



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de São José do Rio Preto

Josimar Fernando da Silva

Energia eletrônica e polarizabilidade da  
molécula de hidrogênio ionizada confinada

São José do Rio Preto  
2014

Josimar Fernando da Silva

## Energia eletrônica e polarizabilidade da molécula de hidrogênio ionizada confinada

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

São José do Rio Preto

2014

Silva, Josimar Fernando da.

Energia eletrônica e polarizabilidade da molécula de hidrogênio ionizada confinada / Josimar Fernando da Silva. -- São José do Rio Preto, 2014

50 f. : il., tabs.

Orientador: Elso Drigo Filho

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Moléculas - Modelos matemáticos. 4. Hidrogênio. 5. Polarizabilidade (Eletricidade) I. Drigo Filho, Elso. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 577.3

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Josimar Fernando da Silva

Energia eletrônica e polarizabilidade da molécula de hidrogênio ionizada

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Elso Drigo Filho  
UNESP – São José do Rio Preto  
Orientador

Prof. Dr. João Ruggiero Neto  
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente  
UFBA – Salvador

São José do Rio Preto  
27 de novembro de 2014

*Dedico este trabalho à todos os meus entes queridos.*

# Agradecimentos

Agradeço à minha família por todo o apoio, compreensão e amor, à minha namorada Aline pela paciência, amor e carinho e ao meu orientador Elso Drigo Filho por ter sido como um pai para mim, me orientando e me criticando da melhor maneira possível. Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular e todos os funcionários do IBILCE/UNESP por fazerem desta instituição um ótimo lugar para se estudar.

Não posso esquecer da Capes pelo apoio financeiro. Agradeço aos meus amigos de sala (Marcelo, Karina, as Giseles, Mirian e Fran), amigos de pós graduação por terem agido com muito companheirismo e também agradeço à todos os amigos deste Instituto pois cada conversa com cada um me proporcionou ganhar vários tipos de experiências. E por fim, agradeço aos docentes que me lecionaram por todo o esforço e dedicação ao tentarem disseminar o conhecimento.



*“O otimista é um tolo. O pessimista, um chato.  
Bom mesmo é ser um realista esperançoso. (Ariano Suassuna)*





# Resumo

No presente trabalho estudamos a energia eletrônica e a polarizabilidade da molécula de hidrogênio ionizada confinada em cavidades de diferentes volumes. Usamos o Método Variacional para realizar os cálculos de energia. O objetivo principal deste trabalho é ampliar o tratamento matemático já existente na literatura. Introduzimos uma função de onda molecular alternativa, que faz uso de apenas um parâmetro variacional para resolver o problema da molécula de hidrogênio ionizada confinada numa cavidade elíptica.

**Palavras-chaves:** método variacional. confinamento molecular. molécula de hidrogênio ionizada. polarizabilidade.



# Abstract

In this work, we study the electronic energy and the polarizability of ion hydrogen molecule under confinement in different volumes of cavities. We use the Variational Method for estimate the energy. The aim of this work is to extend the mathematical treatment reported in the existing literature. We introduce an alternative molecular wave function, this wave function has only a variational parameter to solve the problem of ion hydrogen molecule under confinement in an elliptical cavity.

**Key-words:** variational method. molecular confinement. ion hydrogen molecule. polarizability.



# Lista de ilustrações

Figura 1 – Molécula de $H_2^+$ em uma cavidade elíptica, onde a excentricidade é $\frac{1}{\xi_c}$ , $Z_i$ é número atômico do átomo que compõe a molécula, $r_i$ é a distância entre o núcleo do átomo $i$ e o elétron, $\theta_i$ é o ângulo entre $r_i$ e o eixo azimutal $z$ , $R$ é a distância internuclear, o índice $i$ identifica o átomo, ou seja, $i = A$ ou $B$ . O ângulo em torno do eixo azimutal é representado por $\varphi$ . . . . .	17
Figura 2 – A cavidade confinante com formato de um esferóide; $a, b$ e $c$ são os semieixos do elipsoide. . . . .	18
Figura 3 – Gráfico da Energia Eletrônica da molécula de $H_2^+$ ( $E_{el}$ ) em função do parâmetro variacional ( $\beta$ ) para $\xi_c = 1,7434$ . . . . .	30
Figura 4 – A representação de uma molécula de hidrogênio ionizada. Onde $A$ e $B$ são os núcleos, $p(x,y,z)$ é a posição do elétron, as distâncias ( $r_A$ e $r_B$ ) entre os núcleos até o elétron são dadas em coordenadas esféricas e os eixos estão representados por $x'$ , $y'$ e $z'$ para não gerar confusão com o ponto $z$ , que é a posição do elétron em relação ao eixo azimutal. . . . .	46
Figura 5 – Molécula diatômica e a distância ( $r$ ) da origem até o ponto onde se encontra o elétron. . . . .	46
Figura 6 – Gráfico da energia eletrônica média $E_{el}$ em função do parâmetro variacional $\beta$ com volume da cavidade confinante de, aproximadamente, $5,45 \text{ \AA}^3$ . . . . .	49
Figura 7 – Gráfico da energia eletrônica média $E_{el}$ em função do parâmetro variacional $\beta$ com volume da cavidade confinante de, aproximadamente, $2,21 \text{ \AA}^3$ . . . . .	50



# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	15
2	GEOMETRIA DA MOLÉCULA DE $H_2^+$ CONFINADA . . . . .	17
3	ASPECTOS ELETRÔNICOS DA MOLÉCULA DE $H_2^+$ CONFINADA	19
3.1	Energia Eletrônica e Energia Eletrônica Total . . . . .	19
3.2	Polarizabilidade Média . . . . .	21
4	MÉTODO VARIACIONAL . . . . .	25
5	RESULTADOS . . . . .	29
5.1	Molécula de $H_2^+$ no estado fundamental . . . . .	29
5.2	Molécula de $H_2^+$ no estado excitado $1\sigma_u$ . . . . .	33
6	CONCLUSÃO . . . . .	37
	Referências . . . . .	39
	<b>APÊNDICES</b>	<b>43</b>
	APÊNDICE A – RELAÇÃO ENTRE AS COORDENADAS CAR- TESIANAS E ELÍPTICAS . . . . .	45
	APÊNDICE B – MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA ELETRÔNICA . . . . .	49





# 1 Introdução

Sistemas confinados têm atraído a atenção da comunidade científica, em parte, devido a sua aplicação tecnológica. Um exemplo dessa aplicabilidade é o estudo de moléculas orgânicas confinadas em nanoporos para o desenvolvimento de OLEDs (ZHANG *et al.*, 2002). Outra aplicação para esse tipo de sistema é o confinamento de  $H_2$  em nanoporos de carbono e a verificação da adsorção da molécula no sistema confinante, desenvolvendo novos tipos de estocagem de  $H_2$  (GALLEGO *et al.*, 2011).

Como aplicação biofísica, temos procurado determinar o papel do confinamento em proteínas, em particular, na Hemoglobina. Nesse caso, a hipótese básica é que a molécula de  $O_2$  fica confinada dentro da proteína.

Na literatura há estudos do aspecto vibracional de sistemas confinados. Temos um exemplo desse tipo de estudo na referência (LOUBEYRE; LETOULLEC; PINCEAUX, 1991) em que é estudado experimentalmente a energia vibracional da molécula de  $H_2$  sob alta pressão. Esta molécula está em uma matriz de Ne e eles verificam que o comprimento de ligação da molécula sofre muito o efeito da alta pressão. Em outro trabalho (LOUBEYRE; LETOULLEC; PINCEAUX, 1992) também são estudados aspectos vibracionais da molécula de  $H_2$ , porém a composição das matrizes é alterada.

O confinamento de sistemas atômicos e moleculares apresenta novas características tanto no aspecto vibracional (LOUBEYRE; LETOULLEC; PINCEAUX, 1991; LOUBEYRE; LETOULLEC; PINCEAUX, 1992; PANG, 1994; LESAR; HERSCHBACH, 1981) quanto no aspecto eletrônico (LESAR; HERSCHBACH, 1981; MARCH; TOSI, 1996; BANNERJEE *et al.*, 2002; MATEOS-CORTÉS; LEY-KOO; CRUZ, 2002). Dentre as referências citadas temos tanto trabalhos experimentais como teóricos.

Alguns aspectos eletrônicos da molécula confinada de  $H_2^+$  são estudados neste trabalho. Dentre esses aspectos estudamos a energia eletrônica e a polarizabilidade, ambos para dois estados da molécula sob regime de confinamento, o estado fundamental e um estado excitado. Encontramos alguns estudos da molécula confinada de  $H_2^+$  na literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1981; MATEOS-CORTÉS; LEY-KOO; CRUZ, 2002; JASKÓLSKI, 1996; SINGH, 1964; LEY-KOO; CRUZ, 1981; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009; WEINHOLD, 1971; LESAR; HERSCHBACH, 1983). No entanto, todos são estudos teóricos devido a dificuldade de se obter dados experimentais nesse caso.

O cálculo da energia eletrônica de moléculas confinadas pode ser abordado por vários métodos matemáticos. Dentre os métodos dispostos na literatura, temos o Método Perturbativo (SINGH, 1964; SILVI *et al.*, 1986), o Método Perturbativo que utiliza parâmetros variacionais (JR.; AQUINO; FLORES-RIVEROS, 2010), o Método Variacional

(LESAR; HERSCHBACH, 1981; JASKÓLSKI, 1996; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009; BANERJEE; KAMAL; CHOWDHURY, 2006; FILHO; RICOTTA, 2000; FILHO; RICOTTA, 2003; FILHO; RICOTTA, 2002; SILVA; FILHO, 2010), o Método de Monte Carlo (PANG, 1994; MARCH; TOSI, 1996) e a Dinâmica Molecular (HEMLEY, 2000). Alguns autores atacam problemas dessa natureza com a Aproximação WKB (KRÄHMER; AL, 1998). O método que adotamos é o Método Variacional.

Além do método matemático, outro fator que varia no estudo desse tipo de sistema é a característica da cavidade confinante. Alguns autores adotam uma cavidade elíptica (LESAR; HERSCHBACH, 1981; MATEOS-CORTÉS; LEY-KOO; CRUZ, 2002; LEY-KOO; CRUZ, 1981; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009; LESAR; HERSCHBACH, 1983), enquanto outros estudam uma cavidade com geometria esférica (PANG, 1994; MARCH; TOSI, 1996; BANERJEE; KAMAL; CHOWDHURY, 2006; CONNERADE; SEMAOUNE, 2000). Usualmente as cavidades elípticas são adotadas em sistemas moleculares e as cavidades esféricas em sistemas atômicos. As cavidades também podem ser rígidas (LESAR; HERSCHBACH, 1981; BANERJEE; KAMAL; CHOWDHURY, 2006) ou não (MATEOS-CORTÉS; LEY-KOO; CRUZ, 2002), ou seja, a cavidade confinante pode ter potencial infinito ou finito em sua extremidade. A molécula em estudo neste trabalho está confinada em um elipsoide rígido.

Para o estudo teórico da molécula  $H_2^+$  temos que definir uma função de onda que possa descrevê-la bem. A escolha da função de onda é algo que varia de autor para autor. Os autores das referências (BANERJEE et al., 2002; MATEOS-CORTÉS; LEY-KOO; CRUZ, 2002; LEY-KOO; CRUZ, 1981) preferem usar funções de onda compostas por séries infinitas. Os autores da referência (LESAR; HERSCHBACH, 1981) usam uma função de onda variacional com cinco termos e seis parâmetros variacionais. Nas referências (CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009; WEINHOLD, 1971) os autores usam uma função de onda variacional com seis termos e três parâmetros variacionais. Nesse trabalho, objetivamos analisar alguns aspectos eletrônicos da molécula de  $H_2^+$  confinada a partir de uma função de onda alternativa e inédita para sistemas moleculares.

No capítulo a seguir é descrito o modelo do confinamento da molécula de  $H_2^+$ . No Capítulo 3 apresentamos os aspectos eletrônicos abordados: a Energia Eletrônica (desprezando a repulsão entre os núcleos), a Energia Eletrônica Total (incluindo a repulsão entre os núcleos) e a Polarizabilidade Média. Em seguida, no Capítulo 4 é apresentado o método matemático usado, o Método Variacional. O quinto capítulo está reservado para os resultados e no sexto capítulo estão as conclusões deste trabalho. Por fim, fazemos dois apêndices: no Apêndice A relacionamos as coordenadas cartesianas com as coordenadas elípticas e no Apêndice B fazemos uma justificativa relacionada com a precisão de um resultado obtido.

## 2 Geometria da Molécula de $H_2^+$ confinada

Neste trabalho estudamos aspectos eletrônicos da molécula de  $H_2^+$  confinada em um esferóide rígido com formato de um prolato. Abordamos dois estados da molécula de  $H_2^+$ , o estado fundamental, que é denominado na literatura como estado  $1\sigma_g$ , e o estado excitado  $1\sigma_u$ . Em ambos os estados, a molécula é composta por três corpos (dois prótons e um elétron) como mostra a Figura 1.

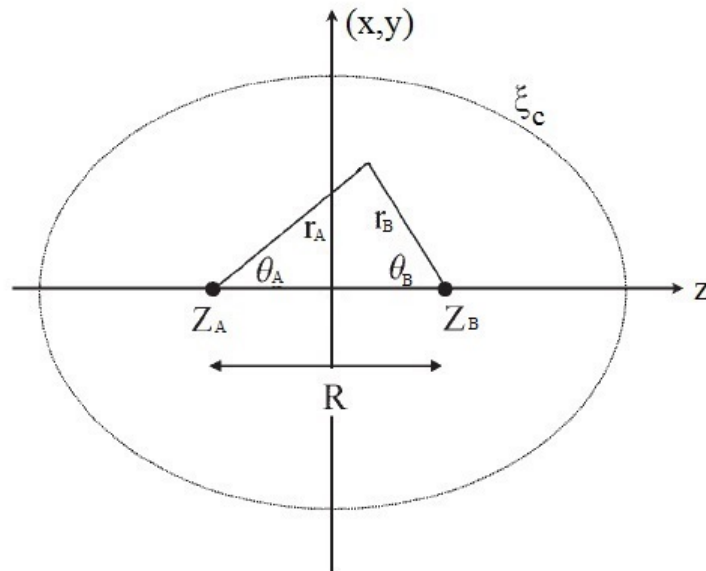


Figura 1 – Molécula de  $H_2^+$  em uma cavidade elíptica, onde a excentricidade é  $\frac{1}{\xi_c}$ ,  $Z_i$  é número atômico do átomo que compõe a molécula,  $r_i$  é a distância entre o núcleo do átomo  $i$  e o elétron,  $\theta_i$  é o ângulo entre  $r_i$  e o eixo azimutal  $z$ ,  $R$  é a distância internuclear, o índice  $i$  identifica o átomo, ou seja,  $i = A$  ou  $B$ . O ângulo em torno do eixo azimutal é representado por  $\varphi$ .

No tratamento seguido, os números atômicos  $Z_A$  e  $Z_B$  correspondem ao número atômico do átomo de hidrogênio, ou seja, são iguais a 1. O eixo  $z$  é perpendicular ao plano  $(x,y)$ . A distância entre os focos da elipse é a distância internuclear e é representada por  $R$ . O parâmetro  $\xi_c$  caracteriza a cavidade confinante.

A molécula em estudo está em uma cavidade com o formato de um elipsóide (Figura 2), onde há dois semieixos menores iguais ( $b = c$ ) e um semieixo maior ( $a$ ). Para definir o volume da cavidade confinante seguimos a notação geométrica usual, ou seja, temos que a excentricidade da cavidade é dada por  $\frac{1}{\xi_c}$  e o semieixo maior ( $a$ ) é dado pela multiplicação de  $\xi_c$  e  $\frac{R}{2}$ ,  $a = \frac{\xi_c R}{2}$ . O semieixo menor ( $b$ ) é obtido por (Wolfram Mathworld, 2014):

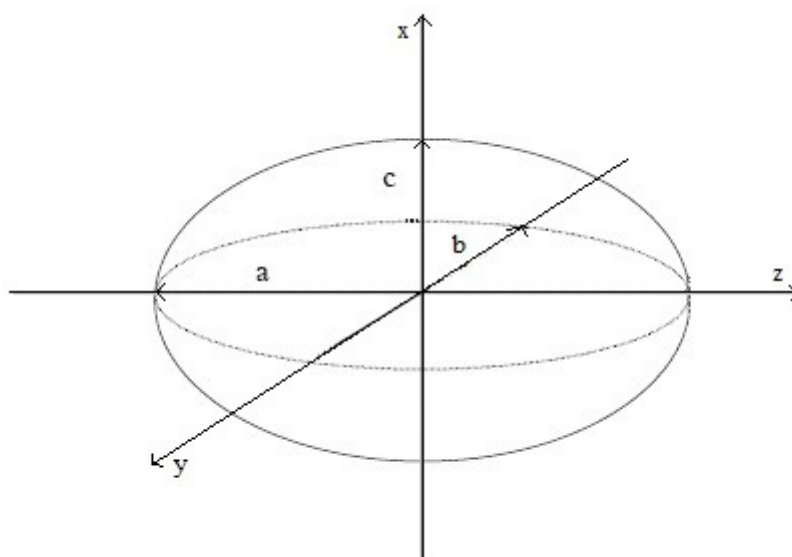


Figura 2 – A cavidade confinante com formato de um esferóide; a, b e c são os semieixos do elipsoide.

$$\frac{1}{\xi_c} = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}, \quad (2.1)$$

e o volume ( $V$ ) da cavidade elíptica é dado por :

$$V = \frac{4}{3}\pi ab^2 \quad (2.2)$$

Considerando a geometria apresentada, determinamos alguns aspectos eletrônicos da molécula de  $H_2^+$  para diferentes volumes de cavidades confinantes. Especificamente, estudamos a energia eletrônica, a energia eletrônica total e a polarizabilidade média para dois estados da molécula abordada.

## 3 Aspectos eletrônicos da Molécula de $H_2^+$ confinada

Abordamos alguns aspectos eletrônicos neste trabalho para a verificação da confiabilidade da função de onda teste proposta. Na literatura, encontramos algumas referências que estudam aspectos eletrônicos em sistemas confinados, como o estudo da energia eletrônica da molécula de  $H_2^+$  confinada (LEY-KOO; CRUZ, 1981; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009) e o estudo da polarizabilidade média de  $H_2^+$  confinada (LESAR; HERSCHBACH, 1983). Nas referências (LEY-KOO; CRUZ, 1981; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009) são estudadas a energia eletrônica para o estado fundamental e para alguns estados excitados, e em (LESAR; HERSCHBACH, 1983) o trabalho é feito apenas para o estado fundamental.

Neste capítulo, definimos e descrevemos os aspectos abordados neste trabalho. Um dos aspectos estudados é a energia eletrônica da molécula de Hidrogênio ionizada. No entanto, temos na literatura duas maneiras de obter a energia eletrônica. Podemos desprezar a interação internuclear (CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009) no hamiltoniano, ou não (LESAR; HERSCHBACH, 1983). Na referência (CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009) os autores definem como energia eletrônica a energia calculada com o hamiltoniano sem considerar o termo de interação internuclear e na referência (LESAR; HERSCHBACH, 1983) é calculada a energia eletrônica total a partir de um hamiltoniano que não despreza a interação dos núcleos. Para efeito de comparação com os resultados da literatura os dois tipos de cálculos são realizados aqui.

Separamos este capítulo em dois capítulos: no primeiro capítulo escrevemos sobre as energias eletrônica e eletrônica total, e no segundo capítulo abordamos a polarizabilidade média.

### 3.1 Energia Eletrônica e Energia Eletrônica Total

A obtenção dos autovalores de energia para a molécula abordada é feita a partir da solução da seguinte equação de Schrödinger:

$$H\Psi(r_A, r_B, R, \theta, \varphi) = E\Psi(r_A, r_B, R, \theta, \varphi), \quad (3.1)$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano,  $E$  é a energia eletrônica total do sistema e  $\Psi(r_A, r_B, R, \theta, \varphi)$  é a função de onda molecular dependente das distâncias  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $R$ , dos ângulos  $\theta$  e  $\varphi$ . A representação desse sistema é mostrada na Figura 1.

Na abordagem de sistemas moleculares a equação (3.1) não possui solução exata e para obter uma solução temos que utilizar algumas aproximações. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera a posição dos núcleos fixas para o cálculo da energia do sistema. Assim, os termos cinéticos dos núcleos são desprezados no Hamiltoniano e descrevemos o mesmo em unidades atômicas como:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} + \frac{Z_A Z_B}{R} + V(r_A, r_B), \quad (3.2)$$

onde  $r_A$  e  $r_B$  são, respectivamente, as distâncias entre o núcleo A e o elétron e entre o núcleo B e o elétron,  $Z_A$  é o número atômico do átomo A e  $Z_B$  é o número atômico do átomo B,  $R$  é a distância internuclear. O termo com  $\nabla^2$  está relacionado com a energia cinética do elétron, o termo proporcional a  $\frac{1}{r_A}$  está relacionado com a energia de interação coulombiana entre o elétron e o átomo A, o termo proporcional a  $\frac{1}{r_B}$  indica a interação coulombiana entre o elétron e o átomo B, o termo  $\frac{1}{R}$  está relacionado com a interação coulombiana entre os núcleos da molécula em estudo e  $V(r_A, r_B)$  é o potencial confinante que especifica se a cavidade é penetrável ou impenetrável.

Nas referências (LESAR; HERSCHBACH, 1981) e (LESAR; HERSCHBACH, 1983) os autores obtêm via Método Variacional os autovalores de energia eletrônica total aplicando o Hamiltoniano (3.2) na equação de Schrödinger (3.1), contudo utilizando uma função de onda molecular com seis parâmetros variacionais.

Para o cálculo da energia eletrônica (LEY-KOO; CRUZ, 1981; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009), reescrevemos o Hamiltoniano (3.2) desconsiderando o termo de interação internuclear. Assim, o Hamiltoniano para obtenção dos autovalores de energia eletrônica é dado por:

$$H_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} + V(r_A, r_B). \quad (3.3)$$

A geometria da cavidade confinante tem uma grande importância no trabalho, pois essa geometria determina o sistema de coordenadas da abordagem matemática. Neste trabalho adotamos a cavidade com formato de um prolato esferoidal. Consequentemente, substituímos o sistema de coordenadas dos Hamiltonianos (3.2) e (3.3), mudando ambos de coordenadas esféricas para elípticas:

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad (3.4a)$$

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad (3.4b)$$

$$\varphi = \varphi. \quad (3.4c)$$

A coordenada  $\xi$  descreve os elipsoides de revolução,  $\eta$  descreve os hiperboloides de revolução e  $\varphi$  continua sendo o ângulo em torno do eixo azimutal. Neste caso, o potencial  $V(r_A, r_B)$  confina o sistema em um elipsoide e é reescrito em função de  $\xi$ :

$$V(\xi) = \begin{cases} 0, & 1 < \xi < \xi_c \\ \infty, & \xi > \xi_c \end{cases}, \quad (3.5)$$

o parâmetro  $\xi_c$  define o tamanho e a excentricidade da cavidade confinante como indicado no Capítulo 2.

O potencial  $V(\xi)$  (3.5) caracteriza uma cavidade impenetrável, onde a probabilidade do elétron estar fora da cavidade é nula. Dentro da cavidade este potencial é nulo, assim reescrevemos os Hamiltonianos (3.2) e (3.3) em coordenadas elípticas:

$$H = -\frac{1}{2} \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (3.6)$$

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B}, \quad (3.7)$$

onde,

$$r_A = \frac{R(\xi + \eta)}{2}, \quad (3.8a)$$

$$r_B = \frac{R(\xi - \eta)}{2} \quad (3.8b)$$

Para ambos os Hamiltonianos (3.6) e (3.7), a resolução da equação de Schrödinger é possível somente com o auxílio de um método numérico. Para obtermos os autovalores de energia usamos o Método Variacional.

## 3.2 Polarizabilidade Média

Outra propriedade que discutimos é a polarizabilidade média da molécula de  $H_2^+$ . A polarizabilidade média indica o quão sensível é a molécula no que se refere a ser polarizada por um campo elétrico externo (GRIFFITHS, 2005). Para o cálculo dessa propriedade se faz necessário o uso da aproximação de Kirkwood (HIRSCHFELDER; CURTIS; BIRD, 1954), onde o formato das moléculas é aproximado para esferóides. Sabemos que a polarizabilidade média de uma molécula é composta de uma componente de polarizabilidade paralela e duas componentes de polarizabilidade perpendiculares (LESAR; HERSCHBACH, 1983):



$$\alpha = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3}, \quad (3.9)$$

onde  $\alpha_{\parallel}$  é a polarizabilidade paralela a um campo elétrico externo e  $\alpha_{\perp}$  é a polarizabilidade perpendicular a um campo elétrico externo. Essas polarizabilidades paralela e perpendicular são relacionadas com o valor médio, respectivamente, de  $\langle z^2 \rangle$  e de  $\langle x^2 \rangle$  (LESAR; HERSCHBACH, 1983):

$$\alpha_{\parallel} = 4 \langle z^2 \rangle^2, \quad (3.10)$$

$$\alpha_{\perp} = 4 \langle x^2 \rangle^2. \quad (3.11)$$

As polarizabilidades estão relacionadas com os valores médios da posição da nuvem eletrônica da molécula. Como o sistema de coordenadas adotado neste trabalho é o sistema de coordenadas elípticas, fazemos um apêndice relacionando as coordenadas cartesianas e as coordenadas elípticas (Apêndice A) e vemos que:

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi, \quad (3.12a)$$

$$y = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi, \quad (3.12b)$$

$$z = -\frac{R\xi\eta}{2}. \quad (3.12c)$$

O cálculo dos valores médios é dado por:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_V \Psi^* x^2 \Psi dV}{\int_V \Psi^* \Psi dV}, \quad (3.13)$$

$$\langle z^2 \rangle = \frac{\int_V \Psi^* z^2 \Psi dV}{\int_V \Psi^* \Psi dV}, \quad (3.14)$$

onde  $\Psi$  é a função de onda molecular,  $\Psi^*$  é o complexo conjugado da função de onda molecular  $\Psi$  e o elemento de volume  $dV$  é dado em coordenadas elípticas por:

$$dV = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi. \quad (3.15)$$

Os intervalos de integração para as integrais (3.13) e (3.14) são:

$$1 < \xi < \xi_c, \quad (3.16a)$$

$$-1 < \eta < 1, \quad (3.16b)$$

$$0 < \varphi < 2\pi. \quad (3.16c)$$

Os resultados obtidos para as grandezas descritas neste capítulo podem ser comparados com os dados da literatura ([LEY-KOO; CRUZ, 1981](#); [CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009](#); [LESAR; HERSCHBACH, 1983](#)). Para obtermos os resultados, usamos a função de onda teste usada no Método Variacional para obter o autovalor de energia. A seguir fazemos uma discussão sobre o Método Variacional.



## 4 Método Variacional

O problema matemático de encontrar autovalores e autofunções para os Hamiltonianos (3.6) e (3.7) pode ser resolvido usando métodos aproximativos. Os dois métodos mais usados para esse problema são o Método Perturbativo (SINGH, 1964; SILVI et al., 1986; JR.; AQUINO; FLORES-RIVEROS, 2010) e o Método Variacional (CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009; FILHO; RICOTTA, 2000; FILHO; RICOTTA, 2003; FILHO; RICOTTA, 2002; GRIFFITHS, 2005; ATKINS; FRIEDMAN, 2005). Neste trabalho usamos o Método Variacional. Esse método aproximativo consiste em escolher uma função de onda apropriada  $\Psi(\xi, \eta, \varphi)$  para obter um autovalor da energia que, pelo princípio variacional, é sempre maior ou igual à energia exata ( $E_{exata}$ ).

O Método Variacional é usualmente aplicado ao estado fundamental do sistema estudado. Em resumo, o princípio variacional estabelece que:

$$E_{exata} \leq \frac{\int_V \Psi_\beta(\xi, \eta, \varphi)^* \hat{H} \Psi_\beta(\xi, \eta, \varphi) dV}{\int_V \Psi_\beta(\xi, \eta, \varphi)^* \Psi_\beta(\xi, \eta, \varphi) dV} = E_\beta, \quad (4.1)$$

onde  $E_{exata}$  representa a energia exata do problema,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\Psi_\beta(\xi, \eta, \varphi)$  é a função de onda molecular apropriada,  $E_\beta$  é a energia obtida para o problema, o elemento de volume  $dV$  é dado na equação (3.15) e os intervalos de integração são dados na equação (3.16).

A fim de obter uma solução mais refinada, o Método Variacional permite adicionar parâmetros ajustáveis denominados como parâmetros variacionais. Esses parâmetros minimizam a expressão da energia média ( $E_\beta$ ), levando a um resultado melhor, ou seja, mais próximo da energia exata do sistema estudado. Neste trabalho é usado apenas um parâmetro variacional indicado por  $\beta$  na equação (4.1).

Um dos benefícios do uso deste método aproximativo é refinar o resultado a partir da minimização da energia média obtida na equação (4.1) em relação aos seus parâmetros ajustáveis. Neste caso, como usamos apenas o parâmetro  $\beta$  a minimização é dada por:

$$\frac{dE_\beta}{d\beta} = 0 \quad (4.2)$$

Analisando os Hamiltonianos (3.6) e (3.7), notamos que ambos são separáveis no eixo azimutal em torno da coordenada  $\varphi$ , no entanto, não são separáveis para as coordenadas  $\xi$  e  $\eta$ . Dessa maneira, a função de onda molecular ( $\Psi_\beta$ ) pode ser escrita como:

$$\Psi_\beta(\xi, \eta, \varphi) \propto \psi_\beta(\xi, \eta) e^{im\varphi}, \quad (4.3)$$

onde  $m = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$  é o número quântico associado ao momento magnético.

Devido as características do problema e a abordagem adotada para construir os orbitais moleculares, estudamos a molécula confinada de  $H_2^+$  em dois estados. Primeiramente, analisamos a molécula no estado  $1\sigma_g$ , ou seja, no estado fundamental, e em seguida analisamos a mesma no estado excitado  $1\sigma_u$ . Nos dois casos a molécula apresenta simetria azimutal em torno da coordenada  $\varphi$  e, conseqüentemente, o número quântico magnético é zero ( $m = 0$ ) para ambos os estados. Assim, a função de onda molecular desse problema é independente de  $\varphi$  e definida como  $\psi_\beta(\xi, \eta)$ .

Para resolver a integral (4.1) devemos usar uma função de onda teste adequada. Há vários tipos de funções de onda teste, também denominadas como *ansatz*, que podem ser usadas nesse caso. Alguns autores recorrem a funções de onda que são compostas por séries infinitas (LEY-KOO; CRUZ, 1981), outros utilizam *ansatz* obtidos pela Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (CLOA) (CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009; WEINHOLD, 1971). Procurando funções de onda testes adequadas ao problema e diferentes daquelas existentes na literatura introduzimos a construção de um novo *ansatz* para sistemas moleculares.

Seguindo a construção dos orbitais moleculares através da CLOA observamos que na literatura encontramos um tipo de função de onda (FILHO; RICOTTA, 2002) que descreve bem sistemas atômicos confinados. Combinamos esses orbitais atômicos confinados (FILHO; RICOTTA, 2002), construídos com o auxílio do formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica (FILHO; RICOTTA, 2000; FILHO; RICOTTA, 2003; FILHO; RICOTTA, 2002; FILHO, 2009), propomos a seguinte autofunção para o estado  $1\sigma_g$ :

$$\psi_\beta(\xi, \eta) \propto (\xi_c - \xi)(N_A e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi+\eta)} + N_B e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi-\eta)}), \quad (4.4)$$

onde o termo  $(\xi_c - \xi)$  impõe que a função de onda seja nula em  $\xi_c$ ,  $\xi_c$  define a cavidade confinante, as exponenciais correspondem as funções de onda do átomo de H no estado fundamental,  $N_A$  e  $N_B$  são as constantes de normalização atômica dos átomos que compõem a molécula estudada e  $\beta$  é o parâmetro variacional.

Para o estado  $1\sigma_u$  sugerimos a seguinte função de onda teste:

$$\psi_\beta(\xi, \eta) \propto (\xi_c - \xi)(N_A e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi+\eta)} - N_B e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi-\eta)}), \quad (4.5)$$

A partir das equações (4.4) e (4.5) obtemos a energia eletrônica e a energia eletrônica total em dois estados da molécula em estudo. O Método Variacional (4.1) é usado para a realização desses cálculos, onde os Hamiltonianos são dados nas equações (3.6) e (3.7). Calculando a energia eletrônica total para a molécula confinada de  $H_2^+$  no

estado fundamental, a energia média pode ser reescrita como (ATKINS; FRIEDMAN, 2005):

$$E_\beta = E_H - \frac{J + K}{1 + S} + \frac{1}{R}, \quad (4.6)$$

onde  $E_H$  é a energia atômica do Hidrogênio confinado no estado fundamental,  $J$  é denominado como integral coulombiana (essa integral representa a interação eletrostática entre a densidade de carga eletrônica no átomo A e a carga do núcleo do átomo B),  $K$  é a integral de troca ou *exchange* (essa integral representa a energia de troca, devido ao fato do elétron não pertencer a nenhum dos átomos, mas sim à molécula como um todo) e  $S$  é a integral de superposição ou *overlap* (essa integral representa a superposição entre os dois orbitais atômicos A e B). Usando a função de onda teste proposta neste trabalho (4.4) essas integrais são representadas matematicamente como:

$$E_H = \int_V (\xi_c - \xi)^2 (N_A^2 e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi+\eta)} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{2}{R(\xi + \eta)} \right) e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi+\eta)}) dV, \quad (4.7)$$

$$J = \int_V \frac{(\xi_c - \xi)^2 (N_A^2 e^{-\frac{R}{\beta}(\xi+\eta)})}{\frac{R}{2}(\xi - \eta)} dV, \quad (4.8)$$

$$K = \int_V \frac{(\xi_c - \xi)^2 (N_A e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi+\eta)} N_B e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi-\eta)})}{\frac{R}{2}(\xi + \eta)} dV, \quad (4.9)$$

$$S = \int_V (\xi_c - \xi)^2 (N_A e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi+\eta)} N_B e^{-\frac{R}{2\beta}(\xi-\eta)}) dV. \quad (4.10)$$

O elemento de volume  $dV$  e os intervalos de integração para as integrais  $E_H$ ,  $J$ ,  $K$  e  $S$  são dados, respectivamente, nas equações (3.15) e (3.16):

O cálculo dos autovalores de energia eletrônica é análogo ao cálculo da energia eletrônica total, porém o Hamiltoniano usado é dado na equação (3.7), ou seja, sem o termo de repulsão eletrostática dos núcleos atômicos. Assim, a energia média eletrônica  $E_{el\beta}$  para o estado fundamental é dada por:

$$E_{el\beta} = E_H - \frac{J + K}{1 + S}. \quad (4.11)$$

A energia eletrônica total da molécula confinada de  $H_2^+$  no estado excitado  $1\sigma_u$  é calculada analogamente ao estado fundamental, porém a função de onda teste usada é a equação (4.5) e a energia média eletrônica total é escrita:

$$E_{1\sigma_u} = E_H - \frac{J - K}{1 - S} + \frac{1}{R}. \quad (4.12)$$

A energia eletrônica para o estado excitado  $1\sigma_u$  é dada por:

$$E_{el1\sigma_u} = E_H - \frac{J - K}{1 - S}. \quad (4.13)$$

Depois de calcular a energia eletrônica total e minimizar o parâmetro variacional  $\beta$ , determinamos a polarizabilidade média da molécula de  $H_2^+$  nos dois estados da molécula em estudo. Todos esses cálculos são feitos para cavidades de diferentes excentricidades.

## 5 Resultados

Calculamos a energia eletrônica, a energia eletrônica total e a polarizabilidade para a molécula de  $H_2^+$  confinada no estado fundamental e no estado excitado  $1\sigma_u$ . Os aspectos eletrônicos são calculados para diferentes volumes de cavidades. Separamos os resultados em duas seções para facilitar a visualização. Na primeira seção, estão os resultados da molécula no estado fundamental e na próxima seção, estão os dados para o estado  $1\sigma_u$ . Todas as energias são calculadas numericamente. As energias e as distâncias internucleares estão em unidades atômicas e os volumes estão em angstroms cúbicos ( $\text{\AA}^3$ ).

### 5.1 Molécula de $H_2^+$ no estado fundamental

Com a função de onda teste (4.4) e o hamiltoniano (3.7), calculamos a energia eletrônica via Método Variacional. Em seguida, comparamos o autovalor de energia obtido para cada valor de parâmetro de confinamento ( $\xi_c$ ) com resultados disponíveis na literatura (LEY-KOO; CRUZ, 1981; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009). Nos cálculos realizados fixamos o valor da distância internuclear como 2 unidades atômicas (u.a.). Calculamos o tamanho do semieixo maior ( $a$ ) para diferentes valores do parâmetro  $\xi_c$  e estimamos o volume da cavidade confinante (2.2). Em seguida, montamos a Tabela 1 que apresenta os autovalores de energia eletrônica para cada volume.

Tabela 1 - Resultados numéricos dos autovalores de energia ( $E_{el\beta}$ ) obtidos para cavidades de diferentes excentricidades ( $\frac{1}{\xi_c}$ ) e volumes ( $V$ ). O parâmetro variacional  $\beta$  é usado para a minimização do valor da energia eletrônica. Os valores representados por  $E_{[12]}$  e  $E_{[13]}$  são autovalores da referência (LEY-KOO; CRUZ, 1981) e (CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009), respectivamente.  $|E_{[12]} - E_{el\beta}|$  e  $|E_{[13]} - E_{el\beta}|$  são a diferença entre o valor da literatura e o valor encontrado neste trabalho.

$\xi_c$	$V$	$\beta$	$E_{el\beta}$	$E_{[12]}$	$E_{[13]}$	$ E_{[12]} - E_{el\beta} $	$ E_{[13]} - E_{el\beta} $
5,6924	111	1,0988	-1,1031	-1,1025	-1,1022	0,0006	0,0009
2,2237	5,45	1,7581	-0,7959	-0,7500	-0,7499	0,0459	0,0460
1,9934	3,68	1,8920	-0,5471	-0,5000	-0,4999	0,0471	0,0472
1,7434	2,21	2,1491	-0,0110	0,025	0,0258	0,0360	0,0368
1,6150	1,77	2,3958	0,4918	0,5000	0,5025	0,0082	0,0107
1,3621	0,72	3,3229	2,2210	2,5000	2,5214	0,2790	0,3004

Os resultados da Tabela 1 mostram que a função de onda proposta neste trabalho apresenta autovalores de energia eletrônica próximos aos valores das referências (LEY-KOO; CRUZ, 1981; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009) e, inclusive, são valores menores



que aqueles apresentados nos trabalhos. É oportuno destacar que, para a cavidade com o parâmetro de confinamento  $\xi_c$  igual a 1,7434, o valor obtido para a energia mínima está próximo a zero e o parâmetro variacional não é evidente, como mostra a Figura 3.

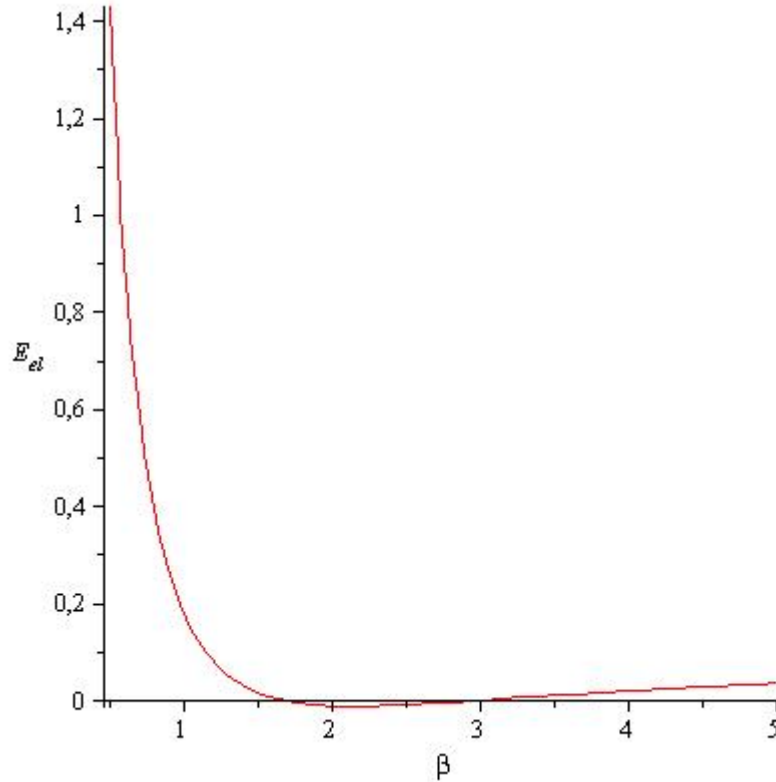


Figura 3 – Gráfico da Energia Eletrônica da molécula de  $H_2^+$  ( $E_{el}$ ) em função do parâmetro variacional ( $\beta$ ) para  $\xi_c = 1,7434$ .

Na Figura 3, o mínimo de energia está pouco abaixo de zero, no entanto o parâmetro variacional está localizado entre 2 e 2,4. Como a curva em torno do mínimo é muito suave e o autovalor está próximo de zero, o valor obtido envolve uma precisão baixa. Logo, este resultado para a cavidade com volume de aproximadamente  $2,21 \text{ \AA}^3$  apresenta baixa precisão. Assim, esse resultado apresenta erro absoluto baixo se compararmos com os outros erros absolutos da Tabela 1, entretanto apresenta erro relativo alto devido ao valor de energia estar próximo de zero. Apresentamos no Apêndice B uma argumentação detalhada sobre esse caso específico da cavidade com volume  $2,21 \text{ \AA}^3$ .

Para fazer o cálculo da polarizabilidade média da molécula é necessário calcular a energia eletrônica total para determinarmos os parâmetros variacionais  $\beta$ . Usamos esses parâmetros  $\beta$  na função de onda (4.4) e podemos fazer os cálculos da seção 3.2. Para determinar os parâmetros variacionais  $\beta$  calculamos a energia eletrônica total via Método Variacional, usando a função de onda (4.4) e o hamiltoniano (3.6). Os autovalores de energia eletrônica total para cada volume da cavidade estão organizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados numéricos dos autovalores de energia eletrônica total ( $E_\beta$ )

para cavidades de diferentes tamanhos de eixo maior ( $R\xi_c$ ) e distâncias internucleares ( $R$ ), todos os valores são dados em unidades atômicas. Os dados da coluna  $E_{[15]}$  são os autovalores de energia eletrônica total indicados na referência (LESAR; HERSCHBACH, 1983). O módulo do erro absoluto entre o resultado obtido com o resultado da literatura é apresentado por  $|E_{[15]} - E_\beta|$ . As distâncias internucleares usadas são as mesmas da referência (LESAR; HERSCHBACH, 1983) e  $\beta$  é o valor do parâmetro variacional usado para o cálculo da energia eletrônica total em cada volume. Os volumes são dados em  $\text{Å}^3$ .

$R\xi_c$	$R$	$V$	$\beta$	$E_\beta$	$E_{[15]}$	$ E_{[15]} - E_\beta $
12	2,024	121	1,086	-0,6013	-0,6021	0,0008
10	2,012	66,4	1,154	-0,6091	-0,6010	0,0081
8,0	1,955	31,3	1,261	-0,6129	-0,5937	0,0192
7,0	1,874	19,8	1,326	-0,6049	-0,5800	0,0249
6,0	1,731	11,8	1,389	-0,5764	-0,5455	0,0309
5,0	1,518	6,51	1,440	-0,4994	-0,4587	0,0407
4,0	1,248	3,24	1,470	-0,2988	-0,2369	0,0619
3,0	0,936	1,37	1,462	0,2676	0,3867	0,1191
2,0	0,601	0,14	1,385	2,2784	2,5901	0,3117

Os dados da Tabela 2 sugerem que a função de onda usada é adequada, uma vez que os resultados dos autovalores de energia são menores que os resultados da literatura, ou seja, a função de onda proposta aqui apresenta, segundo o princípio variacional, resultados mais refinados. Os valores encontrados mostram uma similaridade maior com a literatura para cavidades com volumes maiores que  $66,4 \text{ Å}^3$ . Os autores da referência (LESAR; HERSCHBACH, 1983) usada para comparação utilizam também o Método Variacional, porém com uma função de onda teste distinta da proposta aqui e com 6 parâmetros variacionais.

Com os parâmetros variacionais da Tabela 2 e as equações (3.13) e (3.14) que relacionam as coordenadas cartesianas com as coordenadas elípticas, calculamos os valores médios de  $x^2$  e  $z^2$ . Esses valores de  $x^2$  e  $z^2$  médios nos fornecem, respectivamente, os dados das polarizabilidades perpendicular (3.11) e paralela (3.10). Por fim, essas duas polarizabilidades fornecem a polarizabilidade média dada na equação (3.9).

O cálculo de  $y^2$  médio não é necessário, pois tanto o eixo  $x$  quanto o eixo  $y$  são definidos como eixos perpendiculares à polarizabilidade. Verificando a relação entre a coordenada  $y$  e as coordenadas elípticas na equação (3.12b), notamos que, neste caso, o resultado de  $x^2$  e  $y^2$  médios são iguais para todos volumes de confinamento.

Os valores de  $x^2$  médio, de  $z^2$  médio, das polarizabilidades perpendiculares e paralelas são calculados para diferentes excentricidades e distâncias internucleares. Com esses dados montamos a Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de  $x^2$  médio ( $\langle x^2 \rangle$ ) e de  $z^2$  médio ( $\langle z^2 \rangle$ ) calculados para os mesmos volumes ( $V$ ) da Tabela 2 e comparamos com os resultados da literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983).

$V$	$\beta$	$\langle z^2 \rangle$	$\langle x^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle_{[15]}$	$\langle x^2 \rangle_{[15]}$	$ \langle z^2 \rangle_{[15]} - \langle z^2 \rangle $	$ \langle x^2 \rangle_{[15]} - \langle x^2 \rangle $
121	1,086	1,325	0,788	1,134	0,632	0,191	0,156
66,4	1,154	1,219	0,743	1,103	0,613	0,116	0,130
31,3	1,261	1,029	0,648	1,010	0,556	0,019	0,092
19,8	1,326	0,886	0,571	0,912	0,500	0,026	0,071
11,8	1,389	0,714	0,475	0,770	0,420	0,056	0,055
6,51	1,440	0,530	0,366	0,596	0,326	0,066	0,040
3,24	1,470	0,356	0,256	0,415	0,229	0,059	0,027
1,37	1,462	0,207	0,156	0,249	0,140	0,042	0,016
0,14	1,385	0,094	0,075	0,116	0,067	0,022	0,008

Os valores de  $\langle x^2 \rangle$  e de  $\langle z^2 \rangle$  da Tabela 3 são calculados a partir das equações (3.13) e (3.14), respectivamente. Para volumes maiores que  $31,3 \text{ \AA}^3$  temos valores médios  $\langle z^2 \rangle$  menores que o da literatura e para os volumes abaixo de  $31,3 \text{ \AA}^3$  obtemos valores médios  $\langle z^2 \rangle$  maiores. Os valores de  $\langle x^2 \rangle$  obtidos neste trabalho são todos menores que os da literatura. Entretanto, os valores de  $\langle x^2 \rangle$  e  $\langle z^2 \rangle$  são calculados a partir de uma função de onda que, segundo o princípio variacional, descreve melhor o sistema abordado. A partir desses resultados calculamos os valores da polarizabilidade paralela e perpendicular. Esses valores são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de polarizabilidade paralela ( $\alpha_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $\alpha_{\perp}$ ) obtidos a partir da função de onda teste (4.4) e os resultados encontrados na literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983) ( $\alpha_{\parallel[15]}$  e  $\alpha_{\perp[15]}$ ) para diferentes volumes. O erro absoluto dessas polarizabilidades ( $|\alpha_{\parallel[15]} - \alpha_{\parallel}|$  e  $|\alpha_{\perp[15]} - \alpha_{\perp}|$ ) são indicados nas duas últimas colunas.

$V$	$\beta$	$\alpha_{\parallel}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{\parallel[15]}$	$\alpha_{\perp[15]}$	$ \alpha_{\parallel[15]} - \alpha_{\parallel} $	$ \alpha_{\perp[15]} - \alpha_{\perp} $
121	1,086	7,026	2,485	5,140	1,600	1,886	0,885
66,4	1,154	5,947	2,206	4,864	1,501	1,083	0,705
31,3	1,261	4,235	1,681	4,083	1,238	0,152	0,443
19,8	1,326	3,138	1,306	3,328	0,998	0,190	0,308
11,8	1,389	2,037	0,901	2,372	0,707	0,335	0,194
6,51	1,440	1,123	0,535	1,421	0,425	0,298	0,110
3,24	1,470	0,507	0,262	0,688	0,209	0,181	0,053
1,37	1,462	0,172	0,097	0,247	0,078	0,075	0,019
0,14	1,385	0,036	0,022	0,054	0,018	0,018	0,004

Os valores das polarizabilidades perpendicular ( $\alpha_{\perp}$ ) e paralela ( $\alpha_{\parallel}$ ) são calculadas a partir das equações (3.11) e (3.10), respectivamente. Analogamente aos valores de  $\langle z^2 \rangle$ , para volumes maiores que  $31,3 \text{ \AA}^3$  as polarizabilidades paralela obtidas são menores que o da literatura e para os volumes abaixo de  $31,3 \text{ \AA}^3$  obtemos valores de polarizabilidade paralela maiores que a literatura. Os valores de polarizabilidade perpendicular obtidos neste trabalho, analogamente aos valores de  $\langle x^2 \rangle$ , são todos menores que os da literatura. Entretanto, os valores dessas polarizabilidades paralela e perpendicular são calculados a partir de uma função de onda que, segundo o princípio variacional, descreve melhor o sistema abordado. Os valores da polarizabilidade média encontrados pelo método proposto (equação (3.9)) são apresentados e comparados com os valores da referência (LESAR; HERSCHBACH, 1983) na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores ( $\alpha$ ) de polarizabilidade média obtidos a partir da função de onda teste (4.4) e os resultados encontrados na literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983) ( $\alpha_{[15]}$ ) para diferentes volumes. O erro absoluto da polarizabilidade média ( $|\alpha_{[15]} - \alpha|$ ) é indicado na última coluna.

$V$	$\alpha$	$\alpha_{[15]}$	$ \alpha_{[15]} - \alpha $
121	3,9988	2,780	1,2188
66,4	3,4528	2,622	0,8308
31,3	2,5324	2,186	0,3464
19,8	1,9165	1,775	0,1415
11,8	1,2796	1,262	0,0176
6,51	0,7309	0,757	0,0261
3,24	0,3436	0,369	0,0254
1,37	0,1221	0,134	0,0119
0,14	0,0268	0,0300	0,0032

Os resultados comparativos apresentados na Tabela 5 nos mostram que a polarizabilidade média calculada a partir da função de onda teste (4.4) está próxima dos valores obtidos usando uma função de onda com seis parâmetros variacionais (LESAR; HERSCHBACH, 1983). Particularmente, para volumes menores que  $11,8 \text{ \AA}^3$  os resultados obtidos neste trabalho são mais próximos com os resultados da literatura. Entretanto, os resultados obtidos aqui são estimados a partir de um função de onda teste que, segundo o princípio variacional, descreve melhor a molécula de  $H_2^+$  confinada.

## 5.2 Molécula de $H_2^+$ no estado excitado $1\sigma_u$

Não encontramos resultados prévios na literatura para o estado  $1\sigma_u$  para serem comparados com os obtidos aqui. Na Tabela 6 apresentamos os autovalores de energia

obtidos a partir da função de onda teste (4.5) e do Hamiltoniano (3.7). A Tabela 6 é análoga a Tabela 1, porém os autovalores de energia eletrônica estão no estado excitado  $1\sigma_u$  e calculamos a energia eletrônica para diferentes volumes de cavidades.

Tabela 6 - Resultados dos autovalores de energia eletrônica no estado excitado  $1\sigma_u$  ( $E_{el1\sigma_u}$ ) para cavidades de diferentes excentricidades ( $\frac{1}{\xi_c}$ ) e volumes ( $V$ ). O valor de  $\beta$  corresponde ao parâmetro variacional já minimizado. A distância internuclear é fixada sendo como 2 bohr.

$\xi_c$	$V$	$\beta$	$E_{el1\sigma_u}$
12,000	1065	0,8066	-0,6840
10,000	614,5	0,8114	-0,6776
8,0000	312,8	0,8185	-0,6666
7,0000	208,6	0,8236	-0,6573
6,0000	130,4	0,8299	-0,6429
5,6924	111,0	0,8321	-0,6366
5,0000	74,49	0,8374	-0,6173
4,0000	37,24	0,8442	-0,5636
3,0000	14,90	0,8432	-0,4094
2,2237	5,445	0,8319	0,0353
2,0000	3,724	0,8304	0,3414
1,9934	3,679	0,8305	0,3726
1,7434	2,210	0,8400	1,0652
1,6150	1,612	0,8570	1,7006
1,5000	1,160	0,8883	2,6010
1,3261	0,624	1,0008	5,3224

Fixamos a distância internuclear em 2 bohr para compararmos alguns dados da Tabela 6 com os dados da Tabela 1 e, como não encontramos dados na literatura para esse estado excitado, calculamos os autovalores de energia para diferentes volumes de cavidades confinantes.

Comparando os dados das Tabelas 1 e 6, observamos que os autovalores do estado excitado  $1\sigma_u$  são maiores que do estado fundamental. Por exemplo, a cavidade com volume de  $111 \text{ \AA}^3$  apresenta energia de  $-1,1031$  hartree no estado fundamental e energia de  $-0.6366$  hartree no estado excitado  $1\sigma_u$ .

O cálculo da polarizabilidade média depende do parâmetro variacional ( $\beta$ ), que é obtido via Método Variacional e (4.1) minimiza a energia com o *ansatz* (4.5) e o Hamiltoniano (3.6). Ou seja, para obtenção de  $\beta$  temos que calcular a energia eletrônica total no estado  $1\sigma_u$  ( $E_{1\sigma_u}$ ). Com os valores dos parâmetros variacionais  $\beta$  calculamos os valores de  $x^2$  e  $z^2$  médios. Usando as soluções das equações (3.13) e (3.14), estimamos

os valores das polarizabilidades perpendiculares, paralela e média a partir das equações (3.11), (3.10) e (3.9), respectivamente. A Tabela 7 apresenta os valores de energia eletrônica total, de  $x^2$  e  $z^2$  médios, das polarizabilidades  $\alpha_\perp$ ,  $\alpha_\parallel$  e  $\alpha$  para diferentes volumes de confinamento.

Tabela 7 – Resultados numéricos dos autovalores de energia eletrônica total no estado excitado  $1\sigma_u$  ( $E_{1\sigma_u}$ ) para cavidades de diferentes volumes. O parâmetro variacional  $\beta$  minimizado é apresentado na terceira coluna. Valores de  $x^2$  médio ( $\langle x^2 \rangle$ ) e de  $z^2$  médio ( $\langle z^2 \rangle$ ) calculados para os mesmos volumes ( $V$ ) da Tabela 2, 3, 4 e 5. Com esses valores médios calculamos as polarizabilidades perpendicular ( $\alpha_\perp$ ), paralela ( $\alpha_\parallel$ ) e média ( $\alpha$ ).

$V$	$E_{1\sigma_u}$	$\beta$	$\langle z^2 \rangle$	$\langle x^2 \rangle$	$\alpha_\parallel$	$\alpha_\perp$	$\alpha$
121	-0,1509	0,8323	1,8026	0,3905	12,9978	0,6098	4,7391
66,4	-0,1215	0,8387	1,6876	0,3599	11,3919	0,5180	4,1426
31,3	-0,0472	0,8389	1,4771	0,3082	8,7273	0,3799	3,1624
19,8	0,0383	0,8297	1,3064	0,2705	6,8266	0,2926	2,4706
11,8	0,1983	0,8077	1,0841	0,2246	4,7011	0,2018	1,7016
6,51	0,5029	0,7679	0,8266	0,1737	2,7333	0,1207	0,9916
3,24	1,1092	0,7068	0,5670	0,1224	1,2858	0,0600	0,4686
1,37	2,4772	0,6197	0,3345	0,0754	0,4476	0,0227	0,1643
0,14	6,4414	0,4989	0,1530	0,0367	0,0937	0,0054	0,0348

Comparando os dados da Tabela 7 com a Tabela 5, verificamos que a polarizabilidade da molécula de  $H_2^+$  confinada é dependente do estado quântico da molécula. A polarizabilidade média molecular é maior quando a molécula está no estado excitado  $1\sigma_u$ .



## 6 Conclusão

Estudamos as energias eletrônicas e polarizabilidades da molécula confinada de  $H_2^+$  para dois estados quânticos usando como método matemático o Método Variacional. O uso desse método exige uma função de onda teste. Neste trabalho construímos uma nova função de onda teste para descrever sistemas moleculares. Estudamos alguns aspectos eletrônicos a partir da função de onda teste alternativa (4.4 e 4.5) que faz uso de apenas um parâmetro variacional ( $\beta$ ).

Em relação as energias eletrônica (Tabela 1) e eletrônica total (Tabela 2) no estado fundamental, a função de onda teste se mostrou satisfatória ao apresentar resultados com erros absolutos de valores razoáveis. Notamos que os resultados têm valores menores que os apresentados na literatura (LEY-KOO; CRUZ, 1981; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009; LESAR; HERSCHBACH, 1983), ou seja, os resultados obtidos, segundo o princípio variacional, são mais refinados que os dados da literatura.

A polarizabilidade média da molécula no estado fundamental (Tabela 5) apresenta resultados com erros absolutos consideráveis. Entretanto, as polarizabilidades são calculadas a partir de uma função de onda que, segundo o princípio variacional, descreve melhor a molécula de  $H_2^+$  confinada.

Comparando os dados obtidos neste trabalho com a literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983), percebemos que a polarizabilidade de menor erro relativo tem volume de  $11,8 \text{ \AA}^3$ . Por sua vez, para relacionar os resultados com sistemas biológicos observamos que, a referência (RASHIN; IOFIN; HONIG, 1986) relata que o volume de cavidades de proteínas globulares estão entre 10 e  $180 \text{ \AA}^3$ .

Como a molécula apresentada neste trabalho é uma molécula diatômica, que apresenta em média uma distância internuclear de 2 borhs, supomos que uma cavidade proteica apropriada para confinar a molécula com características similares a da molécula de  $H_2^+$  tenha o menor volume possível. Segundo a referência (RASHIN; IOFIN; HONIG, 1986), o menor volume possível para uma cavidade de proteína globular é de  $10 \text{ \AA}^3$ . Observamos que a função de onda teste que propomos apresenta valores mais precisos justamente para cavidades com volumes de aproximadamente  $10 \text{ \AA}^3$ . Logo, a função de onda proposta neste trabalho parece ser razoável para estimar a polarizabilidade em cavidades de tamanho similar àquelas de proteínas globulares.

Calculamos os mesmos aspectos eletrônicos para a molécula de  $H_2^+$  no estado excitado  $1\sigma_u$ , obtendo resultados que não encontramos previamente na literatura. Como esperado, os resultados dos autovalores de energia do estado excitado  $1\sigma_u$  são maiores que os autovalores do estado fundamental. A polarizabilidade molecular aumenta quando a



molécula é excitada para o estado  $1\sigma_u$ .

Sabemos que no caso da molécula fora da cavidade confinante se a energia da mesma for positiva a molécula se dissocia. No entanto, quando introduzimos a molécula dentro de uma cavidade confinante impenetrável, a cavidade restringe espacialmente a mesma e, conseqüentemente, a molécula não se dissocia. Esse efeito do confinamento é notado neste trabalho.

Concluimos que a função de onda teste proposta neste trabalho apresenta resultados razoáveis e a mesma faz uso de apenas um parâmetro variacional. Essa abordagem tem como perspectiva os estudos desses mesmos aspectos eletrônicos em moléculas mais complexas como  $H_2$  e  $O_2$  confinadas. Podemos verificar na molécula de  $O_2$  os aspectos eletrônicos abordados neste trabalho e estudar a polarizabilidade da mesma em cavidades similares as cavidades de proteínas globulares, onde o sítio ativo da proteína se encontra no interior de uma cavidade confinante.

## Referências

- ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 27.
- BANERJEE, A.; KAMAL, C.; CHOWDHURY, A. Calculation of ground- and excited-state energies of confined helium atom. *Physics Letters A*, v. 350, n. 1–2, p. 121–125, 2006. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960105015835>>. Citado na página 16.
- BANERJEE, A. et al. Mean excitation energy, static polarizability, and hyperpolarizability of the spherically confined hydrogen atom. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 10, p. 4054–4057, 2002. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/116/10/10.1063/1.1449460>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- CONNERADE, J. P.; SEMAOUNE, R. Atomic compressibility and reversible insertion of atoms into solids. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 33, n. 17, p. 3467, 2000. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-4075/33/i=17/a=323>>. Citado na página 16.
- CRUZ, S. A.; COLÍN-RODRÍGUEZ, R. Spheroidal confinement of a single electron and of the hydrogen atom, the  $H_2^+$  and  $HeH^{++}$  molecular ions with arbitrary nuclear positions along the major axis. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 109, n. 13, p. 3041–3054, 2009. ISSN 1097-461X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/qua.22257>>. Citado 9 vezes nas páginas 15, 16, 19, 20, 23, 25, 26, 29 e 37.
- FILHO, E. D. *Supersimetria aplicada à mecânica quântica: estudo da equação de Schrödinger*. São Paulo: Ed. UNESP, 2009. Citado na página 26.
- FILHO, E. D.; RICOTTA, R. M. Morse potential energy spectra through the variational method and supersymmetry. *Physics Letters A*, v. 269, n. 5–6, p. 269–276, 2000. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037596010000267X>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 25 e 26.
- FILHO, E. D.; RICOTTA, R. M. Supersymmetric variational energies for the confined coulomb system. *Physics Letters A*, v. 299, n. 2–3, p. 137–143, 2002. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960102006102>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 25 e 26.
- FILHO, E. D.; RICOTTA, R. M. Supersymmetric variational energies of 3d confined potentials. *Physics Letters A*, v. 320, n. 2–3, p. 95–102, 2003. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960103016906>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 25 e 26.
- GALLEGO, N. C. et al. Hydrogen confinement in carbon nanopores: Extreme densification at ambient temperature. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 35, p. 13794–13797, 2011. PMID: 21819066. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja202432x>>. Citado na página 15.

GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. New Jersey: Pearson, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 25.

HEMLEY, R. J. Effects of high pressure on molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 51, p. 763–800, 2000. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.physchem.51.1.763>>. Citado na página 16.

HIRSCHFELDER, J. .; CURTIS, C. F.; BIRD, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley, 1954. Citado na página 21.

JASKÓLSKI, W. Confined many-electron systems. *Physics Reports*, v. 271, n. 1, p. 1–66, 1996. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157395000704>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

JR., H. M.; AQUINO, N.; FLORES-RIVEROS, A. The ground state energy of a helium atom under strong confinement. *Physics Letters A*, v. 374, n. 19–20, p. 2044–2047, 2010. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960110002549>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 25.

KRÄHMER, D. S.; AL et. Confined quantum systems: The parabolically confined hydrogen atom. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 31, n. 19, p. 4493–4520, 1998. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/0305-4470/31/19/014>>. Citado na página 16.

LESAR, R.; HERSCHBACH, D. R. Electronic and vibrational properties of molecules at high pressures. hydrogen molecule in a rigid spheroidal box. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 85, n. 19, p. 2798–2804, 1981. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/j150619a020>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 20.

LESAR, R.; HERSCHBACH, D. R. Polarizability and quadrupole moment of a hydrogen molecule in a spheroidal box. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 87, n. 25, p. 5202–5206, 1983. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/j150643a028>>. Citado 11 vezes nas páginas 15, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 31, 32, 33 e 37.

LEY-KOO, E.; CRUZ, S. A. The hydrogen atom and the  $H_2^+$  and  $HeH^{++}$  molecular ions inside prolate spheroidal boxes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 74, n. 8, p. 4603–4610, 1981. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/74/8/10.1063/1.441649>>. Citado 8 vezes nas páginas 15, 16, 19, 20, 23, 26, 29 e 37.

LOUBEYRE, P.; LETOULLEC, R.; PINCEAUX, J. P. Properties of  $H_2$  under strong compression in a Ne matrix. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 67, p. 3271–3274, Dec 1991. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.3271>>. Citado na página 15.

LOUBEYRE, P.; LETOULLEC, R.; PINCEAUX, J. P. Raman measurements of the vibrational properties of  $H_2$  as a guest molecule in dense helium, neon, argon, and deuterium systems up to 40 GPa. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 45, p. 12844–12853, Jun 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.12844>>. Citado na página 15.

MARCH, N.; TOSI, M. Caged h atom and  $H_2$  molecule in relation to Monte Carlo study of molecular dissociation at constant volume. *Il Nuovo Cimento D*, Kluwer Academic Publishers, v. 18, n. 9, p. 1061–1067, 1996. ISSN 0392-6737. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02457672>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

- MATEOS-CORTÉS, S.; LEY-KOO, E.; CRUZ, S. A. Hydrogen molecular ion inside penetrable prolate spheroidal boxes: Electronic and vibrational properties. *International Journal of Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., v. 86, n. 4, p. 376–389, 2002. ISSN 1097-461X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/qua.10067>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- PANG, T. Hydrogen molecule under confinement: Exact results. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 49, p. 1709–1713, Mar 1994. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.49.1709>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- RASHIN, A. A.; IOFIN, M.; HONIG, B. Internal cavities and buried waters in globular proteins. *Biochemistry*, v. 25, n. 12, p. 3619–3625, 1986. PMID: 3718947. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/bi00360a021>>. Citado na página 37.
- SILVA, F. R.; FILHO, E. D. A new type of confinement for the morse potential. *Chemical Physics Letters*, v. 498, n. 1–3, p. 198–202, 2010. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261410011218>>. Citado na página 16.
- SILVI, B. et al. Frequency shifts of vibrational and rotational states of dilute  $H_2$ ,  $D_2$ , and HD impurities in solid Ar under pressure. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 33, p. 2749–2756, Feb 1986. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.2749>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 25.
- SINGH, K. Theory of boundary perturbation and the compressed hydrogen molecular ion. *Physica*, v. 30, n. 1, p. 211–222, 1964. ISSN 0031-8914. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031891464902150>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 25.
- WEINHOLD, F. Dickinson energy of  $H_2^+$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 54, n. 2, p. 530–532, 1971. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/54/2/10.1063/1.1674873>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 26.
- Wolfram Mathworld. *Prolate Spheroid*. 2014. Disponível em: <<http://mathworld.wolfram.com/ProlateSpheroid.html>>. Citado na página 17.
- ZHANG, L. Z. et al. Molecular orbital confinement of a schiff base molecule in the nanoporous channels of mcm-41 host. *Chemical Physics Letters*, v. 358, n. 3–4, p. 278–283, 2002. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261402006061>>. Citado na página 15.



# Apêndices



# APÊNDICE A – Relação entre as coordenadas cartesianas e elípticas

Fazemos uma relação entre as coordenadas cartesianas nas equações (3.12) com as coordenadas elípticas para o cálculo da polarizabilidade média. Iniciamos a construção da relação a partir da definição das coordenadas elípticas em função das coordenadas esféricas:

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad (\text{A.1a})$$

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R}. \quad (\text{A.1b})$$

Somando  $\xi$  e  $\eta$ , temos:

$$r_A = \frac{R}{2}(\xi + \eta), \quad (\text{A.2})$$

e subtraindo as mesmas:

$$r_B = \frac{R}{2}(\xi - \eta). \quad (\text{A.3})$$

A Figura 4 representa o sistema em estudo composto por dois prótons ( $A$  e  $B$ ) e um elétron situado no ponto  $p(x,y,z)$ . No entanto, sabemos que

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2. \quad (\text{A.4})$$

Analogamente, podemos definir  $r_A$  e  $r_B$ :

$$r_A^2 = x^2 + y^2 + \left(z - \frac{R}{2}\right)^2, \quad (\text{A.5a})$$

$$r_B^2 = x^2 + y^2 + \left(z + \frac{R}{2}\right)^2. \quad (\text{A.5b})$$

Somando  $r_A^2$  e  $r_B^2$ , em seguida usando (A.2) e (A.3), definimos  $r^2$  como:

$$r^2 = \frac{R^2}{4}(\xi^2 + \eta^2 - 1). \quad (\text{A.6})$$

E subtraindo  $r_A^2$  e  $r_B^2$ , usando (A.2) e (A.3) definimos  $z$  em coordenadas elípticas:



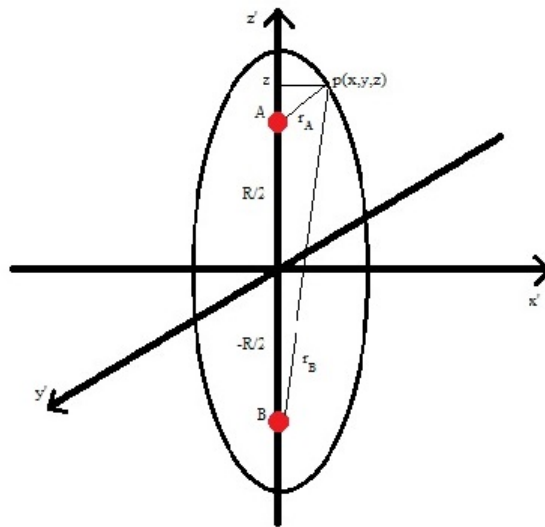


Figura 4 – A representação de uma molécula de hidrogênio ionizada. Onde  $A$  e  $B$  são os núcleos,  $p(x,y,z)$  é a posição do elétron, as distâncias ( $r_A$  e  $r_B$ ) entre os núcleos até o elétron são dadas em coordenadas esféricas e os eixos estão representados por  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$  para não gerar confusão com o ponto  $z$ , que é a posição do elétron em relação ao eixo azimutal.

$$z = -\frac{R\xi\eta}{2}. \quad (\text{A.7})$$

Com a definição de  $r^2$  e da coordenada cartesiana  $z$  vamos definir as funções seno e cosseno em coordenadas elípticas.

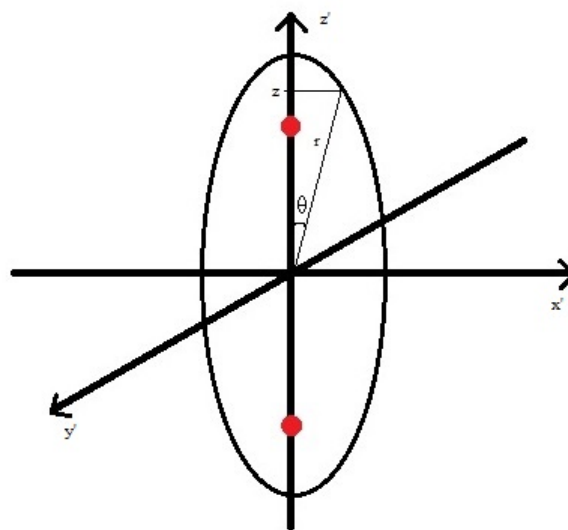


Figura 5 – Molécula diatômica e a distância ( $r$ ) da origem até o ponto onde se encontra o elétron.

Da Figura 5 definimos  $\cos \theta$ :

$$\cos \theta = \frac{z}{r}. \quad (\text{A.8})$$

E da relação

$$\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1, \quad (\text{A.9})$$

usamos a (A.8) e reescrevemos (A.9) como

$$\sin \theta = \sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}}. \quad (\text{A.10})$$

Multiplicando ambos os lados da igualdade por  $r$ :

$$r \sin \theta = \sqrt{r^2 - z^2}. \quad (\text{A.11})$$

Usando (A.6) e (A.7), reescrevemos (A.11) como:

$$r \sin \theta = \sqrt{\frac{R^2}{4}(\xi^2 + \eta^2 - 1) - \frac{R^2 \xi^2 \eta^2}{4}}. \quad (\text{A.12})$$

Rearranjando os termos dessa última equação, temos:

$$r \sin \theta = \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 + \eta^2 - 1 - \xi^2 \eta^2}. \quad (\text{A.13})$$

A relação entre as coordenadas cartesianas e as coordenadas esféricas é dada por:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad (\text{A.14a})$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi. \quad (\text{A.14b})$$

Relacionamos (A.13) com essas (A.14a) e (A.14b):

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 + \eta^2 - 1 - \xi^2 \eta^2} \cos \varphi, \quad (\text{A.15a})$$

$$y = \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 + \eta^2 - 1 - \xi^2 \eta^2} \sin \varphi. \quad (\text{A.15b})$$

A coordenada  $z$  é definida em (A.7). Por fim, a relação entre as coordenadas cartesianas e elípticas é:

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 + \eta^2 - 1 - \xi^2 \eta^2} \cos \varphi, \quad (\text{A.16a})$$

$$y = \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 + \eta^2 - 1 - \xi^2 \eta^2} \sin \varphi, \quad (\text{A.16b})$$

$$z = -\frac{R\xi\eta}{2}. \quad (\text{A.16c})$$



## APÊNDICE B – Minimização da Energia eletrônica

O Método Variacional é discutido no Capítulo 4, no entanto, podemos resumir-lo como um método que tem por objetivo estimar qual é a energia do sistema estudado, nos fornecendo uma energia média maior ou igual a energia exata do sistema. Nesse método pode-se usar parâmetros para refinar o valor da energia média obtida. Fazemos o uso de apenas um parâmetro variacional, o  $\beta$ .

Podemos visualizar como é feita essa minimização de energia por um gráfico bidimensional. Esse gráfico tem como ordenada a energia eletrônica média da molécula confinada de  $H_2^+$  no estado fundamental ( $E_{el}$ ) e no eixo das abscissas está o parâmetro variacional  $\beta$ . A distância internuclear é de 2 borhs e a energia média é dada em unidades atômicas.

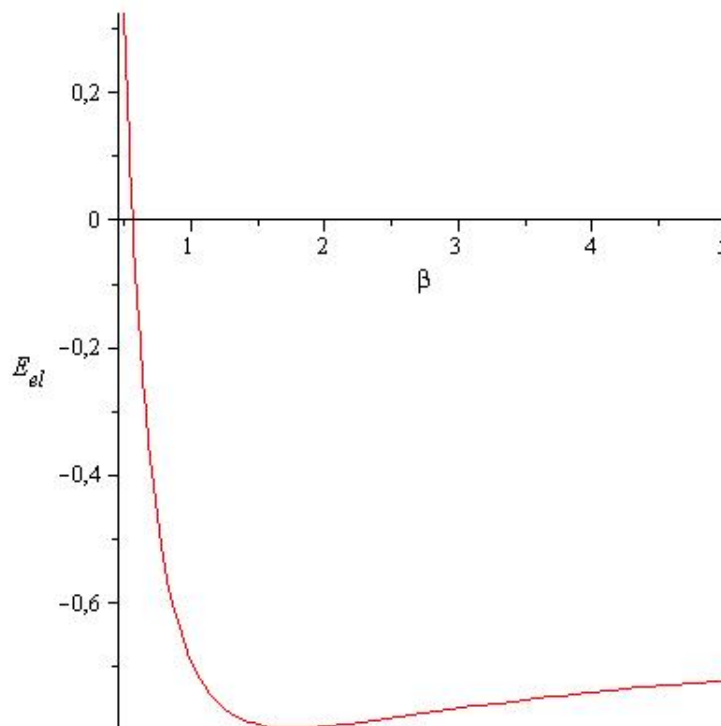


Figura 6 – Gráfico da energia eletrônica média  $E_{el}$  em função do parâmetro variacional  $\beta$  com volume da cavidade confinante de, aproximadamente,  $5,45 \text{ \AA}^3$ .

Analisando o gráfico da Figura 6 notamos um mínimo bem definido. Esse ponto de mínimo indica qual a energia média e o valor do parâmetro variacional para cada volume. Neste caso verificamos a energia média para uma cavidade de, aproximadamente,  $5,45 \text{ \AA}^3$

de volume.

No entanto, na figura a seguir apresentamos a mesma molécula com volume da cavidade confinante de, aproximadamente,  $2,21 \text{ \AA}^3$  e não conseguimos determinar com precisão o valor do parâmetro variacional.

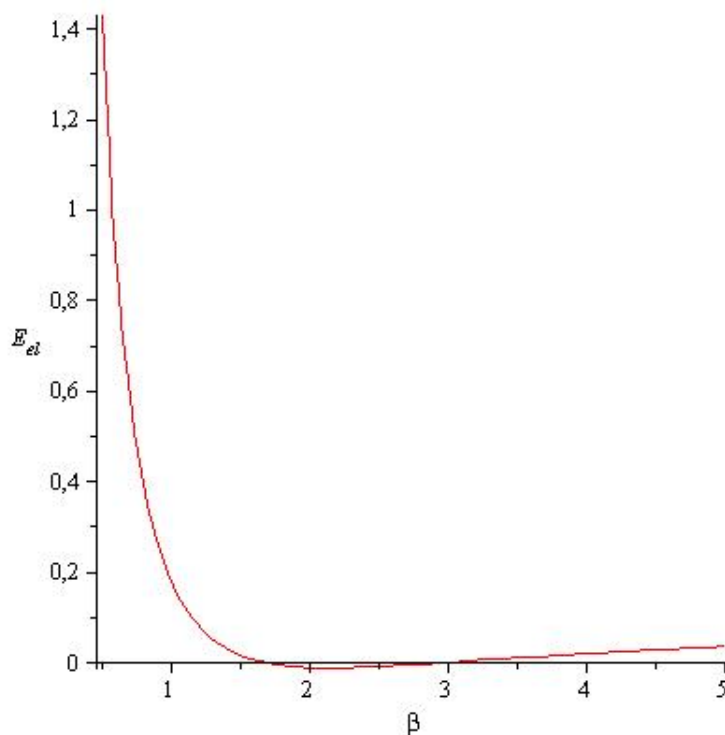


Figura 7 – Gráfico da energia eletrônica média  $E_{el}$  em função do parâmetro variacional  $\beta$  com volume da cavidade confinante de, aproximadamente,  $2,21 \text{ \AA}^3$ .

O mínimo de energia no gráfico da Figura 7 está próximo de zero e o respectivo parâmetro variacional não é evidente. Analisando a Figura 7, o autovalor de energia está ligeiramente abaixo de zero e os resultados apresentados na literatura são positivos e próximos de zero (aproximadamente,  $0,025$  hartree). Devido a proximidade de zero desses valores qualquer erro absoluto com ordem de grandeza de centésimos provoca um erro relativo considerável, neste caso o erro absoluto é  $0,036$  hartree. Entretanto, a cavidade com volume  $2,21 \text{ \AA}^3$  apresenta autovalor de energia menor que os autovalores indicados na literatura. O Método Variacional, dado na equação (4.1), garante que a energia obtida sempre é maior ou igual a energia exata do problema, logo o resultado obtido aqui pode ser mais refinado que os apresentados na literatura.