



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

Hugo de Oliveira Batael

Estado Fundamental da Molécula de Hidrogênio Confinada

São José do Rio Preto
2018

Hugo de Oliveira Batael

Estado Fundamental da Molécula de Hidrogênio 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES/DS

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

São José do Rio Preto
2018

Batael, Hugo de Oliveira.

Estado fundamental da molécula de hidrogênio confinada / Hugo de Oliveira Batael . -- São José do Rio Preto, 2018

51 f. : il.

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. Hidrogênio. 4. Estrutura molecular. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 539.2

Estado Fundamental da Molécula de Hidrogênio 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES/DS

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Rogério Custodio
UNICAMP – Campinas

Prof. Dr. Jorge Chahine
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
21 de Março de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por todo apoio e compreensão, aos meus parentes que de alguma forma me ajudaram e aos meus amigos da minha cidade natal por todo o apoio e pela amizade.

Agradeço ao meu orientador, Elso Drigo Filho, pela paciência e por me orientar da melhor maneira possível todos esses anos. E também a todo o grupo, especialmente ao Josimar, pela ajuda e pelas discussões ao longo desses dois anos.

Aos docentes e funcionários do IBILCE/UNESP, que contribuíram em minha formação acadêmica, especialmente do departamento da Física.

Agradeço ao apoio financeiro dado pela CAPES ao longo desses dois anos de mestrado.

Agradeço aos meus amigos, tanto os da graduação quanto os da pós-graduação do departamento de Física (IBILCE), por todo o apoio, ajuda e pela amizade ao longo desses anos.

“Pois um mago nunca se atrasa Frodo Bolseiro, nem se adianta, ele chega exatamente quando pretende chegar.”

Gandalf o Cinzento

RESUMO

Nesse trabalho o estado fundamental para a molécula de H_2 é calculado usando o método variacional. A abordagem proposta aqui usa a função de onda molecular do tipo Valence Bond (VB), escrita como sendo a soma do termo de valência com o termo iônico, sendo ao último dado um peso diferente em relação ao primeiro. A molécula é confinada em uma caixa elipsoidal impenetrável. Como uma primeira aproximação esse tipo de geometria pode ser usada para simular moléculas dentro de cavidades proteicas. Os orbitais atômicos são construídos através de sugestões inspiradas no método de fatorização da equação de Schrödinger. A polarizabilidade, momento de quadrupolo e os autovalores de energia para a parte vibracional também são calculados. O objetivo desse trabalho é propor uma função de onda simples, em comparação com as encontradas na literatura, para a molécula de hidrogênio confinada. Os resultados numéricos estão de acordo com os encontrados na literatura e levam à discussão de quanto o termo iônico é relevante para o sistema estudado.

Palavras-chave: Confinamento Molecular, Molécula de Hidrogênio, Método Variacional.

ABSTRACT

The ground state energies for the confined H₂ molecules are computed by using the variational method. The approach proposed here uses the wave function molecular of the type Valence Bond (VB), written as the sum of the covalent term with ionic term, for last term is given a weight different in relation the first term. The molecules are confined in impenetrable prolate spheroidal boxes. In first approach this system can be used for simulate molecules in protein cavities. The atomic orbitals are built from previous suggestion inspired from the factorization of Schrödinger equation. The aim of this work is to propose a new simple and efficient wave function to be used for confined hydrogen molecule. The polarizability, quadrupole moment and vibrational states are also calculated. The results obtained are in agreement with other results presents in the literature and they lead to discussion about of relevance of ionic term in the wave function.

Keywords: Molecular Confinement, Hydrogen Molecule, Variational Method.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1- Resultados numéricos para o estado fundamental do H_2 obtidos, os resultados encontrados em (PANG, 1994), E^a , e os resultados encontrados em (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010), E^b . As duas últimas colunas mostram o erro percentual e autovalor de energia obtido fazendo $\lambda=0$, respectivamente. Os valores para a distância internuclear (R_{AB}) e o parâmetro de confinamento (ξ_c) são indicados. Todos os resultados estão em unidades atômicas. 28
- Tabela 5.2- Comparação entre os autovalores obtidos usando $\lambda = 1$ e $\lambda = 0$. Os valores para a distância internuclear (R_{AB}) e o parâmetro de confinamento (ξ_c) são indicados. Todas as unidades estão em unidades atômicas. 29
- Tabela 6.1- Valores médios de x^2 , z^2 e z_1z_2 obtidos pela eq.(6.5), em função do eixo maior do elipsoide $R_{AB}\xi_c$. Todos os valores estão em unidades atômicas. 33
- Tabela 6.2- resultados numéricos para as polarizabilidades médias $\alpha_{\perp}, \alpha_{\parallel}$ e α obtidos pelas eq.(6.2, 6.3, 6.4) e os valores de α encontrados na literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983), α^a . Todos os valores estão em unidades atômicas. 35
- Tabela 6.3 -Resultados numéricos para as polarizabilidades médias obtidos usando λ como um parâmetro variacional, $\alpha_{\lambda v}$, e os valores obtidos fazendo $\lambda = 0$, $\alpha_{\lambda=0}$. Todos os valores estão em unidades atômicas. 35
- Tabela 6.4: Resultados numéricos para o momento de quadrupolo Θ , obtidos usando λ como um parâmetro variacional, e os valores encontrados na literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983), Θ^a . A última coluna mostra os resultados obtidos fazendo $\lambda=0$. Todos os valores estão em unidades atômicas. 36
- Tabela 7.1 : Resultados obtidos para a energia vibracional via eq.(7.5), E_T , e os resultados encontrados em (LESAR; HERSCHBACH, 1981) E^d . 41

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1- Representação da Molécula de Hidrogênio livre.	15
Figura 2.2- Autovalor da energia em função da distância internuclear R_{ab} em unidades atômicas para o estado fundamental.	16
Figura 2.3- Autovalor da energia em função da distância internuclear R_{ab} em unidades atômicas para o primeiro estado excitado.	16
Figura 2.4- Autovalor da energia em função da distância internuclear R_{ab} em unidades atômicas para o estado fundamental, obtido via eq.(2.7) e eq.(2.10), e o ajuste do potencial de Morse.	17
Figura 4.1- Molécula de H_2 em uma cavidade elipsoidal com uma excentricidade de $1/\xi_c$, A e B são os núcleos, r_{Ai} é a distancia do núcleo A até o elétron i e r_{Bi} é a distância do núcleo B até o elétron i, o índice i representa os elétrons 1 e 2, r_{12} é a distância entre os dois elétrons e R_{AB} é a distância entre os núcleos	21
Figura 4.2- Representação das coordenadas ξ e η em uma representação bidimensional.	22
Figura 4.3- Representação da mudança de excentricidade do elipsoide (em duas dimensões) em função da distância entre os focos R_{AB} , mantendo o valor do eixo maior fixo $R_{AB}\xi_c$.	23
Figura 5.1 - Curva de potencial, $E(R_{AB})$ para diversos valores de eixo maior	30
Figura 5.2 - Autovalor de energia para a molécula de hidrogênio em função do eixo maior do elipsoide ($R_{AB}\xi_c$).	31
Figura 6.1- Representação dos vetores r_{12} , r_1 e r_2 em coordenadas esféricas.	34
Figura 7.1- Representação bidimensional das caixas elipsoidais em função da distância internuclear para um valor de fixo do eixo maior, $R_{AB}\xi_c = 6$.	38
Figura 7.2- Curva de Potencial, $E_{H_2}(R_{AB})$, o ajuste do potencial V_p e o potencial V_D encontrado na referência (LESAR; HERSCHBACH, 1983) para $R_{AB}\xi_c = 6$.	39

SUMÁRIO

1-Introdução	10
2-Molécula de Hidrogênio Livre	13
3-Método Variacional e Método de Fatorização	18
4-Geometria da Molécula de Hidrogênio Confinada	21
5- Autovalor de energia eletrônica em função do grau de confinamento	24
5.1 Metodologia	24
5.2-Resultados para os autovalores de energia eletrônica.	27
6-Propriedades eletrônicas da Molécula de H₂ confinada: Polarizabilidade eletrônica e Momento de Quadrupolo	32
6.1 Metodologia	32
6.2-Resultados para a polarizabilidade e para o momento de quadrupolo	33
7-Energia Vibracional da Molécula de Hidrogênio Confinada	37
8 Conclusões	42
Referências	44

1-INTRODUÇÃO

Sistemas confinados tem atraído a atenção da comunidade científica devido seu comportamento não usual, (SABIN; BRÄNDAS; CRUZ, 2009). O confinamento espacial afeta propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas, como os níveis de energia, a polarizabilidade e o potencial de ionização. Os resultados para esse tipo de sistema tem tido várias aplicações como simular efeito de alta pressão (CONNERADE; DOLMATOV; LAKSHMI, 2000), estudo de zeolitas (LV et al., 2015), análise de nano tubo de carbono (GTARI; TANGOUR, 2013), entre outros.

No estudo de confinamento de moléculas, tem sido dado uma atenção especial para a molécula de hidrogênio ionizada (COTTRELL, 1951; CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009; DA SILVA; SILVA; DRIGO FILHO, 2016; LEY-KOO; CRUZ, 1981; LONGO; LONGO; GIORDANO, 2015; SARSA; LE SECH, 2012; SINGH, 1964) e para a molécula de hidrogênio neutra (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010; CRUZ; SOULLARD; GAMALY, 1999; LESAR; HERSCHBACH, 1981, 1983; PANG, 1994; POWERS et al., 2016). Pequenas moléculas poliatômicas também têm sido estudadas (CRUZ; SOULLARD, 2004; KOZŁOWSKA; ROZTOCZYŃSKA; BARTKOWIAK, 2015; PUPYSHEV; BOBRIKOV, 2004). Em particular, os autovalores de energia para a molécula de hidrogênio neutra dentro de uma caixa elipsoidal impenetrável, com a aproximação de Born-Oppenheimer, têm sido discutidos (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010; LESAR; HERSCHBACH, 1981; PANG, 1994), onde os autovalores para o sistema são obtidos via método variacional e via Monte Carlo quântico. A principal proposta desse trabalho é obter os autovalores de energia via método variacional usando uma função de onda molecular mais simples, do que as propostas em trabalhos anteriores (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010; LESAR; HERSCHBACH, 1981) e que permite obter resultados numéricos com boa acurácia. A abordagem proposta envolve um gasto computacional mais baixo e uma melhor análise do sistema.

Do ponto de vista biológico esse tipo de sistema pode ser usado para modelar moléculas dentro de cavidades proteicas. Uma das hipóteses que vem sendo analisada é que o confinamento pode conferir maior estabilidade para a molécula. Nesse sentido, foram estudados as moléculas de hidrogênio e de oxigênio sob confinamento (SILVA, 2014), os resultados mostram, ainda que de forma sutil, que existe uma região de maior estabilidade

para essas moléculas. Nessa direção, a proposta do presente trabalho é estudar a molécula de hidrogênio neutra confinada e testar a hipótese apresentada em (SILVA, 2014).

Recentemente, para a molécula de hidrogênio ionizada foram obtidos os autovalores de energia via método variacional usando uma função molecular escrita como uma combinação linear das funções atômicas do estado fundamental com apenas um parâmetro variacional (DA SILVA; SILVA; DRIGO FILHO, 2016). Nesse trabalho, a metodologia apresentada previamente em (DA SILVA; SILVA; DRIGO FILHO, 2016) é estendida para a molécula de hidrogênio neutra. Nesse sentido, é proposta uma função de onda molecular do tipo Valence Bond (LEVINE, 2009) para a molécula de hidrogênio neutra confinada. Essa função é a soma do termo covalente com o termo iônico. A relevância deste último termo também é discutida aqui. A função de onda atômica usada como base para descrever o estado fundamental molecular é a do estado fundamental do átomo de hidrogênio confinado (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002).

Uma vez escritas as autofunções, os autovalores de energia do estado fundamental são determinados para a molécula de hidrogênio confinada em uma caixa elipsoidal, adotando que os núcleos estão fixos nos focos. Os cálculos são feitos via método variacional (SCHIFF, 1968) utilizando uma função molecular com um ou dois parâmetros variacionais. Para um melhor entendimento do sistema e teste para a precisão numérica da abordagem proposta, foi feita uma análise da relevância do termo iônico na função de onda teste. São discutidos os resultados obtidos usando o peso do termo iônico como parâmetro variacional, os resultados obtidos quando esse termo é desprezado e quando é fixado igual a um.

Por questão de complementariedade, a polarizabilidade e o momento de quadrupolo também são calculados, seguindo os cálculos feitos na referência (LESAR; HERSCHBACH, 1983).

Outro aspecto a ser estudado é as propriedades vibracionais da molécula de hidrogênio confinada, que também tem sido discutido na literatura (SILVA; DRIGO FILHO, 2010; LESAR; HERSCHBACH, 1981). Na referência (SILVA; DRIGO FILHO, 2010) os autovalores de energia vibracional são encontrados utilizando o potencial de Morse Confinado com parâmetros da molécula livre. Em (LESAR; HERSCHBACH, 1981) as propriedades vibracionais são encontradas utilizando 3 termos da expansão de Dunham (DUNHAM, 1932) com parâmetros obtidos para a molécula confinada. No presente trabalho é proposto um método para encontrar os autovalores de energia via método variacional com a função teste

sugerida via supersimetria (DRIGO FILHO, 2009), cujo potencial usado é um polinômio de quarta ordem com as constantes ajustadas dependendo do confinamento da molécula.

No capítulo a seguir é apresentada uma breve revisão sobre a molécula de hidrogênio livre. No capítulo 3 são apresentados os métodos utilizados, variacional e o método de fatorização. No capítulo 4 é apresentada a geometria da molécula de hidrogênio confinada. No capítulo 5 é apresentado a metodologia adotada e os resultados para o cálculo da energia eletrônica do estado fundamental da molécula confinada. No capítulo 6 é apresentado os cálculos da polarizabilidade e do momento de quadrupolo em função do confinamento. No capítulo 7 é apresentado os cálculos para a parte vibracional da molécula. E por fim, no capítulo 8 são apresentadas as conclusões.

2-Molécula de Hidrogênio Livre

A molécula de hidrogênio é a molécula neutra mais simples encontrada na natureza, sendo composta por quatro corpos, dois prótons e dois elétrons. O estudo dessa molécula, do ponto de vista teórico, tem permitido um grande avanço no entendimento da química molecular (por exemplo, como ocorre a ligação covalente), além de ser o ponto de partida para o entendimento de moléculas mais complexas. Apesar de ser uma molécula simples a solução da equação de Schrödinger é obtida utilizando algumas aproximações, como a aproximação de Born-Oppenheimer e a de Heitler-London (SLATER, 1963). Essas aproximações e a solução numérica para os autovalores de energia estão sendo discutidos nesse capítulo.

A aproximação de Born-Oppenheimer para moléculas consiste no seguinte argumento: como os elétrons são muito mais rápidos que o núcleo, ou seja, para cada movimento dos núcleos a nuvem eletrônica vai se rearranjar instantaneamente, desse modo é possível separar a equação de Schrödinger para os movimentos dos núcleos e para o movimento dos elétrons. A equação de Schrödinger para uma molécula diatômica pode ser escrita como:

$$\left(-\sum_k \frac{\hbar}{2M_k} \nabla_k^2 - \sum_l \frac{\hbar}{2m} \nabla_l^2 + V(X_k, x_l)\right) \psi(X_k, x_l) = \varepsilon \psi(X_k, x_l), \quad (2.1)$$

onde M_k representa as massas dos núcleos e m as massas dos elétrons, X_k são as coordenadas para os núcleos e x_l as coordenadas para os elétrons. O operador laplaciano (∇^2) representa as energias cinéticas e $V(X_k, x_l)$ é a energia potencial de coulomb total do sistema.

A ideia central dessa aproximação é separar as equações para a parte nuclear e para a parte eletrônica, de modo que a função total pode ser escrita como:

$$\psi \approx \varphi(X_k, x_l) \chi(X_k). \quad (2.2)$$

Lembrando que a função da parte eletrônica vai depender da distância entre os núcleos X_k , sendo que essa, do ponto de vista da aproximação de Born-Oppenheimer é considerada fixa para as coordenadas dos elétrons.

Outra aproximação a ser feita é considerar que os operadores laplacianos da parte nuclear não vão atuar na autofunção da parte eletrônica

$$-\frac{\hbar}{2} \sum_k \nabla_k^2 (\varphi(X_k, x_l) \chi(X_k)) \approx -\frac{\hbar}{2} \sum_k \varphi(X_k, x_l) \nabla_k^2 (\chi(X_k)). \quad (2.3)$$

Substituindo a eq.(2.2) e eq.(2.3) na eq.(2.1), temos:

$$-\frac{\hbar}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \varphi(X_k, x_l) \nabla_k^2 (\chi(X_k)) - \frac{\hbar}{2m} \sum_l \chi(X_k) \nabla_l^2 \varphi(X_k, x_l) + V(X_k, x_l) \varphi(X_k, x_l) \chi(X_k) = \varepsilon \varphi(X_k, x_l) \chi(X_k). \quad (2.4)$$

Pela eq.(2.4) é possível separar as equações na parte eletrônica e na parte nuclear, sendo a parte eletrônica dada por:

$$-\frac{\hbar}{2m} \sum_l \nabla_l^2 \varphi(X_k, x_l) + V(X_k, x_l) \varphi(X_k, x_l) = E(X_k) \varphi(X_k, x_l). \quad (2.5)$$

E a parte nuclear dada por:

$$-\frac{\hbar}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \left(\nabla_k^2 \chi(X_k) \right) + E(X_k) \chi(X_k) = \varepsilon \chi(X_k). \quad (2.6)$$

Dessa forma, vemos que a energia eletrônica $E(X_k)$ pode ser considerada como um potencial para a equação nuclear, eq.(2.6), assim $E(X_k)$ é chamada de curva de Potencial. A distância internuclear de equilíbrio do sistema é dada pela condição: $\frac{dE(X_k)}{dX_k} = 0$.

Os autovalores de energia eletrônica para a molécula de hidrogênio (neutra) são obtidos seguindo o método de Heitler-London (SLATER, 1963), ou seja, através de uma combinação linear dos orbitais atômicos para um sistema de dois elétrons. Nesse caso, a função molecular é dada por:

$$\psi_{H_2} = \psi_A(1)\psi_B(2) \pm \psi_B(1)\psi_A(2), \quad (2.7)$$

sendo $\psi_A(i)$ e $\psi_B(i)$ os orbitais do estado 1s referente ao orbital do elétron i em relação aos núcleos A e B. O sinal \pm se refere a duas possíveis funções de onda, simétrica e antissimétrica, representando o estado fundamental (ligante) e o primeiro estado excitado (antiligante), respectivamente.

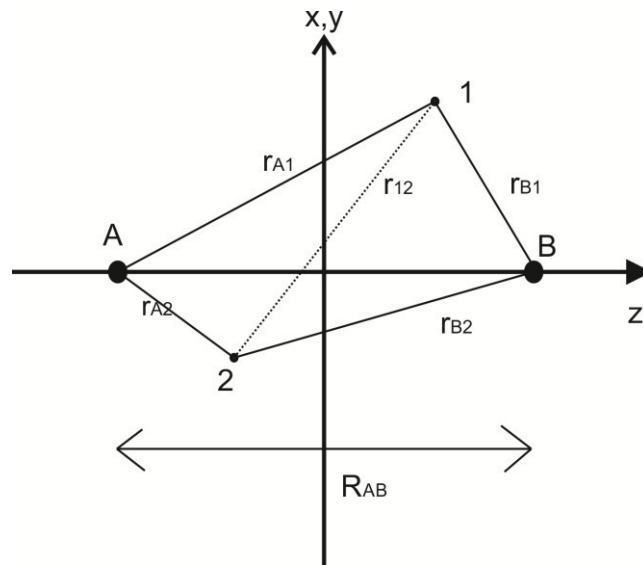
Em termos da descrição do sistema molecular, o hamiltoniano do sistema para a parte eletrônica é dado por:

$$\hat{H}_{H_2} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A(1)}} - \frac{1}{r_{B(1)}} - \frac{1}{r_{A(2)}} - \frac{1}{r_{B(2)}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (2.8)$$

onde os operadores laplacianos estão relacionados com a energia cinética, os índices 1 e 2 são referentes aos elétrons, o índices A e B são referentes aos núcleos, r_{12} é a distância entre os elétrons e R_{AB} é a distância entre os núcleos.

A representação do sistema é mostrada na figura 2.1.

Figura 2.1: Representação da Molécula de Hidrogênio livre.



A função de onda atômica do estado 1s, do átomo de hidrogênio (SCHIFF, 1968) é dada:

$$\psi_{A(B)} \propto \exp(-\mu r_{A(B)}) \quad (2.9)$$

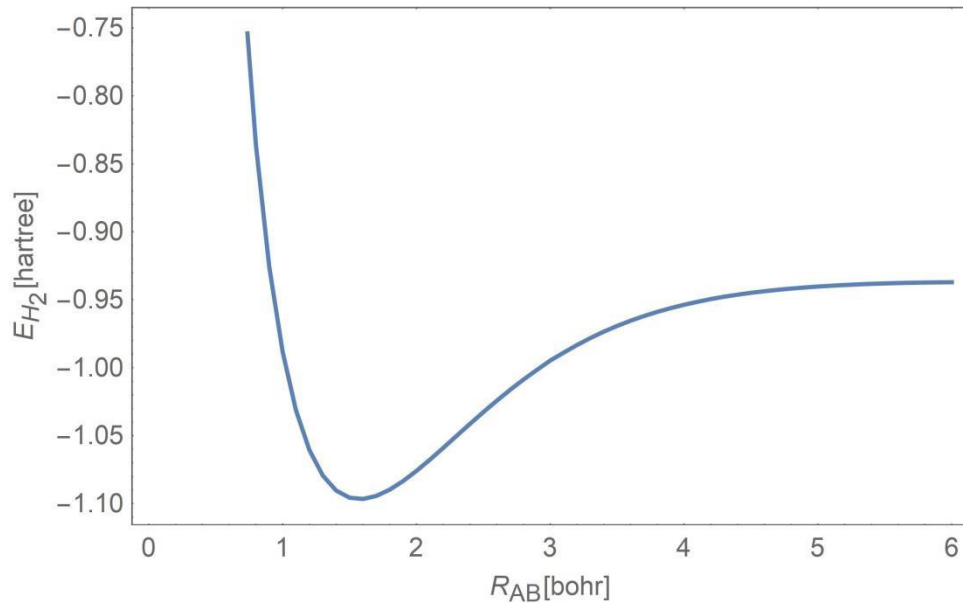
Inicialmente o valor de μ foi usado como sendo igual a 1 e depois μ passou a ser um parâmetro utilizado no método variacional.

Dessa forma, o autovalor de energia é obtido através do cálculo do valor médio de \hat{H}_{H_2} , dado por:

$$\langle \hat{H}_{H_2} \rangle = \frac{\int \psi_{H_2} \hat{H}_{H_2} \psi_{H_2} dV}{\int \psi_{H_2} \psi_{H_2} dV}. \quad (2.10)$$

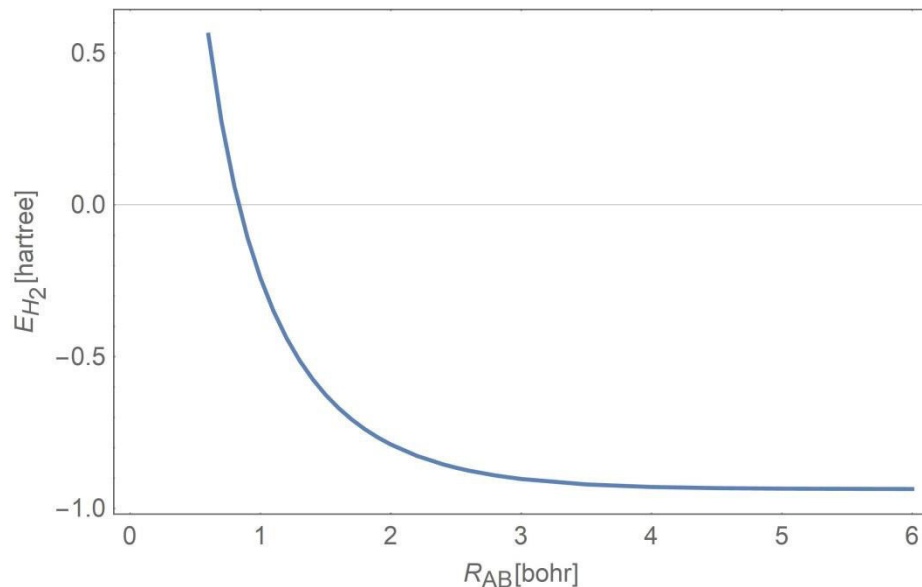
Desse modo é possível obter a curva de potencial, $E(R_{AB})$, para os dois estados representados pela eq.2.7. Esses resultados estão sendo mostrados nas figuras 2.2 e 2.3.

Figura 2.2 Autovalor da energia em função da distância internuclear R_{ab} em unidades atômicas para o estado fundamental.



A distância internuclear de equilíbrio é encontrada pelo mínimo da curva $E(R_{AB})$. Pela figura 2.2 vemos que o mínimo está em aproximadamente 1.5 bohrs. Essa é a distância internuclear, que minimiza a energia eletrônica do sistema R_e , sendo usada como parâmetro para obter os autovalores de energia para a parte nuclear.

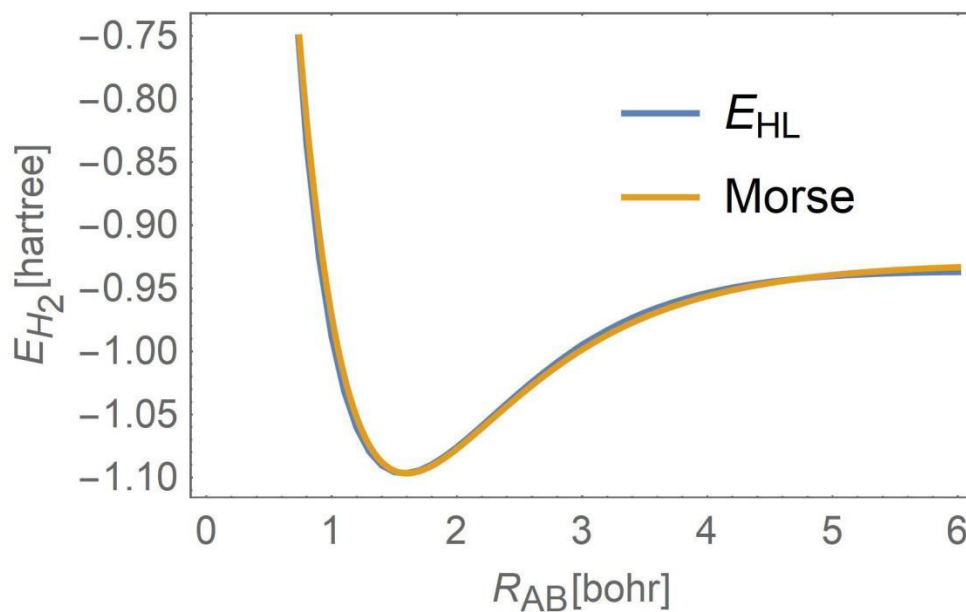
Figura 2.3 Autovalor da energia em função da distância internuclear R_{ab} em unidades atômicas para o primeiro estado excitado.



A figura 2.3 indica que não existe mínimo da curva $E(R_{AB})$. Desse modo, vemos que esse estado não é estável, o que já era esperado, pois a função de onda molecular é antissimétrica, representando um orbital antiligante.

A curva da figura 2.2 é utilizada na eq.(2.6) para estudar o espectro vibracional de moléculas, essa curva pode ser aproximada por um potencial cuja solução analítica é conhecida, como por exemplo, o potencial de Morse (MORSE,1929). A Figura 2.4 mostra a curva de potencial obtida via eq. 2.10 e o ajuste do potencial de Morse para essa curva. No Anexo A é mostrado a solução analítica para caso unidimensional e a solução aproximada para caso tridimensional, da eq. 2.6, quando $E(X_k)$ é substituído pelo potencial de Morse.

Figura 2.4- Autovalor da energia em função da distância internuclear R_{ab} em unidades atômicas para o estado fundamental, obtido via eq.(2.7) e eq.(2.10), e o ajuste do potencial de Morse.



A abordagem para obter a distância internuclear de equilíbrio pode ser adaptada para a molécula confinada (capítulo 5).

3-Método Variacional e Método de Fatorização

Como a equação de Schrödinger tem solução analítica restrita a poucos casos, em muitas ocasiões é necessário utilizar métodos aproximativos, em especial, o método variacional. O princípio variacional garante que, para uma função arbitrária, o valor médio obtido para o hamiltoniano é sempre maior ou igual a energia real do estado fundamental do sistema, como mostrado a seguir.

Toda solução da equação de Schrödinger pertence ao espaço de Hilbert (SCHIFF, 1968), de forma que qualquer autofunção pode ser escrita como uma combinação linear de um conjunto dessas as autofunções, que formam uma base desse espaço:

$$\phi_n = \sum_k c_k \psi_k, \quad (3.1)$$

sendo ψ_k funções já normalizadas.

Lembrando que o valor médio do hamiltoniano é dado por:

$$\langle H \rangle = \int \phi_n^* H \phi_n dV = \int \sum_m \sum_k c_k^* \psi_k^* H c_m \psi_m dV, \quad (3.2)$$

admitindo que a equação de autovalor é dada por:

$$H \psi_m = E_m \psi_m, \quad (3.3)$$

e substituindo a eq.(3.3) na eq.(3.2), temos:

$$\langle H \rangle = \int \sum_m \sum_k c_k^* \psi_k^* c_m E_m \psi_m dV = \sum_m \sum_k E_m c_k^* c_m \int \psi_k^* \psi_m dV. \quad (3.4)$$

Supondo que as autofunções são ortonormais, obtemos:

$$\langle H \rangle = \sum_m \sum_k E_m c_k^* c_m \delta_{k,m} = \sum_k E_k c_k^* c_k. \quad (3.5)$$

Substituindo E_n por E_0 , para qualquer estado $E_n \geq E_0$, o sinal de igual representa o caso em que $n=0$, a soma da equação (3.5) fica:

$$\langle H \rangle = \sum_k E_k c_k^* c_k \geq E_0 \sum_k c_k^* c_k. \quad (3.6)$$

O valor da soma das constantes pode ser obtido pela normalização, ou seja:

$$\begin{aligned} \int \psi_n^* \psi_n dV &= \int \sum_m \sum_k c_k^* \psi_k^* c_m \psi_m dV = \sum_k \sum_m c_k^* c_m \int \psi_k^* \psi_m dV = \sum_m \sum_k c_k^* c_m \delta_{k,m} \\ &= \sum_k c_k^* c_k = 1. \end{aligned} \quad (3.7)$$

De modo que a eq.(3.6) pode ser escrita por:

$$\langle H \rangle \geq E_0. \quad (3.8)$$

Vemos então que qualquer função usada para encontrar o valor médio do hamiltoniano, o valor de $\langle H \rangle$, vai ser sempre maior ou igual E_0 , ou seja, quanto mais próximo de E_0 , valor real, mais a função de onda está próxima da solução exata. Um artifício para encontrar um valor mais próximo do real é escrever ϕ usando um conjunto de parâmetros e minimizar $\langle H \rangle$ em função desses parâmetros.

Dessa forma, o valor médio obtido via método variacional é dado por:

$$E_{vm} = \int \phi_{\{\mu, \alpha, \dots\}}^* H \phi_{\{\mu, \alpha, \dots\}} dV, \quad (3.9)$$

onde $\{\mu, \alpha, \dots\}$ é um conjunto de parâmetros chamados parâmetros variacionais.

Alguns métodos de soluções para equação de Schrödinger podem nos dar sugestões de quais funções testes podem ser utilizadas no método variacional. Nesse sentido, o formalismo de supersimetria pode ser aplicado em problemas da mecânica quântica a fim de ajudar a encontrar soluções, analíticas ou aproximadas, para a equação de Schrödinger.

De certa forma a supersimetria pode ser vista como uma generalização do método de fatorização. Esse método consiste em escrever uma equação diferencial de segunda ordem em uma equação de primeira ordem (COOPER; KHARE; SUKTHATME, 1995; DRIGO FILHO, 2009). A vantagem desse tratamento é que equações de primeira ordem em geral são mais fáceis de serem resolvidas.

A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como:

$$H\psi = \left(-\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi = E_0\psi, \quad (3.10)$$

onde E_0 é o autovalor de energia de mais baixa ordem e ψ é a autofunção correspondente.

A eq.(3.10) pode ser fatorizada pelos operadores bosônicos, que podem ser definidos como (DRIGO FILHO, 2009):

$$A^+ = -\frac{d}{dx} + W(x) \text{ e } A^- = \frac{d}{dx} + W(x), \quad (3.11)$$

onde $W(x)$ é o superpotencial que permite fatorizar a eq.(3.10).

O próximo passo é escrever a eq. (3.10) em função desses operadores, desse modo temos:

$$H - E_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E_0 = A^+A^-. \quad (3.12)$$

Sendo A^+A^- dado por:

$$A^+A^- = \left(-\frac{d}{dx} + W(x) \right) \left(\frac{d}{dx} + W(x) \right) = -\frac{d^2}{dx^2} - \frac{d}{dx}W(x) + W(x)\frac{d}{dx} + W^2(x) = -\frac{d^2}{dx^2} - \frac{d}{dx}W(x) + W^2(x). \quad (3.13)$$

Comparando a eq. (3.12) com a eq.(3.13) temos que o superpotencial tem que satisfazer a seguinte equação:

$$W^2(x) - \frac{d}{dx}W(x) = V(x) - E_0. \quad (3.14)$$

A eq.(3.14) é um caso particular da equação de Ricatti. A solução dessa equação, quando possível, nos permite encontrar o autovalor de energia E_0 . A autofunção pode ser obtida notando que:

$$H\psi_0(x) = E_0\psi_0(x) \Rightarrow (H - E_0)\psi_0(x) = A^+A^-\psi_0(x) = 0. \quad (3.15)$$

Uma condição suficiente para satisfazer a equação (3.15) é $A^-\psi_0(x) = 0$, desse modo a autofunção para o estado E_0 é dada por:

$$\frac{d\psi_0(x)}{dx} + W(x)\psi_0(x) = 0. \quad (3.16)$$

Pela eq. 3.16 temos que a função de onda é dada por:

$$\psi_0(x) \propto e^{-\int W(x)dx} \quad (3.17)$$

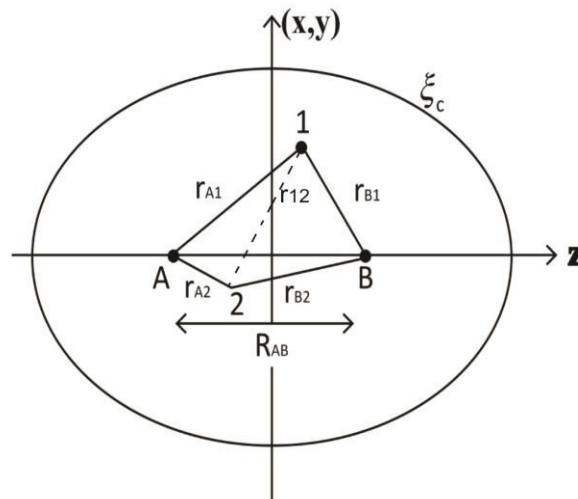
O formalismo pode ser desenvolvido para chegar aos outros estados de H usando, por exemplo, a hierarquia de hamiltoniano, onde são construídos vários hamiltonianos fatorizáveis conectados ao hamiltoniano original H (DRIGO FILHO, 2009). Outro possível desenvolvimento do formalismo é tratar potenciais shape-invariante (DRIGO FILHO, 2009; BATAEL e COLS, 2018), em que é possível obter as autofunções e os autovalores de energia. Para potenciais que não tem a solução de Schrödinger em uma forma fechada, o formalismo apresentado aqui pode auxiliar na obtenção de soluções aproximadas, como já abordado na literatura (DOS SANTOS; DRIGO FILHO; RICOTTA, 2015; BORGES; DRIGO FILHO; RICOTTA, 2010; SILVA; DRIGO FILHO, 2010). Como demonstração do formalismo descrito a solução para o potencial de Morse, tanto em uma dimensão quanto em três dimensões, está sendo mostrada no Anexo A.

As autofunções testes para os problemas abordado nesse trabalho são obtidas via equação de Ricatti, eq.(3.14), em conjunto com a eq.(3.17) e substituídas na eq.(3.9) para obter de forma aproximada os autovalores de energia. Como estamos apenas interessados no estado fundamental não iremos desenvolver o formalismo para determinar outros estados quânticos.

4-Geometria da Molécula de Hidrogênio Confinada

Nesse trabalho são estudados os aspectos eletrônicos da molécula de hidrogênio confinada no estado fundamental. A molécula é confinada em uma cavidade elipsoidal com os núcleos acoplados nos focos da elipse. A molécula é composta por quatro corpos (dois prótons e dois elétrons) como ilustrado na figura 4.1.

Figura 4.1: Molécula de H₂ em uma cavidade elipsoidal com uma excentricidade de $1/\xi_c$, A e B são os núcleos, r_{Ai} é a distancia do núcleo A até o elétron i e r_{Bi} é a distância do núcleo B até o elétron i , o índice i representa os elétrons 1 e 2, r_{12} é a distância entre os dois elétrons e R_{AB} é a distância entre os núcleos.



No tratamento adotado, o eixo z contém os núcleos A e B, sendo que estes são acoplados nos focos da elipse.

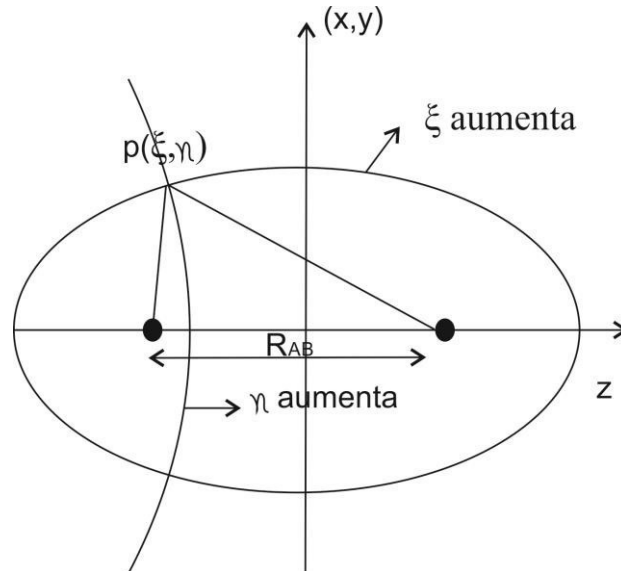
Dado a geometria do sistema é conveniente adotar as coordenadas elípticas para estudar o sistema, (ξ, η, φ) , (ABRAMOWITZ; STEGUN, 1970) essas coordenadas podem ser definidas como:

$$\xi_i = \frac{r_{A(i)} + r_{B(i)}}{R_{AB}}; \eta_i = \frac{r_{A(i)} - r_{B(i)}}{R_{AB}}, \quad (4.1)$$

sendo φ o ângulo em torno do eixo azimutal, as coordenadas podem variar entre $1 < \xi < \xi_c$; $-1 < \eta < 1$; $0 < \varphi < 2\pi$, ξ_c é o parâmetro que define a cavidade elíptica que confina o sistema cuja excentricidade é $1/\xi_c$. Tomando a variável ξ constante, para o caso bidimensional, as linhas obtidas variando η serão uma elipse, com um eixo maior dado por $R_{AB}\xi$, ou seja, conforme o valor de ξ aumenta o tamanho da elipse aumenta. Quando η é considerado

constante as linhas obtidas variando ξ são hipérboles, com a distância entre os focos dada por R_{AB} . Para um ponto representado por $p(\xi, \eta)$ conforme o valor de η aumenta (considerando ξ constante) esse ponto se move ao longo da origem da elipse, como ilustrado na figura 4.2.

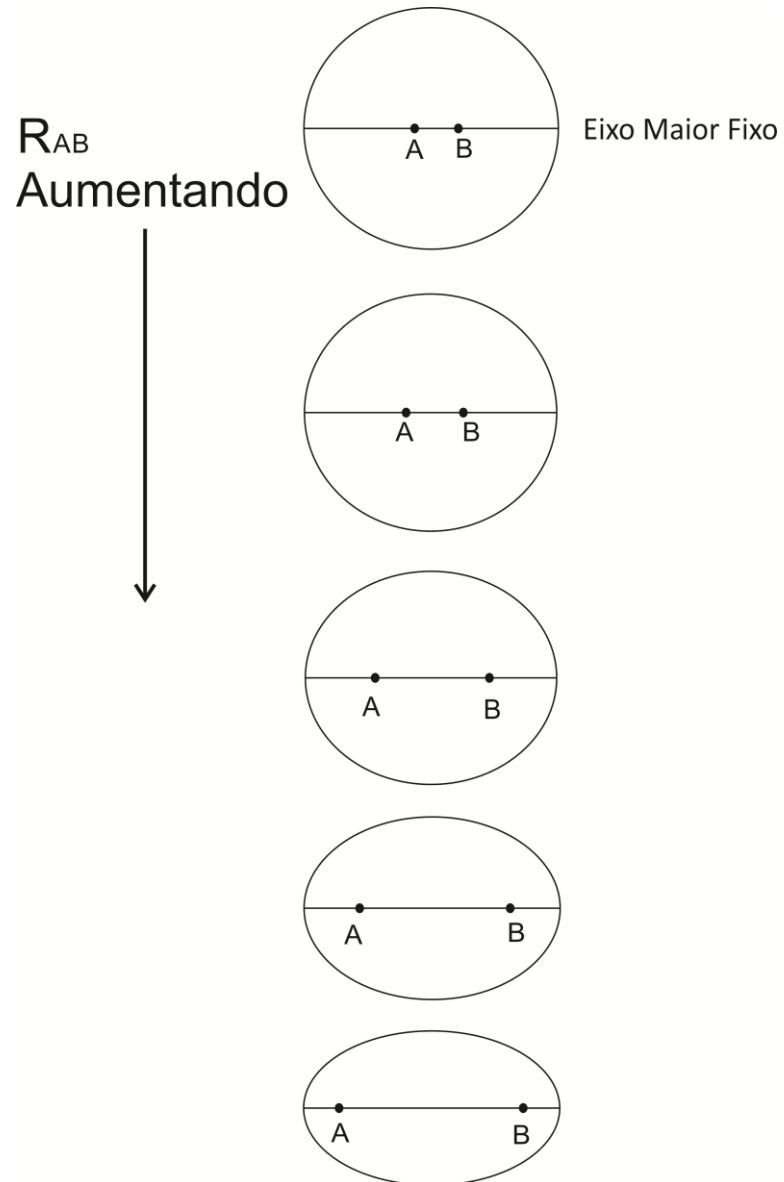
Figura 4.2: Representação bidimensional das coordenadas ξ e η .



Para a molécula livre o valor de ξ_c é infinito, ou seja, a integral da eq.(2.10) é feita somando a contribuição de cada elipsoide ξ em todo o espaço. No caso da molécula confinada por um potencial infinito, a função de onda precisa satisfazer a condição de contorno de ser zero para os elipsoides em que $\xi > \xi_c$, desse modo os limites das integrais para ξ será: $1 < \xi < \xi_c$.

No capítulo 2 foi discutido sobre qual é a distância internuclear que minimiza a energia do sistema, para tal foi feita uma curva da distância internuclear (R_{AB}) versus a energia eletrônica, figura 2.2, como a integral da eq.(2.10) é feita tomando $\xi_c \rightarrow \infty$, variar R_{AB} não altera a geometria desse elipsoide ($\xi_c \rightarrow \infty$), porém no caso da molécula confinada variar R_{AB} muda a excentricidade da cavidade confinante e conseqüentemente ξ_c , para que um gráfico do tipo apresentado na figura 2.2, levando em conta o confinamento possa ser feito, o eixo maior é usado como parâmetro para estudar os sistema. Fixando o valor do eixo maior é possível variar o valor de R_{AB} com intuito de se obter uma curva semelhante a da figura 2.2, ressaltando que ao mudar R_{AB} , para um valor de eixo maior fixo, o valor de ξ_c vai mudar (figura 4.3). Nessa adaptação para curva de potencial, a geometria do elipsoide que minimiza a energia eletrônica, para um dado valor de eixo maior, será o que representa o raio de equilíbrio.

Figura 4.3: Representação da mudança de excentricidade do elipse (em duas dimensões) em função da distância entre os focos R_{AB} , mantendo o valor do eixo maior fixo $R_{AB}\xi_c$.



5-Autovalor de energia eletrônica em função do grau de confinamento

5.1-Metodologia

O hamiltoniano para a parte eletrônica da molécula H_2 confinada, na aproximação de Born-Oppenheimer, em unidades atômicas, é:

$$\hat{H}_{H_2} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A(1)}} - \frac{1}{r_{B(1)}} - \frac{1}{r_{A(2)}} - \frac{1}{r_{B(2)}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}} + V_c, \quad (5.1)$$

onde os operadores laplaciano estão relacionados com a energia cinética. Como indicado na figura (4.1), os índices 1 e 2 são referentes aos elétrons, os índices A e B são referentes aos núcleos, r_{12} é a distância entre os elétrons e R_{AB} é a distância entre os núcleos, V_c é a barreira de potencial que confina o sistema, sendo adotado como zero dentro da caixa e infinito fora.

A função de onda Molecular usada é do tipo VB (LEVINE, 2009) com funções de onda atômica inspiradas no sistema atômico confinado. Desta forma, para a molécula de H_2 a função de onda molecular adotada é dada por:

$$\psi_{H_2} \propto \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2) + \lambda[\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)], \quad (5.2)$$

onde ψ_A e ψ_B são os orbitais dos átomos A e B com respeito aos elétrons 1 e 2, λ é um parâmetro variacional que representa a contribuição do termo iônico na função molecular. A função de onda atômica está relacionada ao estado 1s do átomo de hidrogênio confinado. É oportuno lembrar que para $\lambda = 0$ a função molecular recupera a função de onda simétrica indicada na eq.(2.7).

Pela eq.(5.2), é possível identificar os termos covalente (ψ_{CV}) e iônico (ψ_I) sendo:

$$\psi_{CV} \propto \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2) \text{ e } \psi_I \propto \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2). \quad (5.3)$$

Nesse trabalho constatamos que a contribuição do termo iônico no autovalor de energia não foi significativa, para um melhor entendimento de quanto esse termo é relevante foi feita uma análise em três situações: (1) para λ como sendo um parâmetro variacional, (2) para $\lambda = 0$ e para $\lambda = 1$ (o que equivale a dar o mesmo peso para o termo iônico e para o termo covalente).

O formalismo de supersimetria aplicado na mecânica quântica tem sido usado para introduzir funções de onda testes para sistemas confinados, em particular para o átomo de hidrogênio (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002; SILVA; DRIGO FILHO, 2010). Seguindo (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002) uma das formas de encontrar funções testes é via método de fatorização, como descrito no capítulo 3. Fazendo a seguinte substituição $\psi(r) = r\phi(r)$, temos que o hamiltoniano para o átomo de hidrogênio confinado é dado:

$$H = -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{r} + V_c = -\frac{d^2}{dr^2} + V_{ap}, \text{ onde } V_{ap} = \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{r} + V_c. \quad (5.4)$$

Nesta equação as constantes foram omitidas para facilitar os cálculos, V_c é barreira de confinamento, sendo descrito como zero dentro da caixa e infinito fora. Nesse caso o átomo está sendo confinado em uma cavidade esférica.

O superpotencial W usado na equação de Ricatti, eq.(3.14), para esse caso, é dado por:

$$W = \frac{1}{2(l+1)} - \frac{l+1}{r} + \frac{1}{(r_c-r)}, \quad (5.5)$$

onde r_c é o raio de confinamento.

A equação de Ricatti usando o superpotencial apresentado na eq.(5.5) é dada:

$$W^2 - \frac{dW}{dr} = \frac{1}{4(l+1)^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{r} + \frac{2}{(r_c-r)^2} + \frac{1}{(l+1)(r_c-r)} - \frac{2(l+1)}{r(r_c-r)} = V_{ap} - E_0^l \quad (5.6)$$

Comparando a eq.(5.6) com a eq.(5.4) vemos que os termos $\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{r}$ são recuperados. Os termos que contém $(r_c - r)$ são responsáveis por simular o confinamento. A função de onda é dada pela eq.(3.17):

$$\psi \propto \exp(-\int W dx) = (r_c - r)r^{l+1}\exp(-\frac{1}{2(l+1)}r) \quad (5.7)$$

Tomando o termo que multiplica a variável r na exponencial como sendo um parâmetro variacional e lembrando que para chegar ao hamiltoniano do átomo de hidrogênio, eq.(5.4), a função de onda é dividida por r (SCHIFF, 1964). Assim, a sugestão para as funções de ondas testes usadas para descrever o orbital atômico do estado fundamental é dada por:

$$\Psi_{A(B)} \propto (r_c - r_{A(B)})\exp(-\mu r_{A(B)}), \quad (5.8)$$

onde $(r_c - r_{A(B)})$ é o termo responsável pelo confinamento, sendo r_c o raio de confinamento, e μ é um parâmetro variacional.

O próximo passo é escrever a função atômica em um sistema de coordenadas apropriado, neste caso, as coordenadas elípticas (ξ, η, φ) , como definidas no capítulo 4. O laplaciano em coordenadas elipsoidais, considerando uma simetria azimutal, é expresso por:

$$\nabla_i^2 = \frac{4}{R_{AB}(\xi_i^2 - \eta_i^2)} \left[\frac{\partial(\xi_i^2 - 1)}{\partial \xi_i} \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{\partial(1 - \eta_i^2)}{\partial \eta_i} \frac{\partial}{\partial \eta_i} + \frac{\xi_i^2 - \eta_i^2}{(\xi_i^2 - 1)(1 - \eta_i^2)} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right], \quad (5.9)$$

e o potencial de barreira V_c é dado por:

$$V_c = \begin{cases} 0, & 1 < \xi_i < \xi_c \\ \infty, & \xi_i > \xi_c \end{cases}. \quad (5.10)$$

Pelas condições do problema, o *asantz* proposto para as funções atômicas, baseado na função proposta na eq.(5.8), é escrito como (DA SILVA; SILVA; DRIGO FILHO, 2016):

$$\begin{aligned} \psi_A(i) &\propto (\xi_c - \xi_i) \exp[-\mu(\xi_i + \eta_i)] \text{ e} \\ \psi_B(i) &\propto (\xi_c - \xi_i) \exp[-\mu(\xi_i - \eta_i)]. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para a obtenção dos resultados numéricos, o termo que descreve a repulsão entre os elétrons, $\frac{1}{r_{12}}$, é dado pela expansão multipolar em coordenadas elípticas (SLATER, 1963). No caso onde não há dependência explícita com a coordenada φ , essa expansão é escrita:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R_{AB}} \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) P_k(\eta_1) P_k(\eta_2), \quad (5.12)$$

onde $P_k(\xi)$ representa o polinômio de Legendre de primeira espécie e $Q_k(\xi)$ são os polinômios de Legendre de segunda espécie, como definido em (SLATER, 1963). Os sinais de maior e menor da eq.(5.12) representam os casos: (1) quando $\xi_1 < \xi_2$, $P_k(\xi_{<}) = P_k(\xi_1)$ e $Q_k(\xi_{>}) = Q_k(\xi_2)$ e (2) quando $\xi_1 > \xi_2$, $P_k(\xi_{<}) = P_k(\xi_2)$ e $Q_k(\xi_{>}) = Q_k(\xi_1)$.

O valor médio de \hat{H}_{H_2} é dado por:

$$\langle \hat{H}_{H_2} \rangle = \frac{\int \psi_{\mu,\lambda}^* \hat{H}_{H_2} \psi_{\mu,\lambda} dV}{\int \psi_{\mu,\lambda}^* \psi_{\mu,\lambda} dV}, \quad (5.13)$$

onde a função teste é dada pela eq.(5.2), $\psi_{\mu,\lambda}$, com os orbitais atômicos indicados na eq.(5.11).

Seguindo o método variacional, o valor obtido $\langle \hat{H}_{H_2} \rangle$ é um limite superior do autovalor de energia. Com vistas a melhorar a acurácia do resultado, o autovalor de energia para a molécula confinada é encontrado minimizando o valor médio de $\langle \hat{H}_{H_2} \rangle$, eq. (5.13), em função dos parâmetros μ e λ (parâmetros variacionais) para cada valor de ξ_c .

5.2-Resultados para os autovalores de energia eletrônica.

O método discutido na seção anterior é usado para determinar a energia do estado fundamental da molécula hidrogênio confinado em função do parâmetro de confinamento ξ_c .

Os autovalores de energia são determinados pelo método variacional (SCHIFF, 1968) com a função molecular proposta na eq.(5.2). Os resultados obtidos são comparados com outros apresentados na literatura (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010; PANG, 1994). Os valores para R_{AB} , distância internuclear, são os valores para o raio de equilíbrio encontrado nas respectivas referências.

As integrais da eq.(5.13) são resolvidas numericamente, e as integrais para o termo de repulsão são resolvidas utilizando nove termos da expansão dada pela eq. (5.12). O critério utilizado foi fixar o número de termos de modo que o autovalor não varia até a quarta casa decimal. Assim, o erro esperado no autovalor de energia é $\sim 10^{-4}$. O software Wolfram Mathematica foi usado para realizar os cálculos numéricos (licença da Universidad de Valladolid, Espanha).

A tabela 5.1 mostra os resultados obtidos pelo método proposto aqui e aqueles encontrados na literatura (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010; PANG, 1994). Observa-se que os resultados obtidos nesse trabalho estão próximos aos resultados prévios. Em comparação com (PANG, 1994), onde os autovalores de energia são obtidos via Monte Carlo quântico, os resultados estão coerentes, sendo que o maior erro percentual obtido foi cerca de 5%. Do mesmo modo os resultados obtidos concordam os resultados obtidos em (CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2010). Nesse último trabalho citado, os autovalores de energia são obtidos usando uma função molecular composta por orbitais atômicos 1s e 2p do átomo de hidrogênio. Os resultados, nesse caso, estão próximos aos encontrados aqui sendo a maior diferença percentual de 4%. Para obter o resultado da última linha da tabela 5.1, foi usado o valor R_{ab} igual da molécula livre (KOLOS; ROTHAAAN, 1960). De modo geral, os resultados encontrados aqui indicam que a função de onda proposta para o orbital molecular é apropriada para descrever a molécula de H_2 confinada. Complementarmente, a função proposta é simples e seu uso gera um baixo custo computacional.

Tabela 5.1: Resultados numéricos para o estado fundamental do H_2 obtidos, os resultados encontrados em (PANG, 1994), E^a , e os resultados encontrados em (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010), E^b . As duas últimas colunas mostram o erro percentual e autovalor de energia obtido fazendo $\lambda=0$, respectivamente. Os valores para a distância internuclear (R_{AB}) e o parâmetro de confinamento (ξ_c) são indicados. Todos os resultados estão em unidades atômicas.

$R_{AB}\xi_c$	R_{AB}	ξ_c	μ	λ	$E(H_2)$	E^a	E^b	$\frac{E_{H_2} - E^{a,b}}{E}$	$E(H_2)_{\lambda=0}$
2	0.454	4.405	0.160	-0.68	4.6217	-----	4.6433	0.005	4.6364
	0.4493	4.452	0.16	-0.68	4.6212	4.5944	-----	0.006	4.6358
3	0.683	4.392	0.234	-0.56	0.6711	-----	0.6934	0.032	0.6833
4	0.885	4.519	0.311	-0.48	-0.4503	-----	-0.4321	0.04	-0.4408
	0.8949	4.4697	0.3153	-0.46	-0.4510	-0.4749	-----	0.05	-0.4414
6	1.177	5.097	0.45	-0.26	-1.0209	-----	-1.0079	0.0127	-1.0170
	1.1771	5.0972	0.43	-0.28	-1.0210	-1.0523	-----	0.03	-1.0170
8	1.321	6.0560	0.528	-0.1	-1.1219	-----	-1.1102	0.0104	-1.1212
	1.3503	5.9246	0.577	-0.11	-1.1237	-1.1533	-----	0.027	-1.1229
10	1.372	7.288	0.637	0.02	-1.1431	-----	-1.1292	0.012	-1.1432
	1.3985	7.150	0.6477	0.03	-1.1436	-1.1702	-----	0.023	-1.1436
12	1.386	8.6580	0.686	0.11	-1.1465	-----	-1.1322	0.011	-1.1455
14	1.4	10	0.760	0.17	-1.1460	-----	-----	-----	-----

Outro indicativo de que a função teste proposta é apropriada, é que no limite $R_{AB}\xi_c \rightarrow \infty$ os autovalores de energia estão próximos do valor obtido para a molécula livre. Este valor é encontrado, por exemplo, usando 40 termos da expansão do tipo James-Coolidge (KOLOS; ROOHTAAN, 1960), e vale 1.17444 hartree, ou seja, difere de menos de 3% do valor encontrado aqui para $R_{AB}\xi_c = 14$.

Observamos que o parâmetro variacional λ , que quantifica o peso do termo iônico de acordo com o grau de confinamento do sistema, decresce mudando de sinal para $R_{AB}\xi_c$ entre 8 e 10. Essas variações no valor de λ podem indicar mudanças nas propriedades físicas do H_2 para certas condições de confinamento. No capítulo 6 é feito o cálculo da polarizabilidade e do momento de quadrupolo com intuito de constatar se a mudança no sinal de λ altera essas propriedades.

Com intuito de analisar qual é a importância do parâmetro λ , isto é do termo iônico, no autovalor de energia foram comparados os resultados obtidos minimizando o autovalor de energia em função de λ , com os resultados obtidos utilizando $\lambda=0$, ou seja, o termo iônico da eq.(5.2) é desprezado. Esses resultados estão sendo mostrado na última coluna da tabela 5.1.

Pelos resultados mostrados na tabela 5.1, vemos que o ganho na minimização do autovalor de energia utilizando λ como um parâmetro variacional comparado com o autovalor obtido fazendo $\lambda=0$ não é muito relevante, a maior diferença percentual $((E(H_2)_{\lambda_{\min}} - E(H_2)_{\lambda=0})/E(H_2)_{\lambda=0})$, foi de 1.8% para $R_{AB}\xi_c=3$. A vantagem em usar a função de onda molecular com $\lambda=0$, é que essa função molecular é mais simples comparada com aquela indicada na eq.(5.2).

Também foram comparados os autovalores de energia para $\lambda=0$ com $\lambda=1$, lembrando que para $\lambda=1$ a função molecular adotada, eq.(5.2), é equivalente a aproximação dos orbitais moleculares (MOs LCOA) (LEVINE, 2009). A comparação é mostrada na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Comparação entre os autovalores obtidos usando $\lambda = 1$ e $\lambda = 0$. Os valores para a distância internuclear (R_{AB}) e o parâmetro de confinamento (ξ_c) são indicados. Todos os resultados estão em unidades atômicas.

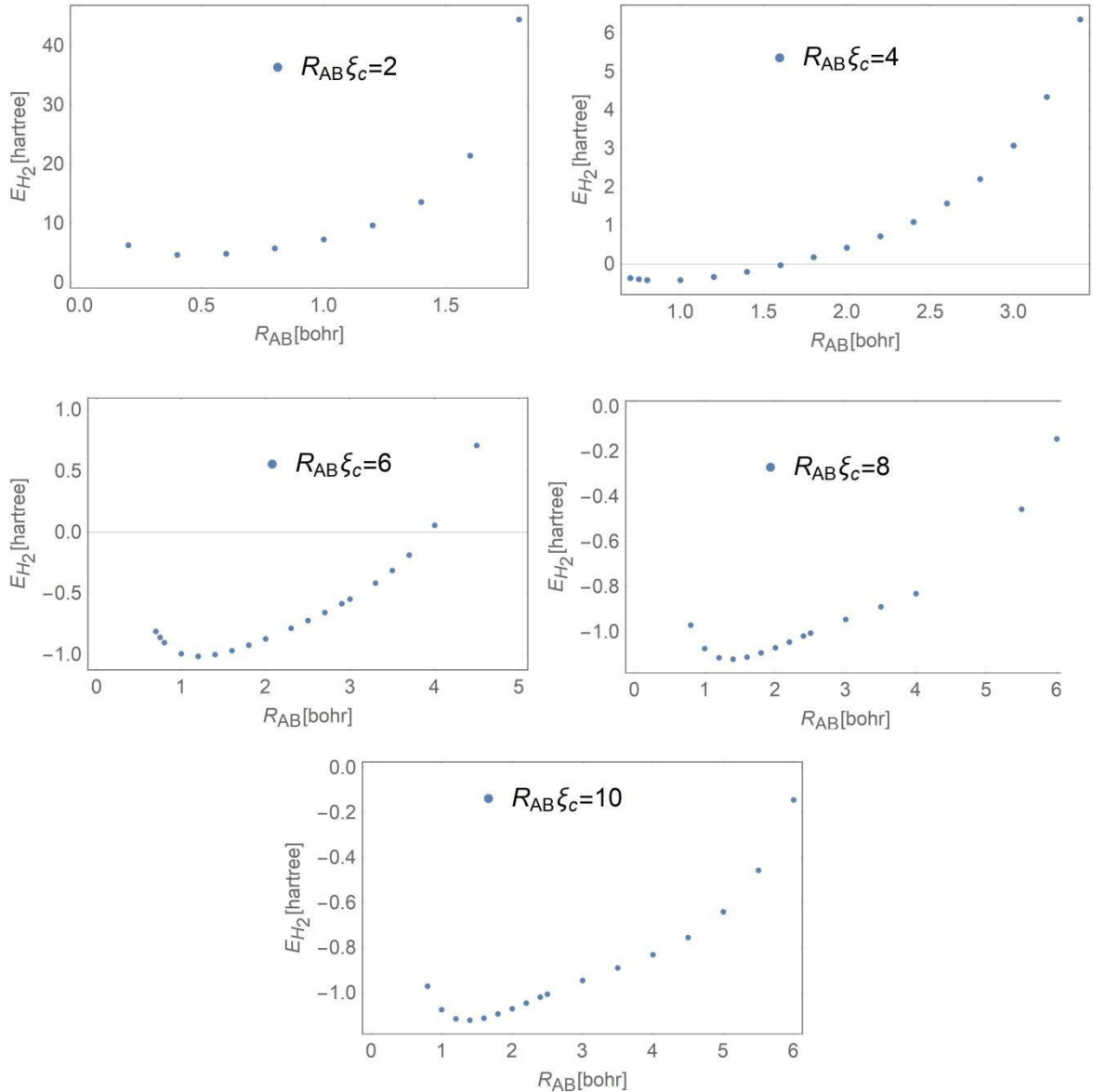
$R_{AB}\xi_c$	R_{AB}	ξ_c	$E(H_2) \lambda = 0$	$E(H_2) \lambda = 1$	$ \Delta E $
2	0.454	4.405	4.6364	4.6446	0.008
3	0.683	4.392	0.6833	0.6951	0.012
4	0.885	4.519	-0.4408	-0.4256	0.015
6	1.177	5.097	-1.0170	-0.9960	0.021
8	1.321	6.0560	-1.1212	-1.0984	0.023
10	1.372	7.288	-1.1432	-1.1221	0.021
12	1.386	8.6580	-1.1455	-1.1280	0.017
14	1.4	10	-1.1438	-1.1298	0.014

Levando em conta o princípio variacional e os resultados dados na tabela 5.2 vemos que entre esses dois valores de λ , o valor mais apropriado para tratar o H_2 confinado dado pela eq.(5.2) é o valor de $\lambda = 0$, pois o autovalor de energia é menor do que quando tomamos $\lambda = 1$.

A abordagem usada para obter a curva de potencial, como a da figura 2.2, pode ser adaptada para a molécula confinada. Essa adaptação consiste em fixar o eixo maior, $R_{AB}\xi_c$, em um determinado valor e variar o valor de R_{AB} , desta forma temos uma curva de energia eletrônica em função da distância internuclear, sendo que o raio de equilíbrio, para um valor fixo do eixo maior, é dado pelo mínimo da curva, $\frac{dE(R_{AB})}{dR}=0$. É importante ressaltar que fixando o eixo maior e variando o valor de R_{AB} o valor de ξ_c irá mudar também, de modo que nessa adaptação não estamos falando qual é o valor da distância internuclear que minimiza a energia eletrônica, mas sim qual é a cavidade que minimiza essa energia.

Usando $\lambda=0$, foram construídas as curvas de potencial para diversos valores de eixo maior, essas curvas estão sendo mostrada na figura 5.1.

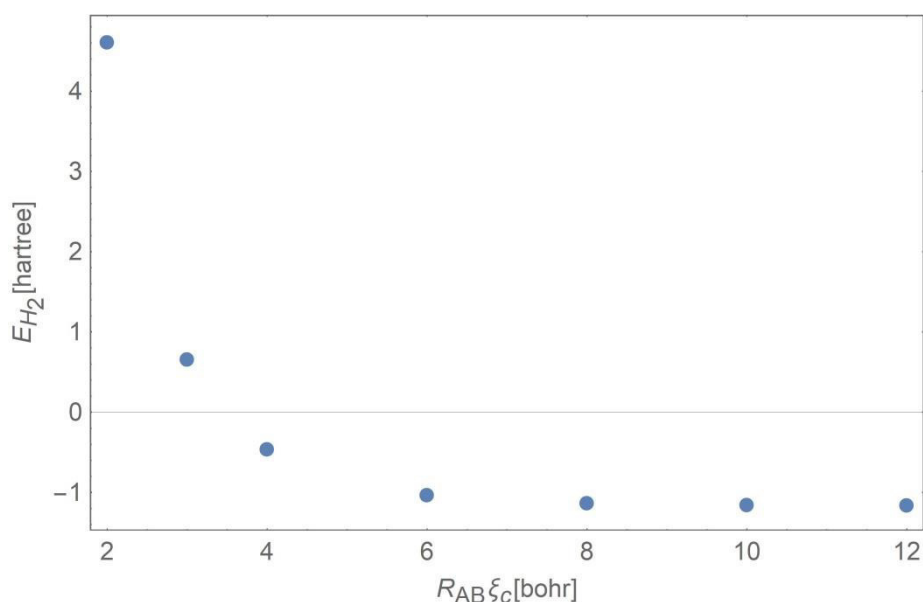
Figura 5.1 : Curva de potencial, $E(R_{AB})$ para diversos valores de eixo maior.



Pela figura 5.1 vemos que para eixo maior pequeno a curva de potencial não se aproxima da curva de Morse, figura 2.4. Para eixo maior grande, por exemplo, $R_{AB}\xi_c = 10$, a curva apresenta um comportamento mais próximo ao do potencial de Morse para valores de R_{AB} pequeno. Porém para valores grandes de R_{AB} a curva de potencial aumenta e diverge quando R_{AB} for igual o valor do eixo maior, isso ocorre devido ao fato de que os prótons vão estar mais perto da barreira infinita. Os valores obtidos para o raio de equilíbrio estão em acordo com os encontrados na literatura, os mesmos apresentados na tabela 5.1.

Na figura 5.2 é mostrado o comportamento do autovalor de energia em função do parâmetro de confinamento $R_{AB}\xi_c$, ou seja, cada ponto no gráfico da figura 5.2 é o valor do mínimo para as curvas mostradas na Figura 5.1. Foi observado que o autovalor de energia decresce conforme o eixo maior do elipsoide aumenta. Do ponto de vista da estabilidade do sistema vemos que dentro da precisão numérica adotada não existe uma região de estabilidade como citado em (SILVA,2014), ou seja, uma região onde o autovalor de energia é menor que da molécula livre. O que indica que do ponto de vista eletrônico, para essa molécula, o confinamento não confere maior estabilidade ao sistema.

Figura 5.2: Autovalor de energia para a molécula de hidrogênio em função do eixo maior do elipsoide ($R_{AB}\xi_c$).



Por fim, vale ressaltar que a função molecular proposta inicialmente é uma função simples, com apenas dois parâmetros variacionais, eq.(5.2), e os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com os encontrados anteriormente (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010; PANG, 1994). Não foi observada nenhuma região de maior estabilidade (figura 5.2). Através dos resultados apresentados na tabela 5.1, vemos que a contribuição na minimização de energia do termo iônico não é muito relevante, o erro associado a esta minimização é menor que 2%. Desse modo, para um cálculo mais rápido, esse termo pode ser desprezado. Assim, o processo é simplificado ainda mais com a função de onda molecular sendo escrita com apenas um parâmetro variacional.

6- Propriedades eletrônicas da Molécula de H₂ confinada: Polarizabilidade eletrônica e Momento de Quadrupolo

6.1-Metodologia

Vale ressaltar que o intuito desse capítulo é ver o quanto o parâmetro λ é relevante para o cálculo da polarizabilidade e do momento de quadrupolo. Desse modo é analisado se a mudança de sinal do peso do termo iônico leva a alguma variação nessas propriedades físicas para a molécula de hidrogênio confinada, comparado quando esse termo é desprezado, $\lambda=0$.

A polarizabilidade é uma grandeza que mede o quão fácil ou difícil é um campo elétrico externo induzir um momento de dipolo em uma molécula. A polarizabilidade pode ser calculada através de uma adaptação na aproximação de Kirkwood para moléculas (LESAR; HERSCHBACH, 1983). Dessa forma, para a molécula de hidrogênio confinada a polarizabilidade é dada por:

$$\alpha = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3}, \quad (6.1)$$

onde α_{\parallel} é a componente paralela e α_{\perp} é a componente perpendicular dadas por :

$$\alpha_{\parallel} = 8(\langle z^2 \rangle + \langle z_1 z_2 \rangle)^2 \text{ e} \quad (6.2)$$

$$\alpha_{\perp} = 8(\langle x^2 \rangle + \langle x_1 x_2 \rangle)^2, \quad (6.3)$$

z e x são as coordenadas cartesianas, onde $\langle z^2 \rangle = \langle z_1^2 \rangle = \langle z_2^2 \rangle$, $\langle x^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle = \langle x_2^2 \rangle$ e os índices 1 e 2 representa os elétrons. É adotado que os eixos x e y são simétricos.

Outra propriedade física a ser estudada é o momento de quadruplo, que é calculado seguindo (LESAR; HERSCHBACH, 1983), dado pela expressão:

$$\Theta = \frac{1}{2} R_{AB}^2 - 2(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle). \quad (6.4)$$

Sendo que as coordenadas cartesianas x e z podem ser escritas em função das coordenadas (ξ, η, φ) , dadas por:

$$x = \frac{1}{2} R_{AB} \cos \varphi [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \text{ e } z = \frac{1}{2} R_{AB} \xi \eta. \quad (6.5)$$

6.2-Resultados para a polarizabilidade e para o momento de quadrupolo

Seguindo a metodologia descrita foram calculados os valores da polarizabilidade e do momento de quadrupolo em função do confinamento do sistema, $R_{AB}\xi_c$. A tabela 6.1 mostra os valores médios x^2 , z^2 e z_1z_2 . Como a função de onda é simétrica na coordenada φ , o valor médio de x_1x_2 é zero.

Tabela 6.1: Valores médios de x^2 , z^2 e z_1z_2 obtidos pela eq.(6.5), em função do eixo maior do elipsoide $R_{AB}\xi_c$. Todos os valores estão em unidades atômicas.

$R_{AB}\xi_c$	R_{AB}	μ	λ	$E(H_2)$	x^2	z^2	z_1z_2
2	0.455	0.1633	-0.66	4.6207	0.07627	0.08813	-0.00597
3	0.686	0.2392	-0.56	0.67051	0.15895	0.18728	-0.01980
4	0.893	0.3149	-0.46	-0.4501	0.31083	0.25741	-0.04358
6	1.208	0.4612	-0.27	-1.0215	0.45768	0.58153	-0.11431
8	1.355	0.5777	-0.12	-1.1237	0.59618	0.78950	-0.18296
10	1.395	0.6504	0.02	-1.1436	0.66285	0.89224	-0.20759
12	1.403	0.6912	0.1	-1.1467	0.69559	0.95488	-0.22077
14	1.403	0.7171	0.16	-1.1461	0.59496	0.98512	-0.22317

Pela tabela 6.1 é possível encontrar o valor de $\langle r_{12}^2 \rangle$, esse termo representa o quão forte é a repulsão entre os elétrons, no caso estudado, é interessante ver o quanto esse termo varia conforme o grau de confinamento, de modo que é possível ver o quanto o potencial V_c pode afetar o sistema. A Figura 6.1 mostra uma representação dos vetores r_1 , r_2 e r_{12} , pelas leis do cosseno é possível escrever:

$$|r_{12}|^2 = |r_1|^2 + |r_2|^2 - 2|r_1||r_2|\cos\gamma, \quad (6.6)$$

onde o ângulo γ pode ser escrito em função dos ângulos da coordenadas esféricas:

$$\cos(\gamma) = \cos(\theta_1)\cos(\theta_2) + \sin(\theta_1)\sin(\theta_2)\cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (6.7)$$

Substituindo a eq.(6.7) na eq.(6.6) e expandindo o termo $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$, $|r_{12}|^2$ pode ser escrito por:

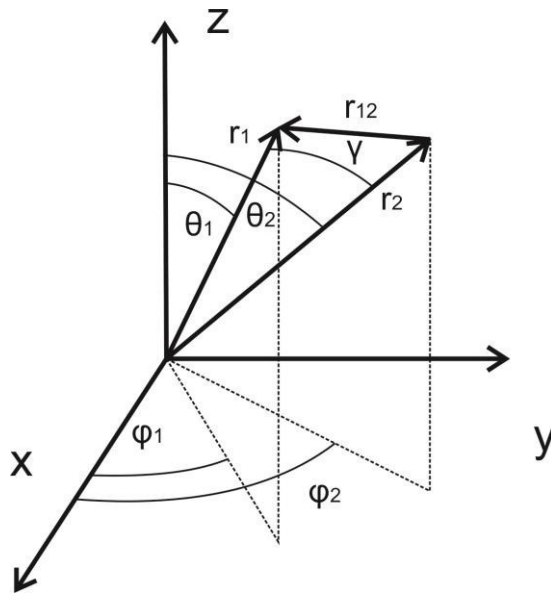
$$\begin{aligned}
|r_{12}|^2 = & \hspace{15em} (6.8) \\
& |r_1|^2 + |r_2|^2 - \\
& 2(|r_1|\cos(\theta_1)|r_2|\cos(\theta_2) + |r_1|\sin(\theta_1)\cos(\phi_1)|r_2|\sin(\theta_2)\cos(\phi_2) + \\
& |r_1|\sin(\theta_1)\sin(\phi_1)|r_2|\sin(\theta_2)\sin(\phi_2)) = |r_1|^2 + |r_2|^2 - 2(z_1z_2 + x_1x_2 + y_1y_2).
\end{aligned}$$

Pela simetria do sistema $|r_1|^2 = |r_2|^2 = z^2 + 2x^2$ e tomando o valor médio para as coordenadas x e z , o valor de $\langle r_{12}^2 \rangle$ é dado por:

$$\langle r_{12}^2 \rangle = 2\langle z^2 \rangle + 4\langle x^2 \rangle - 2\langle z_1z_2 \rangle. \quad (6.9)$$

É interessante notar pela eq.(6.9) e pela tabela 6.1 que o valor de $\langle r_{12}^2 \rangle$, aumenta conforme o eixo maior cresce. Esse resultado indica que para um grau de confinamento forte o potencial de barreira, V_c , é mais relevante para sistema e conforme o eixo maior aumenta (menor grau de confinamento) o valor de $\langle r_{12}^2 \rangle$ aumenta de modo que a repulsão entre os elétrons passa a ser relevante para o sistema.

Figura 6.1: Representação dos vetores r_{12} , r_1 e r_2 em coordenadas esféricas.



Na tabela 6.2 são mostrados os valores obtidos para a polarizabilidade, esses valores estão sendo comparados com os valores encontrados na literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983).

Tabela 6.2 resultados numéricos para as polarizabilidades médias $\alpha_{\perp}, \alpha_{\parallel}$ e α obtidos pelas eq.(6.2, 6.3, 6.4) e os valores de α encontrados na literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983), α^a . Todos os valores estão em unidades atômicas.

$R_{AB}\xi_c$	R_{AB}	α_{\perp}	α_{\parallel}	α	α^a	$\frac{\alpha - \alpha^a}{\alpha}$
2	0.455	0.0471	0.0534	0.0494	0.047	0.049
3	0.686	0.2095	0.2244	0.2094	0.197	0.056
4	0.893	0.5301	0.5714	0.5439	0.509	0.064
6	1.208	1.6758	1.7463	1.6993	1.606	0.055
8	1.355	2.8435	2.9431	2.8766	2.769	0.038
10	1.395	3.5150	3.8158	3.6153	3.406	0.058
12	1.403	3.8078	4.3113	4.017	3.7832	0.058
14	1.403	4.0514	4.6446	4.2491	4.196	0.012

Pela tabela 6.2 vemos que os valores encontrados para a polarizabilidade estão próximos dos resultados encontrados na literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983) sendo que o maior erro percentual foi de 6.4 %. Para ver o quanto a variação do parâmetro λ afeta essa propriedade, foi comparado os resultados usando λ como um parâmetro variacional e fixando $\lambda=0$. Esses resultados estão sendo mostrado na tabela 6.3.

Tabela 6.3: Resultados numéricos para as polarizabilidades médias obtidos usando λ como um parâmetro variacional, $\alpha_{\lambda\nu}$, e os valores obtidos fazendo $\lambda = 0$, $\alpha_{\lambda=0}$. Todos os valores estão em unidades atômicas.

$R_{AB}\xi_c$	R_{AB}	$\alpha_{\lambda=0}$	$\alpha_{\lambda\nu}$	$\frac{\alpha_{\lambda=0} - \alpha_{\lambda\nu}}{\alpha_{\lambda=0}}$
2	0.455	0.0511	0.0494	0.032
3	0.686	0.2190	0.2094	0.045
4	0.893	0.5707	0.5439	0.047
6	1.208	1.7483	1.6993	0.028
8	1.355	2.9255	2.8766	0.017
10	1.395	3.6685	3.6153	0.015
12	1.403	3.9796	4.017	0.001
14	1.403	4.1599	4.2491	0.02

Pela tabela 6.3 vemos que não há uma mudança significativa para o valor médio de α quando o termo iônico é desprezado, sendo que o maior erro percentual encontrado foi de 4.7%.

A tabela 6.4 mostra os resultados obtidos para o momento de quadrupolo através da eq.6.4 tanto para λ variacional quanto para $\lambda=0$.

Tabela 6.4: Resultados numéricos para o momento de quadrupolo Θ , obtidos usando λ como um parâmetro variacional, e os valores encontrados na literatura (LESAR; HERSCHBACH, 1983), Θ^a . A última coluna mostra os resultados obtidos fazendo $\lambda=0$. Todos os valores estão em unidades atômicas.

$R_{AB}\xi_c$	R_{AB}	Θ	Θ^a	$\frac{\Theta - \Theta^a}{\Theta}$	$\Theta_{\lambda=0}$
2	0.455	0.0807	0.082	0.016	0.0809
3	0.686	0.1786	0.174	0.026	0.1797
4	0.893	0.2919	0.272	0.068	0.2946
6	1.208	0.4819	0.427	0.114	0.4873
8	1.355	0.5314	0.490	0.077	0.537
10	1.395	0.5023	0.493	0.019	0.5031
12	1.403	0.4656	0.494	0.061	0.4582
14	1.403	0.4372	0.499	0.124	0.4236

Vemos pela tabela 6.4 que os resultados obtidos para $R_{AB}\xi_c < 10$ estão de acordo com a referência (LESAR; HERSCHBACH, 1983), exceto para $R_{AB}\xi_c = 6$, e os resultados para $R_{AB}\xi_c > 10$ começam a ficar discrepantes. Isto indica que a função molecular proposta é mais apropriada para realizar o cálculo do momento de quadrupolo quando o eixo maior da cavidade confinante é pequeno. Também vemos que o termo iônico pouco contribui para o cálculo dessa propriedade, pois os resultados para $\Theta_{\lambda=0}$ não diferem dos resultados quando λ é adotado como um parâmetro variacional, sendo o maior erro percentual encontrado variando λ e fixando $\lambda=0$ foi 1.6 % para $R_{AB}\xi_c = 12$.

7-Energia Vibracional da Molécula de Hidrogênio Confinada.

Como discutido no capítulo 2 o potencial de Morse tem sido utilizado para descrever o aspecto vibracional para moléculas diatômicas livres. Porém pela curva de potencial encontrada para os valores de eixo maior indicado na figura 5.1, vemos que o potencial de Morse não é uma boa aproximação, exceto para valores grandes de eixo maior. Na referência (LESAR; HERSCHBACH, 1981), foi utilizado um potencial do tipo de Dunham (DUNHAM, 1932)

$$V_D(R) = E(R_e) + a_0 \left(\frac{R-R_e}{R_e} \right)^2 \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{R-R_e}{R_e} \right)^n, \quad (7.1)$$

onde $E(R_e)$ é a energia de equilíbrio, R_e é o raio de equilíbrio e as constantes a_n são encontradas ajustando a curva do tipo da figura 5.1, no artigo citado (LESAR; HERSCHBACH, 1981) a somatória foi até $N=2$. Para cada valor de eixo maior as constantes a_n são ajustadas e então são obtidos as características do sistema, como a frequência de vibração, para a molécula de hidrogênio confinada.

No presente trabalho propomos um potencial polinomial de quarta ordem, semelhante ao potencial de Dunham, que ajusta as curvas de figura 5.1. Nessa direção, é possível obter os níveis de energia para o espectro vibracional da molécula. A vantagem de usar o potencial proposto aqui é que ele ajusta melhor a curva da figura 5.1, em relação ao potencial de Dunham utilizado em (LESAR; HERSCHBACH, 1981) com $N=2$. A metodologia proposta nesse capítulo também leva em conta que a molécula tem restrição espacial para oscilar de acordo com o grau de confinamento (eixo maior). O potencial é dado por:

$$V_p(R) = \sum_{n=0}^N a_n R^n \quad (7.2)$$

onde os coeficientes a_n são constantes ajustáveis para cada curva da figura 5.1. A diferença entre esse potencial e o potencial de Dunham, para $N=2$, é que ele tem mais constantes ajustáveis.

A equação para a parte nuclear, eq.(2.6), é dada, em unidades atômicas:

$$\left\{ -\frac{1}{2m_\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2m_\mu} \frac{l(l+1)}{R^2} + \sum_{n=0}^N a_n R^n \right\} \psi = E_T \psi, \quad (7.3)$$

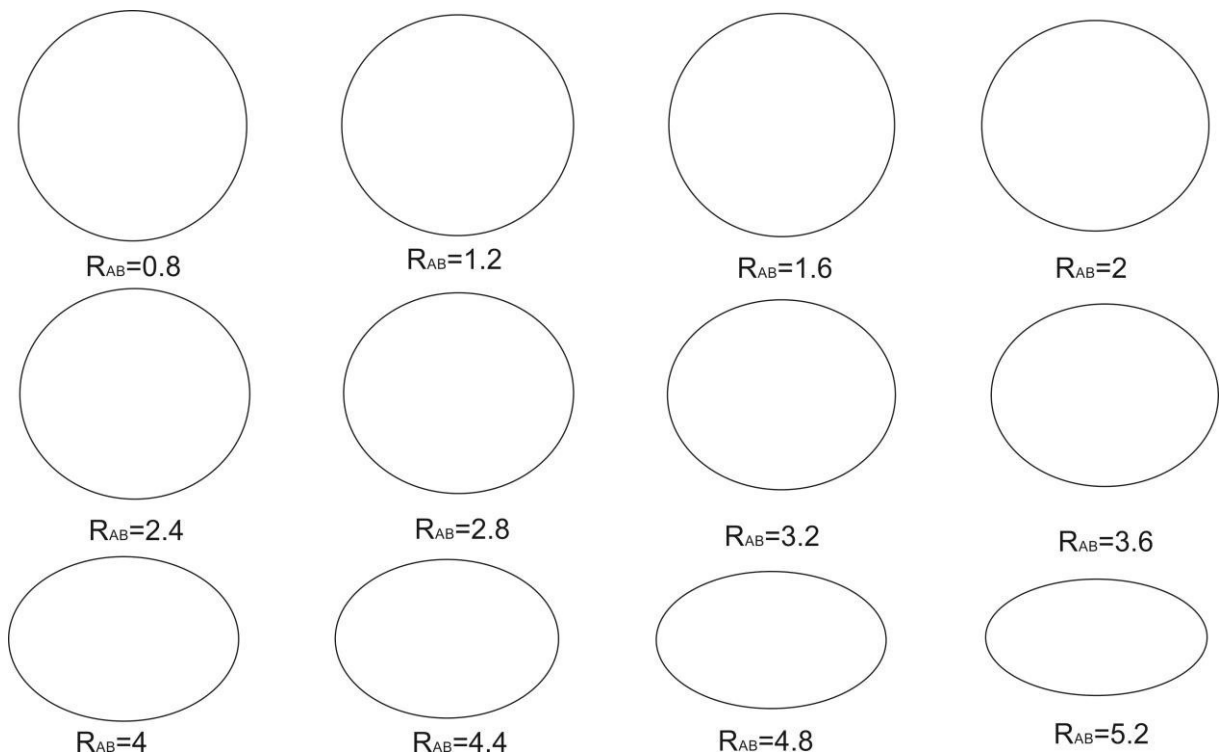
onde m_μ é a massa reduzida para os núcleos.

A solução da eq.(7.3) é bem conhecida para $N=2$, o que leva ao oscilador harmônico radial, e para valores muito grandes de eixo maior, em que a curva de potencial pode ser ajustada pelo potencial de Morse (figura 2.4). Nesse último caso, os coeficientes a_n podem ser obtidos pela expansão de Taylor em torno do raio de equilíbrio. Para o caso onde existe

confinamento, sugerimos fazer a somatória até $N=4$, este valor já se mostra suficiente para fixar as curvas de potencial apresentadas na figura (5.1). Lembrando que o potencial polinomial V_p , para $N=4$, tem a mesma ordem que o potencial de Dunham, para $N=2$, a diferença é que o potencial V_p tem duas constantes a mais para serem ajustadas e o termo linear. Outro motivo de escolher o potencial V_p é que é possível, para a eq.(7.3), encontrar um superpotencial adequado equação de Ricatti (3.14).

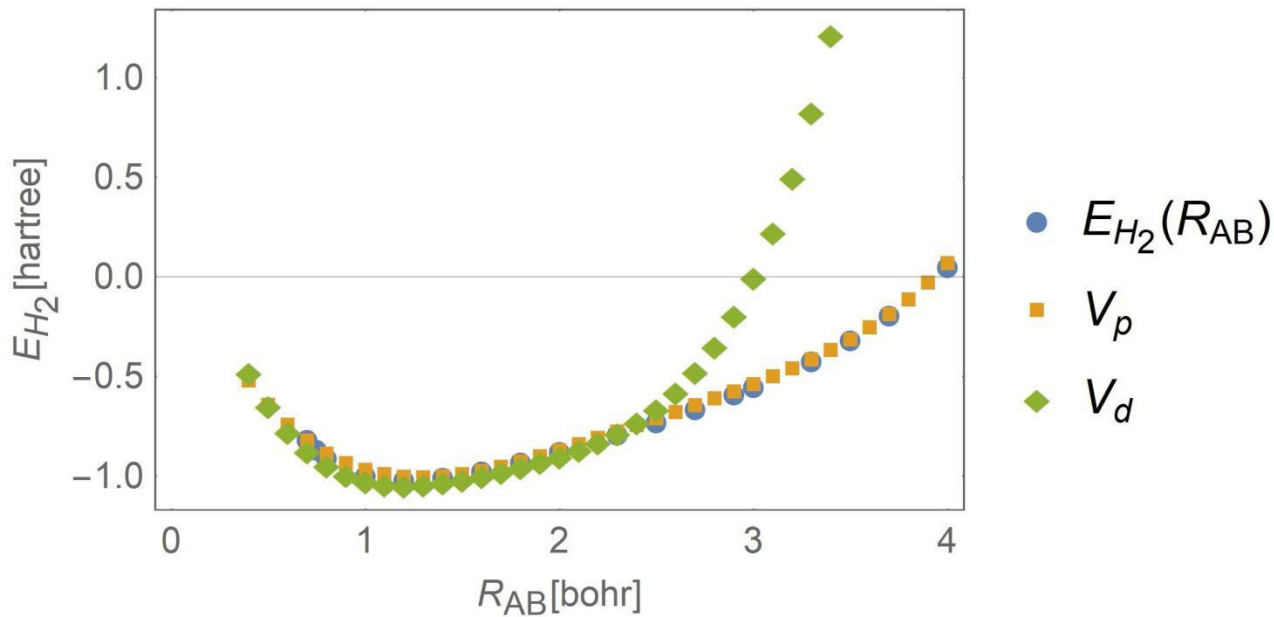
Outra aproximação que é feita quando escrevemos a eq.(7.3) é que os elipsoides de revolução são substituídos por esferas, com o diâmetro, $2R_c$, igual ao eixo maior ($R_{AB}\xi_c$). Essa aproximação pode ser justificada devido ao fato que, próximo ao raio de equilíbrio, os elipsoides de revolução convergem para esferas como mostrado na figura 7.1. Nessa figura, estão sendo mostrados as formas, em 2D, desses elipsoides para um valor de eixo maior fixo igual a seis. Os cálculos realizados no capítulo 5 para $R_{AB}\xi_c = 6$, figura 5.1, apontam para um raio de equilíbrio próximo de 1.2. Para esse valor a geometria da cavidade é praticamente esférica. Nesse sentido, espera-se que para níveis mais baixos de energia a contribuição dos elipsoides com excentricidades baixas sejam mais relevantes. A condição de que a cavidade de confinamento converge para uma esfera, próximo ao raio de equilíbrio, é observada para todos os valores de eixo maior fixo apresentados nas figuras (5.1).

Figura 7.1: Representação bidimensional das caixas elipsoidais em função da distância internuclear para um valor de fixo do eixo maior, $R_{AB}\xi_c = 6$.



Antes de encontrar os autovalores de energia iremos comparar os potenciais V_p , eq.(7.2), e V_D , eq.(7.1) para $R_{AB}\xi_c = 6$. O potencial V_p é encontrado pelo ajuste da curva de potencial mostrada na figura 5.1, nesse caso, foi encontrado, $a_0 = 0.218$, $a_1 = -2.464$, $a_2 = 1.6728$, $a_3 = -0.4483$ e $a_4 = 0.04543$. Sendo V_D o potencial encontrado na referência (LESAR; HERSCHBACH, 1981), a comparação está sendo mostrada na figura 7.2 junto com a curva de potencial.

Figura 7.2: Curva de Potencial, $E_{H_2}(R_{AB})$, o ajuste do potencial V_p e o potencial V_D encontrado na referência (LESAR; HERSCHBACH, 1981) para $R_{AB}\xi_c = 6$.



Pela Figura 7.2 vemos que os potenciais V_p e V_D estão próximos para valores de R_{AB} menores que ~ 2.5 , para valores maiores que 2.5 o potencial encontrado na ref. (LESAR; HERSCHBACH, 1981) diverge do potencial V_p e da curva de potencial $E_{H_2}(R_{AB})$. Como os valores de $E_{H_2}(R_{AB})$ são obtidos via método variacional, capítulo 5, e pelo princípio variacional esses valores são sempre maiores ou iguais a energia real do sistema, eq.(3.8), esperamos que o potencial V_p seja um potencial que descreve melhor $E_{H_2}(R_{AB})$ do que o potencial de Dunham encontrado em (LESAR; HERSCHBACH, 1981), V_D .

A solução da eq.(7.3), para $N=4$, pode ser obtida via método variacional com a função de onda teste obtida via método de fatorização como descrito no capítulo 3, o superpotencial para esse caso é dado por:

$$W = \alpha R^2 + \beta R - \frac{l+1}{R} + \frac{1}{(R_c - R)}, \quad (7.4)$$

onde α e β são parâmetros ajustáveis e $(R_c - R)$ é o termo responsável por fazer a função ser zero na parede da caixa, sendo $R_c = R_{AB}\xi_c/2$.

Comparando a equação de Ricatti (eq. 3.14) para o superpotencial descrito na eq.(7.4) com a eq. (7.3), onde $n=4$, podemos fixar o parâmetro α como sendo igual $\sqrt{2m_\mu a_4}$, e o parâmetro β é deixado como um parâmetro variacional.

Desse modo, a função de onda teste é obtida pela eq.(3.17), é dada por:

$$\psi = (R_c - R)R^{l+1}e^{-(\sqrt{2m_\mu a_4})\frac{R^3}{3}-\beta R}. \quad (7.5)$$

E o autovalor de energia é obtido minimizando $\langle E_T \rangle$ em função de β , sendo $\langle E_T \rangle$ dado por:

$$\langle E_T \rangle = \frac{\int \Psi_\beta^* \left(-\frac{d^2}{2\mu dR^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} + V_p \right) \Psi_\beta dV}{\int \Psi_\beta^* \Psi_\beta dV}. \quad (7.6)$$

Para demonstrar como é obtido o autovalor de energia vibracional iremos usar a curva de potencial da figura 5.1 para $R_{AB}\xi_c = 6$, figura 7.2. O ajuste da curva é feito usando o software Mathematica.

Pelo ajuste mostrado na figura 7.2 o potencial V_p é dado por:

$$V_p = 0.04543R^4 - 0.4483R^3 + 1.6728R^2 - 2.464R + 0.218 \quad (7.7)$$

O autovalor de energia é obtido minimizando $\langle E_T \rangle$ em relação a β . Para tal, é substituindo V_p da eq.(7.7) na eq.(7.6) e integrando em todo volume, lembrando que para coordenada R os limites de integração são zero e R_c , sendo $R_c = R_{AB}\xi_c/2 = 3$. Para essa cavidade de diâmetro 6, o autovalor valor de energia foi de $E_T = -0.992306$, comparando com o valor encontrado em (LESAR; HERSCHBACH, 1981), $E = -1.029$, o erro percentual encontrado é de 3.5%. Lembrando que os potenciais, V_p e V_D , são diferentes de modo que essa comparação deve ser tomada como um indicativo.

Na Tabela 7.1 está sendo mostrados os resultados obtidos para várias cavidades, sendo V_p ajustado para cada curva de potencial apresentada na figura 5.1.

Tabela 7.1: Resultados obtidos para a energia vibracional via eq.(7.5), E_T , e os resultados encontrados em (LESAR; HERSCHBACH, 1981) E^d .

$R_{AB}\xi_c$		E_T	E^d	$\frac{E_T - E^d}{E^d}$
2	l=0	4.24752	4.68334	0.093
	l=5	4.28897	4.76214	0.099
	l=10	4.51101	4.97226	0.093
4	l=0	-0.41157	-0.44705	0.079
	l=5	-0.40770	-0.42681	0.044
	l=10	-0.36658	-0.37283	0.016
6	l=0	-0.99230	-1.02900	0.035
	l=5	-0.98810	-1.01782	0.029
	l=10	-0.96467	-0.9880	0.024
8	l=0	-1.096531	-1.13270	0.032
	l=5	-1.09376	-1.12380	0.026
	l=10	-1.07713	-1.10001	0.021
10	l=0	-1.11915	-1.15816	0.033
	l=5	-1.11710	-1.14978	0.028
	l=10	-1.10420	-1.12739	0.021

Pela tabela 7.1 vemos que os autovalores obtidos aqui estão próximos aos valores encontrados na literatura com um erro máximo de, aproximadamente, 9%, para $R_{AB}\xi_c=2$. É importante ressaltar que a comparação feita deve ser vista como um indicativo e não como absoluta, pois os potenciais são diferentes. Outro fator que deixa difícil essa comparação é que para obter os autovalores encontrados em (LESAR; HERSCHBACH, 1981), não é conferido nenhuma restrição espacial para os núcleos oscilarem, ou seja, para encontrar os valores E^d da tabela 7.1 não é levada em conta a condição de contorno de que a função de onda é zero em R_c . Também é interessante notar que o espaçamento entre os níveis de energia diminui conforme o eixo maior, diâmetro da esfera, cresce. Isso ocorre tanto para a diferença de energia entre l=0 e l=5, quanto para a diferença entre l=0 e l=10.

8- Conclusões

Nesse trabalho é calculado o autovalor de energia eletrônica do estado fundamental da molécula de H_2 usando uma função de onda molecular do tipo VB com os orbitais atômicos modificados para incluir o confinamento. As funções de onda atômica são sugeridas pelo formalismo da mecânica quântica supersimétrica (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002). Os resultados indicados na tabela 5.1 mostram que a função molecular proposta tem uma boa acurácia numérica, de modo que para a energia do estado fundamental a abordagem seguida mostra uma boa concordância com os resultados prévios (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010; PANG, 1994).

Os resultados obtidos mostram que, dentro da precisão numérica usada, o confinamento não confere estabilidade para a molécula de hidrogênio, figura 5.2. Outras moléculas, com uma maior complexidade, devem ser estudadas a fim de confirmar ou descartar a hipótese proposta em (SILVA, 2014) de que confinamento confere maior estabilidade para o sistema.

Esses resultados mostram que é possível obter os autovalores de energia usando uma função de onda simples, em comparação com outras propostas (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010; LESAR; HERSCHBACH, 1981), o que implica em um custo computacional baixo e permite uma análise mais detalhada do sistema em termos dos parâmetros envolvidos.

Os valores numéricos mostram que o peso do termo iônico (λ) passa de um valor positivo para negativo conforme o parâmetro de confinamento, $R_{AB}\xi_c$, decresce, porém a contribuição deste termo na minimização de energia é pequena. Para a polarizabilidade e momento de quadrupolo não foi encontrada nenhuma mudança significativa quando comparada com $\lambda=0$, cálculos de outras grandezas físicas para o sistema podem contribuir para esclarecer se esse parâmetro tem alguma relevância para o sistema. Em termos da energia do sistema, para os cálculos realizados, o uso do parâmetro λ fixo igual a zero altera pouco os resultados ($\approx 1.8\%$), em comparação com os resultados obtidos usando λ variacional. Nesse sentido, como uma primeira aproximação o termo iônico pode ser descartado da função de onda molecular, eq.(5.2).

Pela curva de potencial mostrada na figura 5.1, propomos um potencial polinomial de quarta ordem para descrever a parte vibracional da molécula de hidrogênio confinada. Nessa abordagem foi verificado que uma aproximação eficiente pode ser feita considerando que os elipsoides podem ser substituídos por esferas (figura 7.1). Nesse modelo também foi conferido aos núcleos restrição espacial para oscilarem. O método variacional foi utilizado

para encontrar os autovalores de energia com a função teste obtida via o método de fatorização, os resultados encontrados em (LESAR; HERSCHBACH, 1981) foram usados como um indicativo de que os autovalores de energia obtidos estão coerentes. Os resultados mostram que os espaçamentos entre os níveis de energia, para os valores de l calculados, diminuem conforme o valor do eixo maior aumenta.

Bibliografia

- ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables.** [s.l.] Dover Publications, 1970.
- BATAEL, H. O. et al. Operadores-escada generalizados para sistemas quânticos. **Rev. Bras. Ensino Fís.** v. 40, n. 2, e2305, 2018
- BORGES G. R. P.; DRIGO FILHO E.; RICOTTA R. M. Variational supersymmetric approach to evaluate Fokker–Planck probability. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications** v.389, n. 18, p. 3892-3899, sep. 2010.
- COLÍN-RODRÍGUEZ, R.; CRUZ, S. A. The hydrogen molecule inside prolate spheroidal boxes: full nuclear position optimization. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 43, n. 23, p. 235102, 14 dez. 2010.
- CONNERADE, J. P.; DOLMATOV, V. K.; LAKSHMI, P. A. The filling of shells in compressed atoms. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 33, n. 2, p. 251–264, 28 jan. 2000.
- COOPER, F; KHARE, A; SUKTHATME U. Supersymmetry and quantum mechanics. **Physics Reports**, v. 251, n. 5, p.267-385, jan. 1995.
- COTTRELL, T. L. Molecular energy at high pressure. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, n. 0, p. 337, 1 jan. 1951.
- 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**, v. 109, n. 13, p. 3041–3054, 5 nov. 2009.
- CRUZ, S. A.; SOULLARD, J. Pressure effects on the electronic and structural properties of molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 391, n. 1–3, p. 138–142, jun. 2004.
- CRUZ, S. A.; SOULLARD, J.; GAMALY, E. G. Proton stopping in dense molecular hydrogen: A molecular-confinement model. **Physical Review A**, v. 60, n. 3, p. 2207–2214, 1 set. 1999.
- DA SILVA, J. F.; SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. The effect of confinement on the electronic energy and polarizability of a hydrogen molecular ion. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 116, n. 7, p. 497–503, 5 abr. 2016.
- DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Supersymmetric variational energies for the confined Coulomb system. **Physics Letters A**, v. 299, n. 2–3, p. 137–143, jul. 2002.
- DRIGO FILHO, E. **Supersimetria aplicada à Mecânica Quântica.** ed.1 Editora Unesp, 2009.
- DOS SANTOS, C.; DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Quantum confinement in hydrogen bond. **Int. J. Quantum Chem.**v.115, n. 12, p. 765-770, jun. 2015.

DUNHAM, J. L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator. **Phys. Rev.** v. 41, n. 6, p. 721–731, set. 1932.

GTARI, W. F.; TANGOUR, B. A theoretical study of the dihydrogen molecule confined inside carbon nanotubes. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 21, p. n/a-n/a, 5 maio 2013.

KOLOS, W.; ROOHTAAN, C. C. J. Accurate Electronic Wave Functions for the H_2 Molecule. **Reviews of Modern Physics**, v. 32, n. 2, p. 219–232, 1 abr. 1960.

KOZŁOWSKA, J.; ROZTOCZYŃSKA, A.; BARTKOWIAK, W. About diverse behavior of the molecular electric properties upon spatial confinement. **Chemical Physics**, v. 456, p. 98–105, jul. 2015.

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, set. 1981.

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, dez. 1983.

LEVINE, I. N. **Physical chemistry**. [s.l.] McGraw-Hill, 2009.

LEY-KOO, E.; CRUZ, S. A. The hydrogen atom and the H_2^+ and HeH^{2+} molecular ions inside prolate spheroidal boxes. *The Journal of Chemical Physics* v.74, n. 8, p. 4603-4610, apr.1981.

LONGO, G. M.; LONGO, S.; GIORDANO, D. Spherically confined H_2^+ : $^2\Sigma_g^+$ and $^2\Sigma_u^+$ states. **Physica Scripta**, v. 90, n. 2, p. 25403, 1 fev. 2015.

LV, H. et al. Insertion of N_2 into the Channels of AFI Zeolite under High Pressure. **Scientific reports**, v. 5, p. 13234, 18 ago. 2015.

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**, v. 86, n. 4, p. 376–389, 1 jan. 2002.

MORSE, P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. **Phys. Rev.** vol. 34, n.1, p. 57-64 jul. 1929.

OLIVARES-PILÓN, H.; CRUZ, S. A. The H , H_2^+ , and HeH^{2+} systems confined by an impenetrable spheroidal cavity: Revisited study via the Lagrange-mesh approach. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 117, n. 17, p. e25399, 5 set. 2017.

PANG, T. Hydrogen molecule under confinement: Exact results. **Physical Review A**, v. 49, n. 3, p. 1709–1713, 1 mar. 1994.

POWERS, A. et al. Impact of the Condensed-Phase Environment on the Translation–Rotation Eigenstates and Spectra of a Hydrogen Molecule in Clathrate Hydrates. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 2, p. 308–313, 21 jan. 2016.

PUPYSHEV, V. I.; BOBRIKOV, V. V. The confined diatomic molecule problem. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 100, n. 4, p. 528–538, 1 jan. 2004.

SABIN, J. R.; BRÄNDAS, E.; CRUZ, S. A. **Advances in quantum chemistry Vol. 57, Theory of confined quantum systems. Pt. 1.** [s.l.] Academic Press, 2009.

SARSA, A.; LE SECH, C. Quantum confinement study of the H^+_2 ion with the Monte Carlo approach. Respective role of electron and nuclei confinement. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 45, n. 20, p. 205101, 28 out. 2012.

SCHIFF, L. I. **Quantum mechanics.** [s.l.] McGraw-Hill, 1968.

SILVA, F. R. **Confinamento das moléculas H_2 e O_2 como modelo para o estudo da ligação ligante-sítio ativo em macromoléculas biológicas.** [s.l.] Universidade Estadual Paulista (UNESP), 24 out. 2014.

SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. CONFINED LENNARD–JONES POTENTIAL: A VARIATIONAL TREATMENT. **Modern Physics Letters A**, v. 25, n. 8, p. 641–648, 14 mar. 2010.

SINGH, K. K. Theory of boundary perturbation and the compressed hydrogen molecular ion. **Physica**, v. 30, n. 1, p. 211–222, jan. 1964.

SLATER, J. C. **Quantum Theory of Molecules and Solids: Electronic structure of molecules.** 1 ed ed. [s.l.] McGraw-Hill, 1963. v. 1

Anexo A- Solução para o potencial de Morse via Método de Fatorização

Nesse Apêndice está sendo mostrada a solução para potencial de Morse. No caso unidimensional está sendo mostrada a solução analítica para o estado fundamental, para o caso tridimensional a solução é obtida via método variacional.

Como discutido no capítulo 2, o potencial de Morse tem sido usado para descrever a curva de potencial, $E_{H_2}(R_{AB})$, para estudar o aspecto vibracional de moléculas. O potencial de Morse pode ser escrito como:

$$V_M(R) = D(e^{-2a(R-R_e)} - 2e^{-a(R-R_e)}), \quad (\text{a.1})$$

onde D é conhecido como a constante de dissociação e a é uma constante característica do sistema, esses parâmetros D e a podem ser obtidos tanto via equação de Schrödinger para a parte eletrônica quanto via dados fenomenológicos.

A equação para a parte nuclear, eq.(2.6), em uma dimensão é dada por:

$$-\frac{1}{2m_\mu} \frac{d^2\psi}{dR^2} + D(e^{-2a(R-R_e)} - 2e^{-a(R-R_e)})\psi = E_t\psi. \quad (\text{a.2})$$

A solução para a eq.(a.2) via formalismo de supersimetria tem sido discutida nas referências (DRIGO FILHO, 1988; BALANTEKIN,1998; COOPER,1993;DRIGO FILHO 2009), nesse anexo iremos apenas tratar do estado fundamental via método de fatorização.

Reescrevendo a eq.(a.2) é possível expressá-la da seguinte maneira:

$$-\frac{d^2\psi}{dy^2} + \lambda^2(e^{-2(y-y_e)} - 2e^{-(y-y_e)})\psi = \varepsilon\psi, \quad (\text{a.3})$$

onde $y = aR$, $\lambda^2 = \frac{D2\mu}{a^2}$ e $\varepsilon = \frac{E_t 2m_\mu}{a^2}$.

Um superpotencial que satisfaz a equação de Ricatti, eq.(3.14), é dado por:

$$W = -\lambda(e^{-(y-y_e)} - 1) + \alpha \quad (\text{a.4})$$

onde α é uma constante a ser encontrada via a própria equação de Ricatti.

Substituindo a eq.(a.4) na eq.(3.14), temos

$$W^2 - W' = \lambda^2(e^{-(y-y_e)} - 1)^2 - 2\alpha\lambda(e^{-(y-y_e)} - 1) + \alpha^2 - \lambda(e^{-(y-y_e)}) = V(y) - \varepsilon$$

onde $V(y) = \lambda^2(e^{-2(y-y_e)} - 2e^{-(y-y_e)})$. (a.5)

Rearranjando a e eq.(a.5) obtemos

$$W^2 - W' = \lambda^2(e^{-2(y-y_e)} - 2e^{-(y-y_e)}) + \lambda^2 + \lambda e^{y-y_e}(2\alpha - 1) + \alpha^2 + 2\alpha\lambda = V(y) - \varepsilon. \quad (\text{a.6})$$

A eq.(a.6) é satisfeita se $\alpha = -\frac{1}{2}$ e $\varepsilon = -(\lambda^2 + \alpha^2 + 2\alpha\lambda) = -(\lambda^2 + \lambda + \frac{1}{4})$. Pela definição de ε a energia do sistema é dada:

$$E_t = \frac{\epsilon a^2}{2\mu} = \frac{-a^2}{2\mu} \left[\left(\frac{D^2\mu}{a^2} \right)^2 + \frac{D^2\mu}{a^2} + \frac{1}{4} \right], \quad (\text{a.7})$$

e a função de onda é dada pela eq.(3.17)

$$\psi \propto e^{-\int W dx} \propto e^{-\lambda e^{-(y-y_e)} - y(\lambda - \frac{1}{2})} \quad (\text{a.8})$$

Os demais estados podem ser obtidos pela chamada shape-invariant (DRIGO FILHO, 2009), cujas soluções para esses estados são obtidas também de forma analítica.

A solução para o Morse tridimensional é obtida de forma aproximada via método variacional, para isso é obtido uma função teste através de um superpotencial aproximado. Espera-se que esse superpotencial quando substituído na equação de Ricatti, gere um potencial efetivo próximo do potencial usado na equação de Schrödinger. Nesse sentido, espera-se que a função de onda teste obtida pela eq.(3.17) seja apropriada para obter os autovalores de energia para o sistema.

Em termos do potencial de Morse, a equação de Schrödinger para o caso tridimensional é dada:

$$-\frac{d^2\psi}{dy^2} + \lambda^2(e^{-2(y-y_e)} - 2e^{-(y-y_e)})\psi + \frac{l(l+1)}{y^2}\psi = \epsilon\psi, \quad (\text{a.9})$$

lembrando que é feito as mesmas substituições feitas na eq.(a.3), sendo l o número quântico do momento angular.

O superpotencial usado para esse caso é dado por:

$$W = \lambda(e^{-(y-y_e)}) - \frac{(l+1)}{y} + \alpha \quad (\text{a.10})$$

A justificativa para usar o superpotencial dado acima, eq.(a.10), é que o primeiro termo é semelhante ao primeiro termo usado no caso unidimensional, eq.(a.4). O uso do termo $\frac{(l+1)}{y}$ é justificado, uma vez que ele recupera o termo aos harmônicos esféricos da eq.(a.9). O potencial efetivo é encontrado via equação de Ricatti, eq.(3.14),

$$V_{ef} = W^2 - \frac{dW}{dy}. \quad (\text{a.11})$$

Espera-se que o potencial efetivo dado pela eq.(3.14) seja aproximadamente igual ao termo que acompanha a parte cinética na eq.(a.9). Substituindo a eq.(a.11) na eq.(a.10), temos:

$$V_{ef} = \lambda^2 e^{-2(y-y_e)} + \frac{(l+1)^2}{y^2} + \alpha^2 + 2\alpha\lambda(e^{-(y-y_e)}) - 2\lambda e^{-(y-y_e)} \frac{l+1}{y} + \frac{2(l+1)\alpha}{y} - \lambda e^{-(y-y_e)} - \frac{(l+1)}{y^2} = \lambda^2 e^{-2(y-y_e)} + (e^{-(y-y_e)}) \left(2\alpha\lambda - 2\lambda \frac{l+1}{y} - \lambda \right) + \frac{l(l+1)}{y^2} + \alpha^2. \quad (\text{a.12})$$

Através da eq.(a.12) vemos que o potencial efetivo se aproxima do termo que acompanha a parte a cinética da eq.(a.9), nesse sentido o parâmetro α é deixado como um

parâmetro variacional. Espera-se que o valor de α que minimiza a energia do sistema deixe o potencial efetivo mais próximo potencial real.

A função de onda teste é obtida pela eq.(3.17) e é dada por:

$$\psi \propto e^{-\int W dx} \propto e^{-\lambda e^{-(y-ye)} - y\alpha} y^{l+1}. \quad (\text{a.13})$$

A energia é obtida minimizando a energia média, eq.(3.9), em função de α . Os resultados estão sendo mostrados na tabela a.1. Na tabela a.1 também está sendo mostrados os valores encontrados na referência (MORALES,1989).

Tabela a.1: Resultados encontrados para o Potencial de Morse em três dimensões, encontrados via método variacional usando a função teste dada pela eq.(a.13), E_v , e os resultados encontrados por Morales (1989), E_N . Os parâmetros usados para a molécula de H_2 livre são dados: $D=0.1743608$ hartree, $a=3.67098197$ bohr, $r_e = 1.40198781$ bohr e $m_\mu = 918.075 m_e$. Os resultados estão em hartree.

l	E_v	E_N	$\frac{E_N - E_v}{E_v}$
0	-0.16448621	-0.16448254	0.00002
5	-0.15651161	-0.15641607	0.0006
10	-0.13686176	-0.13665964	0.0015
15	-0.1089764	-0.1086971	0.0025
20	-0.076534102	-0.076199684	0.0044

Observa-se pela tabela a.1, que os resultados estão em concordância com os resultados encontrados por Morales (1981), sendo o maior erro percentual de 0.44 % para $l=20$. Nesse sentido, vemos que a função de onda teste, eq. a.13, é adequada para estudar o potencial de Morse em três dimensões.

Bibliografia

DRIGO FILHO, E. **Supersimetria aplicada à Mecânica Quântica**. ed.1 Editora Unesp, 2009.

DRIGO FILHO, E. The Morse oscillator generalised from supersymmetry. **J. Phys. A: Math. Gen.** v.21, n.21,p. L1025, 1988.

COOPER, F; KHARE, A; SUKTHATME U. Supersymmetry and quantum mechanics. **Physics Reports**, v. 251, n. 5, p.267-385, jan. 1995.

MORALES, D. A. Energy eigenstates of the rotating morse oscillator using the shifted $1/N$ expansion. **Chem. Phys. Rev. Lett.** vol.161, n.3, p. 253-258, sept. 1989.