

Hugo de Oliveira Batael

**Estudo sobre moléculas diatômicas em regime de
confinamento**

São José do Rio Preto – S.P.
2023

Hugo de Oliveira Batael

Estudo sobre moléculas diatômicas em regime de confinamento

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor 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: CNPq – Proc. 164944/2018-4

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

São José do Rio Preto – S.P.
2023

B328e	Batael, Hugo de Oliveira Estudo sobre moléculas diatômicas em regime de confinamento / Hugo de Oliveira Batael. -- São José do Rio Preto, 2023 73 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto Orientador: Elso Drigo Filho 1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Estrutura molecular. 4. Orbitais moleculares. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Hugo de Oliveira Batael

Estudo sobre moléculas diatômicas em regime de confinamento

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor 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: CNPq – Proc. 164944/2018-4

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Elso Drigo Filho

UNESP – IBILCE

Orientador

Prof. Dr. Ícaro Putinhon Caruso

UNESP – IBILCE

Prof. Dr. Rogério Custodio

UNICAMP-IQ

Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente

UFBA

Prof. Dr. Alexandre Reily Rocha

UNESP-IFT

São José do Rio Preto
03 de fevereiro de 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, mãe Madalena, pai José Carlos e irmão Heitor, por todo apoio, compreensão e suporte que me deram nesses anos, especialmente no período de distanciamento social.

Agradeço ao meu orientador, Elso, pela paciência e por me orientar da melhor maneira possível ao longo de todos esses anos. E também a todos do grupo de pesquisa tanto os presentes quanto os antigos, em especial ao Josimar, Marcelo e João Marcos, pela ajuda e discussões ao longo desses anos em que estive presente no grupo.

Agradeço aos meus amigos da pós-graduação do departamento de Física (IBILCE), especialmente os amigos João Paulo, Raphael, Murilo, Eder, Kenneth, Isabela, Renan, Carol e Ingrid pelo o apoio e amizade ao longo desses anos. Também gostaria de agradecer a Ingrid pela ajuda na revisão do texto. Deixo aqui também meus agradecimentos aos amigos de fora do departamento de física, Márcio e Alan, pela amizade e apoio ao longo da vida.

Agradeço ao apoio financeiro dado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq ao longo desses quatro anos.

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

*“The most important step a man can take. It's not the first one, is it?
It's the next one. Always the next step...”*
Brandon Sanderson, Oathbringer

RESUMO

Nesse trabalho a curva de potencial do estado fundamental para pequenas moléculas diatômicas homonucleares em regime de confinamento é calculada usando o método variacional. A abordagem proposta aqui usa o determinante de Slater como função de teste, sendo os orbitais moleculares dados pelas autofunções obtidas para a molécula de hidrogênio ionizada confinada. As moléculas são confinadas 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 moleculares são construídos através de sugestões inspiradas em funções usadas em trabalhos prévios, encontradas via método de fatorização da equação de Schrödinger, e impondo que a condição de ortogonalidade entre as funções seja satisfeita. Os resultados encontrados indicam que a barreira de confinamento muda as características da curva de potencial para as moléculas estudadas. Em regime de confinamento forte (cavidade pequena) o mínimo dessa curva é mais evidente quando comparado com o sistema livre. Também é notado que a densidade eletrônica entre os núcleos, sob o eixo internuclear, aumenta em regime de confinamento. Esses resultados indicam que a barreira de potencial pode aumentar a interação entre os núcleos.

Palavras – chave: Confinamento Molecular, Orbital Molecular, Moléculas Diatômicas, Método Variacional.

ABSTRACT

The ground state potential curve for small homonuclear diatomic molecules under spatial confinement is computed using the variational method. The approach proposed here uses a trial function for the ground state composed of the Slater determinant with the molecular orbitals given by the eigenfunctions found for the confined hydrogen ion molecule. The molecules are confined in an impenetrable prolate spheroidal box. As a first approximation this geometry can be used to simulate molecules inside protein cavities. The molecular orbitals are built from previous eigenfunctions, found by Supersymmetric Quantum Mechanics, and ensuring that the orthogonality condition between these functions is satisfied. The results found here indicate that the confinement changes the characteristic of the potential curve. For a strong confinement parameter (a smaller box), the minimum becomes more prominent compared with the free one. The electronic density between the internuclear axis also increases as the confinement effects become relevant for the system. This behaviour indicates that spatial confinement can increase the bond between the nuclei.

Keywords: Molecular Confinement, Variational Method, Molecular Orbital, Diatomic Molecules.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Resultados numéricos para os autovalores do estado 1s e 2s para o átomo de hidrogênio confinado em uma caixa elipsoidal obtidos pelas funções testes, equações 3.3 e 3.5, mostrados na primeira linha e os resultados encontrados em (OLIVARES-PILÓN; CRUZ, 2017), mostrados na segunda linha. Os autovalores de energia estão em unidades de Rydberg e a distância entre os focos da caixa elipsoidal é $R=2$ raios de Bohr.	29
Tabela 3.2: Resultados numéricos para os autovalores da molécula de hidrogênio ionizado confinada em uma caixa elipsoidal obtidos pelas funções testes propostas, mostrados na primeira linha, e os resultados encontrados em (OLIVARES-PILÓN; CRUZ, 2017), mostrados na segunda linha. Os autovalores de energia estão em unidades de Rydberg e a distância entre os focos da caixa elipsoidal é dada em raios de Bohr.	31
Tabela 3.3: Resultados numéricos dos autovalores de energia e R_{eq} para o estado fundamental da molécula H_2^+ confinada obtidos via equação 3.8, primeira linha, e os resultados encontrados em (LESAR; HERSCHBACH, 1981), segunda linha. A última linha é o resultado para a molécula livre encontrado em (SCOTT et. al., 2006). As distâncias internucleares estão em raios de Bohr e a energia está em Rydberg.	34
Tabela 4.1: Autovalores de energia $\langle \hat{H}_{He_2} \rangle$ e a distância internuclear, R_{eq} , para cada valor de eixo maior. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear de equilíbrio estão em unidades de raios de Bohr.	38
Tabela 5.1: Autovalores de energia $\langle \hat{H}_{Li_2} \rangle$ e a distância internuclear, R_{eq} , para cada valor de eixo maior. A última linha é o autovalor de energia e a distância internuclear de equilíbrio obtidos para o caso livre via Hartree-Fock usando a base 6-31G. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear de equilíbrio estão em unidades de raios de Bohr.	42
Tabela 6.1: Autovalores de energia $\langle \hat{H}_{Be_2} \rangle$ e a distância internuclear, R_{eq} , para cada valor de eixo maior. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.	45

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Representação bidimensional das moléculas diatômicas confinadas em uma cavidade elipsoidal. A excentricidade é $1/\xi_c$, 1 e 2 são os elétrons de referência, A e B são os núcleos, $r_{A1,2}$ é a distância do núcleo A até os elétrons 1 e 2 e $r_{B1,2}$ é a distância do núcleo B até os elétrons 1 e 2, r_{12} é a distância entre os dois elétrons e R é a distância entre os núcleos.	24
Figura 2.2: 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 $R_{AB}\xi_c$.	26
Figura 3.1: Átomo de hidrogênio confinado em uma cavidade elipsoidal, sendo R a distância entre os focos A e B, com o proton fixado no foco A, e r_A a distância do foco A até o elétron.	27
Figura 3.2: Molécula de hidrogênio ionizada confinada em uma cavidade elipsoidal, A e B representa os núcleos sendo R a distância internuclear, e $r_{A,B}$ a distância do foco (A,B) até o elétron.	30
Figura 3.3: Autovalores de energia para os estados $1s\sigma$, $1s\sigma^*$, $2p\sigma$ e $2p\pi$ em função de ξ_c para $R=2$ (a) e $R=1$ (b). A energia está em unidades de Rydberg e a distância entre os núcleos está em unidades de raios de Bohr.	32
Figura 3.4: Curva de potencial para os estados $1s\sigma$, $1s\sigma^*$, $2p\sigma$ e $2p\pi$ para cada valor de eixo maior, $\xi_c R$. Os círculos representam os resultados encontrados em (MADSEN; PEEK, 1970). A energia está em unidades de Rydberg e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.	33
Figura 4.1: Curva de potencial para o estado fundamental do He_2 para diferentes valores de eixo maior $R\xi_c$. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.	37
Figura 4.2: (a) densidade eletrônica, equação 4.4, sobre o eixo internuclear para alguns valores de eixo maior e (b) densidade eletrônica no ponto $z = 0$ em função do eixo maior.	38
Figura 5.1: Curva de potencial para o estado fundamental do Li_2 para diferentes valores de eixo maior $R\xi_c$. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.	41
Figura 5.2: (a) densidade eletrônica, equação 5.4, sobre o eixo internuclear para alguns valores de eixo maior e (b) densidade eletrônica próximo a região dada por $z=0$.	42
Figura 6.1: Curva de potencial para o estado fundamental do Be_2 para diferentes valores de eixo maior $R\xi_c$. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.	44
Figura 6.2: (a) densidade eletrônica, equação 6.4, sobre o eixo internuclear para alguns valores de eixo maior e (b) densidade eletrônica próximo a região dada por $z=0$.	45

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	MÉTODOS	15
2.1	Hamiltoniano médio via determinante de Slater	14
2.2	Método Variacional	22
2.3	Geometria da cavidade de confinamento	24
3	ORBITAIS MOLECULARES	27
3.1	Átomo de hidrogênio confinado	27
3.2	Molécula de hidrogênio ionizada confinada	29
4	MOLÉCULA DE HÉLIO CONFINADA EM UMA CAIXA ELIPSOIDAL	35
5	MOLÉCULA DE LÍTIO CONFINADA EM UMA CAIXA ELIPSOIDAL	40
6	MOLÉCULA DE BERÍLIO CONFINADA EM UMA CAIXA ELIPSOIDAL	43
7	CONCLUSÕES	46
	REFERÊNCIAS	48
	APÊNDICE A - Solução para as integrais de repulsão	54
	ANEXO A - Publicações referentes aos resultados e métodos apresentados na Tese	72

1- INTRODUÇÃO

Sistemas confinados tem atraído a atenção da comunidade científica devido seu comportamento não usual, (SABIN; BRÄNDAS, 2009; LEY-KOO, 2018). 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 várias aplicações como simular efeito de alta pressão (CONNERADE; DOLMATOV; LAKSHMI, 2000), estudo de zeólitas (LV et al., 2015), análise de nano tubo de carbono (GTARI; TANGOUR, 2013; LONGO et al, 2021), em semicondutores (DENG et al, 1994; YOFFE, 2001) e também tem sido alvo de estudo no campo da teoria de informação (NASCIMENTO, 2019).

Nesse contexto, a metodologia usada na tese para propor funções moleculares é adaptada para encontrar o espectro de energia o oscilador harmônico quântico confinado, como mostrado na referência (BATAEL et. al, 2021) vide anexo A, possibilitando estudar as propriedades termodinâmicas de sólidos sujeitos a confinamento via modelo de Einstein.

Usualmente, o confinamento de átomos e moléculas é dado por um potencial de barreira infinita (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002; LAUGHLIN, 2009; DE MORAIS; CUSTODIO, 2021; LESAR; HERSCHBACH, 1981, 1983) barreira finita (AQUINO, 2009; MATEOS-CORTÉS) e por barreira harmônica (SAKO; DIERCKSEN, 2003). Também tem sido estudados átomos restritos a espaços semi-infinito, por exemplo: átomos confinados por um ângulo diédrico (LEY-KOO; SUN, 2012). Outro tipo de confinamento estudado corresponde a átomos presos em moléculas de Fulereo (DOLMATOV, 2009).

No estudo de confinamento de moléculas, tem-se 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; MATEOS-CORTÉS; LEY-KOO; CRUZ, 2002; OLIVARES-PILÓN; CRUZ, 2017; 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; BATAEL; DRIGO FILHO, 2018). Pequenas moléculas, diatômicas e poliatômicas, também têm sido estudadas em regime de confinamento harmônico (CRUZ; SOULLARD, 2004; KOZŁOWSKA; ROZTOCZYŃSKA; BARTKOWIAK, 2015; PUPYSHEV; BOBRIKOV, 2004).

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 (SILVA, 2014). Na tese (DA SILVA, 2018) e na referência (DA SILVA; CARUSO; DRIGO FILHO, 2021) a interação entre Fe^{2+} e CO, que ocorrem em cavidades de hemoproteínas, é mimetizada por uma interação íon-dipolo confinada em uma caixa esférica de potencial infinito. Nesse caso, foi mostrado que energia térmica não é suficiente para dissociar a ligação entre o íon e dipolo em regime de confinamento. Na referência (LE SECH, 2022), é mostrado que energia eletrônica e vibracional da molécula de hidrogênio neutra muda quando confinada por uma cavidade esferoidal, esférica e conoidal. Devido essas mudanças, é sugerido que confinamento espacial pode ter um papel relevante no processo de catálise enzimática.

Nesse trabalho são estudadas pequenas moléculas diatômicas homonucleares confinadas por uma barreira de potencial infinito. Os resultados apresentados na dissertação (BATAEL, 2018) para molécula de hidrogênio neutra, mostram que a restrição espacial muda as propriedades físicas (polarizabilidade e momento de quadrupolo) e como é dada a interação entre os núcleos. Nessa direção, espera-se que para moléculas mais complexas como, He_2 , Li_2 e Be_2 , efeitos da barreira de confinamento também sejam relevantes para forçar ou aumentar a interação entre os núcleos. O objetivo de estudar essas moléculas em regime de confinamento é buscar subsídios para entender como ocorre o transporte de pequenas moléculas por hemoproteínas.

Nesse sentido, a curva de potencial (energia eletrônica *versus* distância internuclear) para as moléculas analisadas é estudada em regime de confinamento. A energia eletrônica, na aproximação de Born–Oppenheimer, é obtida via método variacional (SCHIFF, 1968) usando a função teste dada pelo determinante de Slater (SZABO; OSTLUND, 1989). Os orbitais moleculares usados no determinante são dados pelas autofunções da molécula de hidrogênio ionizada confinada. Para o estado fundamental, o orbital molecular é dado pela combinação linear dos orbitais atômicos seguindo a referência (DA SILVA; SILVA; DRIGO FILHO, 2016). Os demais orbitais são construídos respeitando a condição de ortogonalidade entre as funções. A cavidade de confinamento é dada por um elipsoide de revolução, assumindo que os núcleos estão fixos nos focos. O potencial responsável por impor a restrição espacial é dado por uma barreira de potencial infinito na borda do elipsoide. A densidade eletrônica sobre o eixo internuclear também é estudada afim de entender como a barreira de confinamento afeta o sistema.

Para a molécula de hidrogênio neutra, é reportado que a distância de equilíbrio entre os núcleos, ponto o mínimo da curva de potencial, diminui dependendo do grau de confinamento, como mostrado nas referências (LESAR; HERSCHBACH, 1981, 1983; BATAEL; DRIGO FILHO, 2018). Esse comportamento da barreira forçar os núcleos a encontrarem uma nova distância de equilíbrio pode indicar que confinamento aumenta a interação entre os átomos. Nesse sentido, espera-se que esse comportamento ocorra nas moléculas estudadas na tese.

Inicialmente, a molécula de hidrogênio ionizada (H_2^+) é estudada em coordenadas elípticas, sujeita à uma restrição espacial na coordenada que define um elipsoide de revolução. O intuito de estudar esse sistema é obter funções moleculares, via método variacional, para serem utilizadas nos demais sistemas de interesse da tese He_2 , Li_2 e Be_2 .

As funções variacionais e a abordagem utilizada para encontrar o valor da energia eletrônica não levam em conta efeitos da correlação eletrônica. Entretanto, não é esperado que esses efeitos afetem significativamente os resultados encontrados para as curvas de potencial. Para o caso de sistemas atômicos de dois elétrons, H^- , He e Li^+ , confinados em uma caixa esférica, a energia de correlação eletrônica não é sensível ao tamanho da caixa como mostrado em (LUDEÑA; GREGORI, 1979). Na referência (NASCIMENTO; DE ALMEIDA; PRUDENTE, 2021), esses átomos são estudados via método variacional colocando explicitamente na função teste um termo que descreve a correlação, é mostrado que esse termo perde a relevância a medida que o grau de confinamento aumenta, i.e., quando o tamanho da caixa diminui.

No capítulo a seguir é apresentada a metodologia utilizada para obter a energia eletrônica, também são discutidas a geometria da cavidade de confinamento e as aproximações envolvidas nos cálculos. No capítulo 3, é mostrado como os orbitais moleculares são obtidos. Nesse capítulo a molécula de hidrogênio ionizada confinada é estudada via método variacional. No capítulo 4 são apresentados os resultados para a curva de potencial e densidade eletrônica para o He_2 confinado. No capítulo 5 e 6 são apresentados os resultados para as moléculas de Li_2 e Be_2 , respectivamente. E por fim, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões.

2-MÉTODOS

Nesse capítulo é mostrado como a energia eletrônica (curva de potencial) e a densidade eletrônica são obtidas para moléculas diatômicas via determinante de Slater. Também é discutido como o método variacional é usado para refinar os resultados. Por fim, é discutido as adaptações que permitem obter a curva de potencial para a molécula confinada em uma cavidade elipsoidal.

2.1-Hamiltoniano médio via determinante de Slater

A aproximação de Born-Oppenheimer para moléculas está baseada no seguinte argumento: como os elétrons são muito mais rápidos que o núcleo, a 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 os movimentos dos elétrons. A ideia central dessa aproximação é realizar a separação de variáveis para a parte nuclear e para a parte eletrônica, sendo que a equação para parte eletrônica vai depender da distância entre os núcleos. Essa distância é considerada fixa para as coordenadas dos elétrons. Uma discussão mais detalhada sobre a aproximação de Born-Oppenheimer pode ser encontrada na dissertação (BATAEL, 2018).

O Hamiltoniano da parte eletrônica, na aproximação de Born-Oppenheimer em unidades atômicas, para moléculas diatômicas é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right) + \sum_i^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R}. \quad (2.1)$$

sendo $Z_{A,B}$ os números atômicos envolvidos, ∇^2 o operador Laplaciano, r_{ij} distância entre os elétrons, r_{Ai} e r_{Bi} são das distâncias entre os elétrons e os núcleos do problema e R é a distância internuclear. O primeiro termo da equação 2.1 representa a energia cinética, o segundo termo representa a interação entre os núcleos e os elétrons, o terceiro termo representa a repulsão entre os elétrons e o último termo representa a repulsão nuclear.

A energia eletrônica $\langle \hat{H} \rangle$ é uma função da distância internuclear sendo chamada de curva de potencial, essa curva é considerada como um potencial para a equação nuclear (SLATER, 1963) sendo a distância de equilíbrio internuclear é dada por $\frac{d\langle \hat{H} \rangle}{dR} = 0$.

Nessa seção a energia média do Hamiltoniano para a parte eletrônica (energia de Hartree-Fock) é obtida seguindo a abordagem dada em (SZABO; OSTLUND, 1989). Uma abordagem que segue uma linha mais didática pode ser encontrada na referência (CUSTODIO, 2015).

A função de onda molecular a ser usada para obter o valor médio do Hamiltoniano $\langle \hat{H} \rangle$ é dada pelo determinante de Slater (SZABO; OSTLUND, 1989):

$$\Psi(1,2,3\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

onde χ_a são os spin-orbitais, $N!$ é a constante de normalização e $1,2,\dots,N$, são referentes às coordenadas dos elétrons. É interessante notar que a função de onda é antissimétrica em relação a troca de coordenadas entre os elétrons.

Os spin-orbitais podem ser escritos em relação as coordenadas espaciais e as coordenadas de spin, dados por:

$$\chi_i(1) = \psi_i(1)\alpha(1) \text{ e } \chi_{i+1}(1) = \psi_i(1)\beta(1). \quad (2.3)$$

α e β representam as possibilidades de spin e $\psi_i(1)$ é adotado como sendo o orbital molecular da molécula de hidrogênio ionizada (MOs).

O próximo passo é escrever a função de onda molecular $\Psi(1,2,3\dots N)$ usando um operador de permutação entre os spin-orbitais em relação aos elétrons, dada por:

$$\Psi(1,2,3\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} P_i \{ \chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N) \}, \quad (2.4)$$

onde P_i é responsável por permutar $\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)$ em relação as coordenadas dos elétrons e p_i é o número necessário de trocas para fazer $\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)$ voltar para forma original.

O operador Hamiltoniano, equação 2.1, pode ser escrito como a soma de dois operadores, dados por:

$$\begin{aligned} \widehat{O}_1 &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right) \\ &\quad e \\ \widehat{O}_2 &= \sum_i^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde o operador $\widehat{O}_1$ só tem termos relacionados a interação dos núcleos com os elétrons e a parte cinética dos elétrons e o operador $\widehat{O}_2$ está relacionado com a interação entre os elétrons.

Olhando só para o operador $\widehat{O}_1$, temos:

$$\langle \Psi | \widehat{O}_1 | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_2^+(1) + H_2^+(2) + \dots + H_2^+(N) | \Psi \rangle = N \langle \Psi | H_2^+(1) | \Psi \rangle, \quad (2.6)$$

sendo,

$$H_2^+(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}}. \quad (2.7)$$

Desse modo,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \widehat{O}_1 | \psi \rangle &= N \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} [(-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\quad \langle P_j \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | H_2^+(1) | P_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Considerando que os spin-orbitais são ortogonais entre si, e como a integral de $H_2^+(1)$ só depende da coordenada do elétron 1, as integrais nas coordenadas 2,3,..N só serão diferentes de zero se $P_j = P_i$, ou seja:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \widehat{O}_1 | \psi \rangle &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i=1}^{N!} \langle P_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | H_2^+(1) | P_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Para cada spin-orbital, χ_a , que o elétron 1 pode ter na somatória da equação 2.9, nas outras coordenadas de elétrons os spin-orbitais podem permutar $(N-1)!$ vezes, de modo que a expressão 2.9 é dada por:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \widehat{O}_1 | \psi \rangle &= \frac{1}{(N-1)!} (N-1)! \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | H_2^+(1) | \chi_a(1) \rangle \\ &= \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | H_2^+(1) | \chi_a(1) \rangle. \end{aligned} \quad (2.10)$$

A segunda parte do Hamiltoniano, $\widehat{O}_2$, em termos dos spin-orbitais é obtida notando que os elétrons são indistinguíveis, assim:

$$\left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle = \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{13}} \right| \psi \right\rangle = \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{23}} \right| \psi \right\rangle = \dots \quad (2.11)$$

Dessa forma o valor esperado para o operador $\widehat{O}_2$, é dado por:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \widehat{O}_2 | \psi \rangle &= \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle [(N-1) + (N-2) + \dots + (N-N)] \\ &= \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle \left[N^2 - \sum_i^N i \right] = \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle \left[N^2 - \frac{N(N+1)}{2} \right] \\ &= \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle \frac{N(N-1)}{2}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Pela equação 2.4, a média para o termo $1/r_{12}$ é dada por:

$$\left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} [(-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \left\langle P_j \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| P_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \right\rangle]. \quad (2.13)$$

Devido à ortogonalidade entre os spin-orbitais, existe duas possibilidades para que a equação 2.13 seja diferente de zero: 1-) se $P_j = P_i$ e 2-) quando $P_j \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \}$ difere de $P_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \}$ apenas nas coordenadas 1 e 2, nesse caso só pode ocorrer a permutação em $P_j \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \}$ nas coordenadas 1 e 2 em relação a $P_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \}$. Chamando de a e b os spin-orbitais em que os elétrons 1 e 2 estão ocupando:

$$\begin{aligned} \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} [(-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \left\langle P_j \{ \chi_a(1) \chi_b(2) \dots \chi_N(N) \} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| P_i \{ \chi_a(1) \chi_b(2) \dots \chi_N(N) \} \right\rangle] \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \left\langle P_i \{ \chi_a(1) \chi_b(2) \dots \chi_N(N) \} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| P_i (1 - P_{12}) \{ \chi_a(1) \chi_b(2) \dots \chi_N(N) \} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.14)$$

O sinal de menos em P_{12} aparece devido a possibilidade (2), ou seja, devido permutação dos orbitais a e b em relação as coordenadas dos elétrons 1 e 2. Para cada escolha de orbitais a e b na somatória de $N!$ os spin-orbitais nas $(N-2)$ coordenadas restantes podem ser permutados $(N-2)!$ vezes. Assim, o valor médio para $1/r_{12}$, após realizar a integração nas demais coordenadas, é dado por:

$$\begin{aligned} \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle &= \frac{(N-2)!}{N!} \sum_a^N \sum_{b \neq a}^N \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (1 - P_{12}) \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle = \\ &= \frac{(N-2)!}{N!} \sum_a^N \sum_{b \neq a}^N \left[\left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Substituindo a equação 2.15 na equação 2.12 o valor médio para $\widehat{O}_2$ é dado por:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | \widehat{O}_2 | \Psi \rangle &= \left\langle \Psi \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle \frac{N(N-1)}{2} \\
 &= \frac{N(N-1)}{2} \frac{(N-2)!}{N!} \sum_a^N \sum_{b \neq a}^N \left[\left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. - \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \right] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle - \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

A restrição $b \neq a$ é removida, pois quando $b = a$, os termos na somatória desaparecem.

A próxima etapa é realizar a integração nas coordenadas de spin, assim, a expressão para o Hamiltoniano médio é dado em função apenas dos orbitais espaciais. Como só são estudadas moléculas diatômicas neutras, o número de elétrons N é par. Nesse sentido a soma dos spin-orbitais, equação 2.3, pode ser escrita como:

$$\sum_{a=1}^N \chi_a(1) = \sum_{a=1}^{N/2} \psi_a(1) \alpha(1) + \sum_{a=1}^{N/2} \psi_a(1) \beta(1). \tag{2.17}$$

Substituindo a equação 2.17 na equação 2.10, a média do operador de um elétron, $\widehat{O}_1$, após realizar a integração na coordenada de spin, é dada por:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | \widehat{O}_1 | \Psi \rangle &= \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | H_2^+(1) | \chi_a(1) \rangle = \\
 &\sum_{a=1}^{N/2} \langle \psi_a(1) \alpha(1) | H_2^+(1) | \psi_a(1) \alpha(1) \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} \langle \psi_a(1) \beta(1) | H_2^+(1) | \psi_a(1) \beta(1) \rangle \\
 &= 2 \sum_{a=1}^{N/2} \langle \psi_a(1) | H_2^+(1) | \psi_a(1) \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Como a média do operador de dois elétrons, $\widehat{O}_2$, equação 2.16, é uma somatória dupla, a soma em relação as spin-orbitais é dada por:

$$\begin{aligned}
& \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \chi_a(1) \chi_b(2) = \sum_{b=1}^N \chi_a(1) \sum_{a=1}^N \chi_b(2) = \\
& \sum_{a=1}^{N/2} (\psi_a(1)\alpha(1) + \psi_a(1)\beta(1)) \sum_{b=1}^{N/2} (\psi_b(2)\alpha(2) + \psi_b(2)\beta(2)) = \\
& \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} (\psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2) + \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\beta(2) \\
& \quad + \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\alpha(2) + \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\beta(2)).
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Substituindo a equação 2.19 na equação 2.16, o primeiro termo é dado por:

$$\begin{aligned}
& \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \widehat{\frac{1}{r_{12}}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle \\
& = \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2) \left| \widehat{\frac{1}{r_{12}}} \right| \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2) \right\rangle \\
& + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2) \left| \widehat{\frac{1}{r_{12}}} \right| \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\beta(2) \right\rangle \\
& + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2) \left| \widehat{\frac{1}{r_{12}}} \right| \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\alpha(2) \right\rangle \\
& + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\alpha(2) \left| \widehat{\frac{1}{r_{12}}} \right| \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\beta(2) \right\rangle \\
& + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\beta(2) \left| \widehat{\frac{1}{r_{12}}} \right| \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\beta(2) \right\rangle \\
& \quad \vdots \\
& + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\alpha(2) \left| \widehat{\frac{1}{r_{12}}} \right| \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\alpha(2) \right\rangle \\
& \quad \vdots \\
& + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\alpha(2) \left| \widehat{\frac{1}{r_{12}}} \right| \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\alpha(2) \right\rangle \\
& \quad \vdots \\
& + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\beta(2) \left| \widehat{\frac{1}{r_{12}}} \right| \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\beta(2) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Após realizar a integração nas coordenadas de spin, os termos cruzados vão desaparecer, devido a condição de ortogonalidade. Assim, a equação 2.20 somente nas coordenadas espaciais, é dada por:

$$\begin{aligned} \sum_a^N \sum_b^N \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle \\ = 4 \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1) \psi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \psi_a(1) \psi_b(2) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Seguindo o mesmo procedimento para o termo de troca, termo com sinal negativo da equação 2.16, as integrais na coordenada de spin associada a esse termo de troca, só são diferentes de zero quando as funções de spin forem iguais tanto pro elétron 1 quanto pro elétron 2. Desse modo, o segundo termo da média do operador de dois elétrons é dado o por:

$$\begin{aligned} \sum_a^N \sum_b^N \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \\ = 2 \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left\langle \psi_a(1) \psi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \psi_b(1) \psi_a(2) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Substituindo as equações 2.21 e 2.22 na equação 2.16, a média de $\widehat{O}_2$ é dada por:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \widehat{O}_2 | \Psi \rangle = \\ \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} 2 \left\langle \psi_a(1) \psi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \psi_a(1) \psi_b(2) \right\rangle - \left\langle \psi_a(1) \psi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \psi_b(1) \psi_a(2) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.23)$$

As integrais da equação 2.23 podem ser definidas como:

$$J_{ab} = \left\langle \psi_a(1) \psi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \psi_a(1) \psi_b(2) \right\rangle \quad (2.24)$$

e

$$K_{ab} = \left\langle \psi_a(1) \psi_b(2) \left| \frac{\widehat{1}}{r_{12}} \right| \psi_b(1) \psi_a(2) \right\rangle,$$

sendo J_{ab} usualmente chamada de integral de Coulomb e K_{ab} de integral de Troca.

Assim, pelas equações 2.18, 2.23 e 2.24, a média para o Hamiltoniano é dada por:

$$\langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \langle \psi_a(1) | H_2^+(1) | \psi_a(1) \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}) + \frac{Z^2}{R}. \quad (2.25)$$

A densidade eletrônica é obtida via o operador densidade definido como (SZABO; OSTLUND, 1989) :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \quad (2.26)$$

onde δ é a função delta de Dirac.

A média do operador densidade é obtida pela mesma abordagem usada para chegar na média do operador $\widehat{O}_1$, equação 2.10. Dessa forma, a média do operador densidade é dada por:

$$\langle \Psi | \rho(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) | \chi_a(1) \rangle. \quad (2.27)$$

Após realizar a integração da equação 2.27 na coordenada de spin e usando a relação da equação 2.17, a média do operador densidade é dada por:

$$\langle \Psi | \rho(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \langle \psi_a(1) | \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) | \psi_a(1) \rangle. \quad (2.28)$$

Aplicando a propriedade da função delta:

$$\int \psi_a(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}_1) dV = |\psi_a(\mathbf{r})|^2, \quad (2.29)$$

substituindo a equação 2.29 na equação 2.28 a densidade eletrônica é dada por:

$$\langle \Psi | \rho(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = 2 \sum_{a=1}^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2. \quad (2.30)$$

2.2 Método Variacional

Os orbitais moleculares que descrevem o determinante de Slater, são obtidos através das autofunções da molécula de hidrogênio ionizada confinada. Nesse sentido, o método variacional é utilizado tanto para encontrar esses orbitais quanto para obter a energia eletrônica para as demais moléculas estudadas. 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:

$$\phi_n = \sum_k c_k \psi_k. \quad (2.31)$$

Admitindo que as autofunções estão normalizadas o valor médio do Hamiltoniano é dado por:

$$\langle H \rangle = \int \phi_n^* H \phi_n dV = \int \sum_m \sum_k c_k^* \psi_k^* H c_m \psi_m dV, \quad (2.32)$$

notando que a equação de autovalor é dada por:

$$H \psi_m = E_m \psi_m, \quad (2.33)$$

assim, substituindo a equação 2.33 na equação 2.32, a média é dada por :

$$\langle H \rangle = \int \sum_m \sum_k c_k^* \psi_k^* c_m E_m \psi_m dV = \sum_m \sum_k E_m c_k^* c_m \int \psi_k^* \psi_m dV. \quad (2.34)$$

Supondo que as autofunções são ortogonais, obtemos:

$$\langle H \rangle = \sum_m \sum_k E_m c_k^* c_m \delta_{k,m} = \sum_k E_k c_k^* c_k. \quad (2.35)$$

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 2.35 fica:

$$\langle H \rangle = \sum_k E_k c_k^* c_k \geq E_0 \sum_k c_k^* c_k. \quad (2.36)$$

O valor da soma das constantes é obtido pela normalização :

$$\begin{aligned} \int \psi_n^* \psi_n dV &= \int \sum_m \sum_k c_k^* \psi_k^* c_m \psi_m dV = \sum_k \sum_m c_k^* c_m \int \psi_k^* \psi_m dV \\ &= \sum_m \sum_k c_k^* c_m \delta_{k,m} = \sum_k c_k^* c_k = 1 \end{aligned} \quad (2.37)$$

Assim, a equação (2.36) é dada por:

$$\langle H \rangle \geq E_0. \quad (2.38)$$

Em outras palavras, 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 exato, mais a função de onda está próxima da solução exata. Para encontrar um valor mais próximo do real, ϕ é escrito usando um conjunto de parâmetros, e então o autovalor de energia é dado pela minimização de $\langle H \rangle$ em função desses parâmetros.

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

$$E_{vm} = \int \phi_{\{\mu, \alpha, \dots\}}^* H \phi_{\{\mu, \alpha, \dots\}} dV, \quad (2.39)$$

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

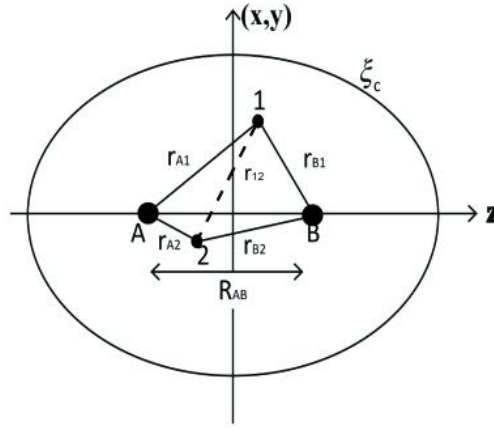
Nesse sentido, os orbitais moleculares usados no determinante de Slater são dados em função de parâmetros variacionais e a energia é obtida minimizando numericamente a

equação 2.25 em função desses parâmetros. A minimização numérica é feita pelo o software mathematica usando uma meta de precisão numérica na quinta casa decimal.

2.3-Geometria da cavidade de confinamento

As moléculas diatômicas são confinadas em uma cavidade elipsoidal com os núcleos acoplados nos focos do elipsoide. A figura 2.1 é uma representação bidimensional do sistema estudado, usando os elétrons 1 e 2 como referência.

Figura 2.1: Representação bidimensional das moléculas diatômicas confinadas em uma cavidade elipsoidal. A excentricidade é $1/\xi_c$, 1 e 2 são os elétrons de referência, A e B são os núcleos, $r_{A1,2}$ é a distância do núcleo A até os elétrons 1 e 2 e $r_{B1,2}$ é a distância do núcleo B até os elétrons 1 e 2, r_{12} é a distância entre os dois elétrons e R é a distância entre os núcleos.



No tratamento adotado, o eixo z (eixo internuclear) contém os núcleos A e B, sendo que estes são acoplados nos focos do elipsoide.

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:

$$\xi_i = \frac{r_{A(i)} + r_{B(i)}}{R}; \eta_i = \frac{r_{A(i)} - r_{B(i)}}{R}, \quad (2.40)$$

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 $1/\xi_c$. Esses intervalos para as coordenadas definem o tamanho e forma da cavidade. A fronteira do elipsoide é definido por $\xi = \xi_c$ e a distância entre os focos é dada por R, o eixo maior é igual a $R\xi_c$ e os outros dois eixos tem o mesmo tamanho, i.e. $R(\xi_c^2 - 1)^{1/2}$.

O Laplaciano em coordenadas elipsoidais é dado por:

$$\nabla_i^2 = \frac{4}{R(\xi_i^2 - \eta_i^2)} \left[\frac{\partial(\xi_i^2 - 1)}{\partial \xi_i} \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{\partial(1 - \eta_i^2)}{\partial \eta_i} \frac{\partial}{\partial \eta_i} + \frac{\xi_i^2 - \eta_i^2}{(\xi_i^2 - 1)(1 - \eta_i^2)} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right]. \quad (2.41)$$

O termo que descreve a interação de repulsão entre os elétrons ($1/r_{12}$) é descrito via expansão multipolar, ou expansão de Neumann, em coordenadas elípticas é dada por (SLATER, 1963):

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{v=-k}^k (-1)^v (2k+1) \left[\frac{(k-|v|)!}{(k+v)!} \right] P_k^v(\xi_<) Q_k^v(\xi_>) P_k^v(\eta_1) Q_k^v(\eta_2) e^{iv(\phi_1-\phi_2)}, \quad (2.42)$$

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 para as moléculas estudadas os orbitais moleculares têm simetria azimutal, a somatória em v só é diferente de zero para $v=0$, assim a soma da expansão é dada apenas em k . No apêndice A, é mostrado detalhadamente como as integrais de repulsão J e K , equação 2.24, são resolvidas.

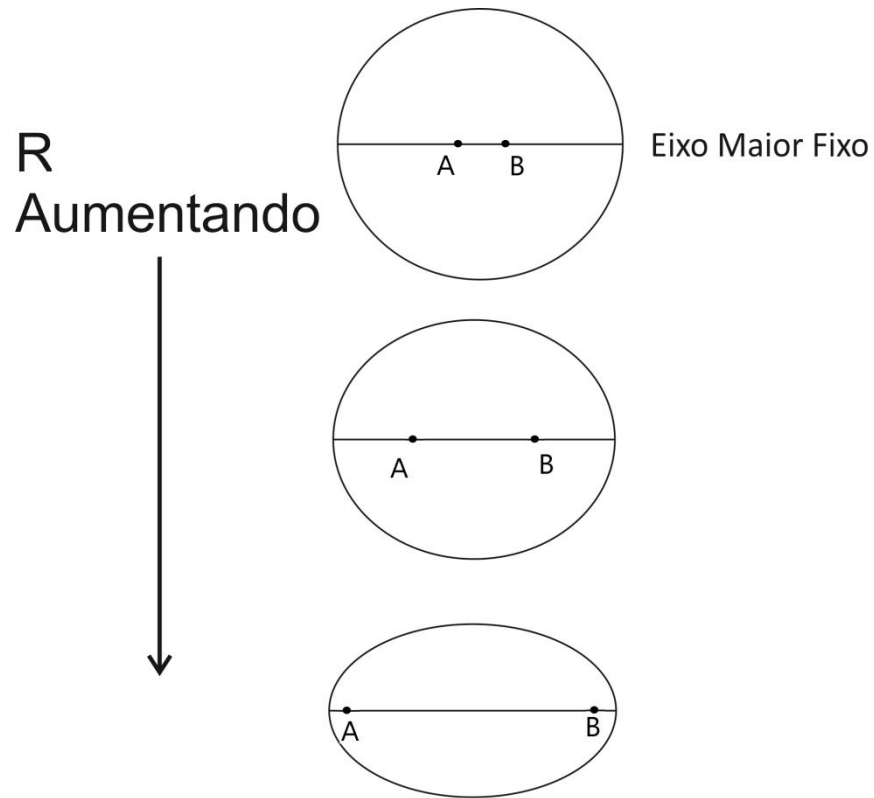
O potencial usado para descrever o confinamento é definido por:

$$V_c = \begin{cases} 0, & 1 < \xi_i < \xi_c \\ \infty, & \xi_i > \xi_c \end{cases} \quad (2.43)$$

O potencial indicado na equação 2.43 também é chamado de potencial de barreira impenetrável, i.e., o elétron não pode ser encontrado fora da cavidade. Assim, os orbitais moleculares usados para descrever o sistema precisam satisfazer a condição de contorno: $\psi_a(\xi_c) = 0$.

Como os núcleos estão acoplados nos focos do elipsoide é necessário realizar algumas adaptações para obter a curva de potencial ($\langle H \rangle$ versus R) em regime de confinamento. Nesse caso, variar R muda a excentricidade da cavidade confinante e consequentemente ξ_c , para obter um gráfico da curva de potencial, levando em conta o acoplamento dos núcleos, o eixo maior do elipsoide ($R\xi_c$) é usado como parâmetro de confinamento para estudar o sistema. Fixando o valor do eixo maior é possível variar o valor de R com intuito de se obter a curva de potencial, ressaltando que ao mudar R , para um valor de eixo maior fixo, o valor de ξ_c também irá mudar, como mostrado na figura 2.2. Dessa forma, a geometria do elipsoide que minimiza a energia eletrônica $\langle H \rangle$, para um dado valor de eixo maior, é o que representa o raio de equilíbrio.

Figura 2.2: 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 $R_{AB}\xi_c$.



3-ORBITAIS MOLECULARES

Nesse capítulo os autovalores de energia para a molécula de hidrogênio ionizada confinada são encontrados via método variacional. As funções testes encontradas aqui são usadas como orbitais moleculares no determinante de Slater (equação 2.2). Usualmente os orbitais moleculares são construídos via combinação linear dos orbitais atômicos. Nesse sentido, alguns estados do átomo de hidrogênio confinado são estudados com intuito de obter informações sobre o sistema. Os resultados presentes nesse capítulo estão publicados em (BATAEL; DRIGO FILHO, 2020) vide anexo A. A unidade usada para energia nesse capítulo estão em Rydberg (numericamente, ela é a energia em hartree multiplicada por 2).

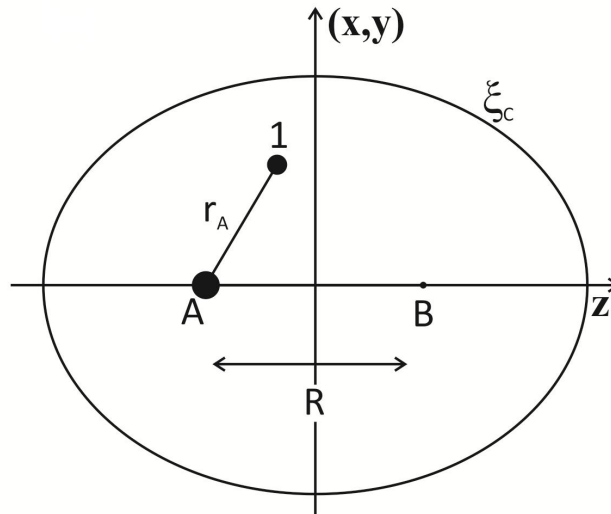
3.1- Átomo de hidrogênio confinado

O Hamiltoniano para o átomo de hidrogênio confinado, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{H}_H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} + V_c, \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo é o Laplaciano em coordenadas elípticas (equação 2.41) e r_A é a distância do entre o próton e o elétron e V_c é o potencial de confinamento (equação 2.42). O próton é acoplado em um dos focos do elipsoide como mostrado na figura 3.1.

Figura 3.1: Átomo de hidrogênio confinado em uma cavidade elipsoidal, sendo R a distância entre os focos A e B , com o próton fixado no foco A , e r_A a distância do foco A até o elétron.



Para o estado fundamental a função teste é obtida tomando como ponto de partida a função teste proposta em (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002) para o átomo confinado em uma cavidade esférica. Assim, a função teste em coordenadas esféricas é dada por:

$$\psi_{A(B)} \propto (r_c - r_{A(B)})e^{-\mu r_{A(B)}}, \quad (3.2)$$

sendo $r_{A(B)}$ a distância do próton até o elétron o termo r_c é o raio da esfera de confinamento e $(r_c - r_{A(B)})$ é o termo responsável por impor a condição de contorno da barreira de confinamento, i.e., $\psi_{A(B)}(r_c) = 0$. Uma dedução detalhada de como obter o termo $(r_c - r_{A(B)})$ via formalismo de Supersimetria é feita na dissertação de Batael (2018).

A função atômica para o estado 1s é obtida adaptando a função do caso esférico, equação 3.2, para as coordenadas elípticas. Assim a função teste para o átomo confinando em uma caixa elipsoidal é dada por:

$$\psi_{1s} \propto (\xi_c - \xi)e^{-\mu_0\xi - \beta_0\eta}, \quad (3.3)$$

sendo μ_0 e β_0 parâmetros variacionais ξ_c é o inverso da excentricidade do elipsoide como definido na seção 2.3. Caso o próton esteja acoplado no foco B o sinal da coordenada η é trocado, seguindo as definições da equação 2.40 (definição do sistema de coordenadas).

Para o segundo estado excitado, 2s, a função teste é obtida adaptando a solução do caso livre. Nesse sentido, o polinômio de Laguerre é substituído por um polinômio obtido pela condição de ortogonalidade com a função do estado 1s, equação 3.3. De modo que a função teste para o estado 2s é dada por:

$$\psi_{2s} \propto (\xi_c - \xi)P_{2s}(\xi)e^{-\mu\xi - \beta\eta}, \quad (3.4)$$

onde o polinômio $P_{2s}(\xi)$ é obtido através do processo de Gram-Schmidt (ARFKEN, 2005), dado por:

$$P_{2s}(\xi) = L_1^1(\xi) - a_{2s,1s} = 2 - \xi - a_{2s,1s}, \quad (3.5)$$

o termo $a_{2s,1s}$ é obtido pela condição de ortogonalidade:

$$a_{2s,1s} = \frac{\langle L_1^1(\xi)(\xi_c - \xi)e^{-\mu\xi - \beta\eta} | \psi_{1s} \rangle}{\langle (\xi_c - \xi)e^{-\mu\xi - \beta\eta} | \psi_{1s} \rangle}. \quad (3.6)$$

Para cada valor de ξ_c o termo $a_{2s,1s}$ é calculado fixando os parâmetros variacionais, μ_0 e β_0 , encontrados para o estado fundamental.

Os resultados obtidos para os estados 1s e 2s usando as funções testes dadas pela equações 3.3 e 3.4, estão mostrados na tabela 3.1. Os resultados numéricos estão sendo comparados com os resultados encontrados via método de Lagrange-mesh (OLIVARES-PILÓN; CRUZ, 2017).

Tabela 3.1: Resultados numéricos para os autovalores do estado 1s e 2s para o átomo de hidrogênio confinado em uma caixa elipsoidal obtidos pelas funções testes, equações 3.3 e 3.5, mostrados na primeira linha e os resultados encontrados em (OLIVARES-PILÓN; CRUZ, 2017), mostrados na segunda linha. Os autovalores de energia estão em unidades de Rydberg e a distância entre os focos da caixa elipsoidal é $R=2$ raios de Bohr.

ξ_c	1s	2s
1.5	4.52017	31.3357
	4.27640945591	26.5848134042
2	0.655598	11.4839
	0.64264710011	10.52337109030
3	-0.719435	3.25332
	-0.72040855198	3.13964007164
5	-0.984537	0.428984
	-0.98749590439	0.42087915988
10	-0.999821	-0.219685
	-0.99999735843	-0.2205744591

Os resultados mostrados na tabela 3.1 para o estado 1s estão com uma boa acurácia numérica comparada com os resultados presentes em (OLIVARES-PILÓN; CRUZ, 2017). O maior erro percentual $(E_{1s} - E_{1s}^{[ref]})/E_{1s}^{[ref]}$ foi para o parâmetro de confinamento $\xi_c=1.5$ dado por 5.7% e para os demais valores de ξ_c o erro foi menor que 1%. Para o estado 2s é possível notar que para valores pequenos de ξ_c o erro percentual é grande sendo 18% para $\xi_c = 1.5$ e 9% para $\xi_c = 2$. Entretanto para os demais valores de ξ_c os resultados estão mais próximos, o maior erro percentual para $\xi_c > 2$ foi 3.6% para $\xi_c=3$.

Exceto para valores pequenos de ξ_c as funções testes usadas no método variacional tem uma boa concordância numérica com outras abordagens. Dessa forma, é possível construir a função teste para o sistema molecular usando uma combinação linear das funções atômicas para o estado fundamental ($1s$) e para o estado $2s$ a função molecular é construída usando a mesma abordagem usada para construir a função atômica, equação 3.4.

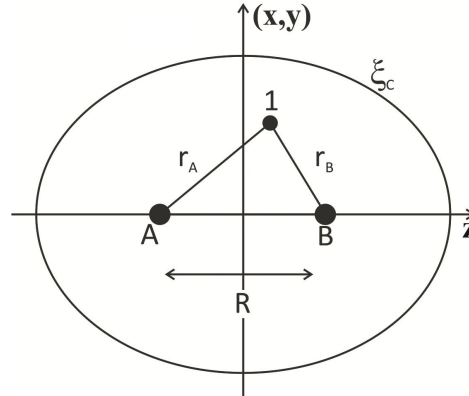
3.2-Molécula de hidrogênio ionizada confinada

O Hamiltoniano para a molécula H_2^+ confinada, na aproximação de Born-Oppenheimer em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{H}_{H_2^+} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} + V_c, \quad (3.7)$$

os índices A e B representam os núcleos A e B, $r_{A,B}$ representa a distância entre o elétron e os núcleos, R é a distância entre os prótons e V_c é o potencial de confinamento. Os núcleos estão acoplados nos focos do elipsoide. A figura 3.2 é uma representação bidimensional do sistema.

Figura 3.2: Molécula de hidrogênio ionizada confinada em uma cavidade elipsoidal, A e B representa os núcleos sendo R a distância internuclear, e $r_{A,B}$ a distância de cada foco (A,B) até o elétron.



Nesse trabalho as funções moleculares são construídas via a aproximação LCAO (combinação linear dos orbitais atômicos). Nesse sentido, a notação usada para descrever os orbitais moleculares é a mesma usada para as funções atômicas quando os núcleos estão separados (LEVINE, 2009).

A função teste do estado fundamental, $1s\sigma$, para o sistema molecular, é dada pela aproximação linear os orbitais atômicos (equação 3.3) :

$$\psi_{1s\sigma} \propto (\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)) \propto (\xi_c - \xi)e^{-\mu_0\xi} \cosh(\beta_0\eta). \quad (3.8)$$

Para o estado $2s\sigma$ a função teste é construída seguindo a mesma metodologia usada para escrever a função do estado $2s$ para o átomo. Assim, a função teste para o estado $2s\sigma$ é dada pela função do estado $1s\sigma$ multiplicada por um polinômio que garante a ortogonalidade entre os estados. A função molecular para o estado $2s\sigma$ é dada por:

$$\psi_{2s\sigma} \propto (\xi_c - \xi)P_{2s\sigma}(\xi)e^{-\mu\xi} \cosh(\beta\eta), \quad (3.9)$$

onde $P_{2s\sigma}(\xi) = L_1^1(\xi) - a_{2s\sigma,1s\sigma} = 2 - \xi - a_{2s\sigma,1s\sigma}$, sendo $a_{2s\sigma,1s\sigma}$ dado por:

$$a_{2s\sigma,1s\sigma} = \frac{\langle L_1^1(\xi)(\xi_c - \xi)e^{-\mu\xi} \cosh(\beta\eta) | \psi_{1s\sigma} \rangle}{\langle (\xi_c - \xi)e^{-\mu\xi} \cosh(\beta\eta) | \psi_{1s\sigma} \rangle}. \quad (3.10)$$

A função teste usada para descrever o estado $2p\sigma$ é construída usando as informações obtidas até aqui sobre os estados anteriores. Nessa direção, essa função tem que ser ortogonal em relação a equação 3.8. Uma forma de garantir essa condição é escrever uma função que seja ímpar em relação a coordenada η . Assim, a função teste sugerida para o estado $1s\sigma^*$ é dada por:

$$\psi_{1s\sigma^*} \propto (\xi_c - \xi)e^{-\mu\xi}(\xi\eta \cosh(\beta\eta) + \sinh(\beta\eta)). \quad (3.11)$$

O último estado a ser estudado é o $2p\pi$, onde a constante de separação da variável ϕ da equação de Schrödinger fornece $m = \pm 1$. A função teste em respeito as outras coordenadas (ξ, η) são construídas usando como guia a função teste proposta em (PATIL, 2001) para

estudar o caso confinado do átomo de hidrogênio em coordenadas elípticas, no caso $\psi_{2p,m=\pm 1} \propto \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} e^{-u(\xi \pm \eta)}$. A função molecular é construída inserindo o termo de barreira $(\xi_c - \xi)$ e trocando a exponencial da coordenada η por cosseno hiperbólico, dada por:

$$\psi_{2p\pi} \propto (\xi_c - \xi) \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} e^{-u\xi} \cosh(\beta\eta). \quad (3.12)$$

Os autovalores de energia obtidos pelas funções testes propostas (equações 3.8, 3.9, 3.11 e 3.12) para a molécula H_2^+ confinada estão sendo mostrados na tabela 2. Também estão sendo mostrados os resultados encontrados em (OLIVARES-PILÓN; CRUZ, 2017).

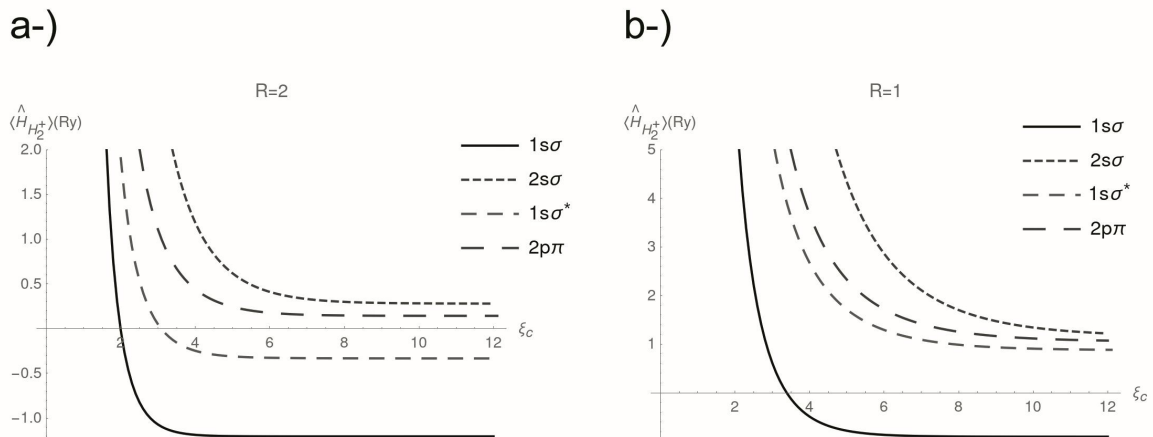
Tabela 3.2: Resultados numéricos para os autovalores da molécula de hidrogênio ionizada confinada em uma caixa elipsoidal obtidos pelas funções testes propostas, mostrados na primeira linha, e os resultados encontrados em (OLIVARES-PILÓN; CRUZ, 2017), mostrados na segunda linha. Os autovalores de energia estão em unidades de Rydberg e a distância entre os focos da caixa elipsoidal é dada em raios de Bohr.

	ξ_c	$1s\sigma$	$2s\sigma$	$1\sigma^*$	$2p\pi$
R=1	2	6.30171	48.468	15.8994	21.5239
		6.241459016	30.2590264	15.55592687066	21.250487230
	4	-0.489608	7.52193	2.67249	3.6741
		-0.49235484	6.89013187	2.67092363344	3.6651764783
	6	-0.865199	2.86235	1.29266	1.71954
		-0.89013187	2.84356093	1.28915606572	1.7192493152
	8	-0.899157	1.70205	0.98817	1.25467
		-0.90129647	1.70106896	0.98128863611	1.2541142238
	10	-0.902944	1.34248	0.907487	1.11685
		-0.90343927	1.34222836	0.89938839333	1.114926555
R=2	2	-0.0188987	10.6282	1.90311	4.25109
		-0.01890235	5.72733384181	1.89703288747	4.216963253
	4	-1.1876	1.18293	-0.24821	0.440965
		-1.190692492	1.1771937702	-0.25497342696	0.440940472
	6	-1.20479	0.410385	-0.326011	0.176883
		-1.205143264	0.40936599087	-0.33187564691	0.175372806
	8	-1.20517	0.29911	-0.331991	0.146771
		-1.205267684	0.2968364164	-0.33497873501	0.145509695
	10	-1.2051	0.282302	-0.33311	0.1431
		-1.205268425	0.28042233901	-0.33506680616	0.1426734920
R=3	2	-0.790348	4.07077	-0.132506	1.38236
		-0.791010108	1.7061264354	-0.13292858626	1.3773951631
	4	-1.15329	0.252734	-0.728767	-0.0491376
		-1.1542840442	0.25114992674	-0.73247662652	-0.049936249
	6	-1.15498	0.0476754	-0.73523	-0.103334
		-1.1551248242	0.04404818298	-0.73615732787	-0.010420155
	8	-1.15493	0.0327042	-0.735712	-0.106033
		-1.1551257274	0.02959434606	-0.73616997209	-0.106177614
	10	-1.15489	0.0317975	-0.073583	-0.10618
		-1.1551257280	0.02891395874	-0.073617000003	-0.106220381

No geral, os resultados mostrados na tabela 3.2 estão bem próximos dos valores encontrados por Olivares-Pilón e Cruz (2017). Para o estado fundamental, $1s\sigma$, o erro percentual entre os resultados é menor que 1% para todos valores de ξ_c . A função teste para esse estado, equação 3.8, já foi usada por da Silva e coautores na referência (DA SILVA; SILVA; DRIGO FILHO, 2016), entretanto, foi usado apenas um parâmetro variacional, $\beta_o = \mu_0$, nota-se que ao adicionar um parâmetro variacional, como proposto na equação 3.8, a energia encontrada é menor. Como a adição desse parâmetro variacional não introduz a complicações nos cálculos, é adotado dois parâmetros variacionais nas funções moleculares propostas. Para o estado $2s\sigma$, os resultados obtidos para valores pequenos de ξ_c estão discrepantes, o que é esperado já que o mesmo ocorre para o átomo de hidrogênio, entretanto para $\xi_c > 2$, exceto para $\xi_c = 4$ com $R=1$, os autovalores obtidos via função teste, equação 3.9, tem um erro percentual menor que 1%. Para os estados $1s\sigma^*$ and $2p\pi$ os maiores valores de erro percentual foram de 2.2% e 1.3%, respetivamente, para $\xi_c = 2$ e $R=1$, para os demais valores de ξ_c o erro percentual foi menor que 1%.

Na figura 3.3 é são apresentados os autovalores de energia em função de ξ_c para dois diferentes valores de R . É possível notar que esses autovalores aumentam conforme ξ_c decresce. Para valores grandes de ξ_c os autovalores de energia convergem para um valor constante, molécula livre, esse comportamento está de acordo com o esperado (LEY-KOO; CRUZ, 1981).

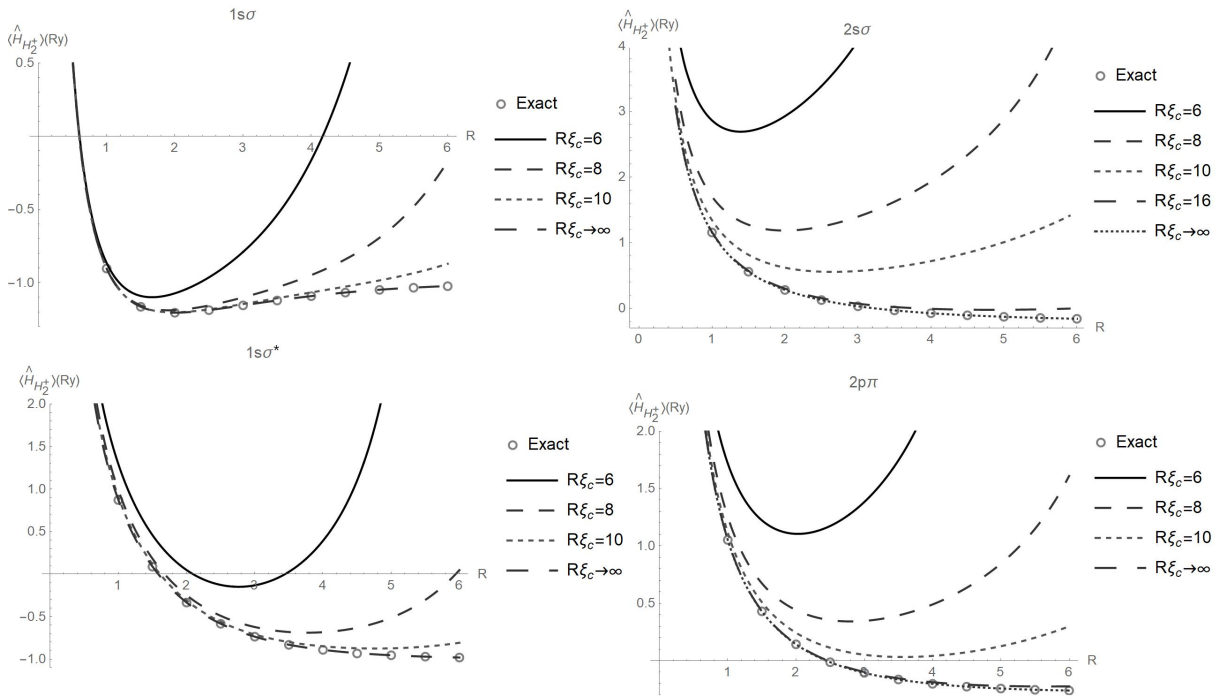
Figura 3.3 : Autovalores de energia para os estados $1s\sigma$, $2s\sigma$, $1s\sigma^*$ e $2p\pi$ em função de ξ_c para $R=2$ (a) e $R=1$ (b). A energia está em unidades de Rydberg e a distância entre os núcleos está em unidades de raios de Bohr.



A curva de potencial, $\langle \hat{H}_{H_2^+} \rangle$ em função de R , para diferentes valores de eixo maior, como discutido na seção 2.3, está sendo mostrada na figura 3.4. Como o eixo maior está

relacionado com o volume da caixa, espera-se que para uma caixa muito grande, a curva de potencial passe a ser a mesma do sistema livre. Nesse sentido, com intuito de testar a acurácia dos resultados, os autovalores de energia da molécula livre obtidos pela solução exata (MADSEN; PEEK, 1970) está plotada na figura 4 como “exact”. O eixo maior usado para representar o caso sem confinamento é $R\xi_\infty = 40$ raios de Bohr.

Figura 3.4: Curva de potencial para os estados $1s\sigma$, $2s\sigma$, $1s\sigma^*$ e $2p\pi$ para cada valor de eixo maior, $\xi_c R$. Os círculos representam os resultados encontrados por Madsen e Peek (1970). A energia está em unidades de Rydberg e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.



A figura 3.4 mostra como as curvas de potencial mudam de acordo com o parâmetro de confinamento ($R\xi_c$). É possível notar que conforme o valor do eixo maior aumenta os autovalores de energia convergem para o valor da molécula livre (MADSEN; PEEK, 1970), para todos os estados estudados. As distâncias internucleares de equilíbrio (mínimos da curva de potencial) também são alterados conforme o valor do eixo maior. Os estados excitados ($2s\sigma$, $1s\sigma^*$ e $2p\pi$) também apresentam mínimos para a curva de potencial dependendo do valor para o eixo maior. Esse comportamento difere do caso livre onde as curvas de potencial não tem mínimo. O mesmo comportamento para confinamento esférico foi reportado por outros autores (MICCA LONGO et. al., 2015). Os valores para a distância internuclear de equilíbrio (mínimo da curva de potencial) para o estado fundamental estão sendo mostrados na tabela 3.3.

Pela tabela 3.3 os valores de R_{eq} estão próximos dos resultados obtidos anteriormente (LESAR; HERSCHBACH, 1981). Os autovalores de energia também estão próximos e, em alguns casos menor que os valores encontrados anteriormente (LESAR; HERSCHBACH, 1981). Os resultados diferem na terceira ou quarta casa decimal, exceto para pequenos valores de $R\xi_c$.

Tabela 3.3: Resultados numéricos dos autovalores de energia e R_{eq} para o estado fundamental da molécula H_2^+ confinada obtidos via equação 3.8, primeira linha, e os resultados encontrados em (LESAR; HERSCHBACH, 1981), segunda linha. A última linha é o resultado para a molécula livre encontrado em (SCOTT et. al., 2006). As distâncias internucleares estão em raios de Bohr e a energia está em Rydberg.

$R\xi_c$	R_{eq}	$1s\sigma$
3	0.9018	0.5867
	0.936	0.7734
4	1.1951	-0.5406
	1.248	-0.4738
6	1.665	-1.0994
	1.731	-1.091
8	1.9103	-1.1886
	1.955	-1.1874
10	1.9799	-1.2025
	2.012	-1.202
12	1.9937	-1.2048
	2.024	-1.2042
$R\xi_\infty$	1.9979	-1.2049
livre	1.9971933	-1.2052692

As funções testes propostas para descrever os estados $1s\sigma$, $1s\sigma^*$, $2s\sigma$, e $2p\pi$ apresentam uma boa acurácia numérica quando comparada com outras abordagens, como mostrado na tabela 3.2. A figura 3.4 também é um bom indicativo de que essas funções são apropriadas, já que para $R\xi_c$ grande os resultados convergem para o caso livre. Desse modo, os orbitais moleculares para as demais moléculas diatômicas confinadas podem ser descritos pelas funções testes propostas nas equações 3.8, 3.9, 3.11 e 3.12.

4-MOLÉCULA DE HÉLIO CONFINADA EM UMA CAIXA ELIPSOIDAL

Nesse capítulo é mostrado a curva de potencial, conforme discutido na seção 2.3, entre dois átomos de hélio confinados em uma caixa elipsoidal. Os resultados presentes nesse capítulo estão publicados na referência (BATAEL; DRIGO FILHO, 2021) vide anexo A.

A interação entre dois átomos de hélio livre é fraca (interação de van der Waals). A curva de potencial tem um mínimo muito raso comparada com outras moléculas como, por exemplo, a molécula de hidrogênio (LOHR; BLINDER, 2007). De acordo com a teoria dos Orbitais Moleculares (MO), onde os quatro elétrons da molécula de He₂ estão ocupando os orbitais ligante e antiligante, a curva de potencial é repulsiva (SLATER, 1963), i.e., a curva não tem mínimo. Usando uma abordagem mais refinada como Monte Carlo Variacional (SPRINGALL et. Al, 2008) ou Configuração de Interação (VARANDAS, 2010) a energia de ligação é aproximadamente 10⁻⁵ hartree com a distância de equilíbrio internuclear igual a 5.6 raios de Bohr.

Usualmente, o átomo de hélio confinado tem sido estudado sob confinamento esférico usando vários tipos de abordagem, como o Método Variacional (LE SECH; BANERJEE, 2011; BANERJEE; KAMAL; CHOWDHURY, 2006; MONTGOMERY; AQUINO; FLORES-RIVEROS, 2010;), Hartree-Fock (SARSA; BUENDÍA, 2016; GIMARC, 1967), configuração de Interação (LUDEÑA; GREGORI, 1979) e Monte Carlo Variacional (SARSA; LE SECH, 2011). Em confinamento elipsoidal o átomo de Hélio confinado foi estudado via Método Variacional (CORELLA-MADUEÑO et. al., 2000).

É importante ressaltar que a correlação eletrônica não é levada em consideração nos cálculos apresentados nesse trabalho. Entretanto, não é esperado que essa correlação impacte significativamente no comportamento da curva de potencial. Na literatura para o átomo de hélio, é reportado que a energia de correlação, energia de Hartree-Fock menos a energia exata, não é sensível a uma mudança no tamanho da caixa (SARSA; BUENDÍA, 2016; GIMARC, 1967; LUDEÑA; GREGORI, 1979).

Para dois átomos de hélio confinados, na aproximação de Born-Oppenheimer e em unidades atômicas, o Hamiltoniano (equação 2.1), é dado por:

$$\hat{H}_{\text{He}_2} = - \sum_i^4 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^4 \left(\frac{2}{r_{Ai}} + \frac{2}{r_{Bi}} \right) + \sum_{i,j>i}^4 \frac{1}{r_{ij}} + \frac{4}{R} + V_C. \quad (4.1)$$

A função de onda teste dada pelo determinante de Slater (equação 2.2), leva a um Hamiltoniano médio, descrito pelos orbitais moleculares 1σ (ligante) e $1\sigma^*$ (antiligante), é dado por:

$$\langle \hat{H}_{\text{He}_2} \rangle = 2\langle 1\sigma | \hat{h} | 1\sigma \rangle + 2\langle 1\sigma^* | \hat{h} | 1\sigma^* \rangle + J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12} + \frac{4}{R} \quad (4.2)$$

onde o operador $\hat{h}$ é relacionado com as integrais de um elétron e J e K são as integrais de coulomb e troca, como discutido na seção 2.1.

Os orbitais moleculares usados no determinante de Slater são dados pelas funções teste obtidas na seção 3.2. O orbital antiligante é construído seguindo a mesma abordagem usada no orbital 1σ , entretanto, a combinação linear dos orbitais atômicos nesse caso é destrutiva, o que leva uma substituição do cosseno hiperbólico por seno hiperbólico. Vale ressaltar que o orbital $1\sigma^*$ usado nessa seção difere do orbital proposto na equação 3.11, devido o termo $\xi\eta \cosh(\beta\eta)$, porém não é notado mudanças significativas nos resultados para a energia eletrônica ao descartar esse termo. Desse modo, os orbitais são dados por :

$$\begin{aligned} \psi_{1\sigma} &\propto \psi_A + \psi_B \propto (\xi_c - \xi)e^{-\mu\xi} \cosh(\beta\eta) \text{ e} \\ \psi_{1\sigma^*} &\propto \psi_A - \psi_B \propto (\xi_c - \xi)e^{-\alpha\xi} \sinh(\gamma\eta), \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde μ, β, α e γ são parâmetros variacionais.

A densidade eletrônica, seguindo a equação 2.30, é dada por:

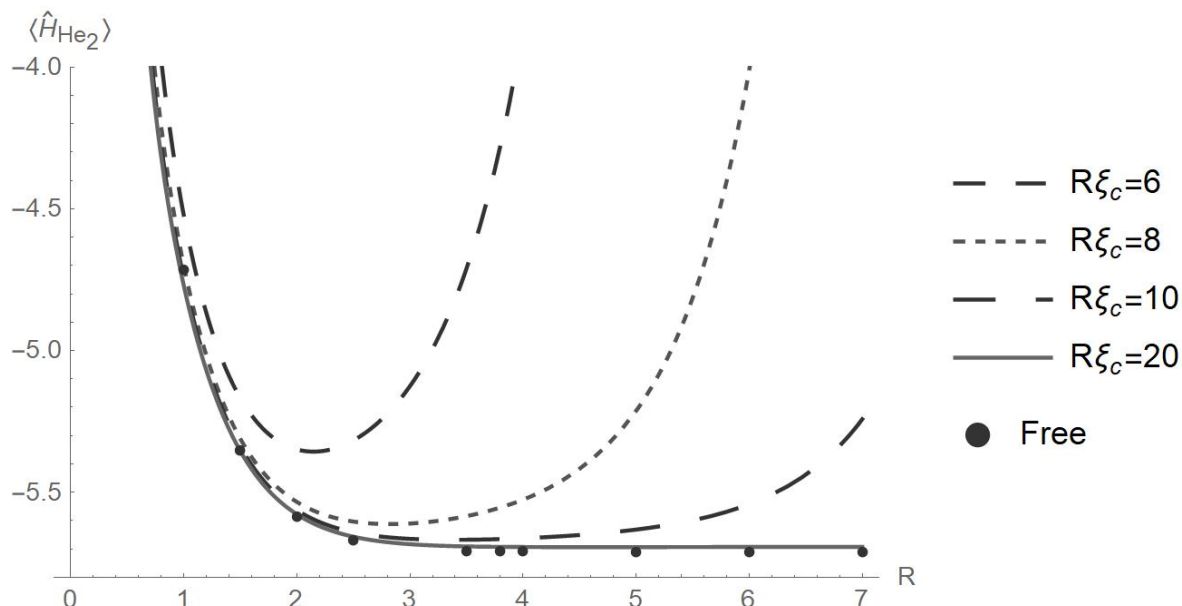
$$\rho(\mathbf{r}) = 2(\psi_{1\sigma}(\mathbf{r})\psi_{1\sigma}(\mathbf{r})) + 2(\psi_{1\sigma^*}(\mathbf{r})\psi_{1\sigma^*}(\mathbf{r})). \quad (4.4)$$

As integrais de dois centros, coulomb e troca, são computadas usando dez termos da expansão multipolar (equação A2). A partir desses números de termos, essas integrais não mudam até a quarta casa decimal quando um novo termo da soma é adicionado. As integrais nas coordenadas η podem ser resolvidas analiticamente seguindo trabalho anterior (CORELLA-MADUEÑO et. al., 2000). Dessa forma, as soluções são dadas pela função esférica de Bessel. As integrais das coordenadas ξ que envolvem a função de Legendre de primeira espécie são resolvidas analiticamente e a integral na última coordenada, que envolve a função de Legendre de segunda espécie, é resolvida numericamente usando 50 pontos da quadratura de Gauss-Legendre. Os cálculos das integrais de repulsão estão sendo mostrados com detalhes no apêndice A.

Na figura 4.1 são mostradas as curvas de potencial para o estado fundamental, $\langle \hat{H}_{\text{He}_2} \rangle$ versus R, para diferentes valores de $R\xi_c$. Para testar a acurácia dos resultados encontrados, também são plotados na figura 4.1 os autovalores de energia para a molécula de hélio livre

obtidos via Hartree-Fock usando a base 6-31G. O resultado para o sistema livre é obtido usando o software Gamess (BARCA, et. al, 2020).

Figura 4.1: Curva de potencial para o estado fundamental do He_2 para diferentes valores de eixo maior $R\xi_c$. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.



Pela figura 4.1, é possível notar que para valores pequenos do eixo maior, a curva de potencial tem um mínimo bem caracterizado e conforme o eixo maior aumenta o mínimo começa a ficar menos evidente. No limite em que $R\xi_c$ é muito grande o mínimo desaparece (na região do gráfico da figura 4.1). Para valores grandes de eixo maior, $R\xi_c=20$, os resultados obtidos pela equação 4.2, com os orbitais moleculares propostos pela equação 4.3, estão de acordo com os resultados obtidos via Hartree-Fock usando uma base gaussiana (os pontos representados por “free” na figura 4.1). Os erros percentuais encontrados são menores que meio por cento entre a abordagem proposta e os valores obtidos através do software Gamess. O mínimo da curva de potencial para valores pequenos de eixo maior pode ser interpretado como uma ligação entre esses átomos. Esse comportamento mostra que é mais favorável os átomos ficarem perto um do outro do que perto da barreira de potencial infinito. Esses resultados fornecem evidências de que o confinamento espacial pode fortalecer a ligação entre os átomos. Os valores para a distância internuclear de equilíbrio (mínimo da curva de potencial) para vários valores de eixo maior estão mostrados na tabela 4.1.

A tabela 4.1 mostra como a distância de equilíbrio internuclear muda em função do eixo maior. Para outras moléculas confinadas, é conhecido que o confinamento muda o valor de R_{eq} . Por exemplo, a distância de equilíbrio do H_2 decresce quando a molécula é confinada. No

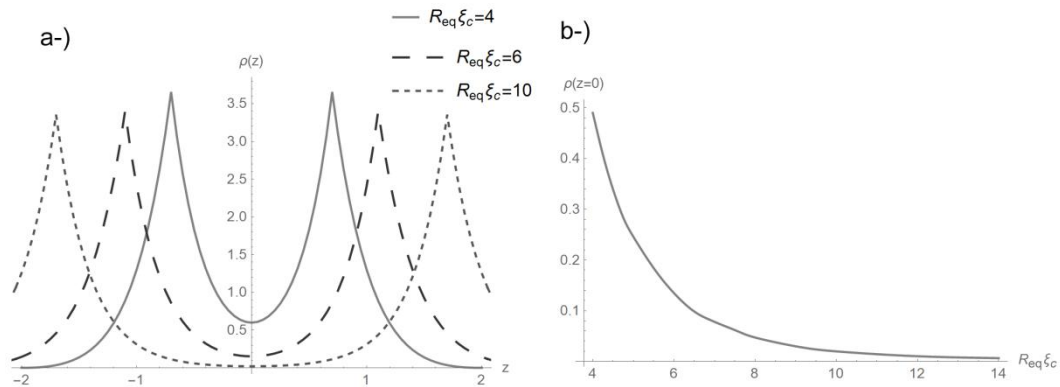
limite de eixo maior muito grande, essa distância converge para a mesma da molécula livre (LESAR; HERSCHBACH, 1981). Para o He_2 confinado, é visto um comportamento similar. O valor para a curva de potencial, $\langle \hat{H}_{\text{He}_2} \rangle$, em R_{eq} aumenta em função de $R\xi_c$ até que o mínimo desaparece no limite em $R\xi_c$ é muito grande. Usualmente para a molécula livre, a energia de dissociação é analisada para confirmar se os átomos estão ligados, entretanto, para o sistema confinado por uma barreira de potencial infinito, essa análise não pode ser aplicada.

Tabela 4.1: Autovalores de energia $\langle \hat{H}_{\text{He}_2} \rangle$ e a distância internuclear, R_{eq} , para cada valor de eixo maior. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear de equilíbrio estão em unidades de raios de Bohr.

$R\xi_c$	R_{eq}	$\langle \hat{H}_{\text{He}_2} \rangle$
4	1.4052	-3.8574
6	2.1467	-5.3566
8	2.8270	-5.6123
10	3.3846	-5.6678
12	3.7974	-5.6832
16	4.2936	-5.6913
20	4.5490	-5.6935

Por fim, a densidade eletrônica sobre o eixo internuclear (z) é estudada com o intuito de entender a interação entre os átomos em regime de confinamento. Nesse sentido, na figura 4.2 (a) é plotada a densidade eletrônica, equação 4.4, sobre o eixo z para cada valor de eixo maior ($R\xi_c$). A distância internuclear de equilíbrio usada é dada na tabela 4.1. A densidade é normalizada fazendo com que a integral de ρ sobre o eixo z seja igual o número total de elétrons. A figura 4.2 (b) é um gráfico complementar que mostra a densidade no ponto $z = 0$ em função do eixo maior.

Figura 4.2: (a) densidade eletrônica, equação 4.4, sobre o eixo internuclear para alguns valores de eixo maior e (b) densidade eletrônica no ponto $z = 0$ em função do eixo maior.



A figura 4.2 (a) mostra que a densidade eletrônica entre os núcleos aumenta conforme o parâmetro de confinamento, indicado pelo eixo maior, decresce. De forma complementar, a figura 4.2(b) mostra como a densidade no centro do eixo internuclear($z=0$) varia em função do eixo maior. Para $R\xi_c = 4$, a densidade sobre a região entre os núcleos é considerável. Esse comportamento é explicado, pois ρ é uma soma dos orbitais ligante e antiligante, equação 4.4. O primeiro termo da equação 4.4, orbital $1s\sigma$, tem seu valor aumentado na região entre os núcleos em regime de confinamento. Esse mesmo comportamento é reportado para molécula de hidrogênio ionizada confinada em uma caixa elipsoidal como discutido em trabalho anterior (HERNÁNDEZ-ESPARZA et. al., 2019). Assim, mesmo que o orbital antiligante é perto de zero sobre essa região, a densidade eletrônica total aumenta conduzida pelo orbital $1s\sigma$. O comportamento da densidade em função do parâmetro de confinamento mostra que a barreira força os átomos a compartilhar densidade eletrônica. Essa análise também reforça a ideia que o confinamento pode induzir ou aumentar a ligação entre esses átomos.

5-MOLÉCULA DE LÍCIO CONFINADA EM UMA CAIXA ELIPSOIDAL

No caso livre a interação entre dois átomos de lítio também é uma interação fraca, a curva de potencial tem um mínimo raso, quando comparada com outras moléculas, por exemplo, a molécula de hidrogênio ou a de oxigênio (ZHAO; ZHI; FRENKING, 2021). Essa molécula é estável (caso livre) em temperatura ambiente, sendo a energia de dissociação da ordem de 0.04 hartree e a distância internuclear de equilíbrio é aproximadamente 5.2 raios de borh (NASIRI; ZAHEDI, 2015). Em regime de confinamento o Li_2 foi estudado previamente sob potencial harmônico (ROBLES-NAVARRO et. al; 2021, SAKO et. al., 2004).

Para o Li_2 confinado por um potencial de barreira infinita, na aproximação de Born-Oppenheimer e em unidades atômicas, o Hamiltoniano (equação 2.1), é dado por:

$$\hat{H}_{\text{Li}_2} = -\sum_i^6 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^6 \left(\frac{3}{r_{Ai}} + \frac{3}{r_{Bi}} \right) + \sum_{i,j>i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) + \frac{9}{R} + V_c. \quad (5.1)$$

O Hamiltoniano médio (equação 2.25) descrito pelos orbitais moleculares $1s\sigma$ (ligante), $1s\sigma^*$ (antiligante) e $2s\sigma$, é dado por:

$$\langle \hat{H}_{\text{Li}_2} \rangle = 2\langle 1s\sigma | \hat{h} | 1s\sigma \rangle + 2\langle 1s\sigma^* | \hat{h} | 1s\sigma^* \rangle + 2\langle 2s\sigma | \hat{h} | 2s\sigma \rangle + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) + \frac{9}{R}. \quad (5.2)$$

Os orbitais moleculares usado no determinante de Slater são dados pelas funções testes obtidas na seção 3.2:

$$\begin{aligned} \psi_{1s\sigma} &\propto (\xi_c - \xi) e^{-\mu_0 \xi} \cosh(\beta_0 \eta), \\ \psi_{1s\sigma^*} &\propto (\xi_c - \xi) e^{-\mu_0 \xi} \sinh(\beta_0 \eta) \text{ and} \\ \psi_{2s\sigma} &\propto (\xi_c - \xi) (2 - \xi - a_{2s\sigma, 1s\sigma}) e^{-\mu \xi} \cosh(\beta \eta), \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde μ_0, β_0, μ e β são parâmetros variacionais, $a_{2s\sigma, 1s\sigma}$ é obtido pela condição de ortogonalidade $\langle \psi_{1s\sigma} | \psi_{2s\sigma} \rangle = 0$. O orbital $\psi_{1s\sigma^*}$ é construído via combinação linear entre dos orbitais atômicos, $\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)$. Entretanto, diferente do He_2 , é adotado que os parâmetros variacionais do orbital antiligante sejam iguais aos do orbital ligante ($\psi_{1s\sigma}$). Usar parâmetros variacionais diferentes para esses dois orbitais não levou à mudanças significativas no autovalor de energia. A condição de ortogonalidade entre $\psi_{2s\sigma}$ e $\psi_{1s\sigma^*}$ é satisfeita, pois a integral na coordenada η entre seno hiperbólico e cosseno hiperbólico é zero.

A densidade eletrônica, seguindo a equação 2.30, é dada por:

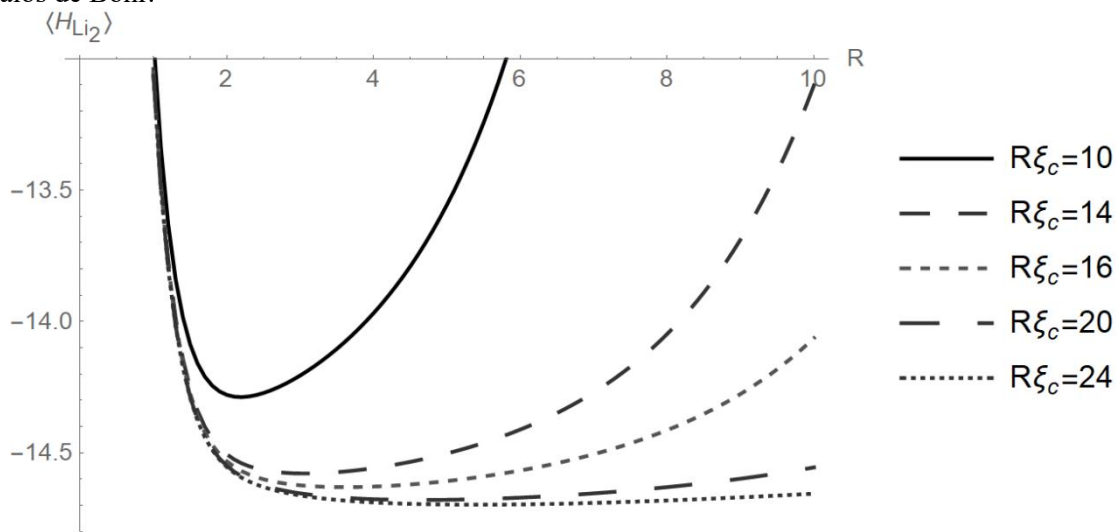
$$\rho(\mathbf{r}) = 2(\psi_{1s\sigma}(\mathbf{r})\psi_{1s\sigma}(\mathbf{r})) + 2(\psi_{1s\sigma^*}(\mathbf{r})\psi_{1s\sigma^*}(\mathbf{r})) + 2(\psi_{2s\sigma}(\mathbf{r})\psi_{2s\sigma}(\mathbf{r})) \quad (5.4)$$

Da mesma forma que no capítulo 4, as integrais são resolvidas analiticamente em três coordenadas. Na coordenada restante a integral é resolvida numericamente usando 50 pontos

da quadratura de Gauss-Legendre. Os detalhes para os cálculos das integrais de repulsão, J e K , estão mostrados no apêndice A.

Na figura 5.1 são mostradas as curvas de potencial para o estado fundamental da molécula de lítio confinada, $\langle \hat{H}_{Li_2} \rangle$ versus R , para diferentes parâmetros de confinamento, $R\xi_c$.

Figura 5.1: Curva de potencial para o estado fundamental do Li_2 para diferentes valores de eixo maior $R\xi_c$. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.



Pela figura 5.1, é possível notar que para valores pequenos de eixo maior a curva de potencial se afasta de uma curva do tipo Morse, o mínimo também fica mais evidente comparado ao caso livre ($R\xi_c$ muito grande). Conforme o valor do eixo maior aumenta a curva de potencial começa a retornar a uma curva do tipo Morse. Esse comportamento da curva de potencial reforça a ideia de que o confinamento pode fortalecer a ligação entre os átomos, i.e., a barreira força os átomos a ficarem perto um do outro. Também é possível observar que a distância de equilíbrio (mínimo da curva de potencial) muda em regime de confinamento. Os valores para essa distância, para vários valores de eixo maior, estão mostrados na tabela 5.1. Para testar a acurácia dos resultados encontrados, na tabela 5.1 também é mostrado o autovalor de energia na distância internuclear de equilíbrio para a molécula de Lítio livre obtido via Hartree-Fock usando a base 6-31G. O resultado para o sistema livre é obtido usando o software Gamess (BARCA, et. Al, 2020).

O valor para a curva de potencial, $\langle \hat{H}_{Li_2} \rangle$, em R_{eq} aumenta em função de $R\xi_c$ até convergir para um valor fixo no limite em que $R\xi_c$ é muito grande. A distância internuclear de equilíbrio diminui em regime de confinamento forte ($R\xi_c$ pequeno) e conforme o eixo maior aumente R_{eq} retorna ao caso livre. O valor de R_{eq} para $R\xi_c=24$ está próximo do valor

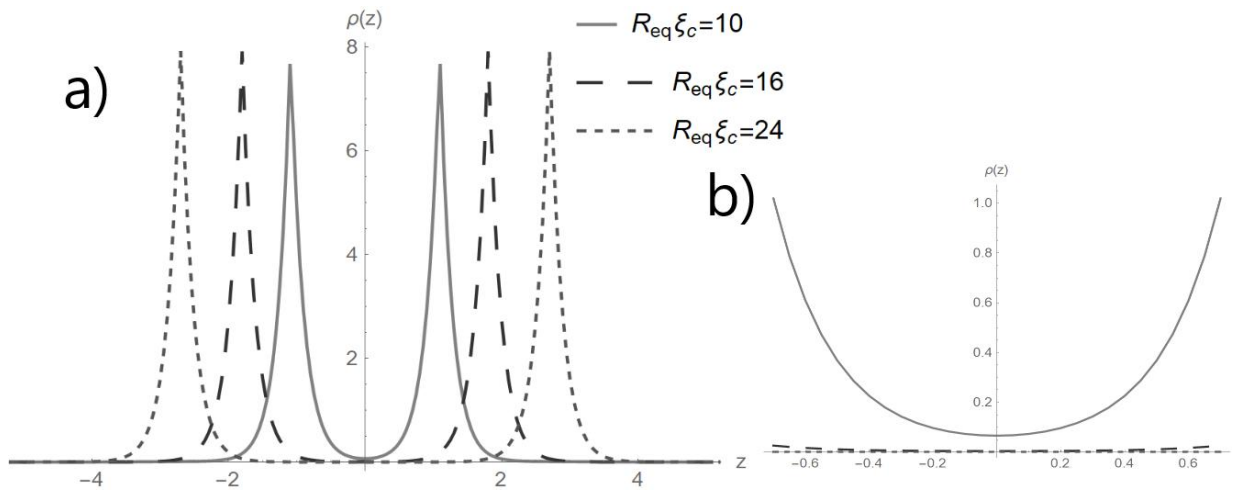
obtido para o caso livre encontrado via Hartree-Fock usando a base 6-31G (última linha), a diferença percentual entre os valores foi 1.1 % .

Tabela 5.1: Autovalores de energia $\langle \hat{H}_{Li_2} \rangle$ e a distância internuclear, R_{eq} , para cada valor de eixo maior. A última linha é o autovalor de energia e a distância internuclear de equilíbrio obtidos para o caso livre via Hartree-Fock usando a base 6-31G. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear de equilíbrio estão em unidades de raios de Bohr.

$R\xi_c$	R_{eq}	$\langle \hat{H}_{Li_2} \rangle$
10	2.1865	-14.3045
14	3.0623	-14.5867
16	3.6049	-14.6367
20	4.6628	-14.6809
24	5.4053	-14.7002
Livre	5.323	-14.8669

Por fim, da mesma forma anteriormente apresentada para o He_2 a densidade eletrônica sobre o eixo internuclear (z) é estudada com intuito de entender como ocorre a distribuição de elétrons entre os átomos. Nesse sentido, na figura 5.2 é mostrada a densidade eletrônica, equação 5.4, sobre o eixo z para cada valor de eixo maior ($R\xi_c$). A distância internuclear de equilíbrio usada é dada na tabela 5.1. A densidade é normalizada fazendo com que a integral de ρ sobre o eixo z seja igual o número total de elétrons.

Figura 5.2: a) densidade eletrônica, equação 5.4, sobre o eixo internuclear para alguns valores de eixo maior e b) densidade eletrônica próxima a região dada por $z=0$.



A figura 5.2 (a) mostra que a densidade eletrônica entre os núcleos também aumenta em regime de confinamento forte (eixo maior pequeno). Para $R\xi_c = 10$, a densidade sobre a região entre os núcleos é maior comparada com regime de confinamento fraco ($R\xi_c = 24$). Esse comportamento para densidade reforça a ideia de que a barreira pode fortalecer a ligação entre os átomos.

4- MOLÉCULA DE BERÍLIO CONFINADA EM UMA CAIXA ELIPSOIDAL

A interação entre dois átomos de berílio em regime livre também resulta em uma interação muito fraca (tipo van der Waals), i.e., a curva de potencial tem um mínimo muito raso. Seguindo a abordagem dos Orbitais Moleculares (MO), onde os elétrons estão preenchendo completamente os orbitais ligante e antiligante, a curva de potencial é repulsiva (SLATER, 1963). No caso do Be₂ livre o mínimo da curva de potencial aparece usando abordagens mais refinadas como a Configuração de Interação (LENGSFIELD III et. al, 1983). Experimentalmente, a constante de dissociação no caso livre, é de aproximadamente 0.00423 hartree e a distância de equilíbrio internuclear é de 4.63663 raios de bohr (MERRITT, et al; 2009).

Para o Be₂ confinado por um potencial de barreira infinita, na aproximação de Born-Oppenheimer e em unidades atômicas, o Hamiltoniano (equação 2.1), é dado por:

$$\hat{H}_{Li_2} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \left(\frac{4}{r_{Ai}} + \frac{4}{r_{Bi}} \right) + \sum_{i,j>i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) + \frac{16}{R} + V_c . \quad (6.1)$$

O Hamiltoniano médio (equação 2.25) descrito pelos orbitais moleculares 1σ (ligante), 1σ* (antiligante), 2σ e 2σ*, é dado por:

$$\langle \hat{H}_{Be_2} \rangle = 2\langle 1\sigma | \hat{h} | 1\sigma \rangle + 2\langle 1\sigma^* | \hat{h} | 1\sigma^* \rangle + 2\langle 2\sigma | \hat{h} | 2\sigma \rangle + 2\langle 2\sigma^* | \hat{h} | 2\sigma^* \rangle + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) + \frac{16}{R} . \quad (6.2)$$

Os orbitais moleculares usado no determinante de Slater são dados pelas funções testes obtidas na seção 3.2 :

$$\begin{aligned} \psi_{1\sigma} &\propto (\xi_c - \xi) e^{-\mu_0 \xi} \cosh(\beta_0 \eta), \\ \psi_{1\sigma^*} &\propto (\xi_c - \xi) e^{-\mu_0 \xi} \sinh(\beta_0 \eta), \\ \psi_{2\sigma} &\propto (\xi_c - \xi) (2 - \xi - a_{2\sigma,1\sigma}) e^{-\mu \xi} \cosh(\beta \eta) \text{ e} \\ \psi_{2\sigma^*} &\propto (\xi_c - \xi) (2 - \xi - a_{2\sigma^*,1\sigma^*}) e^{-\mu \xi} \sinh(\beta \eta) \end{aligned} \quad (6.3)$$

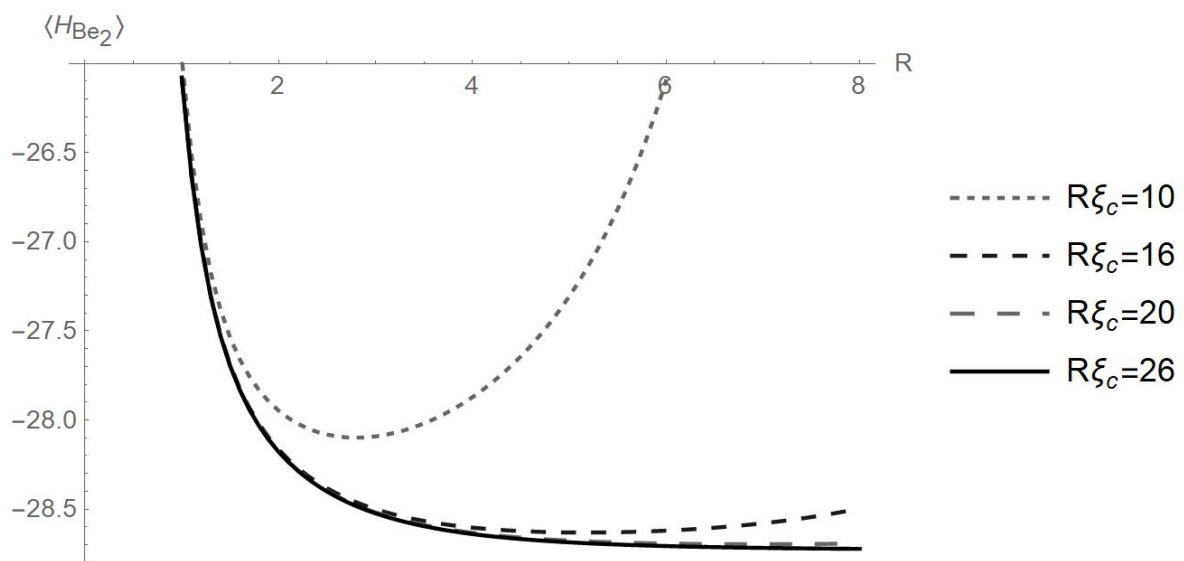
onde μ_0, β_0, μ e β são parâmetros variacionais, $a_{2\sigma,1\sigma}$ é obtido pela condição de ortogonalidade $\langle \psi_{1\sigma} | \psi_{2\sigma} \rangle = 0$ e $a_{2\sigma^*,1\sigma^*}$ é obtido fazendo com que os orbitais antiligantes sejam ortogonais, $\langle \psi_{1\sigma^*} | \psi_{2\sigma^*} \rangle = 0$. Não é necessário adicionar outros parâmetros a nos orbitais 2s, pois a condição de ortogonalidade entre os orbitais ligante e antiligante já é satisfeita (a integral na coordenada η entre seno hiperbólico e cosseno hiperbólico é zero).

A densidade eletrônica, seguindo a equação 2.30, é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2(\psi_{1s\sigma}(\mathbf{r})\psi_{1s\sigma}(\mathbf{r})) + 2(\psi_{1s\sigma^*}(\mathbf{r})\psi_{1s\sigma^*}(\mathbf{r})) + 2(\psi_{2s\sigma}(\mathbf{r})\psi_{2s\sigma}(\mathbf{r})) + 2(\psi_{2s\sigma^*}(\mathbf{r})\psi_{2s\sigma^*}(\mathbf{r})) \quad (6.4)$$

Na figura 6.1 são mostradas as curvas de potencial para o estado fundamental da molécula de Berílio confinada, $\langle \hat{H}_{\text{Be}_2} \rangle$ versus R , para diferentes parâmetros de confinamento, $R\xi_c$.

Figura 6.1: Curva de potencial para o estado fundamento do Be_2 para diferentes valores de eixo maior $R\xi_c$. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.



Pela figura 6.1, é possível notar que para valores pequenos do eixo maior a curva de potencial tem um mínimo bem caracterizado. A medida que o eixo maior aumenta o mínimo começa a ficar menos evidente e desaparece para um valor grande de $R\xi_c$ (na região do gráfico da figura 6.1). Esse comportamento da curva de potencial é o mesmo encontrado para o He_2 , ou seja, a barreira de potencial força esses átomos a ficarem perto um do outro. Nesse sentido, mesmo no caso em que a curva de potencial é repulsiva quando o sistema está livre, $R\xi_c = 26$, o confinamento força os átomos a encontrarem uma distância de equilíbrio como mostrado na tabela 6.1. O erro percentual entre os resultados para $R\xi_c = 26$ (átomos livres) e os obtidos usando o software Gamess via Hartree-Fock usando a base 6-31G, foi de aproximadamente 1.2 % para a região em que foi feita a curva de potencial da figura 6.1. O mínimo das curvas de potencial e os raios internucleares de equilíbrio são mostrados na tabela 6.1.

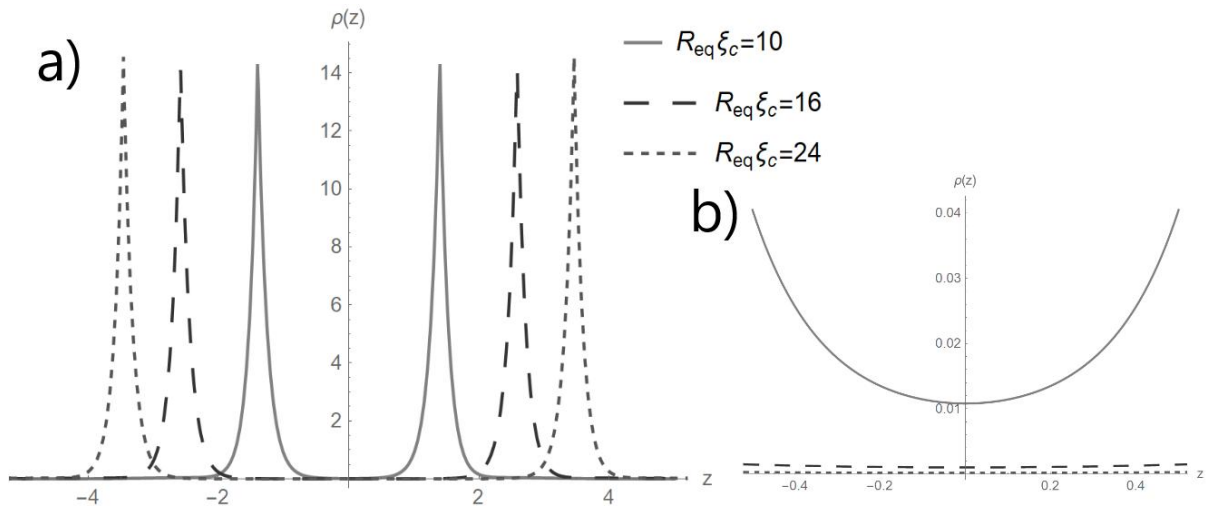
Tabela 6.1: Autovalores de energia $\langle \hat{H}_{\text{Be}_2} \rangle$ e a distância internuclear, R_{eq} , para cada valor de eixo maior. A energia está em unidades de hartree e o eixo maior e a distância internuclear estão em unidades de raios de Bohr.

$R\xi_c$	R_{eq}	$\langle \hat{H}_{\text{He}_2} \rangle$
10	2.7969	-28.0989
16	5.1693	-28.6311
20	6.9205	-28.6968

A tabela 6.1 mostra como a distância de equilíbrio internuclear muda em função do eixo maior. Da mesma forma que ocorre para o He_2 , à medida que $R\xi_c$ aumenta o mínimo desaparece. Para $R\xi_c = 26$ na região em que foi feito o gráfico, R variando de 1 a 8, a curva de potencial não teve mínimo.

A densidade eletrônica sobre o eixo internuclear (z) é mostrada na figura 6.2.

Figura 6.2: (a) densidade eletrônica, equação 6.4, sobre o eixo internuclear para alguns valores de eixo maior do elipsoide de confinamento e (b) densidade eletrônica próximo a região dada por $z=0$.



Da mesma forma que nos sistemas anteriores, a figura 6.2 (a) mostra que a densidade eletrônica entre os núcleos também aumenta, mesmo que de forma sutil, em regime de confinamento forte (eixo maior pequeno). Para $R\xi_c = 10$, a densidade sobre a região entre os núcleos é maior comparada com regime de confinamento fraco ($R\xi_c = 20$).

7-CONCLUSÕES

Nesse trabalho a curva de potencial para moléculas biatômicas é calculada via método variacional. A função teste é dada pelo determinante de Slater com orbitais moleculares obtidos para descrever o confinamento. Nessa direção, a molécula de hidrogênio ionizada confinada é estudada para obter esses orbitais. Os resultados encontrados apresentam uma boa concordância com resultados prévios (OLIVARES-PILÓN; CRUZ, 2017), o que indica que os orbitais, equações 3.8, 3.9, 3.11 e 3.12, são adequados para descrever o sistema molecular. A curva de potencial para o estado fundamental seguiu o mesmo comportamento descrito na literatura, como mostrado na figura 3.3, i.e, a posição do mínimo da curva de potencial (distância internuclear de equilíbrio) diminui dependendo do grau de confinamento (tabela 3.4). Para os estados excitados, as curvas de potenciais apresentam mínimos bem caracterizados (figura 3.4), o que difere do caso livre onde essas curvas não tem mínimos, o mesmo resultado é encontrado para confinamento esférico (LONGO et al., 2015) .

Os resultados para a molécula de hélio indicam que o confinamento induz diferentes comportamentos na curva de potencial. A interação entre os átomos vai de um potencial repulsivo (valores grandes de eixo maior de confinamento) para um potencial com um mínimo bem caracterizado (valores pequenos de eixo maior). A densidade eletrônica sobre o eixo internuclear também aumenta em regime de confinamento. Esses resultados indicam que o confinamento espacial muda a forma como os átomos de He interagem.

Os resultados para molécula de lítio em regime de confinamento mostram que a curva de potencial para valores pequenos de eixo maior tem um mínimo mais pronunciado quando comparado com o sistema próximo do caso livre (eixo maior grande). A densidade eletrônica entre os átomos também aumentou em regime de confinamento forte (eixo maior pequeno).

Para a molécula de berílio os resultados obtidos também mostram que a curva de potencial tem um mínimo bem caracterizado em regime de confinamento forte (eixo maior pequeno) e quando o sistema se aproxima do caso livre a curva não apresenta mínimo.

Os resultados apresentados levam a ideia de que o confinamento pode fortalecer a interação entre os átomos. A curva de potencial em regime de confinamento tem um mínimo bem mais evidente quando comparado com o sistema livre. Também é possível notar que a densidade eletrônica entre átomos aumenta em regime confinamento forte.

Os resultados obtidos para todas as moléculas estudadas mostram que o confinamento força os núcleos a encontrarem uma região de equilíbrio, o que pode indicar um aumento na interação do sistema, espera-se que esses resultados possam ser extrapolados para

outras moléculas, como o O_2 e o CO , e conseqüentemente para outros tipos de interações que são relevantes para sistemas biológicos. Nessa direção, os efeitos de confinamento podem ter um papel relevante no transporte de pequenas moléculas como sugerido na referência (DA SILVA, 2019).

Referências

- ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables**. [s.l.] Dover Publications, 1970.
- AQUINO, N. The hydrogen and helium atoms confined in spherical boxes. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 57, p. 123-171, 2009.
- ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. Mathematical methods for physicists 6th ed. **Mathematical methods for physicists**, 6th ed., Elsevier; Boston, 2005.
- BARCA, G. M. J. et al. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. **The Journal of chemical physics**, v. 152, n. 15, p. 154102, 2020.
- 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.
- BATAEL, H. O.; DRIGO FILHO, E. Ground-state energy for confined H₂: a variational approach. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 137, n. 5, p. 1-6, 2018.
- BATAEL, H. O. **Estado fundamental da molécula de hidrogênio confinada** [s.l.] Universidade Estadual Paulista (UNESP), 21 mar. 2018.
- BATAEL, H. O.; DRIGO FILHO, E. Excited states for hydrogen ion molecule confined by a prolate spheroidal boxes: variational approach. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 139, n. 8, p. 1-7, 2020.
- BATAEL, H.O.; DRIGO FILHO, E.; CHAHINE, J.; DA SILVA, J. F. Effects of quantum confinement on thermodynamic properties. **The European Physical Journal D**, v. 75, n. 2, p. 1-9, jan. 2021.
- BATAEL, H. O.; DRIGO FILHO, E. Potential curve for a Helium dimer confined by prolate spheroidal boxes. **The European Physical Journal D**, v. 75, n. 9, p. 1-5, 2021.
- 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.
- CORELLA-MADUEÑO, A. et al. Two-electron atomic systems confined within spheroidal boxes. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 509-515, 2000.
- 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.

CUSTODIO, Rogério. Uma forma simplificada de deduzir as equações de Hartree e Hartree-Fock. **Química Nova**, v. 38, p. 995-1001, 2015.

DA SILVA, J. F. **Interações íon-dipolo e vibracional dentro de cavidades esféricas via método variacional** [s.l.] Universidade Estadual Paulista (UNESP), 25 jan. 2019.

DA SILVA, J. F.; CARUSO, I. P.; DRIGO FILHO, E. Interaction between iron ion and dipole carbon monoxide inside spherical cavities. **The European Physical Journal D**, v. 75, n. 1, p. 1-9, 2021.

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.

DENG, Z.Y.; GUO, J. K.; LAI, T. R. Impurity states in a spherical GaAs-Ga $1-x$ Al x As quantum dot: Effects of the spatial variation of dielectric screening. **Physical Review B**, v. 50, n. 8, p. 5736, 1994.

DE MORAIS, G. S. T.; CUSTODIO, R. Assessment of a numeric variational method for the solution of confined multielectron atoms. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 7, p. 1-8, 2021.

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.

DOLMATOV, V. K. Photoionization of atoms encaged in spherical fullerenes. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 58, p. 13-68, 2009.

GIMARC, B. M. Correlation Energy of the Two-Electron Atom in a Spherical Potential Box. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 12, p. 5110-5115, 1967.

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.

HERNÁNDEZ-ESPARZA, R. et al. Electron Density Analysis for the H_2^+ System Confined by Hard Walls: The Chemical Bond Under Extreme Conditions. **Annalen der Physik**, v. 531, n. 7, p. 1800476, 2019.

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.

LAUGHLIN, C. Perturbation theory for a hydrogen-like atom confined within an impenetrable spherical cavity. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 57, p. 203-239, 2009.

LENGSFIELD III, B. H. et al. The binding energy of the ground state of Be₂. **The Journal of chemical physics**, v. 79, n. 4, p. 1891-1895, 1983.

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.

LE SECH, C.; BANERJEE, A. A variational approach to the Dirichlet boundary condition: application to confined H⁻, He and Li. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 44, n. 10, p. 105003, 2011.

LE SECH, C. Changes induced in a covalent bond confined in a structured cavity. **Chemical Physics Letters**, v. 791, p. 139396, 2022.

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

LEY-KOO, E; Recent progress in confined atoms and molecules: Superintegrability and symmetry breakings, **Rev. Mex. Fis.** v. 64, n. 326, ago. 2018.

LEY-KOO, E.; CRUZ, S. A. The hydrogen atom and the H₂⁺ and HeH⁺⁺ molecular ions inside prolate spheroidal boxes. **The Journal of Chemical Physics** v.74, n. 8, p. 4603-4610, apr.1981.

LEY-KOO, E.; SUN G.H. Ladder operators for quantum systems confined by dihedral angles. **SIGMA. Symmetry, Integrability and Geometry: Methods and Applications**, v. 8, p. 060, 2012.

LONGO, G. M.; LONGO, S.; GIORDANO, D. Spherically confined H₂⁺: $^2\Sigma_g^+$ and $^2\Sigma_u^+$ states. **Physica Scripta**, v. 90, n. 2, p. 25403, 1 fev. 2015.

LONGO, Gaia Micca et al. Quantum states of hydrogen cations confined into spherical and nanotube-like potential wells: (C 2h and C 2v) and (D 3h). **Physica Scripta**, v. 96, n. 12, p. 125404, 2021.

LOHR, L.L.; BLINDER, S. M. The weakest link: Bonding between helium atoms. **Journal of chemical education**, v. 84, n. 5, p. 860, 2007.

LUDEÑA, E.V.; GREGORI, M. Configuration interaction calculations for two-electron atoms in a spherical box. **The Journal of Chemical Physics**, v. 71, n. 5, p. 2235-2240, 1979.

LV, H. et al. Insertion of N₂ into the Channels of AFI Zeolite under High Pressure. **Scientific reports**, v. 5, p. 13234, 18 ago. 2015.

MADSEN, M. M.; PEEK, J. M. Eigenparameters for the lowest twenty electronic states of the hydrogen molecule ion. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 2, p. IN3-204, 1970.

MASLEN, E. N.; TREFRY, M. G. Two-center molecular repulsion integrals over Slater functions. **International journal of quantum chemistry**, v. 37, n. 1, p. 51-68, 1990.

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.

MERRITT, J. M.; BONDYBEY, V. E.; HEAVEN, M. C. Beryllium dimer—caught in the act of bonding. **Science**, v. 324, n. 5934, p. 1548-1551, 2009.

MICCA LONGO, G.; LONGO, S.; GIORDANO, D. Spherically confined H₂⁺: and states. **Physica Scripta**, v. 90, n. 2, p. 025403, 2015.

MONTGOMERY JR, H. E.; 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.

NASIRI, S.; ZAHEDI, M. Accurate potential energy curves of Li₂ and LiH: A Quantum Monte-Carlo (QMC) study. **Chemical Physics Letters**, v. 634, p. 101-107, 2015.

NASCIMENTO, W.S, **Sobre um Estudo de Sistemas Quânticos Confinados Inspirado na Teoria da Informação**, Universidade Federal da Bahia (UFBA), 20 fev. 2019.

NASCIMENTO, W. S.; DE ALMEIDA, M. M.; PRUDENTE, F. V. Coulomb correlation and information entropies in confined helium-like atoms. **The European Physical Journal D**, v. 75, n. 6, p. 1-12, 2021.

OLIVARES-PILÓN, H.; CRUZ, S. A. The H, H₂⁺, and HeH²⁺ 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.

PATIL, S. H. Hydrogen atom confined to an ellipsoid. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 34, n. 6, p. 1049, 2001.

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.; **Advances in quantum chemistry Vol. 57, Theory of confined quantum systems. Pt. 1.** [s.l.] Academic Press, 2009.

SAKO, T.; DIERCKSEN, G. H. F. Confined quantum systems: a comparison of the spectral properties of the two-electron quantum dot, the negative hydrogen ion and the helium atom. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 36, n. 9, p. 1681, 2003.

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.

SARSA, A.; BUENDÍA, E.; GÁLVEZ, F. J. Multi-configurational explicitly correlated wave functions for the study of confined many electron atoms. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 49, n. 14, p. 145003, 2016.

SARSA, A.; LE SECH, C. Variational Monte Carlo method with dirichlet boundary conditions: application to the study of confined systems by impenetrable surfaces with different symmetries. **Journal of chemical theory and computation**, v. 7, n. 9, p. 2786-2794, 2011.

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

SCOTT, T.C.; AUBERT-FRÉCON, M.; GROTEENDORST, J. New approach for the electronic energies of the hydrogen molecular ion. **Chemical physics**, v. 324, n. 2-3, p. 323-338, 2006.

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

SPRINGALL, R. et al. Quantum Monte Carlo calculations of the potential energy curve of the helium dimer. **The Journal of chemical physics**, v. 128, n. 11, p. 114308, 2008.

Szabo, A.; Ostlund, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, 1ed., McGraw-Hill, New York, 1989.

ROBLES-NAVARRO, A. et al. The change in the nature of bonding in the Li_2 dimer under

confinement. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 121, n. 12, p. e26644, 2021.

RÜDENBERG, K. A Study of Two-Center Integrals Useful in Calculations on Molecular Structure. II. The Two-Center Exchange Integrals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 12, p. 1459-1477, 1951.

VARANDAS, A. J. C. Extrapolation to the complete basis set limit without counterpoise. The pair potential of helium revisited. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 33, p. 8505-8516, 2010.

YOFFE, A. D. Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. **Advances in physics**, v. 50, n. 1, p. 1-208, 2001.

ZHAO, L.; ZHI, M.; FRENKING, G. The strength of a chemical bond. **International Journal of Quantum Chemistry**, p. e26773, 2021.

Apêndice A- Solução para as integrais de repulsão

O inverso da distância entre os elétrons 1 e 2 é descrito via expansão multipolar, ou expansão de Neumann, em coordenadas elípticas é dada por (SLATER, 1963):

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{v=-k}^k (-1)^v (2k+1) \left[\frac{(k-|v|)!}{(k+v)!} \right] P_k^v(\xi_{<}) Q_k^v(\xi_{>}) P_k^v(\eta_1) Q_k^v(\eta_2) e^{iv(\phi_1 - \phi_2)}, \quad (A1)$$

onde $P_k(\xi)$ representa o polinômio de Legendre de primeira espécie e $Q_k(\xi)$ são os polinômio de Legendre de segunda espécie, (SLATER, 1963). Os sinais de maior e menor da equação (A.1) 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 $Q_k(\xi_{>}) = Q_k(\xi_1)$.

Para o caso em que os orbitais moleculares não têm dependência na coordenada ϕ (simetria azimutal), a equação A1 pode ser escrita como:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) P_k(\eta_1) P_k(\eta_2). \quad (A2)$$

Seguindo a equação 2.24, as integrais de Coulomb e Troca são dadas por:

$$J_{i,j} = \left\langle \psi_i(1) \psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i(1) \psi_j(2) \right\rangle \text{ e } K_{i,j} = \left\langle \psi_i(1) \psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(1) \psi_i(2) \right\rangle, \quad (A3)$$

sendo $i=1$ representado pelo orbital $1s\sigma$, $i=2$ o orbital anti-ligante $1s\sigma^*$, $i=3$ o orbital $2s\sigma$ e $i=4$ o orbital $2s\sigma^*$.

Nesse apêndice são apresentadas as soluções apenas para as integrais J_{11} , J_{22} e K_{12} , as outras integrais relacionadas aos estados $2s\sigma$ e $2s\sigma^*$ são resolvidas seguindo os mesmos procedimentos apresentados aqui.

Os orbitais $1s\sigma$ e $1s\sigma^*$, podem ser escritos como:

$$\psi_{1s\sigma}(\xi, \eta) = (\xi_c - \xi) e^{-\mu\xi} \cosh(\beta\eta) = f(\xi)g(\eta) \text{ e} \quad (A4)$$

$$\psi_{1s\sigma^*}(\xi, \eta) = (\xi_c - \xi) e^{-\alpha\xi} \sinh(\gamma\eta) = f(\xi)g_A(\eta)$$

sendo, $f(\xi) = (\xi_c - \xi) e^{-(\mu;\alpha)\xi}$, $g(\eta) = \cosh(\beta\eta)$ e $g_A(\eta) = \sinh(\gamma\eta)$.

A integral J_{11} pode ser escrita como:

$$J_{11} = \frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1s\sigma}} \right)^2 \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \quad (A5)$$

$$\int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 g(\eta_1)^2 g(\eta_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) P_k(\eta_1) P_k(\eta_2) dV_1 dV_2$$

sendo $dV_{1,2} = \left(\frac{R}{2} \right)^3 (\xi_{1,2}^2 - \eta_{1,2}^2) d\eta_{1,2} d\xi_{1,2}$.

A primeira etapa para resolver a integral A.5 é separar as integrais em relação aos termos do volume. Sendo, $dV_1 dV_2 = \left(\frac{R}{2}\right)^6 (\xi_1^2 - \eta_1^2)(\xi_2^2 - \eta_2^2) = \left(\frac{R}{2}\right)^6 (\xi_1^2 \xi_2^2 - \xi_1^2 \eta_2^2 - \xi_2^2 \eta_1^2 + \eta_1^2 \eta_2^2)$. Desse modo, a equação A5 pode ser escrita como:

$$J_{11} = \frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1\sigma}} \right)^2 \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \left(\frac{R}{2} \right)^6 \quad (A6)$$

$$\left[\int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 g(\eta_1)^2 g(\eta_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) P_k(\eta_1) P_k(\eta_2) \xi_1^2 \xi_2^2 \right.$$

$$- \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 g(\eta_1)^2 g(\eta_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) P_k(\eta_1) P_k(\eta_2) \xi_1^2 \eta_2^2$$

$$- \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 g(\eta_1)^2 g(\eta_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) P_k(\eta_1) P_k(\eta_2) \xi_2^2 \eta_1^2$$

$$\left. \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 g(\eta_1)^2 g(\eta_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) P_k(\eta_1) P_k(\eta_2) \eta_1^2 \eta_2^2 \right] d\xi_1$$

$$d\xi_2 d\eta_1 d\eta_2$$

Separando os termos em relação as coordenadas η_1 e η_2 , a equação A6 pode ser escrita como:

$$J_{11} = \frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1\sigma}} \right)^2 \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \left(\frac{R}{2} \right)^6 \quad (A7)$$

$$\left[\int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 \xi_2^2 \int_{-1}^1 g(\eta_1)^2 P_k(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 g(\eta_2)^2 P_k(\eta_2) d\eta_2 \right.$$

$$- \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 \int_{-1}^1 g(\eta_1)^2 P_k(\eta_1) d\eta_1 \int_{-1}^1 g(\eta_2)^2 \eta_2^2 P_k(\eta_2) d\eta_2$$

$$- \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_2^2 \int_{-1}^1 g(\eta_1)^2 P_k(\eta_1) \eta_1^2 d\eta_1 \int_{-1}^1 g(\eta_2)^2 P_k(\eta_2) d\eta_2$$

$$\left. \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \int_{-1}^1 g(\eta_1)^2 P_k(\eta_1) \eta_1^2 d\eta_1 \int_{-1}^1 g(\eta_2)^2 \eta_2^2 P_k(\eta_2) d\eta_2 \right] d\xi_1$$

$$d\xi_2$$

Definindo as integrais em η_1 e η_2 como:

$$\begin{aligned}
a_k^1(\beta) &= \int_{-1}^1 g(\eta)^2 P_k(\eta) d\eta = \int_{-1}^1 \cosh(\beta\eta)^2 P_k(\eta) d\eta, \\
b_k^1(\beta) &= \int_{-1}^1 g(\eta)^2 \eta^2 P_k(\eta) d\eta = \int_{-1}^1 \cosh(\beta\eta)^2 \eta^2 P_k(\eta) d\eta, \\
a_k^2(\gamma) &= \int_{-1}^1 g_A(\eta)^2 P_k(\eta) d\eta = \int_{-1}^1 \sinh(\gamma\eta)^2 P_k(\eta) d\eta, \\
b_k^2(\gamma) &= \int_{-1}^1 g_A(\eta)^2 \eta^2 P_k(\eta) d\eta = \int_{-1}^1 \sinh(\gamma\eta)^2 \eta^2 P_k(\eta) d\eta, \\
a_k^{12}(\beta, \gamma) &= \int_{-1}^1 g(\eta) g_A(\eta) P_k(\eta) d\eta = \int_{-1}^1 \cosh(\beta\eta) \sinh(\gamma\eta) P_k(\eta) d\eta \text{ e} \\
b_k^{12}(\beta, \gamma) &= \int_{-1}^1 g(\eta) g_A(\eta) \eta^2 P_k(\eta) d\eta = \int_{-1}^1 \cosh(\beta\eta) \sinh(\gamma\eta) \eta^2 P_k(\eta) d\eta.
\end{aligned} \tag{A8}$$

Assim, a equação A7 pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
J_{11} &= \frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1s\sigma}} \right)^2 \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \left(\frac{R}{2} \right)^6 \\
&\left[a_k^1(\beta) a_k^1(\beta) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2 \right. \\
&- a_k^1(\beta) b_k^1(\beta) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 d\xi_1 d\xi_2 \\
&- b_k^1(\beta) a_k^1(\beta) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2 \\
&\left. b_k^1(\beta) b_k^1(\beta) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) d\xi_1 d\xi_2 \right]
\end{aligned} \tag{A9}$$

A Integral de Coulomb entre $1s\sigma$ e $1s\sigma^*$, J_{12} , é dada por:

$$\begin{aligned}
J_{12} &= \left\langle \psi_{1s\sigma}(1) \psi_{1s\sigma^*}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_{1s\sigma}(1) \psi_{1s\sigma^*}(2) \right\rangle = \\
&\frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1s\sigma}} \right) \left(\frac{1}{N_{1s\sigma^*}} \right) \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \\
&\int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 [f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \\
&g(\eta_1)^2 g_A(\eta_2)^2 P_k(\eta_1) P_k(\eta_2)] dV_1 dV_2
\end{aligned} \tag{A10}$$

Seguindo os mesmos passos para chegar na equação A9, a integral J_{12} pode ser escrita como:

$$J_{12} = \frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1s\sigma}} \right) \left(\frac{1}{N_{1s\sigma^*}} \right) \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \left(\frac{R}{2} \right)^6 \quad (A11)$$

$$\left[a_k^1(\beta) a_k^2(\gamma) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2 \right.$$

$$- a_k^1(\beta) b_k^2(\gamma) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 d\xi_1 d\xi_2$$

$$- b_k^1(\beta) a_k^2(\gamma) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2$$

$$\left. b_k^1(\beta) b_k^2(\gamma) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) d\xi_1 d\xi_2 \right]$$

E a integral de Troca entre $1s\sigma$ e $1s\sigma^*$, K_{12} é dada por:

$$K_{12} = \left\langle \psi_{1s\sigma}(1) \psi_{1s\sigma^*}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_{1s\sigma^*}(1) \psi_{1s\sigma}(2) \right\rangle = \quad (A12)$$

$$\frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1s\sigma}} \right) \left(\frac{1}{N_{1s\sigma^*}} \right) \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1)$$

$$\int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 [f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})$$

$$g(\eta_1) g_A(\eta_1) g(\eta_2) g_A(\eta_2) P_k(\eta_1) P_k(\eta_2)] dV_1 dV_2 =$$

$$\frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \left(\frac{R}{2} \right)^6$$

$$\left[a_k^{12}(\beta, \gamma) a_k^{12}(\beta, \gamma) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2 \right.$$

$$- a_k^{12}(\beta, \gamma) b_k^{12}(\beta, \gamma) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 d\xi_1 d\xi_2$$

$$- b_k^{12}(\beta, \gamma) a_k^{12}(\beta, \gamma) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2$$

$$\left. b_k^{12}(\beta, \gamma) b_k^{12}(\beta, \gamma) \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) d\xi_1 d\xi_2 \right]$$

As integrais nas coordenadas η_1 e η_2 podem ser resolvidas analiticamente seguindo a referência (CORELLA-MADUEÑO et. al., 2000), onde a integral do tipo

$\int_{-1}^1 e^{-\beta x} P_k(\eta) d\eta$ é resolvida usando as funções esféricas de Bessel. Nesse sentido, essa solução é adaptada para as integrais da equação A8.

A relação entre $P_k(\eta)$, $e^{-\beta x}$ e a função esférica de Bessel é dada pela equação 10.1.13 da referência (ABRAMOWITZ; STEGUN, 1970):

$$j_k(z) = \frac{1}{2}(-i)^k \int_0^\pi e^{iz \cos(\theta)} P_k(\cos(\theta)) \cos(\theta) d\theta, \quad (\text{A13})$$

onde $j_k(z)$ é a função esférica de Bessel de ordem k .

Fazendo uma mudança de variável: $\eta = \cos(\theta) \rightarrow d\theta = d\eta / \cos(\theta)$ e mudando os limites de integração para -1 e 1, a equação A13 é dada por:

$$j_k(z) = \frac{1}{2}(-i)^k \int_{-1}^1 e^{iz\eta} P_k(\eta) d\eta = -\frac{1}{2}(-i)^k \int_{-1}^1 e^{iz\eta} P_k(\eta) d\eta, \quad (\text{A14})$$

Isolando a integral e tomando $z = \beta i$, a integral da equação A14 é dada:

$$\int_{-1}^1 e^{-\beta\eta} P_k(\eta) d\eta = 2(i)^k j_k(\beta i) \quad (\text{A15})$$

A primeira integral da equação A8, $a_k^1(\beta)$, é dada:

$$\begin{aligned} a_k^1(\beta) &= \int_{-1}^1 \cosh(\beta\eta)^2 P_k(\eta) d\eta = \int_{-1}^1 \frac{1}{2} (\cosh(2\beta\eta) + 1) P_k(\eta) d\eta = \\ &= \frac{1}{2} \left[\int_{-1}^1 \cosh(2\beta\eta) P_k(\eta) d\eta + \int_{-1}^1 P_k(\eta) d\eta \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[\int_{-1}^1 \frac{1}{2} (e^{2\beta\eta} + e^{-2\beta\eta}) P_k(\eta) d\eta + \int_{-1}^1 P_k(\eta) d\eta \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \int_{-1}^1 e^{2\beta\eta} P_k(\eta) d\eta + \frac{1}{2} \int_{-1}^1 e^{-2\beta\eta} P_k(\eta) d\eta + \int_{-1}^1 P_k(\eta) d\eta \right] \end{aligned} \quad (\text{A16})$$

Substituindo a equação A15 na última linha da equação A16,

$$\begin{aligned} a_k^1(\beta) &= \frac{1}{2} [(i)^k j_k(-2\beta i) + (i)^k j_k(2\beta i) + 2(i)^k j_k(0)] \\ &= \frac{(i)^k}{2} [j_k(-2\beta i) + j_k(2\beta i) + 2j_k(0)]. \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

Para resolver a integral $b_k^1(\beta)$, segunda integral da equação A8, é necessário deixar o termo $\eta^2 P_k(\eta)$ só em função dos polinômios de Legendre para usar a relação A15. Pela relação entre os polinômios de Legendre (ARFKEN; WEBER, 2005) dada por:

$$\eta P_k(\eta) = \frac{k+1}{2k+1} P_{k+1}(\eta) + \frac{k}{2k+1} P_{k-1}(\eta), \quad (\text{A18})$$

multiplicando por η a equação A18 e aplicando novamente a relação de recorrência, tem-se:

$$\eta^2 P_k(\eta) = \left(\frac{k+1}{2k+1} \right) \left(\frac{k+2}{2k+1} \right) P_{k+2}(\eta) + \frac{(2k^2+2k-1)}{(2k-1)(2k+3)} P_k(\eta) + \frac{k(k-1)}{(2k+1)(2k-1)} P_{k-2}(\eta). \quad (\text{A19})$$

Substituindo equação A19 e utilizando o resultado da equação A17, a integral $\int_{-1}^1 \cosh(\beta\eta)^2 \eta^2 P_k(\eta) d\eta$, é dada por:

$$\begin{aligned} b_k^1(\beta) = & \left(\frac{k+1}{2k+1}\right) \left(\frac{k+2}{2k+1}\right) \frac{(i)^{k+2}}{2} [j_{k+2}(-2\beta i) + j_{k+2}(2\beta i) + 2j_{k+2}(0)] \\ & + \frac{(2k^2 + 2k - 1)}{(2k-1)(2k+3)} \frac{(i)^k}{2} [j_k(-2\beta i) + j_k(2\beta i) + 2j_k(0)] + \\ & \frac{k(k-1)}{(2k+1)(2k-1)} \frac{(i)^{k-2}}{2} [j_{k-2}(-2\beta i) + j_{k-2}(2\beta i) + 2j_{k-2}(0)] \end{aligned} \quad (A20)$$

A próxima integral a ser resolvida é a que envolve o orbital anti-ligante $1s\sigma^*$, $a_k^2(\gamma)$ e $b_k^2(\gamma)$ da equação A8. Como $\sinh(\gamma\eta)^2 = \frac{1}{2}(\cosh(2\gamma\eta) - 1)$, a dedução para chegar na solução das integrais é a mesma usada para chegar na equação A17 e A20, a diferença é o sinal de menos no termo $2j_k(0)$. Assim, $a_k^2(\gamma)$ é dado por:

$$\begin{aligned} a_k^2(\gamma) = & \frac{1}{2} [(i)^k j_k(-2\gamma i) + (i)^k j_k(2\gamma i) - 2(i)^k j_k(0)] \\ = & \frac{(i)^k}{2} [j_k(-2\gamma i) + j_k(2\gamma i) - 2j_k(0)], \end{aligned} \quad (A21)$$

e $b_k^2(\gamma)$ é dado por:

$$\begin{aligned} b_k^2(\gamma) = & \left(\frac{k+1}{2k+1}\right) \left(\frac{k+2}{2k+1}\right) \frac{(i)^{k+2}}{2} [j_{k+2}(-2\gamma i) + j_{k+2}(2\gamma i) - 2j_{k+2}(0)] \\ & + \frac{(2k^2 + 2k - 1)}{(2k-1)(2k+3)} \frac{(i)^k}{2} [j_k(-2\gamma i) + j_k(2\gamma i) - 2j_k(0)] + \\ & \frac{k(k-1)}{(2k+1)(2k-1)} \frac{(i)^{k-2}}{2} [j_{k-2}(-2\gamma i) + j_{k-2}(2\gamma i) - 2j_{k-2}(0)]. \end{aligned} \quad (A22)$$

As últimas integrais da equação A8 que estão relacionadas com a integral de troca (K_{12}), $a_k^{12}(\beta, \gamma)$ e $b_k^{12}(\beta, \gamma)$, são resolvidas escrevendo $a_k^{12}(\beta, \gamma)$ como:

$$\begin{aligned} a_k^{12}(\beta, \gamma) = & \int_{-1}^1 \cosh(\beta\eta) \sinh(\gamma\eta) P_k(\eta) d\eta = \\ & \int_{-1}^1 \frac{1}{2} (e^{\beta\eta} + e^{-\beta\eta}) \frac{1}{2} (e^{\gamma\eta} - e^{-\gamma\eta}) P_k(\eta) d\eta = \\ & \int_{-1}^1 \frac{1}{4} (e^{(\beta+\gamma)\eta} - e^{(\beta-\gamma)\eta} + e^{-(\beta-\gamma)\eta} - e^{-(\beta+\gamma)\eta}) P_k(\eta) d\eta \end{aligned} \quad (A23)$$

Assim, pela equação A15 $a_k^{12}(\beta, \gamma)$ é dado por:

$$\begin{aligned} a_k^{12}(\beta, \gamma) = & \frac{(i)^k}{2} [j_k(-(\beta + \gamma)i) - j_k(-(\beta - \gamma)i) + j_k((\beta - \gamma)i) - j_k((\beta + \gamma)i)]. \end{aligned} \quad (A24)$$

Usando a relação de recorrência A19 e a equação A15, $b_k^{12}(\beta, \gamma)$ é dado por:

$$\begin{aligned}
b_k^{12}(\gamma) = & \left(\frac{k+1}{2k+1}\right) \left(\frac{k+2}{2k+1}\right) \frac{(i)^{k+2}}{2} [j_{k+2}(-(\beta+\gamma)i) - j_{k+2}(-(\beta-\gamma)i) \\
& + j_{k+2}((\beta-\gamma)i) - j_{k+2}((\beta+\gamma)i)] + \\
& \frac{(2k^2+2k-1)}{(2k-1)(2k+3)} \frac{(i)^k}{2} [j_k(-(\beta+\gamma)i) - j_k(-(\beta-\gamma)i) + j_k((\beta-\gamma)i) \\
& - j_k((\beta+\gamma)i)] + \\
& \frac{k(k-1)}{(2k+1)(2k-1)} \frac{(i)^{k-2}}{2} [j_{k-2}(-(\beta+\gamma)i) - j_{k-2}(-(\beta-\gamma)i) + j_{k-2}((\beta-\gamma)i) \\
& - j_{k-2}((\beta+\gamma)i)].
\end{aligned} \tag{A25}$$

Por questão de comparação na tabela A1 é mostrado os resultados para as integrais da equação A8 obtidos via função esférica de Bessel e o obtidos via integração numérica (Quadratura de Gauss).

Tabela A1: Comparação entre os resultados analíticos para as integrais da equação A8 via função esférica de Bessel (primeira linha) e os resultados numéricos obtidos via quadratura (segunda linha).

Os valores para β e γ são 2 e 3, respectivamente.

k	$a_k^1(\beta)$	$b_k^1(\beta)$	$a_k^2(\gamma)$	$b_k^2(\gamma)$	k	$a_k^{12}(\beta, \gamma)$	$b_k^{12}(\beta, \gamma)$
0	7.822480	4.59509	32.61890	23.9468	1	12.2417	9.01208
	7.822480	4.59509	32.61890	23.9468		12.2417	9.01208
2	2.98140	2.79007	19.6108	16.6757	3	4.1676	4.46528
	2.98140	2.79007	19.6108	16.6757		4.1676	4.46528
4	0.540697	0.85716	5.99136	7.0929	5	0.745241	1.24075
	0.540697	0.85716	5.99136	7.0929		0.745241	1.24075
6	0.050868	0.139847	1.06564	1.82771	7	0.078332	0.201362
	0.050868	0.139847	1.06564	1.82771		0.078332	0.201362
8	0.002874	0.012643	0.120938	0.297323	9	0.0053318	0.020204
	0.002874	0.012643	0.120938	0.297323		0.0053318	0.020204
10	0.0001074	0.000702	0.009402	0.0321355	11	0.0002523	0.001343
	0.0001074	0.000702	0.009402	0.0321355		0.0002523	0.001343

A tabela A.1 é uma validação de que a abordagem seguida até aqui, i.e., escrever a solução analítica via função esférica de Bessel, está correta.

As próximas integrais a serem resolvidas são nas coordenadas ξ_1 e ξ_2 . Após algumas manipulações matemáticas é possível resolver analiticamente a integral em uma dessas

coordenadas. A integral na coordenada restante é resolvida numericamente via quadratura de Gauss-Legendre.

A equação A9 pode ser escrita como:

$$J_{11} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \left(\frac{R}{2}\right)^6 \quad (\text{A26})$$

$$[a_k^1(\beta)a_k^1(\beta)I_1 - a_k^1(\beta)b_k^1(\beta)I_2 - b_k^1(\beta)a_k^1(\beta)I_3 + b_k^1(\beta)b_k^1(\beta)I_4],$$

sendo,

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2, \\ I_2 &= \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 d\xi_1 d\xi_2, \\ I_3 &= \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2 e \\ I_4 &= \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) d\xi_1 d\xi_2. \end{aligned} \quad (\text{A27})$$

A próxima etapa é expandir o termo $f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2$,

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} f(\xi_1)^2 f(\xi_2)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2 = \\ &= \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} \left((\xi_c - \xi_1) e^{-\mu \xi_1} \right)^2 \left((\xi_c - \xi_2) e^{-\mu \xi_2} \right)^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \xi_1^2 \xi_2^2 d\xi_1 d\xi_2 = \\ &= \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} \left[(\xi_c^4 - 2\xi_1 \xi_c^3 - 2\xi_2 \xi_c^3 + \xi_1^2 \xi_c^2 + \xi_2^2 \xi_c^2 + 4\xi_1 \xi_2 \xi_c^2 - 2\xi_1 \xi_2^2 \xi_c \right. \\ &\quad \left. - 2\xi_1^2 \xi_2 \xi_c + \xi_1^2 \xi_2^2) e^{-2\mu \xi_1} e^{-2\mu \xi_2} \xi_1^2 \xi_2^2 P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) \right] d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned} \quad (\text{A28})$$

Separando a equação A28 em função de ξ_1, ξ_2 e ξ_c ,

$$\begin{aligned}
I_1 = & \xi_c^4 \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^2 \xi_2^2 e^{-2\mu\xi_1} e^{-2\mu\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2 - \\
& 2\xi_c^3 \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^2 \xi_2^3 e^{-2\mu\xi_1} e^{-2\mu\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2 - \\
& 2\xi_c^3 \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^3 \xi_2^2 e^{-2\mu\xi_1} e^{-2\mu\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2 + \\
& \xi_c^2 \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^2 \xi_2^4 e^{-2\mu\xi_1} e^{-2\mu\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2 + \\
& \xi_c^2 \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^4 \xi_2^2 e^{-2\mu\xi_1} e^{-2\mu\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2 + \\
& 4\xi_c^2 \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^3 \xi_2^3 e^{-2\mu\xi_1} e^{-2\mu\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2 - \\
& 2\xi_c \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^3 \xi_2^4 e^{-2\mu\xi_1} e^{-2\mu\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2 - \\
& 2\xi_c \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^4 \xi_2^3 e^{-2\mu\xi_1} e^{-2\mu\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2 + \\
& \xi_c^4 \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^4 \xi_2^4 e^{-2\mu\xi_1} e^{-2\mu\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2.
\end{aligned} \tag{A29}$$

Definindo,

$$W_k(p, \delta; q, \lambda) = \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} [\xi_1^p e^{-\delta\xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda\xi_2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>})] d\xi_1 d\xi_2 \tag{A30}$$

A equação A29, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
I_1 = & \xi_c^4 W_k(2, 2\mu; 2, 2\mu) - 2\xi_c^3 W_k(2, 2\mu; 3, 2\mu) - 2\xi_c^3 W_k(3, 2\mu; 2, 2\mu) + \\
& \xi_c^2 W_k(2, 2\mu; 4, 2\mu) + \xi_c^2 W_k(4, 2\mu; 2, 2\mu) + 4\xi_c^2 W_k(3, 2\mu; 3, 2\mu) \\
& - 2\xi_c W_k(3, 2\mu; 4, 2\mu) - 2\xi_c W_k(4, 2\mu; 3, 2\mu) \\
& + \xi_c^4 W_k(4, 2\mu; 4, 2\mu).
\end{aligned} \tag{A31}$$

As integrais da equação A30, tem uma descontinuidade, já que dependendo do valor

de ξ_1 e ξ_2 será $P_k(\xi_1)$ e $Q_k(\xi_2)$ ou $P_k(\xi_2)$ e $Q_k(\xi_1)$. Assim é necessário separar as integrais em duas:

$$\begin{aligned}
 W_k(p, \delta; q, \lambda) &= \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_c} [\xi_1^p e^{-\delta \xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} P_k(\xi_1) Q_k(\xi_2)] d\xi_1 d\xi_2 = \\
 &\int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_1} \xi_1^p e^{-\delta \xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} Q_k(\xi_1) P_k(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 + \\
 &+ \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} \xi_1^p e^{-\delta \xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} P_k(\xi_1) Q_k(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \\
 &= w_k^1(p, \delta; q, \lambda) + w_k^2(p, \delta; q, \lambda),
 \end{aligned} \tag{A32}$$

sendo,

$$\begin{aligned}
 w_k^1(p, \delta; q, \lambda) &= \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_1} \xi_1^p e^{-\delta \xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} Q_k(\xi_1) P_k(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 e \\
 w_k^2(p, \delta; q, \lambda) &= \int_1^{\xi_c} \int_{\xi_1}^{\xi_c} \xi_1^p e^{-\delta \xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} P_k(\xi_1) Q_k(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2.
 \end{aligned} \tag{A33}$$

A integral para $w_k^1(p, \delta; q, \lambda)$ na coordenada ξ_2 pode ser escrita como uma integral do tipo: $\int_1^{\xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} d\xi_2$, a solução para essa integral já é bem estabelecida. Para $w_k^2(p, \delta; q, \lambda)$ não é possível reduzir a integral na coordenada ξ_2 em uma integral já conhecida, devido o polinômio $Q_k(\xi_2)$. Nesse sentido, é usado a relação entre as integrais que envolve os polinômios Q_k e P_k encontrada na literatura (RÜDENBERG; 1951), equação 1.15 dessa referência, para transformar w_k^2 em uma integral do tipo w_k^1 na coordenada ξ_2 .

$$\begin{aligned}
 &\int_1^{\infty} \xi_1^p e^{-\delta \xi_1} (\xi_1^2 - 1)^m P_k^m(\xi_1) \int_{\xi_1}^{\infty} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} (\xi_2^2 - 1)^m Q_k^m(\xi_2) d\xi_2 d\xi_1 = \\
 &= \int_1^{\infty} \xi_1^q e^{-\lambda \xi_1} (\xi_1^2 - 1)^m Q_k^m(\xi_1) \int_1^{\xi_1} \xi_2^p e^{-\delta \xi_2} (\xi_2^2 - 1)^m P_k^m(\xi_2) d\xi_2 d\xi_1.
 \end{aligned} \tag{A34}$$

Pela relação A34 com $m = 0$ e mudando o limite de integração de ∞ para ξ_c , $w_k^2(p, \delta; q, \lambda)$ pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
w_k^2(p, \delta; q, \lambda) &= \int_{\xi_1}^{\xi_c} \xi_1^p e^{-\delta \xi_1} P_k(\xi_1) \int_{\xi_1}^{\xi_c} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} Q_k(\xi_2) d\xi_2 d\xi_1 \\
&= \int_{\xi_1}^{\xi_c} \xi_1^q e^{-\lambda \xi_1} Q_k(\xi_1) \int_{\xi_1}^{\xi_c} \xi_2^p e^{-\delta \xi_2} P_k(\xi_2) d\xi_2 d\xi_1 \\
&= w_k^1(q, \gamma; p, \delta).
\end{aligned} \tag{A35}$$

Desse modo, $W_k(p, \delta; q, \lambda)$ é dado por:

$$W_k(p, \delta; q, \lambda) = w_k^1(p, \delta; q, \lambda) + w_k^1(q, \lambda; p, \delta). \tag{A36}$$

Próximo passo é deixar P_k na forma: $P_k(\xi) = \sum_{i=0}^k c_i \xi^i$. Pela fórmula de Rodrigues, P_k é dado por:

$$P_k(\xi) = \frac{1}{2^k k!} \frac{d^k (\xi^2 - 1)^k}{d\xi^k}, \tag{A37}$$

Escrevendo $(\xi^2 - 1)^k$ usando o teorema Binomial:

$$(\xi^2 - 1)^k = \sum_{n=0}^k \frac{k!}{n! (k-n)!} (-1)^n (\xi^2)^{k-n}, \tag{A38}$$

Derivando $(\xi^2)^{k-n}$ em função de ξ ,

$$\frac{d(\xi^2)^{k-n}}{d\xi} = 2(k-n) \xi^{2(k-n)-1} \rightarrow \tag{A39}$$

$$\frac{d^k (\xi^2)^{k-n}}{d\xi^k} = 2(k-n)(2k-2n-1) \dots (2k-2n-(k+1)) \xi^{2(k-n)-k},$$

$$\frac{d^k (\xi^2)^{k-n}}{d\xi^k} = (2k-2n)(2k-2n-1) \dots (k-2n+1) \xi^{k-2n}$$

Como:

$$\frac{(2k-2n)!}{(k-2n)!} = \frac{(2k-2n)(2k-2n-1) \dots (k-2n+1)(k-2n)!}{(k-2n)!} \tag{A40}$$

Substituindo a equação A38, A39 e A40 na formula de Rodrigues (equação A37), temos:

$$\begin{aligned}
P_k(\xi) &= \sum_{n=0}^{k/2} \frac{1}{2^k k!} \frac{k!}{n! (k-n)!} (-1)^n \frac{(2k-2n)!}{(k-2n)!} \xi^{k-2n} \\
&= \sum_{n=0}^{k/2} \frac{1}{2^k n!} \frac{(-1)^n}{(k-n)!} \frac{(2k-2n)!}{(k-2n)!} \xi^{k-2n},
\end{aligned} \tag{A41}$$

a soma da equação A41 só vai até $k/2$, pois depois desse valor a derivada da equação A39 é

$$\frac{d\xi^{2k-2\frac{k}{2}}}{d\xi^k} = 0.$$

Definindo,

$$c_{k,n} = \frac{1}{2^k n!} \frac{(-1)^n}{(k-n)!} \frac{(2k-2n)!}{(k-2n)!}, \tag{A42}$$

O polinômio $P_k(\xi)$ é dado por:

$$P_k(\xi) = \sum_{n=0}^{k/2} c_{k,n} \xi^{k-2n}. \tag{A43}$$

Assim, a integral a ser resolvida na coordenada ξ_2 é dada:

$$\int_1^{\xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} P_k(\xi_2) d\xi_2 = \sum_{n=0}^{k/2} c_{k,n} \int_1^{\xi_1} \xi_2^{q+k-2n} e^{-\lambda \xi_2} d\xi_2. \tag{A44}$$

Essa integral pode ser escrita via função gamma incompleta (ARFKEN; WEBER, 2005):

$$\gamma(a, x) = \int_0^x \xi^{a-1} e^{-\xi} d\xi = (a-1)! \left(1 - e^{-x} \sum_{s=0}^{a-1} \frac{x^s}{s!} \right), \tag{A45}$$

Assim, após algumas manipulações:

$$\begin{aligned}
&\int_1^{\xi_1} \xi_2^{q+k-2n} e^{-\lambda \xi_2} d\xi_2 = \\
&\frac{1}{\lambda^{q+k-2n+1}} (\gamma(q+k-2n+1, \lambda \xi_1) - \gamma(q+k-2n+1, \lambda)),
\end{aligned} \tag{A46}$$

Outra opção é usar a relação da equação A45 e deixar a integral em ξ_2 em função da exponencial:

$$\int_1^{\xi_1} \xi_2^{q+k-2n} e^{-\lambda \xi_2} d\xi_2 = \quad (A47)$$

$$\frac{1}{\lambda^{q+k-2n+1}} (\gamma(q+k-2n+1, \lambda \xi_1) - \gamma(q+k-2n+1, \lambda)) =$$

$$\sum_{s=0}^{k+q-2n} A_{s,k,q,n} (e^{-\lambda} - e^{-\lambda \xi_1} \xi_1^s),$$

sendo

$$A_{s,k,q,n} = \frac{(k+q-2n)!}{s!} \lambda^{s-(k+q-2n+1)}.$$

Substituindo a equação A47 na equação A44, a integral na coordenada ξ_2 é dada por:

$$\int_1^{\xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} P_k(\xi_2) d\xi_2 = \sum_{n=0}^{k/2} \sum_{s=0}^{k+q-2n} c_{k,n} A_{s,k,q,n} (e^{-\lambda} - e^{-\lambda \xi_1} \xi_1^s). \quad (A48)$$

Ou na função de gamma incompleta,

$$\int_1^{\xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} P_k(\xi_2) d\xi_2 = \quad (A49)$$

$$\sum_{n=0}^{k/2} c_k \frac{1}{\lambda^{q+k-2n+1}} (\gamma(q+k-2n+1, \lambda \xi_1) - \gamma(q+k-2n+1, \lambda)).$$

Na tabela A2 é mostrado os resultados para a $\int_1^{\xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} P_k(\xi_2) d\xi_2$ obtidos analiticamente, equações A48, e aqueles obtidos via integração numérica (via quadratura de Gauss).

Tabela A2: Comparação entre os resultados analíticos A48, A49 e os resultados numéricos obtidos via quadratura de Gauss. Os valores para λ e q e ξ_1 são: 2, 6, e 5, respectivamente.

k	A48	A49	Quadratura
0	0.315674	0.315674	0.315674
2	2.78812	2.78812	2.78812
5	433.613609	433.613609	433.613609
7	19687.241890	19687.241890	19687.241890
8	143520.49131	143520.491310	143520.491310

A última integral na coordenada ξ_2 de $W_k(p, \delta; q, \lambda)$, equação A36, é resolvida numericamente via Quadratura de Gauss-Legendre. Esse método aproxima uma integral (uma dimensão) por uma soma do tipo:

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \cong \sum_{i=1}^N \omega_i f(x_i), \quad (A50)$$

onde x_i são os nós do Polinômio de Legendre de ordem n e ω_i são os pesos, dados por:

$$\omega_i = \frac{2}{(1 - x_i^2) \left(\frac{dP_N(x_i)}{dx} \right)^2} = \frac{2(1 - x_i^2)}{(NP_N(x_i) - Nx_i P_N'(x_i))^2}. \quad (A51)$$

Mudando a coordenada x para uma que leva os limites de integral de $\{-1, 1\}$ para $\{1, \xi_c\}$. Dessa forma,

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{(\xi_c - 1)}{2}x + \frac{(\xi_c + 1)}{2}, \\ x = -1 &\rightarrow \xi = -\frac{(\xi_c - 1)}{2} + \frac{(\xi_c + 1)}{2} = 1, \\ x = 1 &\rightarrow \xi = \frac{(\xi_c - 1)}{2} + \frac{(\xi_c + 1)}{2} = \xi_c \text{ e} \\ d\xi &= \frac{(\xi_c - 1)}{2} dx \end{aligned} \quad (A52)$$

Realizando a mudança de variável, a equação A50 pode ser escrita:

$$\begin{aligned} \int_1^{\xi_c} f(\xi) d\xi &= \frac{(\xi_c - 1)}{2} \int_{-1}^1 f\left(\frac{(\xi_c - 1)}{2}x + \frac{(\xi_c + 1)}{2}\right) dx \cong \\ &\frac{(\xi_c - 1)}{2} \sum_{i=1}^N \omega_i f\left(\frac{(\xi_c - 1)}{2}x_i + \frac{(\xi_c + 1)}{2}\right). \end{aligned} \quad (A53)$$

Dessa forma a equação A53 pode ser escrita como a equação A50, dada por:

$$\int_1^{\xi_c} f(\xi) d\xi \cong \sum_{i=1}^N \omega_i^\xi f(\xi_i), \quad (A53)$$

sendo,

$$\begin{aligned} \omega_i^\xi &= \frac{(\xi_c - 1)}{2} \omega_i \\ e \\ \xi_i &= \frac{(\xi_c - 1)}{2}x_i + \frac{(\xi_c + 1)}{2}. \end{aligned} \quad (A54)$$

Pelas equações A48 e A54, o cálculo de $w_k^1(p, \delta; q, \lambda)$ é dado:

$$w_k^1(p, \alpha; q, \lambda) = \int_1^{\xi_c} \int_1^{\xi_1} \xi_1^p e^{-\alpha \xi_1} \xi_2^q e^{-\lambda \xi_2} Q_k(\xi_1) P_k(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \cong \quad (A55)$$

$$\sum_{i=1}^N \sum_{n=0}^{k/2} \sum_{s=0}^{k+q-2n} \omega_i^\xi c_{k,n} A_{s,k,q,n} \xi_i^p e^{-\alpha \xi_i} Q_k(\xi_i) (e^{-\lambda} - e^{-\lambda \xi_i \xi_i^s}).$$

Assim, a integral $W_k(p, \delta; q, \lambda)$ é resolvida pelas equações A36 e A55. Na tabela A3 é comparado os valores de $W_k(p, \delta; q, \lambda)$ obtidos via equação A55, usando o número de nós $N=50$, com os valores obtidos via integração numérica. Nas últimas linhas é comparado os valores obtidos para $W_k(p, \delta; q, \lambda)$ tomando o caso livre, i.e., $\xi_c \rightarrow \infty$ (no caso foi utilizado $\xi_c = 100$) com os resultados encontrados na referencia (MASLEN; 1990).

A tabela A3 é uma forma de validar o método utilizado para resolver a integral $W_k(p, \delta; q, \lambda)$.

Tabela A3: Comparação entre os resultados obtidos para $W_k(p, \delta; q, \lambda)$ via equações A36 e A55 e os resultados numéricos obtidos via integração numérica nas duas coordenadas.

	$W_k(p, \delta; q, \lambda)$	Equação A48 e A55	Quadratura
$\xi_c = 6$	$W_0(2,3; 3,2)$	0.0056241	0.0056241
	$W_2(4,3; 5,6)$	8.34572×10^{-6}	8.34566×10^{-6}
	$W_5(1,2; 4,3)$	0.000150099	0.000150096
	$W_7(4,1; 2,6)$	7.8457×10^{-6}	7.845031×10^{-6}
$\xi_c = 9$	$W_1(3,1; 2,2)$	0.0645709	0.0645708
	$W_3(1,3; 2,3)$	0.00004927	0.00004927
	$w_4(3,1; 1,2)$	0.00418809	0.00418804
Livre $\xi_c = 100$	$W_0(5,1; 8,1)$	5.611696×10^5	5.611699×10^5
		^a 5.611697×10^5	
	$W_1(4,1; 6,1)$	556.3364	556.337
		^a 556.33638	

^aResultados para $W_k(p, \delta; q, \lambda)$ encontrados na referência (MASLEN; 1990), $\xi_c \rightarrow \infty$.

Por fim, a integral J_{11} , equação A26, é escrita em função das equações A17, A20 (funções esféricas de Bessel) e A31, dada por:

A56

$$\begin{aligned}
 J_{11} = & \frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1s\sigma}} \right)^2 \left(\frac{R}{2} \right)^6 \sum_{k=0} [a_k^1(\beta) a_k^1(\beta) (\xi_c^4 W_k(2,2\mu; 2,2\mu) - 2\xi_c^3 W_k(2,2\mu; 3,2\mu) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(3,2\mu; 2,2\mu) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 4,2\mu) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(3,2\mu; 3,2\mu) + \xi_c^2 W_k(4,2\mu; 2,2\mu) - 2\xi_c W_k(3,2\mu; 4,2\mu) - \\
 & 2\xi_c W_k(4,2\mu; 3,2\mu) + W_k(4,2\mu; 4,2\mu)) - a_k^1(\beta) b_k^1(\beta) (\xi_c^4 W_k(2,2\mu; 0,2\mu) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(2,2\mu; 1,2\mu) - 2\xi_c^3 W_k(3,2\mu; 0,2\mu) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 2,2\mu) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(3,2\mu; 1,2\mu) + \xi_c^2 W_k(4,2\mu; 0,2\mu) - 2\xi_c W_k(3,2\mu; 2,2\mu) - \\
 & 2\xi_c W_k(4,2\mu; 1,2\mu) + W_k(4,2\mu; 2,2\mu)) - b_k^1(\beta) a_k^1(\beta) (\xi_c^4 W_k(0,2\mu; 2,2\mu) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(0,2\mu; 3,2\mu) - 2\xi_c^3 W_k(1,2\mu; 2,2\mu) + \xi_c^2 W_k(0,2\mu; 4,2\mu) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(1,2\mu; 3,2\mu) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 2,2\mu) - 2\xi_c W_k(1,2\mu; 4,2\mu) - \\
 & 2\xi_c W_k(2,2\mu; 3,2\mu) + W_k(2,2\mu; 4,2\mu)) + b_k^1(\beta) b_k^1(\beta) (\xi_c^4 W_k(0,2\mu; 0,2\mu) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(0,2\mu; 1,2\mu) - 2\xi_c^3 W_k(1,2\mu; 0,2\mu) + \xi_c^2 W_k(0,2\mu; 2,2\mu) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(1,2\mu; 1,2\mu) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 0,2\mu) - 2\xi_c W_k(1,2\mu; 2,2\mu) - \\
 & 2\xi_c W_k(2,2\mu; 1,2\mu) + W_k(2,2\mu; 2,2\mu))]].
 \end{aligned}$$

A Integral J_{22} é dada:

A57

$$\begin{aligned}
 J_{22} = & \frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1s\sigma^*}} \right)^2 \left(\frac{R}{2} \right)^6 \sum_{k=0} [a_k^2(\alpha) a_k^2(\alpha) (\xi_c^4 W_k(2,2\gamma; 2,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(2,2\gamma; 3,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(3,2\gamma; 2,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\gamma; 4,2\gamma) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(3,2\gamma; 3,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(4,2\gamma; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(3,2\gamma; 4,2\gamma) - 2\xi_c W_k(4,2\gamma; 3,2\gamma) + \\
 & W_k(4,2\gamma; 4,2\gamma)) - a_k^2(\alpha) b_k^2(\alpha) (\xi_c^4 W_k(2,2\gamma; 0,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(2,2\gamma; 1,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(3,2\gamma; 0,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\gamma; 2,2\gamma) + 4\xi_c^2 W_k(3,2\gamma; 1,2\gamma) + \\
 & \xi_c^2 W_k(4,2\gamma; 0,2\gamma) - 2\xi_c W_k(3,2\gamma; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(4,2\gamma; 1,2\gamma) + W_k(4,2\gamma; 2,2\gamma)) - \\
 & b_k^2(\alpha) a_k^2(\alpha) (\xi_c^4 W_k(0,2\gamma; 2,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(0,2\gamma; 3,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(1,2\gamma; 2,2\gamma) + \\
 & \xi_c^2 W_k(0,2\gamma; 4,2\gamma) + 4\xi_c^2 W_k(1,2\gamma; 3,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\gamma; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(1,2\gamma; 4,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c W_k(2,2\gamma; 3,2\gamma) + W_k(2,2\gamma; 4,2\gamma)) + b_k^2(\alpha) b_k^2(\alpha) (\xi_c^4 W_k(0,2\gamma; 0,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(0,2\gamma; 1,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(1,2\gamma; 0,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(0,2\gamma; 2,2\gamma) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(1,2\gamma; 1,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\gamma; 0,2\gamma) - 2\xi_c W_k(1,2\gamma; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(2,2\gamma; 1,2\gamma) + \\
 & W_k(2,2\gamma; 2,2\gamma))]].
 \end{aligned}$$

A Integral J_{12} é dada:

A58

$$\begin{aligned}
 J_{12} = & \frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1s\sigma^*}} \right) \left(\frac{1}{N_{1s\sigma}} \right) \left(\frac{R}{2} \right)^6 \sum_{k=0}^6 \left[a_k^1(\beta) a_k^2(\alpha) (\xi_c^4 W_k(2,2\mu; 2,2\gamma) - \right. \\
 & 2\xi_c^3 W_k(2,2\mu; 3,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(3,2\mu; 2,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 4,2\gamma) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(3,2\mu; 3,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(4,2\mu; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(3,2\mu; 4,2\gamma) - 2\xi_c W_k(4,2\mu; 3,2\gamma) + \\
 & W_k(4,2\mu; 4,2\gamma) \Big) - a_k^1(\beta) b_k^2(\alpha) (\xi_c^4 W_k(2,2\mu; 0,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(2,2\mu; 1,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(3,2\mu; 0,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 2,2\gamma) + 4\xi_c^2 W_k(3,2\mu; 1,2\gamma) + \\
 & \xi_c^2 W_k(4,2\mu; 0,2\gamma) - 2\xi_c W_k(3,2\mu; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(4,2\mu; 1,2\gamma) + W_k(4,2\mu; 2,2\gamma) \Big) - \\
 & b_k^1(\beta) a_k^2(\alpha) (\xi_c^4 W_k(0,2\mu; 2,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(0,2\mu; 3,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(1,2\mu; 2,2\gamma) + \\
 & \xi_c^2 W_k(0,2\mu; 4,2\gamma) + 4\xi_c^2 W_k(1,2\mu; 3,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(1,2\mu; 4,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c W_k(2,2\mu; 3,2\gamma) + W_k(2,2\mu; 4,2\gamma) \Big) + b_k^1(\beta) b_k^2(\alpha) (\xi_c^4 W_k(0,2\mu; 0,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(0,2\mu; 1,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(1,2\mu; 0,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(0,2\mu; 2,2\gamma) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(1,2\mu; 1,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 0,2\gamma) - 2\xi_c W_k(1,2\mu; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(2,2\mu; 1,2\gamma) + \\
 & W_k(2,2\mu; 2,2\gamma) \Big) \Big].
 \end{aligned}$$

A integral de troca K_{12} é dada por:

A59

$$\begin{aligned}
 K_{12} = & \frac{2}{R} \left(\frac{1}{N_{1s\sigma^*}} \right) \left(\frac{1}{N_{1s\sigma}} \right) \left(\frac{R}{2} \right)^6 \sum_{k=0}^6 \left[a_k^{12}(\beta; \alpha) a_k^{12}(\beta; \alpha) (\xi_c^4 W_k(2,2\mu; 2,2\gamma) - \right. \\
 & 2\xi_c^3 W_k(2,2\mu; 3,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(3,2\mu; 2,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 4,2\gamma) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(3,2\mu; 3,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(4,2\mu; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(3,2\mu; 4,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c W_k(4,2\mu; 3,2\gamma) + W_k(4,2\mu; 4,2\gamma) \Big) - a_k^{12}(\beta; \alpha) b_k^{12}(\beta; \alpha) (\xi_c^4 W_k(2,2\mu; 0,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(2,2\mu; 1,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(3,2\mu; 0,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 2,2\gamma) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(3,2\mu; 1,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(4,2\mu; 0,2\gamma) - 2\xi_c W_k(3,2\mu; 2,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c W_k(4,2\mu; 1,2\gamma) + W_k(4,2\mu; 2,2\gamma) \Big) - b_k^{12}(\beta; \alpha) a_k^{12}(\beta; \alpha) (\xi_c^4 W_k(0,2\mu; 2,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(0,2\mu; 3,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(1,2\mu; 2,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(0,2\mu; 4,2\gamma) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(1,2\mu; 3,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 2,2\gamma) - 2\xi_c W_k(1,2\mu; 4,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c W_k(2,2\mu; 3,2\gamma) + W_k(2,2\mu; 4,2\gamma) \Big) + b_k^{12}(\beta; \alpha) b_k^{12}(\beta; \alpha) (\xi_c^4 W_k(0,2\mu; 0,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c^3 W_k(0,2\mu; 1,2\gamma) - 2\xi_c^3 W_k(1,2\mu; 0,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(0,2\mu; 2,2\gamma) + \\
 & 4\xi_c^2 W_k(1,2\mu; 1,2\gamma) + \xi_c^2 W_k(2,2\mu; 0,2\gamma) - 2\xi_c W_k(1,2\mu; 2,2\gamma) - \\
 & 2\xi_c W_k(2,2\mu; 1,2\gamma) + W_k(2,2\mu; 2,2\gamma) \Big) \Big].
 \end{aligned}$$

A tabela A4 está mostrando os valores para J_{11} , J_{22} , J_{12} e K_{12} obtidos via equações A56, A57, A58 e A5 usando $W_k(p, \delta; q, \lambda)$ dado pelas equações A36 e A55. Também está sendo mostrado os resultados obtidos via integração numérica nas quatro coordenadas.

Tabela A4: Comparação entre os resultados obtidos para J_{11} , J_{22} , J_{12} e K_{12} via equações A36 e A55 (primeira linha) e os resultados numéricos obtidos via integração numérica usando o quadratura de Gauss (segunda linha). Os valores de α , β , μ e γ são: 1, 2, 1.5 e 3, respectivamente.

		J_{11}	J_{22}	J_{12}	K_{12}
$R=1$	$\xi_c=6$	1.27123	1.74019	1.44243	0.629907
		1.27122	1.74017	1.44243	0.629903
	$\xi_c=10$	1.17463	1.66136	1.3519	0.580493
		1.17463	1.66133	1.35189	0.580486
$R=3$	$\xi_c=7$	0.411223	0.569894	0.469137	0.203555
		0.411222	0.569887	0.469136	0.203554
	$\xi_c=12$	0.384827	0.548203	0.444253	0.190062
		0.384825	0.548191	0.444249	0.190059

A tabela A4 é um indicativo de que a abordagem usada para resolver as integrais de repulsão tem uma boa acurácia. A motivação de usar a abordagem proposta aqui é que em 3 das 4 coordenadas de integração podem ser resolvidas analiticamente, desse modo é possível reduzir o custo computacional. Outro ponto que vale ressaltar é que para a integral de repulsão K_{12} , dependendo dos valores para os parâmetros variacionais, a solução numérica obtida para as quatro coordenadas via software, como o mathematica, tem um erro numérico muito grande. Assim, a minimização se torna inviável por dois motivos: 1-) o tempo que demora a minimização e 2-) a curva de potencial apresenta descontinuidades devido ao erro encontrado para a solução numérica. Nesse sentido, resolver analiticamente as integrais de repulsão em três das quatro coordenadas permite realizar a minimização do Hamiltoniano médio com uma boa precisão.

ANEXO A

Publicações referentes aos resultados e métodos apresentados na Tese

1-)

Eur. Phys. J. D (2021) 75:52
<https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00057-z>

THE EUROPEAN
 PHYSICAL JOURNAL D



Regular Article - Topical Issue

Effects of quantum confinement on thermodynamic properties

Hugo de Oliveira Batael^{1,a} , Elso Drigo Filho¹, Jorge Chahine¹, and Josimar Fernando da Silva²

¹ Physics Department, São Paulo State University (UNESP), Institute of Biosciences, Humanities and Exact Sciences, São Paulo, São José do Rio Preto 15054-000, Brazil

² Physics Department, Federal Institute of São Paulo (IFSP), São Paulo, Votuporanga 15503-110, Brazil

Received 1 December 2020 / Accepted 23 January 2021 / Published online 9 February 2021
 © The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract. Confined quantum systems can present anomalous behaviour. In particular, thermodynamic properties such as specific heat can show special features when the system is subject to spatial confinement described, for instance, by a harmonic potential. The energy eigenvalues of this confined system can be obtained from a variational approach by using, as trial functions, the solution of a particle in a box multiplied by a gaussian. For a strong confinement regime, the energy eigenvalues converge to the same values of the particle in the box and, for a weak confinement regime, the energy eigenvalues converge to the free harmonic oscillator. This behaviour reflects in the thermodynamics properties. In the curves of specific heat as a function of temperature, for instance, it is possible to identify two regions, one when the contribution of the harmonic oscillator is dominant and the other one where the contribution of the particle in a box becomes more relevant. These results indicate a phase transition of second-order close to the Einstein temperature.

2-)

Theoretical Chemistry Accounts (2020) 139:129
<https://doi.org/10.1007/s00214-020-02645-5>

REGULAR ARTICLE



Excited states for hydrogen ion molecule confined by a prolate spheroidal boxes: variational approach

Hugo de Oliveira Batael¹ · Elso Drigo Filho¹

Received: 11 March 2020 / Accepted: 2 July 2020 / Published online: 13 July 2020
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

The energy eigenvalues for confined H_2^+ molecule are computed by using the variational method. The approach proposed here uses a trial molecular function for the ground state composed of a linear combination of atomic orbitals for confined hydrogen atom; for other states, we build the trial molecular eigenfunctions inspired in atomic orbitals and by using the orthogonality of the wave functions. The molecule is confined in an impenetrable prolate spheroidal box. The atomic orbital for $1s$ state is built from a previous suggestion inspired by the factorization of the Schrödinger equation, and for $2s$ state, we used the Gram–Schmidt process to build a trial atomic function orthogonal with $1s$ trial function. The main contribution of this work is to propose new wave functions to be used for the confined hydrogen ion molecule. The results obtained are in agreement with other results present in the literature, and the trial functions proposed here can be used to study other confined molecules.

Keywords Molecular confinement · Hydrogen ion molecule · Variational method · Excited state · Molecular orbital



Potential curve for a Helium dimer confined by prolate spheroidal boxes

Hugo de Oliveira Batael^a and Elso Drigo Filho

Physics Department, Institute of Biosciences, Humanities and Exact Sciences, São Paulo State University (UNESP), São José do Rio Preto, São Paulo 15054-000, Brazil

Received 28 July 2021 / Accepted 1 September 2021

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract. The potential curve for a confined He_2 dimer is computed using the variational method. The approach proposed here uses a trial function for the ground state composed of the Slater determinant with the orbitals proposed in a previous paper. These orbitals (bond and anti-bond) are given by a linear combination of atomic orbitals for a confined hydrogen atom. The dimer is confined in an impenetrable prolate spheroidal box. The density over the internuclear axis is also studied. The results found here indicate that the confinement changes the characteristic of the potential curve; for a weak confinement parameter (a larger box), the potential curve has a very shallow minimum; and for a strong confinement (a smaller box), the minimum becomes well-characterized. This behaviour indicates that spatial confinement can increase the bond between the atoms.