa reta foram calculados numericamente utilizando a expansão até segunda ordem do potencial L-J (equação (4)). Podemos notar que para estados mais excitados (mais afastados do fundo do poço) os resultados ficam acentuadamente divergentes e enquanto o potencial parabólico prediz um número infinito de estados ligados, no potencial L-J as energias vão convergindo para um valor próximo de zero indicando um número finito de estados ligados.

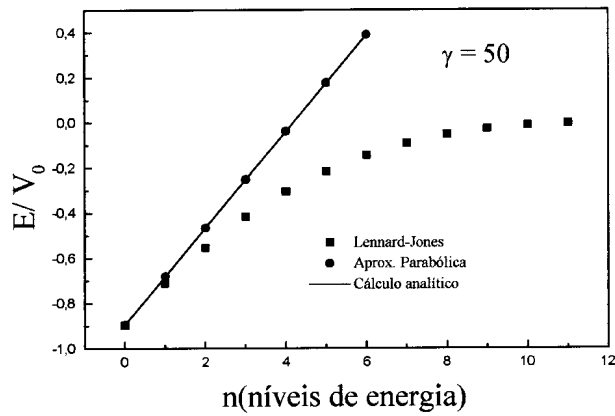


Figura 5. Comparação entre as energias calculadas numericamente e analiticamente para a aproximação parabólica do potencial L-J e as energias calculadas com o potencial L-J. Para discussão, ver texto.

III.2 Solução pela equação de Schrödinger

Estamos interessados nos estados vibracionais com energias E_n , descritos por níveis ligados com autofunções $\psi_n(x)$ que são as soluções da equação de Schrödinger:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (21)$$

onde $V(x) = U(x)$, o potencial de L-J.

A solução desta equação diferencial fornece automaticamente as autoenergias e autofunções procuradas. Para tratar o problema computacionalmente [7], algumas mudanças devem ser feitas na equação de Schrödinger (equação (21)), que pode ser reescrita como:

$$\left[\frac{1}{\gamma} \frac{d^2}{dy^2} + v(y) - \varepsilon_n \right] \psi_n(y) = 0 \quad (22)$$

com

$$v(y) = 4 \left[\frac{1}{y^{12}} - \frac{1}{y^6} \right]$$

e $\varepsilon_n = E_n/V_0$. A quantidade γ é a mesma que foi definida na equação (18).

Na forma da equação (22), a equação de Schrödinger está pronta para a aplicação de um método numérico para sua solução. Mais detalhes acerca do método computacional podem ser vistos no apêndice A.

Na figura 6 mostramos alguns valores das energias de ligação e suas respectivas funções de onda para um γ fixo ($\gamma = 50$). À medida que a energia de ligação aumenta (vai se tornando menos negativa), a possibilidade de dissociação também aumenta, e portanto a função de onda tenderá para um comportamento oscilatório puro, característico de ondas livres.

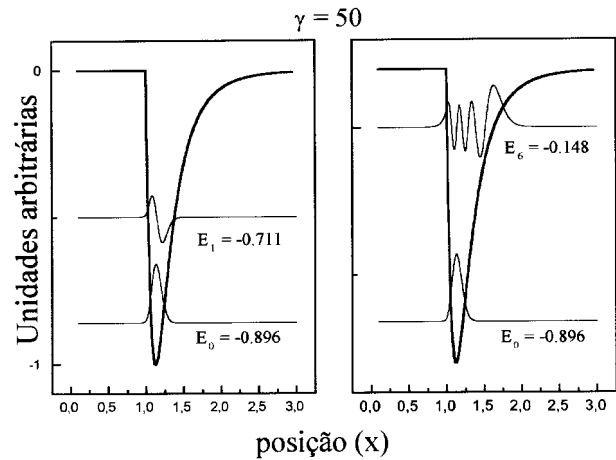


Figura 6. Figura comparativa entre as funções de onda encontradas para $\gamma = 50$ através da solução da equação de Schrödinger. Como explicado no texto, para estados mais próximo de $E = 0$, há a tendência da molécula em dissociar-se. Os gráficos apresentados não estão em escala.

Na tabela 1 estão os resultados numéricos para as energias obtidos pelo método de BWS e pela resolução direta da equação de Schrödinger. Podemos notar que para $\gamma = 21.7$ os dois resultados diferem ligeiramente, enquanto que para $\gamma = 200$ os dois resultados estão muito próximos, o que é esperado, pois para grandes valores de γ o comportamento do sistema é aproximadamente clássico, situação na qual melhor se aplica a regra de quantização de BWS.

$(\gamma=21.7)$	BWS	Schröd.	$(\gamma=100)$	BWS	Schröd.	$(\gamma=200)$	BWS	Schröd.
$n = 1$	-0.772	-0.775	$n = 1$	-0.947	-0.947	$n = 1$	-0.973	-0.973
$n = 2$	-0.421	-0.430	$n = 2$	-0.847	-0.848	$n = 2$	-0.921	-0.922
$n = 3$	-0.194	-0.206	$n = 3$	-0.754	-0.755	$n = 3$	-0.871	-0.872

Tabela 1: Comparação entre as energias encontradas para os três primeiros estados ligados para alguns valores de γ . Note a proximidade nos valores das energias para $\gamma = 200$, enquanto que para $\gamma = 21.7$ o espaçamento é bastante acentuado.

IV Conclusão

Neste trabalho fizemos um estudo o mais didático possível sobre o surgimento do potencial de Lennard-Jones e ressaltamos a sua importância para o estudo de moléculas diatômicas. Também mostramos os passos necessários para se implementar computacionalmente o processo de obtenção das energias de ligação dessas moléculas. Mostramos como utilizar dois métodos para a obtenção das energias de ligação: pela regra de quantização de Bohr- Sommerfeld-Wilson e pela resolução direta da equação de Schrödinger. Em um trabalho posterior, pretendemos detalhar os passos aqui indicados, comentando alguns métodos de integração, cálculo de raízes e derivação necessários para a implementação computacional.

Os autores desejam agradecer a orientação computacional de F. C. Alcaraz.

A Algoritmos para as soluções numéricas

Aqui são apresentados de maneira sucinta os passos empregados para os cálculos apresentados neste trabalho. Ressaltamos que os valores encontrados para as energias dos estados ligados foram obtidas dentro de uma precisão da ordem de 10^{-5} , para os dois métodos propostos.

AI Passos para a implementação computacional da regra de quantização BWS

Queremos encontrar as energias que satisfazem a igualdade (19), para um dado valor de γ . Para tanto podemos seguir os passos enumerados abaixo:

1. escolher um valor inicial para a energia ε_n (por exemplo, -0.99), e encontrar as duas raízes da equação (20). As raízes serão os limites da integral da ação que correspondem aos pontos de retorno clássicos. Vários métodos computacionais estão disponíveis para este fim. O método mais simples para procura de raízes é o da busca linear;
2. calcular a integral (parte esquerda da equação (19)) e comparar com o lado direito, começando com $n = 0$ correspondente ao estado fundamental. A igualdade entre os dois lados da equação (19) deve ocorrer dentro de uma certa precisão como

por exemplo, $S(\varepsilon_n) - (n + \frac{1}{2})\pi = 10^{-5}$. O cálculo da integral pode ser feito por vários métodos (a regra de Simpson é uma boa escolha);

3. se a condição do passo anterior não for obedecida (situação mais provável), incrementa-se a energia inicial por um pequeno valor (da ordem da precisão, passo 2), retornando ao passo 1. Esse procedimento é repetido até que a precisão desejada seja alcançada;
4. encontrada a energia do estado fundamental, modifica-se novamente ε_n para a procura da energia do primeiro estado excitado ($n = 1$) e repete-se o procedimento acima enquanto $\varepsilon_n < 0$.

AII Passos para a implementação computacional da solução da equação de Schrödinger

Neste caso queremos resolver a equação (22) (adimensionalizada), para encontrar as energias de ligação e as respectivas funções de onda que descrevem uma molécula diatômica. A equação (22) está na forma adequada para a aplicação do método numérico de Numerov para solução de equações diferenciais de segunda ordem [6]. Tipicamente, quando se trabalha com um sistema que envolve barreiras e poços de potencial, é necessário encontrar a solução geral como uma combinação de duas soluções: uma (Ψ_d) obtida por integração decrescente ($x \rightarrow \infty$ até $x = x_{match}$) e outra (Ψ_c) obtida por integração crescente ($x = 0$ até $x = x_{match}$). É comum escolher x_{match} em uma das interfaces poço/barreira. No caso do potencial L-J, o limite $x \rightarrow \infty$ pode ser tomado como aproximadamente $3a$. O procedimento para a resolução do problema pode ser assim resumido:

1. Começando com uma dada energia ε_n calculamos as duas soluções Ψ_c e Ψ_d . O ponto x_{match} depende de cada valor de ε_n e deve ser escolhido como uma das raízes de $v(y) - \varepsilon_n$, dentro da precisão desejada;
2. Uma possível solução geral é a combinação $\Psi_G = \Psi_c + \Psi_d$, com $\Psi_c(x_{match}) = \Psi_d(x_{match})$. Para verificar se Ψ_G de fato é solução da equação (22) e correspondente à energia ε_n , devemos verificar se as derivadas no ponto x_{match} são iguais, dentro de uma certa precisão;

3. Caso a condição do passo anterior ($\Psi'_c(x_{match}) = \Psi'_d(x_{match})$) não seja satisfeita, muda-se ε_n , encontram-se novas Ψ_c e Ψ_d e o novo valor de x_{match} e repete-se o passo 2.
4. Se a condição ($\Psi'_c(x_{match}) = \Psi'_d(x_{match})$) for satisfeita, $\Psi_G = \Psi_c + \Psi_d$ será a autofunção procurada com energia ε_n . O número de zeros de Ψ_G indica qual nível ligado foi calculado (ver figura 6). Em seguida, muda-se ε_n retornando ao passo 1.

References

- [1] Pauling, L. and Wilson, E. B., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill International Editions (1935).
- [2] Reif, F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill (1965).
- [3] Nussenzveig, H. M., *Curso de Física Básica, 1 - Mecânica*, 3a. edição, Editora Edgard Blücher Ltda (1996).
- [4] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons (1968).
- [5] Veja por exemplo: Reitz, J. R., Milford, F. J. e Christy, R. W., *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, cap. 2, seção 2.8, Editora Campus (1988)
- [6] Koonin, S. E., *Computational Physics*, Addison Wesley Publishing Company (1986)..
- [7] DeVries, P. L., *A First Course in Computational Physics*, John Wiley and Sons (1993).