
Universidade de Brasília

Instituto de Física

**Cálculos das energias eletrônicas usando a
equação de Hamilton-Jacobi para os sistemas:**

HeH^{2+} , LiH^{3+} e BeH^{4+}

Deise Tamara dos Santos Cavalcante Machado

Orientador:

Antônio Luciano de Almeida Fonseca

Co-orientador:

Daniel Lima Nascimento

Brasília, agosto de 2010

“Calix meus inebrians”

Dedicatória

Ao meu querido e amado Fábio

"Entendo que é possível olhar nos olhos de alguém e de súbito saber que a vida será impossível sem eles. Saber que a voz da pessoa pode fazer seu coração falhar, e que a companhia dessa pessoa é tudo que sua felicidade pode desejar, e que a ausência dela deixará sua alma solitária, desolada e perdida."

(Derfel para Ceinwyn - Rei do Inverno - Crônicas de Artur – Bernard Cornwell)

Agradecimentos

Ao Professor Antônio Luciano, pelos ensinamentos, pela orientação e pela paciência e confiança durante todos os anos de trabalho conjunto;

Aos professores da banca: Geraldo José e João Batista, pelas sugestões e conselhos.

Aos meus pais Belmiro e Fátima, pela vida, pelo amor incondicional e por estarem sempre comigo nas minhas decisões mais difíceis;

Aos meus irmãos: Dante, Daniel, Danilo e Deyvid;

Aos meus avós: Maria e Elias;

Aos meus tios: Graça, Elimário, Terezinha, Edivino, Elice, Dorcelina, Balduíno, Boaventura, Joana, Ofelino e Elvira;

Aos primos: Wilker, Caline, Brenna, Dirceu, Paulo, Thaís, Talita, Flávia, Antônio Marcos, Marcos Eduardo, Lucas, Ludmila, Graciele, Robson, Fábio, Rômulo, Henrique, Vanessa, Cláudia, Luis, Lílian, Alvysglória, Lene, Vânia, entre outros;

Ao Fábio, pelo apoio emocional e técnico;

À minha “quase” família: Osvaldo, Bruno, Teresa, Vó Luisa;

Aos amigos e colegas da física: Daniel e Isabel, Lidiane e Aaron, Nathan, Marquinhos, Luíza, Ana Paula, Áderson, Marcos Paraíba, Antônio Martins, Antônio Sanvido, Gustavo, Priscila, Dieime, Mirian e Brunno, Camila, Serginho, Juliano, Leandro, Paula e Thiago, Gabi, Ludimilla, Dinei, Pedro, Vivi, Vavá, entre outros;

Aos amigos da Bahia: Dávila, Nara, Vinícius, Vitor, Renan, Luana, Uelton, Nadja, Elitânia, Elaine, Victor, Giselle, Lindo, Cris, entre outros;

Aos meus amigos do TJ: Cláudia, Cristiane, Letícia, Antônio Jefferson, Juliene, Antônio Geraldo, Marlon, Vanessa, Adriana, Ana Cláudia, Helayne, Márcia, Marilene, Marcos, Leonardo, Keyla.

“Se consegui enxergar mais longe é porque me apoiei em ombros de gigantes.”

Issac Newton

Muito Obrigada!!

Resumo

Este trabalho se baseia em resolver a equação do tipo Schrödinger, obtida usando a equação de Hamilton-Jacobi (HJE), separada em coordenadas elípticas, sob o método desenvolvido por Hylleraas associado às séries de Wind-Jaffé, onde utilizamos um algoritmo computacional, em Maple, para calcular as soluções dos determinantes das matrizes obtidas por meio de recorrências das séries, e assim obter os níveis exatos de energias eletrônicas para os estados fundamentais e excitados dos íons heteromoleculares HeH^{2+} , LiH^{3+} e BeH^{4+} em função da distância nuclear, além da posição de equilíbrio e a energia de dissociação através da curva de energia eletrônica.

Abstract

This work is based on solving the Schrödinger equation type obtained using the Hamilton-Jacobi equation (HJE) in elliptical coordinates, through the method developed by Hylleraas and the series obtained by Wind-Jaffé. We developed an algorithm for computing the determinants of the matrices obtained through a recurrence series, and obtained the exact values of the electronic energy levels for the ground and excited states of hetero-molecular ions HeH^{2+} , LiH^{3+} and BeH^{4+} as nuclear distance function, and furthermore the equilibrium position and energy of dissociation via electronic energy curve.

Sumário

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas	x
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1 – Motivação.....	1
1.2 - Os Íons Heteromoleculares	3
1.3 - Metodologia	4
Capítulo 2: Hamilton-Jacobi.....	7
2.1 – Teoria de Hamilton-Jacobi	7
2.2 – Teoria de Hamilton-Jacobi na Mecânica Quântica	7
2.3 – Equação de Movimento.....	9
Capítulo 3: Método de Hylleraas e Jaffé	13
3.1 – Introdução	13
3.2 – Sistemas de Coordenadas	14
Capítulo 4: Soluções	17
4.1 – Solução da parte azimutal obtida através do Método de Hylleraas.....	19
4.2 – Solução da parte angular obtida através do Método de Hylleraas.....	20
4.3 – Solução da parte radial obtida através do Método de Jaffé.....	23
4.3 – Energia Eletrônica.....	25
Capítulo 5: Resultados providos do Método de Hylleraas e Jaffé.	
.....	28
5.1 HeH ₂ ⁺	29
5.1.1 Estado Σ :.....	29
5.1.2 Estado Π :.....	34
5.1.3 Estado Δ :.....	36
5.2 LiH ₃ ⁺	38
5.2.1 Estado Σ :.....	38

5.2.2 Estado Π :	42
5.2.3 Estado Δ :	44
5.3 BeH_4^+	46
5.3.1 Estado Σ :	46
5.3.2 Estado Π :	50
5.3.3 Estado Δ :	52
<i>Conclusões:</i>	54
<i>Anexo: Programa utilizado para calcular a energia eletrônica em liguagem Maple</i>	55
<i>Bibliografia</i>	58

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama do problema de dois centros. O elétron p está a uma distancia ra do núcleo a e rb do núcleo b	15
Figura 2: Gráfico em 3D da Função de onda para o orbital $2p\sigma$ da molécula HeH^{+2}	32
Figura 3: Gráfico da Energia total (au) em função da distância internuclear R (au) para o orbital $2p\sigma$ ($R_e=3.9$) da molécula HeH^{+2}	33
Figura 4: Gráfico em 3D da Função de onda para o orbital $3d\sigma$ da molécula LiH^{+3}	40
Figura 5: Gráfico da Energia total (au) em função da distância internuclear R (au) para o orbital $3d\sigma$ ($R_e=6.2$) da molécula LiH^{+3}	41
Figura 6: Gráfico em 3D da Função de onda para o orbital $4f\sigma$ da molécula BeH^{+4}	48
Figura 7: Gráfico da Energia total (au) em função da distância internuclear R (au) para o orbital $4f\sigma$ ($R_e=9.1$) da molécula BeH^{+4}	49

Lista de Tabelas

Tabela 1: Energias eletrônicas para o estado sigma do HeH ₂ ⁺	29
Tabela 2: Energias eletrônicas (-E) para o estado 1σ do HeH ₂ ⁺	30
Tabela 3: Energias eletrônicas (-E) para o estado 2pσ do HeH ₂ ⁺	31
Tabela 4: Energias eletrônicas para o estado pi do HeH ₂ ⁺	34
Tabela 5: Energias eletrônicas (-E) para o estado 2pπ do HeH ₂ ⁺	34
Tabela 6: Energias eletrônicas (-E) para o estado 3dπ do HeH ₂ ⁺	35
Tabela 7: Energias eletrônicas para o estado delta do HeH ₂ ⁺	36
Tabela 8: Energias eletrônicas (-E) para o estado 3dδ do HeH ₂ ⁺	36
Tabela 9: Energias eletrônicas (-E) para o estado 4fδ do HeH ₂ ⁺	37
Tabela 10: Energias eletrônicas para o estado sigma do LiH ₃ ⁺	38
Tabela 11: Energias eletrônicas (-E) para o estado 1σ do LiH ₃ ⁺	39
Tabela 12: Energias eletrônicas (-E) para o estado 2pσ do LiH ₃ ⁺	39
Tabela 13: Energias eletrônicas para o estado pi do LiH ₃ ⁺	42
Tabela 14: Energias eletrônicas (-E) para o estado 2pπ do LiH ₃ ⁺	43
Tabela 15: Energias eletrônicas (-E) para o estado 3dπ do LiH ₃ ⁺	43
Tabela 16: Energias eletrônicas para o estado delta do LiH ₃ ⁺	44
Tabela 17: Energias eletrônicas (-E) para o estado 3dδ do LiH ₃ ⁺	44
Tabela 18: Energias eletrônicas (-E) para o estado 4fδ do LiH ₃ ⁺	45
Tabela 19: Energias eletrônicas para o estado sigma do BeH ₄ ⁺	46
Tabela 20: Energias eletrônicas (-E) para o estado 1σ do BeH ₄ ⁺	47
Tabela 21: Energias eletrônicas (-E) para o estado 2pσ do BeH ₄ ⁺	47

Tabela 22: Energias eletrônicas para o estado π do BeH_4^+	50
Tabela 23: Energias eletrônicas (-E) para o estado $2p\pi$ do BeH_4^+	51
Tabela 24: Energias eletrônicas (-E) para o estado $3d\pi$ do BeH_4^+	51
Tabela 25: Energias eletrônicas para o estado δ do BeH_4^+	52
Tabela 26: Energias eletrônicas (-E) para o estado $3d\delta$ do BeH_4^+	52
Tabela 27: Energias eletrônicas (-E) para o estado $4f\delta$ do BeH_4^+	53

Capítulo 1: Introdução

1.1 – Motivação

Desde a publicação dos primeiros trabalhos de Max Planck no início do século XX, a mecânica quântica vem sendo constantemente aperfeiçoada. Podemos citar entre outras formulações: a função de onda de Schrödinger; a formulação matricial de Heisenberg; as integrais de caminho de Feynman; a formulação de espaço de fase de Wigner; a matriz densidade; segunda quantização; formulação variacional, onda piloto de Bohm; e por fim, a formulação quântica de Hamilton-Jacobi. Sendo que a proposta deste trabalho vai de encontro com essa última formulação, no entanto, sob uma perspectiva diferente.

Todas essas diferentes formulações apresentam diferentes percepções, vantagens e desvantagens (Styler, 2002). A formulação clássica de Hamilton-Jacobi foi de extrema importância para o desenvolvimento da mecânica quântica. Em 1983 Robert Leacock e Michael Pagdett (Leacock, et al., 1983) fizeram um estudo exaustivo que deu origem à formulação quântica de Hamilton-Jacobi, onde o ponto principal é a formulação da função principal de Hamilton $S(x_1, x_2, t)$, tal que:

$$\psi(x_1, x_2, t) = \exp\left[\frac{iS(x_1, x_2, t)}{\hbar}\right] \quad (1.1)$$

Onde a função principal de Hamilton satisfaz a equação quântica de Hamilton-Jacobi:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = i \frac{\hbar}{2m_1} \nabla_1^2 S - \frac{1}{2m_1} \nabla_1 S \cdot \nabla_1 S + i \frac{\hbar}{2m_2} \nabla_2^2 S - \frac{1}{2m_2} \nabla_2 S \cdot \nabla_2 S - V(x_1, x_2) \quad (1.2)$$

A nossa proposta é trabalhar com a formulação clássica de Hamilton-Jacobi, escrita num espaço físico, não num espaço de configurações, como é o caso das formulações quânticas. Assim resolvemos o problema da unificação dos espaços da quântica e da relatividade.

Nascimento e Fonseca (Nascimento, et al., 2003) propuseram uma equação quântica relativística utilizando a equação de Hamilton-Jacobi que reproduz corretamente os níveis de energias do átomo de hidrogênio, resultado antes previsto apenas pela corrente mecânica quântica. Este modelo alternativo é baseado na Relatividade Especial. Uma das características deste modelo é que os aspectos (espaço) quânticos e relativísticos já estão unificados desde a concepção de origem, a partir de onde as equações foram obtidas.

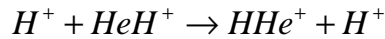
O objetivo deste trabalho é, a partir da equação quântica relativística proposta por Nascimento e Fonseca, encontrar as energias eletrônicas dos níveis vibracionais dos íons heteromoleculares: HeH^{2+} , LiH^{3+} e BeH^{4+} ; além de comparar esses resultados com outros encontrados na literatura, afim de construir uma base para outros sistemas moleculares e, num trabalho futuro, confirmar válida essa teoria para qualquer sistema.

1.2 - Os Íons Heteromoleculares

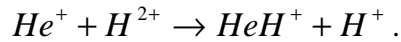
Sistemas diatômicos heteromoleculares tais como HeH^{2+} , LiH^{3+} , e BeH^{4+} foram estudados por uma série de métodos. Entre eles, temos as aproximações seminuméricas bi-dimensionais (2D) (Laaksonen, et al., 1983), conjunto de condições de contorno em 2Z dadas por estruturas algébricas topológicas (Arteca, et al., 1987), o método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals) (Etemadi, et al., 1993) (Guseinov, et al., 2008), as soluções do tipo Hartree-Fock (Aubert, et al., 1974), aproximações analíticas em função das distâncias internucleares (Winter, et al., 1977), conjuntos de bases universais de funções elípticas (Wells, et al., 1989) (Thompson, et al., 1992), e o tratamento da função de onda radial contínua para o problema de dois centros de Coulomb (Tergiman, 1996).

O modelo proposto para os citados sistemas consiste em um elétron e dois núcleos (podendo conter de um a quatro prótons). A massa do elétron é desprezível quando comparada com as dos prótons (massa de um próton é aproximadamente igual a 1836 vezes a massa de um elétron), então podemos, numa primeira aproximação, considerar os núcleos em repouso, e assim, temos um caso particular do problema de três corpos. O problema clássico é separável em coordenadas elípticas, e quando se aplica a equação de Schrödinger ao sistema, obtém-se uma equação de onda que é separável nas mesmas coordenadas.

Sistemas de HeH^{2+} são encontrados em plasmas mistos de He-H assim como em atmosferas estelares, onde podem ocorrer as reações:



e



Sabe-se que a molécula HeH_2^{2+} é instável, entretanto HeH^{2+} pode ser estável. Os íons isoeletrônicos H_3^+ (fortemente ligados) e H_4^{++} (instável) foram estudados experimentalmente e teoricamente. Por outro lado, a dissociação dos íons moleculares HeH^{2+} , LiH^{3+} , e BeH^{4+} também são importante para o estudo dos plasmas citados.

Apesar dos progressos trazidos pela Mecânica Quântica, métodos clássicos e semi-clássicos ainda são utilizados no estudo de sistemas moleculares. Em especial a equação de Hamilton-Jacobi (EHJ) que foi recentemente utilizada para descrever reações químicas dinâmicas e estados ligados de funções de onda (Dey, et al., 2004) (Rajani, et al., 2004) (Popa, 2003) (Nascimento, et al., 2003) (Nascimento, et al., 2004) (Campos, et al., 2006).

1.3 - Metodologia

Nossas hipóteses fundamentais são:

(i) A existência de um continuum tempo-espaco cujas coordenadas (t,x,y,z) , relativas a um sistema de coordenadas cartesianas associado a um dado referencial inercial, O_I , satisfazem a função métrica dada por

$$ds^2 = -dx_\mu dx^\mu = -\eta_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu = dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2. \quad (1.3)$$

A conexão entre as coordenadas contravariantes e covariantes que aparecem na equação(1.3) é dada pelo tensor métrico de Minkowsky $\eta_{\mu\nu}$, de espaço plano, cuja assinatura é $(-,+,+,+)$.

(ii) Que qualquer função de interação introduzida no modelo deve estar de acordo com os requisitos de covariância e invariância da Teoria da Relatividade Especial (TRE).

(iii) Que estas funções de interação devam satisfazer à versão de campo de um princípio de ação.

É importante frisar que os princípios (i, ii, iii) têm um status apriori, de modo que não se faz uso neste modelo de qualquer tipo de princípio empírico macroscópico. Assim, a interação entre duas partículas só pode ser introduzida através das respectivas funções métricas, uma vez que nenhuma outra hipótese dinâmica é feita.

Nesse trabalho aplicaremos a equação de Hamilton-Jacobi para íons heteromoleculares para o cálculo de níveis eletrônicos para uma série de estados excitados. Para realizar os cálculos propostos, é importante saber quais os estados excitados de cada íon sendo necessário possuir os valores exatos das energias eletrônicas em função das distâncias internucleares. A determinação dos valores exatos da energia atômica é feita a partir de um sistema de equações de autovalores da equação de Hamilton-Jacobi. Para encontrar as soluções desse sistema usamos um método desenvolvido por Hylleraas (Hylleraas, 1929) associado com as séries de Wind-Jaffe (Jaffé, 1934) (Wind, 1965) utilizando códigos desenvolvidos em Maple.

O próximo capítulo apresenta a teoria de Hamilton-Jacobi, sua influência na mecânica quântica e a equação de autovalor obtida através das equações de movimento. No terceiro capítulo mostramos como o método de Hylleraas e Jaffé pode ser utilizado na resolução de sistemas atômico e molecular; e no quarto capítulo o desenvolvimento dele aplicado aos nossos íons heteromoleculares, bem como o cálculo das energias eletrônicas, que serão mostradas e analisadas no capítulo quinto. Em anexo apresentamos o programa usado para calcular as energias eletrônicas.

Capítulo 2: Hamilton-Jacobi

2.1 – Teoria de Hamilton-Jacobi

A teoria de Hamilton-Jacobi é um método construtivo que permite produzir uma transformação canônica S capaz de simplificar as equações de movimento de um sistema, ou seja, que torne possível a transformação de um conjunto de coordenadas e momentos no tempo t para um outro conjunto de coordenadas e momentos no tempo t_0 .

2.2 – Teoria de Hamilton-Jacobi na Mecânica Quântica

Na época da chamada “velha teoria quântica”, fase de transição entre a descoberta do quantum por Planck (1900) e a formulação da mecânica quântica moderna, o método mais geral então conhecido de obter os níveis de energia de sistemas microscópicos consistia em impor as chamadas condições quânticas, conhecidas como regras de quantização de Wilson-Sommerfeld ou Bohr-Sommerfeld. Essas condições davam bons resultados para sistemas simples, no entanto, fracassavam quando aplicadas a átomos com mais de um elétron ou a moléculas diatômicas.

A teoria de Hamilton-Jacobi desempenhou um papel crucial na construção da “mecânica ondulatória” por Schrödinger, apoiado na analogia entre a mecânica e a óptica geométrica desenvolvida por Hamilton no período de 1828 a 1837. Essa analogia induziu Schrödinger a pensar que se a mecânica clássica fosse apenas uma forma aproximada de uma mecânica com características ondulatórias, sua falha em escala microscópica poderia ser entendida como análoga ao fracasso da óptica geométrica na explicação dos fenômenos tipicamente ondulatórios de interferência e difração. Assim, Schrödinger conjecturou que S deveria ser a fase de um processo ondulatório expresso por:

$$\Psi = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S\right) \quad (2.1)$$

Um processo ondulatório com velocidade de fase u é governado pela função de onda:

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (2.2)$$

E, assim, chegamos a:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

Que é a equação de Schrödinger independente do tempo; ou a equivalente:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.4)$$

Que é a equação de Schrödinger dependente do tempo.

Fazendo o processo inverso, postulando a equação (2.4) e escrevendo (2.1), verifica-se que a equação obedecida por S é:

$$\frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V + \frac{\partial S}{\partial t} - \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2 S = 0 \quad (2.5)$$

No limite clássico esta equação reduz-se à equação de Hamilton-Jacobi e a fase da função de onda coincide com a ação clássica. Portanto, o limite clássico da mecânica quântica de Schrödinger é a teoria de Hamilton-Jacobi.

Neste sentido, a mecânica clássica é um caso limite da mecânica quântica da mesma forma que a óptica geométrica é um caso limite da óptica física. Hamilton poderia, inclusive, ter proposto a mecânica clássica como um autêntico caso limite de uma mecânica com características ondulatórias, antecipando em quase um século o advento da mecânica quântica.

2.3 – Equação de Movimento

A equação de Hamilton-Jacobi para as partículas é:

$$c^2 \left(\vec{\pi} - \frac{q_a}{2c} \sum_{b \neq a} \vec{A}_{ab} \right)^2 - \left(H_a - \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \right)^2 + m_a^2 c^4 = 0 \quad (2.6)$$

com $a = 1, 2, \dots$ designando cada partícula e $(H_a, \vec{\pi}_a)$ e $(\phi_{ab}, \vec{A}_{ab})$ respectivamente os momentos canônicos e potenciais de interação escalar e vetor, sendo q_a e m_a a carga e a massa, enquanto c é a velocidade da luz.

Esta expressão é obtida através da quantização dos operadores de quadrimomento canônico:

$$\left(\widehat{H}_a, \widehat{\pi}_a \right) = i\hbar \left(\frac{\varepsilon_a}{c\mathcal{E}} \frac{\partial}{\partial t}; -\vec{\nabla}_a \right) \quad (2.7)$$

onde $\varepsilon_a = \langle \widehat{H}_a \rangle$ e $\varepsilon = \langle \widehat{H} \rangle = \sum_a \varepsilon_a$ são as energias médias de cada partícula e total, respectivamente.

Os operadores quando atuados na função de onda de vários corpos dão o conjunto de equações de onda que correspondem à equação primeira:

$$\left[c^2 \left(i\hbar \overline{\nabla}_a + \frac{q_a}{2c} \sum_{b \neq a} \overline{A}_{ab} \right)^2 - \left(i\hbar \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \right)^2 + m_a^2 c^4 \right] \Psi = 0 \quad (2.8)$$

As equações de momento efetivo \overline{p}_a são definidas por:

$$\overline{\pi}_a = \overline{p}_a + \frac{q_a}{2c} \sum_{b \neq a} \overline{A}_{ab} \quad (2.9)$$

De onde obtemos a função Hamiltoniana:

$$H_a = \sqrt{p_a^2 c^2 + m_a^2 c^4} + \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \quad (2.10)$$

Podemos considerar: $\Psi(\vec{r}, t) = \chi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$ e $A_{ab} = 0$ (ausência de campos externos), assim:

$$\left[c^2 \hbar^2 \overline{\nabla}_a^2 - \left(E_a - \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \right)^2 + m_a^2 c^4 \right] \Psi = 0 \quad (2.11)$$

Para resolver o problema dos íons heteromoleculares vamos utilizar a equação diferencial de autovalor. A parte principal da energia cinética é devida ao elétron, já que a razão entre as massas deste e dos prótons é muito pequena; assim podemos tratar o movimento dos prótons como pequena perturbação da configuração de equilíbrio.

Usando a aproximação adiabática, o problema é resolvido para uma distância de separação arbitrária r_{ab} entre os núcleos, assim a função energia média total H é minimizada com relação à r_{ab} , obtendo então a distância de equilíbrio e o valor mínimo absoluto de H .

Funções Hamiltonianas:

$$H_1 = \sqrt{c^2 p_1^2 + m_1^2 c^4} - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \quad (2.12)$$

$$H_{2a} = \sqrt{c^2 p_{2a}^2 + m_2^2 c^4} - \frac{e^2}{2r_a} + \frac{e^2}{2r_{ab}} \quad (2.13)$$

$$H_{2b} = \sqrt{c^2 p_{2b}^2 + m_2^2 c^4} - \frac{e^2}{2r_b} + \frac{e^2}{2r_{ab}} \quad (2.14)$$

onde r_a e r_b são a distância entre cada núcleo e o elétron.

A função Hamiltoniana para o elétron numa aproximação não relativística torna-se:

$$H_{1nr} = \frac{p_1^2}{2m_1} - e^2 \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \quad (2.15)$$

E então, a Hamiltoniana efetiva é dada por:

$$H \cong H_1 + \frac{e^2}{R} \quad (2.16)$$

onde R é a distância entre os núcleos.

Transformando a função a um sistema de coordenadas elípticas confocais [ver tópico 3.2] (Power, 1973):

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R}$$

$$\mu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (2.17)$$

$$\phi = \tan^{-1}(x/y)$$

Nos limites:

$$1 \leq \lambda \leq \infty$$

$$-1 \leq \mu \leq +1 \quad (2.18)$$

$$0 \leq \phi \leq 2\pi$$

Temos:

$$H = \frac{H_\lambda + H_\mu}{\lambda^2 - \mu^2} \quad (2.19)$$

onde

$$H_\lambda = \frac{1}{2m_1} \left[(\lambda^2 - 1) p_\lambda^2 + \frac{k_\phi^2}{\lambda^2 - 1} \right] - 2e^2 \lambda \quad (2.20)$$

$$H_\mu = \frac{1}{2m_1} \left[(1 - \mu^2) p_\mu^2 + \frac{k_\phi^2}{1 - \mu^2} \right] \quad (2.21)$$

k_ϕ é a componente z do momento angular.

Temos, finalmente, a equação de autovalor obtida do problema variacional

$\partial \int H \Psi^2 dv = 0$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} \right\} + \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right\} + \frac{\lambda^2 - \mu^2}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi + \left(\frac{\varepsilon R^2}{2} (\lambda^2 - \mu^2) + 2\lambda R \right) \Psi = 0 \quad (2.22)$$

Desta equação encontramos as energias eletrônicas, como será mostrado no quarto capítulo.

Capítulo 3: Método de Hylleraas e Jaffé

3.1 – Introdução

O método de Hylleraas vem sendo utilizado na resolução de sistemas atômico e molecular, como será visto a seguir. Deste método surgiram vários trabalhos, dentre eles este para o caso dos íons heteromoleculares HeH^{2+} , LiH^{3+} e BeH^{4+} .

Para o estado fundamental do átomo de Hélio o método variacional de Hylleraas (Hylleraas, 1929) foi o primeiro a ser bem sucedido. Consistia, então, na minimização direta das integrais de uma densidade lagrangeana, do qual resulta a equação de Schrödinger, supondo que a função de onda do sistema possa ser aproximada por uma série de potências, que contenham explicitamente a distância entre os núcleos, a qual esperamos convirja para a função de onda real. Em 1931 Hylleraas desenvolveu um segundo método, empregando a solução de sistemas lineares infinitos por truncamento do determinante para estudar a molécula de íon de hidrogênio, sendo também aplicado a problemas de dois centros, como é o caso do HeH^{2+} (Bates, et al., 1956), do LiH^{3+} e do BeH^{4+} .

Através de uma transformação de coordenadas generalizadas em coordenadas elípticas pode-se separar a equação de Schrödinger não relativística em três partes: radial, angular e azimutal; resolvendo, assim, separadamente as

equações diferenciais através do método em série de potências, com funções esferoidais generalizadas como expansão.

Em 1928 Wilson estudou as soluções da equação da onda esferoidal (Wilson, 1928) (parte angular), aplicando, mais tarde, para o caso da molécula ionizada de hidrogênio (Wilson, 1928). Ele supôs expansões em série de funções de Legendre. Enquanto que Hylleraas desenvolveu uma expansão (parte radial) em termos de polinômios de Laguerre. A expansão de potências em séries de Jaffé (Jaffé, 1934) é a mais eficiente para propósitos computacionais. Temos ainda o trabalho de Power (Power, 1973) que revisou muitas das propriedades físicas e analíticas dos problemas de dois corpos.

Bates (Bates, et al., 1953) (Bates, et al., 1968) foi o primeiro a realizar esses extensivos cálculos numéricos para computar a energia e a função de onda da molécula íon de hidrogênio H_2^+ . Mais tarde Wind (Wind, 1965) e Madsen e Peek (Madsen, et al., 1970) também o fizeram. Bates e Carson (Bates, et al., 1956) computaram os autovalores da energia para HeH^{2+} .

Num trabalho recente do nosso grupo foi realizado o cálculo para a molécula íon H_2^+ (Campos, 2005), onde se tem resultados que em muito concordam com os da literatura.

3.2 – Sistemas de Coordenadas

A equação de Schrödinger pode ser separada em coordenadas elípticas confocais e a energia calculada é a exata. Bates (Bates, et al., 1956) calculou a

energia para valores até R igual a 9 u.a (unidades atômicas). Acreditamos que nossa equação tipo Schrödinger, obtida usando a HJE, também pode ser separada em coordenadas elípticas confocais. A configuração dos nossos sistemas sugere tais coordenadas. Neste trabalho será computado até um R suficiente para analisar a convergência da energia eletrônica.

Um sistema de dois núcleos (a e b), separados por uma distância fixa R é escrito através das coordenadas elípticas. Os segmentos \overline{ap} e \overline{bp} definem um plano, e o ângulo formado por este plano e o plano xy é o ângulo ϕ . As superfícies de λ constante definem elipsóides de revolução com focos em a e b e as superfícies de μ constante definem parabolóides de revolução ao redor do eixo z .

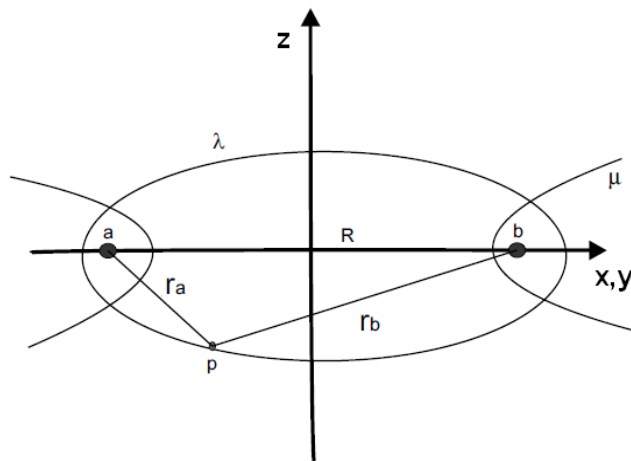


Figura 1: Diagrama do problema de dois centros. O elétron p está a uma distância ra do núcleo a e rb do núcleo b .

As coordenadas elípticas são definidas como:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{r_a + r_b}{R} \\ \mu &= \frac{r_a - r_b}{R} \\ \phi &= \tan^{-1}(x/y)\end{aligned}\tag{3.1}$$

A transformação de coordenadas se dá através das equações:

$$\begin{aligned}x &= \frac{R}{2} \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \cos \phi \\ y &= \frac{R}{2} \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \operatorname{sen} \phi \\ z &= \frac{R}{2} \lambda \mu\end{aligned}\tag{3.2}$$

Nos limites:

$$\begin{aligned}1 &\leq \lambda \leq \infty \\ -1 &\leq \mu \leq +1 \\ 0 &\leq \phi \leq 2\pi\end{aligned}\tag{3.3}$$

O elemento de volume é dado por:

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\phi\tag{3.4}$$

E o laplaciano:

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} \right\} + \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right\} + \frac{\lambda^2 - \mu^2}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]\tag{3.5}$$

E assim temos o laplaciano do sistema em coordenadas elípticas.

Capítulo 4: Soluções

São necessárias nove coordenadas para especificar a configuração dos sistemas de 1 elétron e 2 núcleos. As coordenadas são x, y, z para o elétron de massa m , e $\lambda_i, \mu_i, \zeta_i$ para os 2 núcleos. Se r_i é a distância do elétron ao núcleo i e R_{ij} a distância entre os núcleos i e j , então a equação de onda para o sistema fica assim:

$$\frac{1}{m} \Delta_{xyz}^2 \Psi + \frac{1}{M_1} \Delta_{\lambda_1 \mu_1 \zeta_1}^2 \Psi + \frac{1}{M_2} \Delta_{\lambda_2 \mu_2 \zeta_2}^2 \Psi + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E + e^2 \left(\frac{z_1}{r_1} + \frac{z_2}{r_2} - \frac{z_1 z_2}{R} \right) \right) \Psi = 0 \quad (4.1)$$

onde E é a energia do sistema.

Não é possível resolver a equação de onda completamente. Entretanto, os núcleos atômicos são muito mais massivos que os elétrons, portanto, podemos supor que os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons e assim a nuvem eletrônica se reorganiza instantaneamente com o movimento dos núcleos. Usamos, então, o artifício de separar a parte eletrônica da parte nuclear, conhecido como “aproximação de Born-Oppenheimer”.

A equação da onda para a parte eletrônica, em unidades atômicas, é dada por:

$$\frac{1}{2} \Delta_{xyz}^2 \Psi + \left(E + \frac{z_1}{r_1} + \frac{z_2}{r_2} - \frac{z_1 z_2}{R} \right) \Psi = 0 \quad (4.2)$$

Como R_{ij} é fixo para o cálculo de Ψ , não precisaremos explicitar o termo $z_1 z_2 / R$. Pode-se considerá-lo absorvido no termo da energia E . Assim reduzi-lo a um problema de um corpo e assim poderemos resolvê-lo pela restrição da equação de onda.

A parte eletrônica da equação de Schrödinger pode ser escrita em coordenadas elípticas usando as equações (3.2) e (3.5), assim temos:

$$\begin{aligned} \frac{2}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} \right\} + \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right\} + \frac{\lambda^2 - \mu^2}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi \\ + \left(\varepsilon + \frac{4\lambda}{R(\lambda^2 - \mu^2)} \right) \Psi = 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Que multiplicada por $\frac{R^2(\lambda^2 - \mu^2)}{2}$ torna-se:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} \right\} + \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right\} + \frac{\lambda^2 - \mu^2}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi \\ + \left(\frac{1}{2} \varepsilon R^2 (\lambda^2 - \mu^2) + 2\lambda R \right) \Psi = 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Esta equação tem a forma da equação diferencial de autovalor correspondente ao problema da EHJ para $H = E$, obtida por Hylleraas diretamente da equação de Schrödinger. Substituindo $p^2 = \frac{-\varepsilon R^2}{2}$ e $\varepsilon = E - \frac{z_1 z_2}{R}$ (ε é a energia eletrônica), temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right\} + \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \right\} + \left\{ \frac{1}{\lambda^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right\} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \\ \left(-p^2 (\lambda^2 - \mu^2) + 2R\lambda \right) \Psi = 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Podemos resolver esta equação separando-a como produto de funções de uma variável:

$$\Psi(\lambda, \mu, \phi) = \Lambda(\lambda)M(\mu)\Phi(\phi) \quad (4.6)$$

Assim a equação fica:

$$\begin{aligned} M\Phi \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda} \right\} + \Lambda\Phi \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{\partial M}{\partial \mu} \right\} + \Lambda M \left\{ \frac{1}{\lambda^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right\} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \\ + (p^2(\lambda^2 - \mu^2) + 2R\lambda)\Lambda M\Phi = 0 \end{aligned} \quad (4.7)$$

Dividindo por $\Lambda M\Phi$ temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda} \right\} + \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{\partial M}{\partial \mu} \right\} + \frac{1}{\Phi} \left\{ \frac{1}{\lambda^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right\} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \\ + (-p^2(\lambda^2 - \mu^2) + 2R\lambda) = 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Com a equação separada podemos calcular individualmente cada parte, a azimutal Φ , a angular M e a radial Λ .

4.1 – Solução da parte azimutal obtida através do Método de Hylleraas

Podemos propor uma solução para a parte azimutal:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -m^2 \Phi \quad (4.9)$$

Com solução:

$$\Phi = \exp(\pm im\phi) \quad (4.10)$$

E as partes radial e angular são:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda} \right\} + \left\{ A + 2R\lambda - p^2\lambda^2 - \frac{m^2}{\lambda^2 - 1} \right\} \Lambda = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1 - \mu^2) \frac{\partial M}{\partial \mu} \right\} + \left\{ -A + p^2\mu^2 - \frac{m^2}{1 - \mu^2} \right\} M = 0 \quad (4.12)$$

A e m são constantes de separação.

O primeiro número quântico surge a partir da separação de variáveis, $m=0,1,2,3,\dots$ que é responsável pelo tipo de ligação, neste caso temos ligações σ, π, δ e ϕ .

As soluções para as equações (4.11) e (4.12) são obtidas de acordo com o método de Hylleraas e Jaffé.

4.2 – Solução da parte angular obtida através do Método de Hylleraas

A equação angular é:

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1-\mu^2) \frac{\partial M}{\partial \mu} \right\} + \left\{ -A + p^2 \mu^2 - \frac{m^2}{1-\mu^2} \right\} M = 0 \quad (4.13)$$

Quando $p = 0$, a equação diferencial reduz-se a equação de Legendre:

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1-\mu^2) \frac{\partial M}{\partial \mu} \right\} + \left\{ -A - \frac{m^2}{1-\mu^2} \right\} M = 0 \quad (4.14)$$

Que tem como solução as funções de Legendre de primeira e segunda ordem $P_l^m(\mu)$ e $Q_l^m(\mu)$, com $A = l(l+1)$. Hylleraas adotou apenas a função de primeira ordem, assim podemos considerar a solução com uma série de polinômios de Legendre:

$$M(\mu) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l P_l^m(\mu) \quad (4.15)$$

Substituindo na equação (4.13) obtemos:

$$\sum_{l=0}^{\infty} c_l \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1-\mu^2) \frac{\partial P_l^m(\mu)}{\partial \mu} \right\} + \left\{ -A + p^2 \mu^2 - \frac{m^2}{1-\mu^2} \right\} P_l^m(\mu) \right] = 0 \quad (4.16)$$

Que aplicada na equação de Legendre torna-se:

$$\sum_{l=0}^{\infty} c_l \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1-\mu^2) \frac{\partial P_l^m(\mu)}{\partial \mu} \right\} + \left\{ -l(l+1) - \frac{m^2}{1-\mu^2} \right\} P_l^m(\mu) \right] = 0 \quad (4.17)$$

Da equação (4.16):

$$\sum_{l=0}^{\infty} c_l \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (1-\mu^2) \frac{\partial P_l^m(\mu)}{\partial \mu} \right\} = \sum_{l=0}^{\infty} c_l \left\{ A - p^2 \mu^2 + \frac{m^2}{1-\mu^2} \right\} P_l^m(\mu) \quad (4.18)$$

Levando em (4.17), temos:

$$\sum_{l=0}^{\infty} c_l \left\{ A - p^2 \mu^2 + \frac{m^2}{1-\mu^2} - l(l+1) - \frac{m^2}{1-\mu^2} \right\} P_l^m(\mu) = 0 \quad (4.19)$$

Que se torna:

$$\sum_{l=0}^{\infty} c_l \{A - p^2 \mu^2 - l(l+1)\} P_l^m(\mu) = 0 \quad (4.20)$$

E usando a relação de recorrência dos polinômios de Legendre:

$$\mu P_l^m(\mu) = \frac{(l-m+1)P_{l+1}^m(\mu) + (l+m)P_{l-1}^m(\mu)}{2l+1} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \mu^2 P_l^m(\mu) = & \frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} P_{l-2}^m(\mu) + \frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} P_{l+2}^m(\mu) + \\ & \left[\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)} \right] P_l^m(\mu) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Teremos a seguinte equação:

$$\sum_{l=0}^{\infty} c_l \left[A - p^2 \left\{ \frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \frac{P_{l-2}^m(\mu)}{P_l^m(\mu)} + \frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \frac{P_{l+2}^m(\mu)}{P_l^m(\mu)} + \left[\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)} \right] \frac{P_l^m(\mu)}{P_l^m(\mu)} \right\} - l(l+1) \right] P_l^m(\mu) = 0 \quad (4.23)$$

que pode ser simplificada como:

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ A - l(l-1) - p^2 \left[\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)} \right] \right\} c_l P_l^m(\mu) + \\ \left[-p^2 \frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right] c_l P_{l+2}^m(\mu) + \left[-p^2 \frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right] c_l P_{l-2}^m(\mu) = 0 \end{aligned} \quad (4.24)$$

Resultando no sistema:

$$\left\{ A - l(l+1) - p^2 \left[\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)} \right] \right\} c_l +$$

$$\left[-p^2 \frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l-3)} \right] c_{l-2} + \left[-p^2 \frac{(l+2+m)(l+m+1)}{(2l+5)(2l+3)} \right] c_{l+2} = 0 \quad (4.25)$$

Escrevendo de forma mais simplificada, temos:

$$a_l c_{l-2} + b_l c_l + d_l c_{l+2} = 0 \quad (4.26)$$

Com

$$a_l = -p^2 \frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l-3)}$$

$$b_l = A - l(l+1) - p^2 \left[\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)} \right] \quad (4.27)$$

$$d_l = -p^2 \frac{(l+2+m)(l+m+1)}{(2l+5)(2l+3)}$$

4.3 – Solução da parte radial obtida através do Método de Jaffé

Partindo da equação radial:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ (\lambda^2 - 1) \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda} \right\} + \left\{ A + 2R\lambda - p^2 \lambda^2 - \frac{m^2}{\lambda^2 - 1} \right\} \Lambda = 0 \quad (4.28)$$

Usando a transformação das variáveis de Jaffé obtemos a solução em série de potência da equação da parte radial:

$$\xi = \frac{(\lambda-1)}{(\lambda+1)}; \quad \lambda = \frac{(1+\xi)}{(1-\xi)} \quad (4.29)$$

Tomando as substituições seguintes:

$$\begin{aligned} \Lambda(\lambda) &= (\lambda^2 - 1)^{\frac{m}{2}} e^{-p\lambda} \Lambda_2(\lambda) \\ \Lambda_2(\xi) &= 4(1-\xi)^{-\sigma} \Lambda_3(\xi) \end{aligned} \quad (4.30)$$

Onde $\sigma = \frac{R}{p} - (m+1)$, ficamos com:

$$\begin{aligned} \xi(1-\xi)^2 \frac{\partial^2 \Lambda_3}{\partial \xi^2} + [\xi^2(1-m-2\sigma) + 2\xi(\sigma-2p-1) + (m+1)] \frac{\partial \Lambda_3}{\partial \xi} + \\ [(\sigma+m)(m+1) + \sigma(\sigma+m)\xi] \Lambda_3 = 0 \end{aligned} \quad (4.31)$$

Λ_3 pode ser expandida em uma serie de potencia:

$$\Lambda_3 = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \xi^n \quad (4.32)$$

E assim obtemos uma nova regra de recorrência:

$$A_{n-1}g_{n-1} + B_n g_n + C_{n+1}g_{n+1} = 0 \quad (4.33)$$

Com:

$$\begin{aligned}
 A_{n-1} &= [(n-1-\sigma)(n-1-\sigma-m)] \\
 B_n &= [A-p^2+2p\sigma+(\sigma+m)(m+1)+2n(\sigma-2p)-2n^2] \\
 C_{n+1} &= [(n+1)(n+m+1)]
 \end{aligned}
 \tag{4.34}$$

4.3 – Energia Eletrônica

Usando o método de Hylleraas e Jaffé, podemos obter as energias eletrônicas para os íons heteromoleculares através da solução da equação de autovalor (2.22), precisamos então, resolver os sistemas (4.26) e (4.33). Assim, partimos da relação (4.26), que pode ser escrita como um conjunto infinito de equações lineares homogêneas, desde que o determinante da matriz dos coeficientes seja nulo.

$$\begin{bmatrix}
 -\frac{(1-m)(1+m)p^2}{3} - m^2 p^2 + A & -\frac{(2+m)(1+m)p^2}{15} & 0 & 0 \\
 -\frac{(2-m)(1-m)p^2}{3} & -\frac{11}{21}p^2 + \frac{2}{21}p^2 m^2 + A - 6 & -\frac{(4+m)(3+m)p^2}{63} & 0 \\
 0 & -\frac{1}{35}(4-m)(3-m)p^2 & -\frac{39}{77}p^2 - \frac{2}{77}p^2 m^2 + A - 20 & \dots \\
 0 & 0 & 0 & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots
 \end{bmatrix}
 \tag{4.35}$$

Numa aproximação para uma matriz 2x2, temos como solução:

$$A = 3 + \frac{3p^2}{7} + \frac{2p^2m^2}{7} \pm \sqrt{11025 + 700p^2 - 2800p^2m^2 + 120p^4 - 225p^4m^2 + 205p^4m^4} \quad (4.36)$$

A utilização de determinantes de ordens elevadas produz correções em A , que decaem rapidamente com o inverso da ordem do determinante. Assim, determinantes de ordens elevadas não produzirão alterações numéricas que sejam significativas nos autovalores de energia a serem determinados. Neste trabalho calculamos computacionalmente o determinante para matrizes 25x25.

Os coeficientes da expansão (4.14) são obtidos pelo método de frações contínuas. Partindo da equação (4.26) e isolando o termo c_l :

$$\begin{aligned} a_l c_{l-2} + b_l c_l + d_l c_{l+2} &= 0 \\ b_l c_l + d_l c_{l+2} &= -a_l c_{l-2} \\ c_l \left[b_l + d_l \frac{c_{l+2}}{c_l} \right] &= -a_l c_{l-2} \\ c_l &= \frac{-a_l c_{l-2}}{\left[b_l + d_l \frac{c_{l+2}}{c_l} \right]} \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$l \rightarrow \infty \quad \frac{c_{l+2}}{c_l} = 0; c_0 = 1$$

Quando os coeficientes c_l são mínimos a expansão (4.15) é absolutamente convergente para todo valor de p e μ .

Da mesma forma podemos resolver a equação (4.33), resolvendo o determinante (numericamente):

$$\begin{bmatrix} B_0 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ A_0 & B_1 & C_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & A_1 & B_2 & C_3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & A_2 & B_3 & C_4 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & A_3 & B_4 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (4.38)$$

E novamente por frações contínuas:

$$\frac{g_n}{g_{n-1}} = \frac{-A_{n-1}}{B_n + C_{n+1} \frac{g_{n+1}}{g_n}} \quad (4.39)$$

$$n \rightarrow \infty; \frac{g_{n+1}}{g_n} = 0$$

Usaremos o método de autovalor para obter a energia eletrônica ε . Calculamos simultaneamente através do método de Newton-Raphson a solução de duas funções $f(A, \varepsilon, R)$ e $g(A, \varepsilon, R)$, que são obtidas através de dois determinantes (4.35), (4.38) resultantes. E assim obtemos também a energia potencial $E = \varepsilon + 1/R$ e a constante de acoplamento A .

Através das equações (4.6), (4.10), (4.15) e (4.30) obtemos a função de onda:

$$\Psi(\lambda, \mu, \phi) = N e^{im\phi} e^{-p\lambda} 4 \left(\frac{2}{\lambda+1} \right)^{m+1-R/p} (\lambda^2 - 1)^{\frac{m}{2}} \left[\sum_{l=0}^{\infty} c_l P_l^m(\mu) \right] \left[\sum_n g_n \left(\frac{\lambda-1}{\lambda+1} \right)^n \right] \quad (4.40)$$

onde N é a constante de normalização:

$$\int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} N^2 |\Psi(\lambda, \mu, \phi)|^2 dv = 1 \quad (4.41)$$

Capítulo 5: Resultados providos do Método de Hylleraas e Jaffé.

Utilizando o método de Hylleraas e Jaffé, aplicado na equação (2.22), encontramos a energia eletrônica para cada nível energético dos íons estudados:

Apresentaremos, primeiro, nossos resultados para o íon HeH^{2+} , separados nos estados sigma, pi e delta, respectivamente. Para todos os estados, temos um quadro comparativo entre os nossos resultados e outros encontrados na literatura, e para o estado sigma também um gráfico para a função de onda de um orbital específico em que foi encontrado um valor de energia mínimo, além do respectivo gráfico de energia pela distância internuclear, que tem a distância internuclear de equilíbrio comparado com a de outro trabalho.

Em seguida, temos os resultados para o íon LiH^{3+} e quadros comparativos, separados da mesma forma que o íon anterior; e, também para um orbital do estado sigma, temos um gráfico de sua função de onda e um gráfico da energia pela distância internuclear.

Para o íon BeH^{4+} , além dos nossos resultados para cada estado, temos quadros comparativos (com somente um outro trabalho), e também os gráficos da função de onda e da energia pela distância internuclear para um orbital do estado sigma.

5.1 HeH²⁺

5.1.1 Estado Σ :

Tabela 1: Energias eletrônicas (u.a.) para o estado sigma do HeH²⁺

R	1s σ	2s σ	2p σ	3s σ
0.5	-3.665543943731	-1.011952005951	-1.197752634063	-0.465592178470
1.0	-3.033352518076	-0.908118283957	-1.338342137220	-0.388810063211
2.0	-2.512193016590	-0.787090217414	-1.345185686753	-0.362107683715
3.0	-2.335490938420	-0.721701816085	-1.178823245268	-0.362107683715
4.0	-2.250605387827	-0.680985320316	-1.031081311774	-0.343529247828
5.0	-2.200236965324	-0.653081318659	-0.922542873544	-0.329646131958
6.0	-2.166778769182	-0.632701404039	-0.845847343563	-0.318784714783
7.0	-2.142917048901	-0.617138349328	-0.791952248897	-0.310010998794
8.0	-2.125034906489	-0.604854554845	-0.753140601108	-0.302753013284
9.0	-2.111132818903	-0.594907898490	-0.723941642484	-0.296636610568
10.0	-2.100014204780	-0.586687275379	-0.701036947998	-0.291404757885
R	3p σ	3d σ	4d σ	4f σ
0.5	-0.520347942117	-0.503267677850	-0.282633711175	-0.281698554974
1.0	-0.550314474842	-0.514202325779	-0.287307602115	-0.283070783930
2.0	-0.536628590236	-0.571255235078	-0.310413405310	-0.289022973727
3.0	-0.491788300954	-0.657876656737	-0.335412131933	-0.301068252729
4.0	-0.449321389445	-0.706853862585	-0.341927368996	-0.323077122580
5.0	-0.413772660189	-0.713428762085	-0.337613665715	-0.355068219806
6.0	-0.384885115418	-0.698176845564	-0.328848649983	-0.385208394679
7.0	-0.361810213759	-0.675344068143	-0.318143930574	-0.402810661825
8.0	-0.343734583669	-0.652661212075	-0.306485056726	-0.407030446954
9.0	-0.329761973602	-0.633308537505	-0.294483340901	-0.401553286452
10.0	-0.318875379117	-0.617715011216	-0.282748718572	-0.390418443434

Energias Eletrônicas (-E) para o estado 1σ comparadas com as de outros trabalhos:

Tabela 2: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado 1σ do HeH^{2+}

R	Esse trabalho	(Laaksonen, et al., 1983)	(Arteca, et al., 1987)	(Etemadi, et al., 1993)	(Aubert, et al., 1974)	(Winter, et al., 1977)	(Guseinov, et al., 2008)	(Wells, et al., 1989)
1.0	3.033352518076	3.033353	-	3.033352043	-	3.03335251807	3.033352045	3.0333496
2.0	2.512193016590	2.512193	2.512175	2.512192935	1.5121930	2.51219301659	2.512192938	2.5121926
4.0	2.250605387827	2.250608	2.2506	2.250605380	-	2.25060538783	-	2.2506053
5.0	2.200236965324	-	-	-	-	-	2.200236963	-
6.0	2.166778769182	-	2.1668	-	-	-	-	-
8.0	2.125034906489	-	-	2.1250349064	-	-	-	-
10	2.100014204780	-	-	-	-	-	2.100014205	-
20	2.050017743426	-	-	-	-	-	2.050000881	-

Para o íon HeH^{2+} , no estado (1σ) encontramos vários trabalhos na literatura, e as comparações feitas nos mostram que nossos resultados concordam bem com todos eles. Além disso, nosso trabalho é o único dentre os apresentados que traz uma detalhada variação de valores para o raio eletrônico, que nos permitiu traçar gráficos e, assim, melhor visualizar o comportamento do sistema quando este apresenta valor mínimo de energia para uma distância internuclear (de equilíbrio).

Energias Eletrônicas (-E) para o estado $2p\sigma$ comparadas com as de outros trabalhos:

Tabela 3: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $2p\sigma$ do HeH^{2+}

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)	(Wells, et al., 1989)
1.0	1.338342137220	1.338341428	1.3383401
2.0	1.345185686753	1.345185462	1.3451845
4.0	1.031081311774	-	1.0310014
5.0	0.922542873544	0.922542671	-
10	0.701036947998	0.701035916	-

Para o estado $2p\sigma$ também há boa concordância entre nossos resultados e os da literatura.

Figura 2: Gráfico em 3D da Função de onda para o orbital $2p\sigma$ da molécula HeH^{+2} .

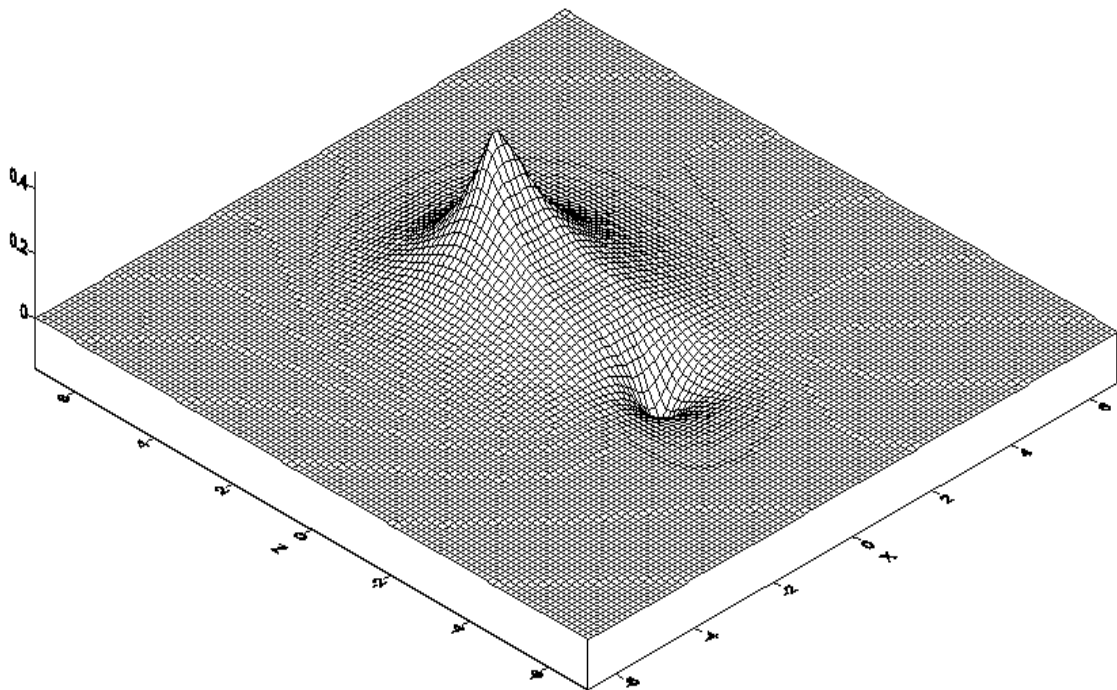
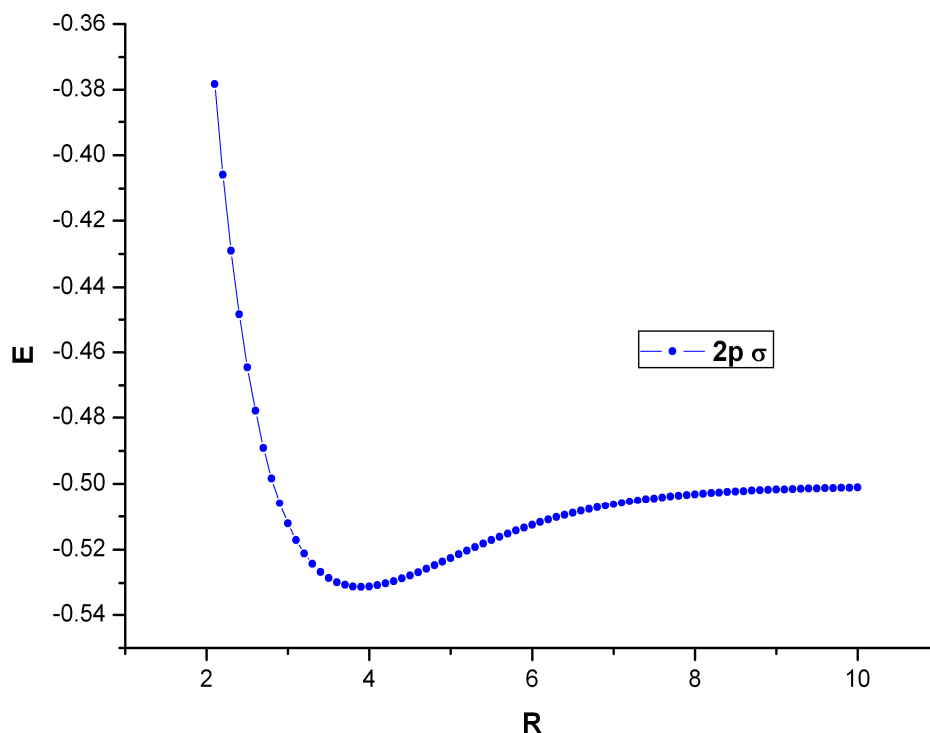


Figura 3: Gráfico da Energia total (au) em função da distância internuclear R (au) para o orbital $2p\sigma$ ($R_e=3.9$) da molécula HeH^{+2} .



A energia total mínima do estado $2p\sigma$ é igual a -0.5312 u.a., e o raio de equilíbrio igual a 3.9 u.a. Num trabalho encontrado na literatura (Buehler, et al., 2000), o valor para o raio de equilíbrio foi $R=4$ u.a. Há ainda o resultado para o estado $4f\sigma$: o nosso igual a 11.8 u.a. para o raio de equilíbrio e correspondente energia $E = -0.1956$ u.a.; e o do (Buehler, et al., 2000) com valor para o raio de equilíbrio igual a $R=12$ u.a.

5.1.2 Estado Π :Tabela 4: Energias eletrônicas (u.a.) para o estado π do HeH^{2+}

R	$2p\pi$	$3d\pi$	$4d\pi$	$4f\pi$
0.5	-1.093116322644	-0.501527091963	-0.281885923650	-0.281585118051
1.0	-1.028312852516	-0.505409399945	-0.283411769226	-0.282593282556
2.0	-0.899646912170	-0.512612571478	-0.285396129767	-0.286622916053
3.0	-0.804340585886	-0.508506547957	-0.282170741894	-0.293006886107
4.0	-0.738874455109	-0.491613082299	-0.274469040117	-0.300457157397
5.0	-0.694221996336	-0.467184253725	-0.264531923150	-0.306925934905
6.0	-0.663020226230	-0.440403919254	-0.253905082072	-0.310803112252
7.0	-0.640337996680	-0.414427985717	-0.243447367073	-0.311601777823
8.0	-0.623178744113	-0.390719797894	-0.233599669313	-0.309644960031
9.0	-0.609753809974	-0.369810382497	-0.224568123686	-0.305520715873
10.0	-0.598963481459	-0.351821140133	-0.216430331248	-0.299761826077

Energias Eletrônicas ($-E$) para os estados $2p\pi$ e $3d\pi$ comparadas com as de outro trabalho:

Tabela 5: Energias eletrônicas ($-E$ em u.a.) para o estado $2p\pi$ do HeH^{2+}

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	1.028312852516	1.028311566
2.0	0.899646912170	0.899646663
5.0	0.694221996336	0.694221941
10	0.598963481459	0.598963473
20	0.549842488760	0.549842489

Tabela 6: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $3d\pi$ do HeH^{2+}

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	0.505409399945	0.505409284
2.0	0.512612571478	0.512612515
5.0	0.467184253725	0.467184160
10	0.351821140133	0.351820726
20	0.277787412854	0.277787238

Nossos resultados para os estados $2p\pi$ e $3d\pi$ têm boa concordância em relação ao trabalho encontrado na literatura.

5.1.3 Estado Δ :Tabela 7: Energias eletrônicas (u.a.) para o estado delta do HeH^{2+}

R	3d δ	4d δ	4f δ
0.5	-0.496917535440	-0.279952043428	-0.280696634356
1.0	-0.488573411591	-0.276454119507	-0.279089445088
2.0	-0.463297034310	-0.265873411737	-0.273314430648
3.0	-0.435227462862	-0.253962634882	-0.265349797513
4.0	-0.409112110862	-0.242572940967	-0.256432782988
5.0	-0.386333912849	-0.232274929483	-0.247365093662
6.0	-0.367018548980	-0.223170191420	-0.238598718853
7.0	-0.350858240409	-0.215195844774	-0.230364100395
8.0	-0.337410182609	-0.208234970263	-0.222762775616
9.0	-0.326214011477	-0.202158349000	-0.215823617945
10.0	-0.316846428808	-0.196841327234	-0.209534958897

Energias Eletrônicas (-E) para os estados 3d δ e 4f δ comparadas com as de outro trabalho:

Tabela 8: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado 3d δ do HeH^{2+}

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	0.488573411591	0.488571695
2.0	0.463297034310	0.463296596
5.0	0.386333912849	0.386333590
10	0.316846428808	0.316846057
20	0.271362493780	0.271362460

Tabela 9: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado 4fδ do HeH²⁺

R	Resultado nosso	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	0.279089445088	0.281219955
2.0	0.273314430648	0.280818193
5.0	0.247365093662	0.271922248
10	0.209534958897	0.235871163
20	0.172500412546	0.181157142

Para o estado 3dδ temos boa concordância com o outro trabalho. No entanto, para o estado 4fδ temos uma diferença já na segunda casa decimal. Como não temos nenhum outro resultado para comparação, não podemos comprovar qual seria o resultado mais correto. No entanto, nosso método não faz aproximações ou combinações de orbitais para conseguir este resultado, o que nos leva a acreditar que nossos valores são mais precisos.

5.2 LiH^{3+}

5.2.1 Estado Σ :

Tabela 10: Energias eletrônicas (u.a.) para o estado sigma do LiH^{3+}

R	$1s\sigma$	$2s\sigma$	$2p\sigma$	$3s\sigma$
0.5	-6.378008994975	-1.775062704537	-2.169078621232	-0.819994447832
1.0	-5.520968695450	-1.613976953301	-2.305737114230	-0.766332675868
2.0	-5.002042016849	-1.452956675259	-2.001578647316	-0.704726529319
3.0	-4.833697605412	-1.372194607942	-1.678159674370	-0.668261429603
4.0	-4.750111784789	-1.323375749676	-1.480120953079	-0.643372493871
5.0	-4.700045246615	-1.290646300208	-1.378862139630	-0.625098327520
6.0	-4.666688358252	-1.267175572828	-1.325178059681	-0.611042488945
7.0	-4.642868811829	-1.249522688637	-1.291316946749	-0.599867740258
8.0	-4.625006826203	-1.235764084283	-1.267492011283	-0.590757985417
9.0	-4.611115373361	-1.224739911956	-1.249694146097	-0.583183020013
10.0	-4.600002842907	-1.215709201069	-1.235865499160	-0.576781838534
R	$3p\sigma$	$3d\sigma$	$4d\sigma$	$4f\sigma$
0.5	-0.934370809922	-0.897822896085	-0.503792885760	-0.501200777609
1.0	-0.955413297390	-0.929993043961	-0.517507630195	-0.504935973474
2.0	-0.869271398470	-1.083005376323	-0.569740191621	-0.522405625052
3.0	-0.783984421216	-1.193327260973	-0.581252134391	-0.562688491562
4.0	-0.724694012460	-1.178838371837	-0.558009955858	-0.628162112155
5.0	-0.684598109545	-1.099396927921	-0.525062398368	-0.682599117181
6.0	-0.656493985923	-1.011814883056	-0.492004866959	-0.704365028148
7.0	-0.635804399405	-0.938572708761	-0.462188693992	-0.700979159522
8.0	-0.619927536299	-0.881480873011	-0.436630728692	-0.684454593243
9.0	-0.607350469682	-0.837277697675	-0.415565013969	-0.663541731262
10.0	-0.597139465014	-0.802441227057	-0.398844162179	-0.643308739323

Energias Eletrônicas (-E) para os estados $1s\sigma$ e $2p\sigma$ comparadas com as de outros trabalhos:

Tabela 11: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $1s\sigma$ do LiH^{3+}

R	Esse trabalho	(Arteca, et al., 1987)	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	5.520968695450		5.520968463
2.0	5.002042016849	5.02	5.002041995
4.0	4.750111784789	4.75	-
5.0	4.700045246615	-	4.700045247
10	4.600002842907	-	4.600002789

Tabela 12: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $2p\sigma$ do LiH^{3+}

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	2.305737114230	2.305736534
2.0	2.001578647316	2.001578317
5.0	1.378862139630	1.378861817
10	1.235865499160	1.235865489

Para o íon LiH^{3+} no estado $1s\sigma$ foi possível comparar nossos valores com os de dois trabalhos, e no estado $2p\sigma$ apenas com um, e todos apresentam resultados que concordam bem com os nossos.

Figura 4: Gráfico em 3D da Função de onda para o orbital $3d\sigma$ da molécula LiH^{+3} .

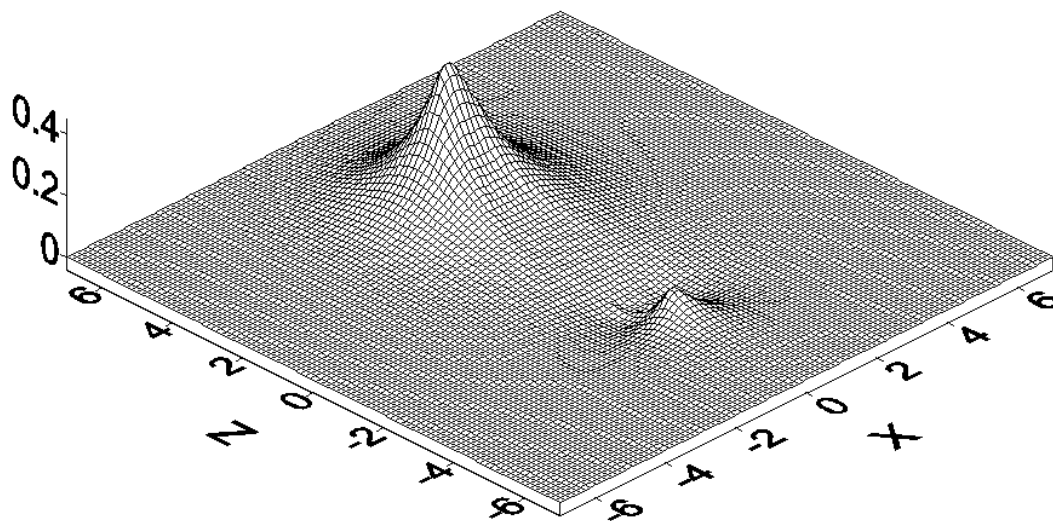
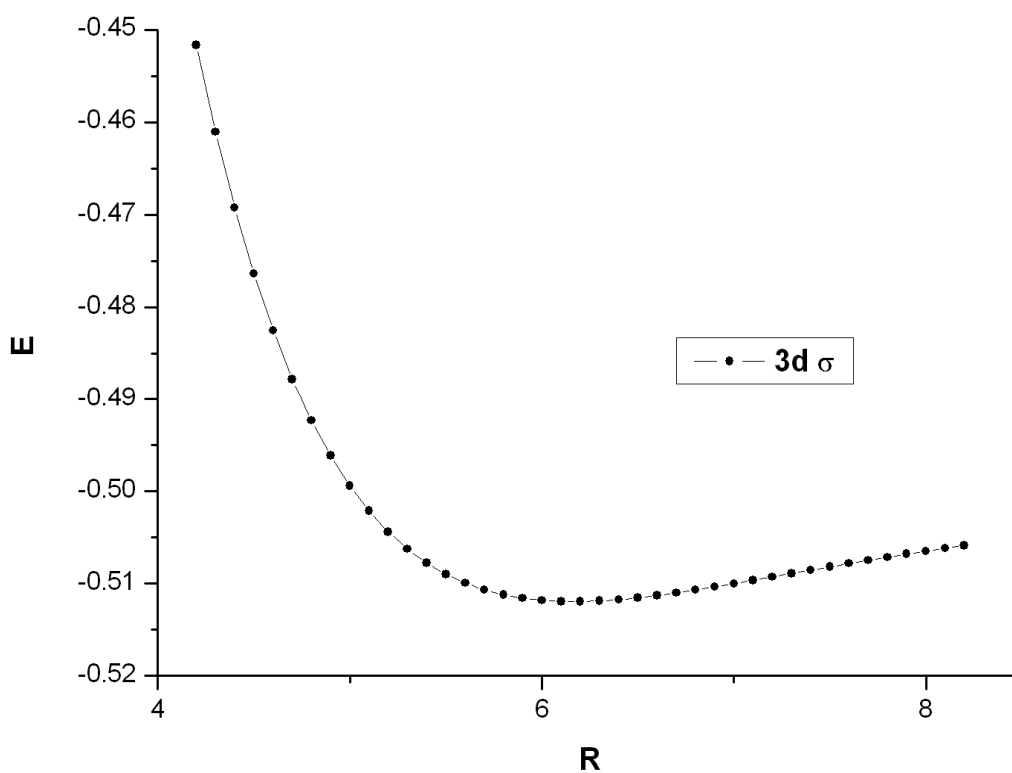


Figura 5: Gráfico da Energia total (au) em função da distância internuclear R (au) para o orbital $3d\sigma$ ($R_e=6.2$) da molécula LiH^{+3} .



A energia total mínima do estado $3d\sigma$ é igual a -0.5119 u.a., e o raio de equilíbrio igual a 6.2 u.a. No trabalho (Buehler, et al., 2000) o valor encontrado para o raio de equilíbrio foi $R=6$ u.a.

5.2.2 Estado Π :Tabela 13: Energias eletrônicas (u.a.) para o estado π do LiH^{3+}

R	$2p\pi$	$3p\pi$	$3d\pi$
0.5	-1.922006811691	-0.865901554656	-0.892771102504
1.0	-1.786419570863	-0.825303487349	-0.900602709251
2.0	-1.568880675810	-0.754507679331	-0.897711005985
3.0	-1.441771003966	-0.705562843219	-0.857268201006
4.0	-1.367704089488	-0.671626065562	-0.801527003617
5.0	-1.321045103004	-0.647089367678	-0.748759624453
6.0	-1.289268348483	-0.628608778436	-0.705534289077
7.0	-1.266292245966	-0.614211376805	-0.672432053833
8.0	-1.248922745111	-0.602686641088	-0.647641668663
9.0	-1.235338214090	-0.593256772782	-0.628888406851
10.0	-1.224426832067	-0.585400594292	-0.614338448537
R	$4p\pi$	$4d\pi$	$4f\pi$
0.5	-0.490308801931	-0.501600178488	-0.500893455776
1.0	-0.473057182595	-0.504470469600	-0.503573504481
2.0	-0.441964338683	-0.501106936505	-0.513870968111
3.0	-0.419039305252	-0.483799586600	-0.527317182267
4.0	-0.401971431926	-0.461701717125	-0.536388070746
5.0	-0.388789943620	-0.440384355354	-0.535723885899
6.0	-0.378278100240	-0.421765598235	-0.525187840542
7.0	-0.369679953944	-0.406153940467	-0.507550154475
8.0	-0.362504700933	-0.393246456277	-0.486203895007
9.0	-0.356419272667	-0.382568424248	-0.463945522106
10.0	-0.351188919610	-0.373662266372	-0.442582325638

Energias Eletrônicas (-E) para os estados $2p\pi$ e $3d\pi$ comparadas com as de outros trabalhos:

Tabela 14: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $2p\pi$ do LiH^{3+}

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	1.786419570863	1.786416123
2.0	1.568880675810	1.568880480
5.0	1.321045103004	1.321045081
10	1.224426832067	1.224426832

Tabela 15: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $3d\pi$ do LiH^{3+}

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	0.900602709251	0.900602483
2.0	0.897711005985	0.897710900
5.0	0.748759624453	0.748759405
10	0.614338448537	0.614338173

Novamente, temos resultados com bom acordo em relação aos encontrados na literatura, tanto para o estado $2p\pi$ quanto para o $3d\pi$.

5.2.3 Estado Δ :Tabela 16: Energias eletrônicas (u.a.) para o estado delta do LiH^{3+}

R	3d δ	4d δ	4f δ
0.5	-0.880835770867	-0.496613876487	-0.498533478924
1.0	-0.860340940365	-0.488050170080	-0.494369614662
2.0	-0.805712689752	-0.465141173907	-0.480347467439
3.0	-0.753713467028	-0.442628172351	-0.462789211753
4.0	-0.711503792415	-0.423326309460	-0.444934518984
5.0	-0.678854580067	-0.407367370954	-0.428335703470
6.0	-0.653820280786	-0.394254018737	-0.413568358684
7.0	-0.634436971998	-0.383421485457	-0.400723146837
8.0	-0.619162385474	-0.374384263771	-0.389669055362
9.0	-0.606889408120	-0.366759498621	-0.380188927574
10.0	-0.596844959199	-0.360254415070	-0.372048636546

Energias Eletrônicas (-E) para os estados 3d δ e 4f δ comparadas com as de outros trabalhos:

Tabela 17: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado 3d δ do LiH^{3+}

R	Resultado nosso	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	0.860340940365	0.860339319
2.0	0.805712689752	0.805712152
5.0	0.678854580067	0.678854201
10	0.596844959199	0.549555088

Tabela 18: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado 4f δ do LiH³⁺

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	0.494369614662	0.499830120
2.0	0.480347467439	0.497733326
5.0	0.428335703470	0.465001745
10	0.372048636546	0.335193937

Para o estado 3d δ os resultados da literatura concordam com os nossos.

Entretanto, novamente para o estado 4f δ temos uma discordância verificada já na segunda ou terceira casa.

5.3 BeH⁴⁺

5.3.1 Estado Σ :

Tabela 19: Energias eletrônicas (em u.a.) para o estado sigma do BeH⁴⁺

R	1s σ	2s σ	2p σ	3s σ
0.5	-9.967536983870	-2.764643273121	-3.407857329154	-1.277863491186
1.0	-9.009253974435	-2.553284492484	-3.401943488011	-1.205047397784
2.0	-8.500592345526	-2.357651063081	-2.802190900069	-1.125134925647
3.0	-8.333444964853	-2.264056860035	-2.453367343511	-1.079079758395
4.0	-8.250034849947	-2.209162588043	-2.307499171633	-1.048408291009
5.0	-8.200014193387	-2.173112325741	-2.234413801465	-1.026366023770
6.0	-8.166673491654	-2.147638425311	-2.189811396663	-1.009716568642
7.0	-8.142860829945	-2.128687925698	-2.159537281101	-0.996680987336
8.0	-8.125002269673	-2.114042276845	-2.137604801315	-0.986191597422
9.0	-8.111113302319	-2.102385684994	-2.120975958675	-0.977566021258
10.0	-8.100005177406	-2.092888614881	-2.107932535839	-0.970346746000
R	3p σ	3d σ	4d σ	4f σ
0.5	-1.461979248204	-1.408098577523	-0.789425356848	-0.783764439549
1.0	-1.442136091051	-1.481242537889	-0.819967865641	-0.791768044894
2.0	-1.284881791225	-1.720722676944	-0.883050342962	-0.833049795037
3.0	-1.180692511561	-1.700863898645	-0.847572430691	-0.929299600279
4.0	-1.117916127053	-1.528079721941	-0.787428474884	-1.029748345571
5.0	-1.076876580782	-1.358566104294	-0.734014487694	-1.071399601895
6.0	-1.048066321162	-1.224441802027	-0.69201342995	-1.0691910081453
7.0	-1.026775221540	-1.127091204639	-0.662803301849	-1.043997291169
8.0	-1.010426895393	-1.068677013964	-0.640663878287	-1.000464551726
9.0	-0.997495078171	-1.037948076104	-0.623844133983	-0.949293761181
10.0	-0.987019474485	-1.017960679128	-0.610620689792	-0.904018524426

Energias Eletrônicas (-E) para os estados $1s$ e $2p\sigma$ comparadas com as de outros trabalhos:

Tabela 20 Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $1s$ do BeH^{4+}

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	9.009253974435	9.009253870
2.0	8.500592345526	8.500592339
5.0	8.200014193387	8.200014193
10	8.100005177406	8.100005177

Tabela 21: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $2p\sigma$ do BeH^{4+}

R	Resultado nosso	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	3.401943488011	3.401942844
2.0	2.802190900069	2.802190563
5.0	2.234413801465	2.234413671
10	2.107932535839	2.107932542

Para o BeH^{4+} nos estados $1s$ e $2p\sigma$ nossos resultados têm boa concordância com os encontrados na literatura.

Figura 6: Gráfico em 3D da Função de onda para o orbital $4f\sigma$ da molécula BeH^+ .

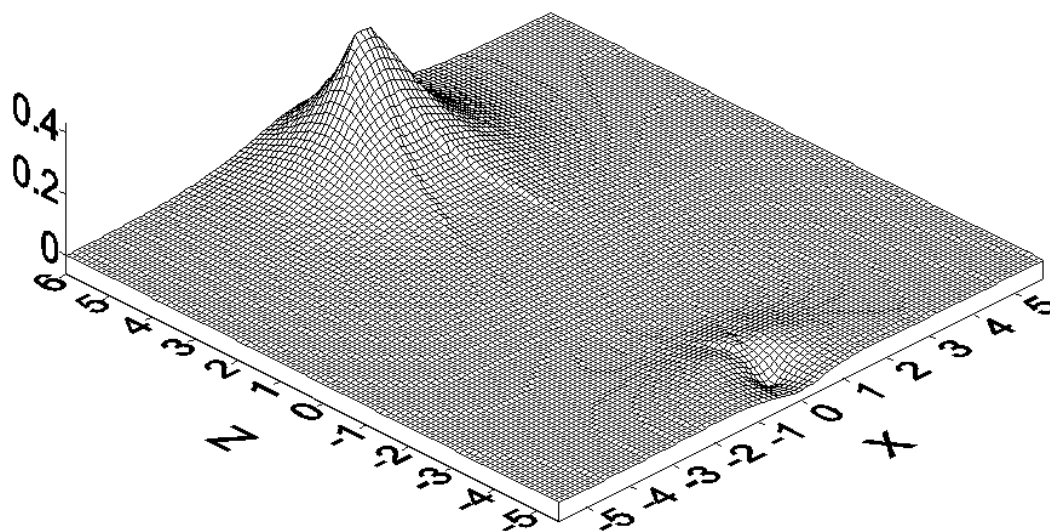
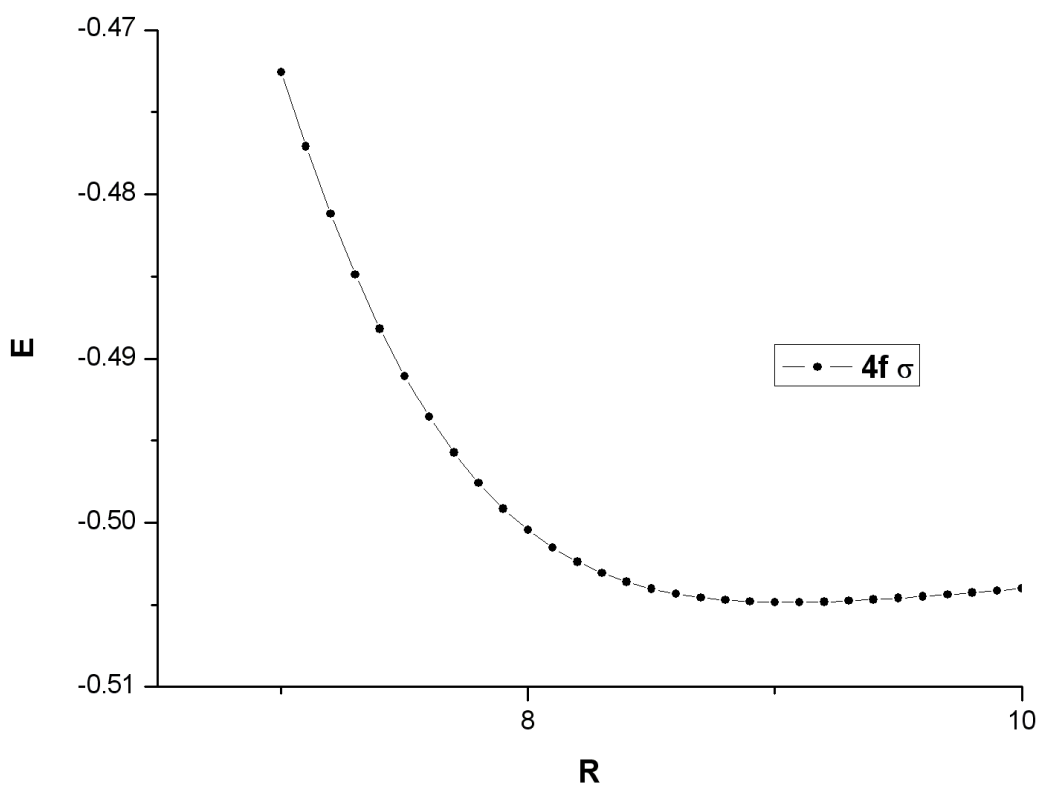


Figura 7: Gráfico da Energia total (au) em função da distância internuclear R (au) para o orbital $4f\sigma$ ($R_e=9.1$) da molécula BeH^{+4} .



A energia total mínima do estado $4f\sigma$ é igual a -0.5049 u.a., e o raio de equilíbrio igual a 9.1 u.a. No trabalho (Buehler, et al., 2000) o correspondente valor é $R=9$ u.a.

5.3.2 Estado Π :Tabela 22: Energias eletrônicas para o estado π do BeH^{4+}

R	$2p\pi$	$3p\pi$	$3d\pi$
0.5	-2.976717768859	-1.345225765295	-1.396416744368
1.0	-2.755697803806	-1.278255523091	-1.406323882791
2.0	-2.464633031753	-1.177693321707	-1.367933938889
3.0	-2.322501938676	-1.115711553053	-1.276715861700
4.0	-2.245209125394	-1.075053253392	-1.190941340155
5.0	-2.197455361483	-1.046537277440	-1.127581403308
6.0	-2.165154702862	-1.025488842424	-1.083658003380
7.0	-2.141886335155	-1.009338603655	-1.052766594213
8.0	-2.124339957203	-0.996567390119	-1.030163327001
9.0	-2.110642145788	-0.986222116282	-1.012970452375
10.0	-2.099654931802	-0.977675632403	-0.999469703235
R	$4p\pi$	$4d\pi$	$4f\pi$
0.5	-0.762846015394	-0.784311232956	-0.783109776190
1.0	-0.734274077381	-0.787440249638	-0.788641250095
2.0	-0.689205133738	-0.769199557524	-0.807939128091
3.0	-0.658807664914	-0.732782227284	-0.823555419634
4.0	-0.637056966072	-0.697796703063	-0.818064525947
5.0	-0.620641670701	-0.669290374833	-0.791850288641
6.0	-0.607772206259	-0.646945950704	-0.755432797683
7.0	-0.597394368720	-0.629391724739	-0.718103518428
8.0	-0.588841116744	-0.615385328741	-0.684973612550
9.0	-0.581667041723	-0.604006205994	-0.657917817621
10.0	-0.575562167166	-0.594603245604	-0.636777764934

Energias Eletrônicas (-E) para os estados $2p\pi$ e $3d\pi$ comparadas com as de outros trabalhos:

Tabela 23: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $2p\pi$ do BeH^{4+}

R	Esse trabalho	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	2.755697803806	2.755696253
2.0	2.464633031753	2.464632907
5.0	2.197455361483	2.197455355
10	2.099654931802	2.099654932

Tabela 24: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado $3d\pi$ do BeH^{4+}

R	Resultado nosso	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	1.406323882791	1.406323230
2.0	1.367933938889	1.367933771
5.0	1.127581403308	1.127581064
10	0.999469703235	0.941621615

Para os estados $2p\pi$ e $3d\pi$ nossos resultados têm boa concordância com os encontrados na literatura.

5.3.3 Estado Δ :Tabela 25: Energias eletrônicas (u.a.) para o estado delta do BeH^{4+}

R	3d δ	4d δ	4f δ
0.5	-1.372518461136	-0.774378294108	-0.778218296793
1.0	-1.333596952234	-0.758160655544	-0.769841366181
2.0	-1.242288848067	-0.719623201765	-0.743574196190
3.0	-1.167372500017	-0.686108643652	-0.713796405862
4.0	-1.113418825285	-0.659803101342	-0.686238929353
5.0	-1.075097863594	-0.639360915385	-0.662682498166
6.0	-1.047247311186	-0.623264676828	-0.643180394539
7.0	-1.026350141639	-0.610354278812	-0.627186710458
8.0	-1.010185478662	-0.599808399485	-0.614041666474
9.0	-0.997348224193	-0.591050826750	-0.603152369276
10.0	-0.986925202770	-0.583672358472	-0.594039045804

Energias Eletrônicas (-E) para os estados 3d δ e 4f δ comparadas com as de outros trabalhos:

Tabela 26: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado 3d δ do BeH^{4+}

R	Resultado nosso	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	1.333596952234	1.333594904
2.0	1.242288848067	1.242288276
5.0	1.075097863594	1.075097581
10	0.986925202770	0.986925200

Tabela 27: Energias eletrônicas (-E em u.a.) para o estado 4f δ do BeH⁴⁺

R	Resultado nosso	(Guseinov, et al., 2008)
1.0	0.769841366181	0.780641012
2.0	0.743574196190	0.773862918
5.0	0.662682498166	0.703197578
10	0.594039045804	0.609443596

Para o estado 3d δ nossos resultados têm boa concordância com os encontrados na literatura. E novamente no estado 4f δ os resultados discordam.

Conclusões:

Através de uma nova abordagem para o problema quântico-relativístico, construída diretamente a partir dos princípios básicos da teoria da relatividade especial, encontramos os valores dos níveis de energia eletrônica para os íons heteromoleculares HeH^{2+} , LiH^{3+} e BeH^{4+} em função das distâncias nucleares.

Nesse novo modelo a solução dos problemas quânticos pode ser conduzida utilizando-se a própria equação de movimento, a conhecida equação de Hamilton-Jacobi relativística e, portanto, não existem dificuldades trazidas pelo problema da unificação da mecânica quântica usual com a teoria da relatividade, uma vez que os espaços quânticos e relativísticos já estão unificados desde a concepção de origem, a partir de onde nossas equações foram obtidas.

O método de Hylleraas em associação com as séries de Wind-Jaffe foi aplicado a esses íons heteromoleculares obtendo bons resultados quando comparados com outros encontrados na literatura. Isso nos faz acreditar que o método desenvolvido pode ser válido para outros sistemas como moléculas de Hidrogênio e o átomo Hélio.

Anexo: Programa utilizado para calcular a energia eletrônica em linguagem Maple

```

> hh:=proc(n,l,m,R,nn)
> restart:
> st:= time():
> with(plots):
> with(VectorCalculus):
> with(LinearAlgebra):
> with(VectorCalculus):
> Digits:=13:
> jjj:=25:
> lll:=25:
> za:=2.0; #número atômico do primeiro átomo
> zb:=1.0; #número atômico do segundo átomo
> xx1:=-(za+zb)**2)/(2*n**2);
> xx2:=1*(1+1);
> printf(" R k e E || e - e0||/|| e|| \n\n");
> x0:=Vector([xx1,xx2]):
> for kkk from 0 to nn do

> R1:=R+0.1*kkk;
> q:=R1*sqrt(-x1/2);
> v:=(za-zb)*sqrt(-2/x1);
> s:=(za+zb)*sqrt(-2/x1);

> for r from 0 to jjj do
> b(r):=(m+r)*(m+r+1)-q**2-x2;
> d(r):=(q*(2*m+r+1)*(2*m+v+2*r+2))/(2*m+2*r+3);
> c(r):=(q*r*(v-2*m-2*r))/(2*m+2*r-1);
> end do:

> dd1:=b(0);
> dd2:=b(1)*dd1-c(1)*d(0);
> for j from 2 to lll-1 do
> f(1):=b(j)*dd2-c(j)*d(j-1)*dd1;
> dd1:=dd2;
> dd2:=f(1);
> end do ;
> ff:=f(1);

```

```

> for r from 0 to jjj do
> bb(r):=-q**2 -2*r*(r+m)+(2*q+1)*(s/2-1)+(m+2*r)*(s/2-2*q-1)-x2;
> dd(r):=(r+1)*(m+r+1);
> cc(r):=(s/2-r)*(s/2-m-r);
> end do ;

> d1:=bb(0);
> d2:=bb(1)*d1-cc(1)*dd(0);
> for j from 2 to jjj-1 do
> f(2):=bb(j)*d2-cc(j)*dd(j-1)*d1;
> d1:=d2;
> d2:=f(2);
> end do :
> gg:=d2:

> F:=[ff,gg]:
> J:=Jacobian(F,[x1,x2]):
> N:=20:
> tol:=1.0e-13:
> for k from 1 to N do
> Jk:=subs({x1=x0[1],x2=x0[2]},J);
> Fk:=Vector(subs({x1=x0[1],x2=x0[2]},F));
> Hk:=LinearAlgebra[LinearSolve](Jk,-Fk);
> x:=x0+Hk;
> err := linalg[norm](Hk,2)/linalg[norm](x,2);
> if(err < tol) then
> break;
> fi;
> x0:=x;
> od:
> printf("%6.2f %2d %20.16f %20.16f %6.2f 10e\n",R1,k,x[1],x[1]+(za*zB/R1),x[2],err);
> od:
> T:=(time() - st)/60;           #tempo de cálculo em minutos
> end:

> # x[1] – energia eletrônica
> # x[2] – constante de acopamento A
> # err – erro relativo
> # tol – parâmetro de convergência
> # k – número de interações para a convergência
> # R – distância internuclear
> # xx1 – chute inicial para a energia
> # xx2 – chute inicial para a constante A
> # s – paridade do polinômio de Legendre
> # nn – número de cálculo a ser feito

```

> hh(1,0,0,0.1,200);

#entrada

R	k	e	E	$\ e - e_0\ /\ e\ $
0.10	21	-4.4113168705374202	15.5886831294600000	-0.01 2.703123e-13
0.20	21	-4.2326947144337099	5.7673052855660000	-0.04 4.638608e-13
0.30	21	-4.0341349061338318	2.6325317605320000	-0.08 2.844049e-13
0.40	21	-3.8420581269693983	1.1579418730310000	-0.13 1.353096e-12
0.50	21	-3.6655439437305652	0.3344560562690000	-0.20 2.548315e-13
0.60	21	-3.5068886215069188	-0.1735552881730000	-0.28 1.420605e-13
0.70	7	-3.3657548076384409	-0.5086119504960000	-0.38 1.713317e-14
0.80	21	-3.2408421008942461	-0.7408421008940000	-0.49 4.662319e-13
0.90	6	-3.1305699388550634	-0.9083477166330000	-0.61 7.900283e-14
1.00	7	-3.0333525180757528	-1.0333525180760000	-0.75 7.028125e-14
1.10	8	-2.9477014856484405	-1.1295196674660000	-0.91 7.932037e-14
1.20	21	-2.8722564466163156	-1.2055897799490000	-1.08 6.624404e-13
1.30	21	-2.8057870037971826	-1.2673254653350000	-1.27 4.253325e-13
1.40	21	-2.7471854297793157	-1.3186140012080000	-1.48 4.604926e-13
1.50	21	-2.6954577970976818	-1.3621244637650000	-1.71 1.190808e-12
1.60	21	-2.6497161113270926	-1.3997161113270000	-1.96 2.899723e-13
1.70	21	-2.6091716349270655	-1.4327010466920000	-2.23 1.070842e-12
1.80	21	-2.5731287621575385	-1.4620176510470000	-2.52 1.885834e-13
1.90	10	-2.5409787645668369	-1.4883471856200000	-2.83 6.469340e-14
2.00	21	-2.5121930165898680	-1.5121930165900000	-3.16 8.651583e-13
2.10	21	-2.4863156502818091	-1.5339346979010000	-3.51 6.995243e-13
2.20	21	-2.4629558346461260	-1.5538649255550000	-3.88 2.358167e-13
2.30	21	-2.4417799893723426	-1.5722147719810000	-4.27 2.534342e-13
2.40	21	-2.4225042465735265	-1.5891709132410000	-4.69 1.088898e-12
2.50	7	-2.4048874116513721	-1.6048874116510000	-5.12 8.352720e-14
2.60	21	-2.3887245866199680	-1.6194938173890000	-5.57 1.276043e-12
2.70	21	-2.3738415344207402	-1.6331007936800000	-6.05 1.388656e-12
2.80	15	-2.3600897949179962	-1.6458040806320000	-6.54 9.365425e-14
2.90	20	-2.3473425163776582	-1.6576873439640000	-7.06 6.087103e-14
3.00	21	-2.3354909384199813	-1.6688242717530000	-7.59 7.553909e-13
3.10	21	-2.3244414495397661	-1.6792801592170000	-8.15 3.106685e-13
3.20	18	-2.3141131396135624	-1.6891131396140000	-8.73 7.373938e-14
3.30	17	-2.3044357715078703	-1.6983751654470000	-9.32 9.498727e-14
3.40	21	-2.2953481032215821	-1.7071128091040000	-9.94 2.663463e-13
3.50	19	-2.2867965004188338	-1.7153679289900000	-10.58 7.330016e-14
3.60	21	-2.2787337881991712	-1.7231782326430000	-11.24 2.181114e-13
3.70	21	-2.2711182991455234	-1.7305777586050000	-11.91 7.115109e-13
3.80	21	-2.2639130820091551	-1.7375972925350000	-12.61 5.939506e-13
3.90	21	-2.2570852418539689	-1.7442647290330000	-13.33 1.492280e-12
4.00	21	-2.2506053878271857	-1.7506053878270000	-14.07 1.561937e-12
4.10	21	-2.2444471691861430	-1.7566422911370000	-14.83 1.853028e-12
4.20	21	-2.2385868837536047	-1.7623964075640000	-15.60 2.646829e-13
4.30	21	-2.2330031462380751	-1.7678868671680000	-16.40 1.693873e-12
4.40	21	-2.2276766059017921	-1.7731311513570000	-17.22 5.728014e-13
4.50	15	-2.2225897052398875	-1.7781452607960000	-18.06 7.488597e-14
(...)				
19.90	21	-2.0502678212340921	-1.9497653086710000	-386.08 6.253827e-12
20.00	21	-2.0500177434259861	-1.9500177434260000	-390.02 2.146141e-12
20.10	21	-2.0497702452930366	-1.9502677577310000	-393.98 8.322059e-13

Tempo de Cálculo: 115.850800000

Bibliografia

Arteca, G. A. e Mezey, P. G. 1987. Simple analytic bounds for the electronic energy from level set boundaries of nuclear charge space. *Physical Review A*. 1987, Vol. 35, pp. 4044-4050.

Aubert, M., Bessis, N. e Bessis, G. 1974. Prolate-spheroidal orbitals for homonuclear and heteronuclear diatomic molecules. *Physical Review A*. 1974, Vol. 10, pp. 51-60.

Bates, D. R. e Carson, T. R. 1956. Exact Wave Functions of HeH_2^+ . *Proceedings of the Royal Society A*. 1956, Vol. 234, pp. 207-217.

Bates, D. R. e Reid, R.H.G. 1968. Electronic Eigenenergies of the Hydrogen Molecular Ion. *Advances in Atomic and Molecular Physics*. 1968, Vol. 4, pp. 13-35.

Bates, D.R., Ledsham, K. e Stewart, A. L. 1953. Wave Functions of the Hydrogen Molecular Ion. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 1953, Vol. 246, pp. 215-240.

Buehler, E. J, et al. 2000. Semiclassical energies of low-lying states of one-electron diatomics. *Chemical Physics*. 2000, Vol. 253, pp. 219-230.

Campos, J. A., et al. 2006. Determination of Electronic Energy Levels for the Heteromolecular Ions HeH_2^+ , LiH_3^+ , and BeH_4^+ From the Hamilton-Jacobi Equation. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2006, Vol. 106, pp. 2587-2596.

Campos, Jonathas Antunes. 2005. *Determinação das energias eletrônicas e correspondentes níveis vibracionais nos íons moleculares H_2^+ , D_2T , T_2T , HD^+ e DT^+ através da equação de Hamilton-Jacobi.* s.l. : Dissertação de Mestrado, 2005.

Dey, B. K., Janicki, M. R. e Ayers, P. W. 2004. Hamilton-Jacobi equation for the least-action / least-time dynamical path based on fast marching method. *Journal of Chemical Physics.* 2004, Vol. 121, pp. 6667-6679.

Etemadi, B. e Jones, H. W. 1993. Accurate LCAO ground state calculations of HeH_2^+ using slater-type orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry.* 1993, Vol. 27, pp. 755-758.

Guseinov, I. I, Sahin, E e Aydın, R and Bağcı, A. 2008. Use of basis sets of psi-a-exponential type orbitals in calculation of electronic energies for one-electron diatomic molecules by single-zeta approximation. *Physica Scripta.* 2008, Vol. 77, pp. 045302-045307.

Hylleraas, E. A. 1929. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Zeitschrift für Physik* A. 1929, Vol. 54, pp. 347-366.

Jaffé, G. 1934. Zur Theorie des Wasserstoffmoleküliions. *Zeitschrift für Physik A* . 1934, Vol. 87, pp. 535-544.

Laaksonen, L., Pyykkö, P. e Sundholm, D. 1983. Two-dimensional full numerical solutions of molecular Schrödinger equations. *International Journal of Quantum Chemistry.* 1983, Vol. 23, 1, pp. 309-317.

Lemos, Nivaldo A. 2004. *Mecânica Analítica.* s.l. : Editora Livraria da Física, 2004.

Madsen, M. M. e Peek, J. M. 1970. Eigenparameters for the lowest twenty electronic states of the hydrogen molecule ion. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1970, Vol. 2, pp. 171-204 .

Nascimento, D. L. e Fonseca, A. L. A. 2006. New Approach Using the Relativistic Hamilton-Jacobi Equation to Evaluate the Correct Energy Levels for the Hydrogen Atom. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2006, Vol. 106, pp. 2779-2789.

— . **2003.** Relativistic Method to Get Analytic Solutions for Many-Body Problems: Application to the H₂. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2003, Vol. 95, pp. 274-280.

Nascimento, D. L., Fonseca, A. F. A. e Portilho, O. 2004. Determination of the Helium Atom Ground State through the Hamilton-Jacobi Equation. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2004, Vol. 103, pp. 505-508.

Nascimento, Daniel L. 2003. *Uma nova abordagem quântico-relativística para o problema de muitos corpos, com aplicação até quatro corpos*. Brasília : PhD thesis, 2003.

Popa, A. 2003. Connection between the periodic solutions of the Hamilton–Jacobi equation and the wave properties of the conservative bound systems. *Journal of Physics A*. 2003, Vol. 36, pp. 7569-7578.

Power, J. D. 1973. Expand Fixed Nuclei Two-Centre Problem in Quantum Mechanics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 1973, Vol. 274, pp. 663-697.

Rajani, S. S., Kapoor, A. K. e Panigrahi, P. K. 2004. Bound state wave functions through the quantum Hamilton-Jacobi formalism. *Modern Physics Letters A*. 2004, Vol. 19, pp. 1457-1468.

Tergiman, Y. S. 1996. Continuum radial wavefunctions for the one-electron state of the Coulomb two-centre problem: characteristic exponent and Hill determinant. *J Phys B*. 1996, Vol. 29, pp. 1035-1044.

Thompson, J. W. e Wilson, S. 1992. Universal basis sets of elliptical functions. Potential energy curves for some one-electron diatomic molecules. *J Phys B*. 1992, Vol. 25, pp. 621-628.

Wells, B. H e Wilson, S. 1989. On the accuracy of the algebraic approximation in molecular electronic structure calculations: I. Calculations for H₂⁺, HeH₂⁺, H₂, and HeH' using basis sets of atom-centred Gaussian-type functions. *Journal of Physics B*. 1989, Vol. 22, pp. 1285-1295.

Wilson, A. H. 1928. A Generalised Spheroidal Wave Equation. *Proceedings of the Royal Society A*. 1928, Vol. 118, pp. 617-635.

— . **1928.** The Ionised Hydrogen Molecule. *Proceedings of the Royal Society A*. 1928, Vol. 118, pp. 635-647.

Wind, H. 1965. Electron Energy for H₂⁺ in the Ground State. *The Journal of Chemical Physics*. 1965, Vol. 42, pp. 2371-2373.

Winter, T. G., Duncan, M. D. e Lane, N. F. 1977. Exact eigenvalues, electronic wavefunctions and their derivatives with respect to the internuclear separation for the lowest 20 states of the HeH₂⁺ molecule. *J Phys B*. 1977, Vol. 10, pp. 285-304.