

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO,
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
CÂMPUS DE VOTUPORANGA

ALEXANDRE JITSUO FUZITA

MÉTODO VARIACIONAL PARA AUTOVALORES DE ENERGIA DE ASPECTOS
VIBRACIONAIS PARA A MOLÉCULA DE H_2 CONFINADA

Votuporanga
2022

Alexandre Jitsuo Fuzita

MÉTODO VARIACIONAL PARA AUTOVALORES DE ENERGIA DE ASPECTOS
VIBRACIONAIS PARA A MOLÉCULA DE H_2 CONFINADA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência parcial para obtenção do diploma do Curso de Licenciatura em Física no Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Câmpus Votuporanga.

Orientador: Prof. Dr. Josimar Fernando da Silva

Votuporanga
2022

FICHA CATALOGRÁFICA

F996m Fuzita, Alexandre Jitsuo, 2001-
Método variacional para autovalores de energia de aspectos vibracionais para a molécula de H₂ confinada / Alexandre Jitsuo Fuzita – Votuporanga: IFSP, 2022.
41 p. : il. color.; 29,8 cm.
Bibliografia: p. 36-38
Inclui apêndice.

Orientador: Josimar Fernando da Silva
Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, 2022.

1. Mecânica quântica. 2 Sistema confinado. 3. Potencial de Morse. 4. Método variacional. 5. Autovalores de energia. 6. Molécula de hidrogênio. I. Título.

CDD – 540

Alexandre Jitsuo Fuzita

**MÉTODO VARIACIONAL PARA AUTOVALORES DE ENERGIA DE
ASPECTOS VIBRACIONAIS PARA A MOLÉCULA DE H_2 CONFINADA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial
para obtenção do diploma do Curso
de Licenciatura em Física no Instituto
de Educação, Ciência e Tecnologia
de São Paulo – Câmpus
Votuporanga.

Orientador: Prof. D.r Josimar
Fernando da Silva.

Aprovado pela banca examinadora em 29 de novembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA:

Jose Renato Campos

Prof. D.r Jose Renato Campos.

Robyson S Machado

Prof. D.r Robyson dos Santos Machado.

Josimar Fernando da Silva

Prof. D.r Josimar Fernando da Silva.

Aos meus pais, amigos e a todos que me apoiaram e me deram forças para realizar este
trabalho,

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Dedico e agradeço a minha família por todo apoio durante este período escolar.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Josimar Fernando Silva, pela forma como conduziu o processo de elaboração deste trabalho e pela atenção a mim dispensada no decorrer de todo o período da graduação.

Agradeço a todos os professores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, campus Votuporanga, especialmente aos que ministram aulas no que eu considero o melhor curso de licenciatura em física do sistema solar.

Agradeço a todos os companheiros de curso e aos egressos por me auxiliarem na produção deste trabalho, especialmente ao Leonan Augusto Massete Pera.

Agradeço ao IFSP-Votuporanga por proporcionar experiências incríveis e inesquecíveis desde de 2016, quando ingressei no curso Técnico em Mecatrônica Integrado ao Ensino Médio, e, posteriormente, no curso de Licenciatura em Física.

Agradeço ao Gabriel Callegari, Daniela Elizeu, Vitor Ferrara, Marco Texeira e Rafela Coutinho, grandes amigos que conheci durante a graduação e que me apoiaram para chegar até aqui.

"Houston, we have a problem"
Jim Lovell - Astronauta da Apollo 13

RESUMO

O presente trabalho aplica o Método Variacional para encontrar os autovalores de energia na molécula de Hidrogênio confinada, com o objetivo de calcular, numericamente, autovalores de energia para o estado fundamental da molécula de H_2 no potencial de Morse confinado. A pesquisa foi realizada, primeiramente, de maneira exploratória, com o interesse em bibliografias que auxiliem na compreensão do Método Variacional e da molécula de H_2 . Em seguida, foram estudados os diferentes potenciais que podem descrever o movimento vibracional de moléculas diatômicas, no caso deste trabalho, o potencial de Morse confinado, ou seja, com restrições espaciais. Posteriormente, foi utilizado o Método Variacional para encontrar os autovalores de energia na molécula de H_2 confinada, finalizando a comparação com os autovalores de energia encontrados na literatura. O estudo intenciona demonstrar a confiabilidade do Método Variacional para o potencial de Morse confinado na molécula de H_2 . Os resultados desta pesquisa básica podem contribuir e auxiliar em estudos sobre sistemas confinantes, como, por exemplo: aperfeiçoamento de diodos orgânicos emissores de luz (OLED's) e avanços em estudos sobre o enovelamento de proteínas.

Palavras-chave: Mecânica Quântica. Sistema confinado. Potencial de Morse. Método Variacional. Autovalores de energia. Molécula de Hidrogênio.

ABSTRACT

This work uses the Variational Method to determine the energy eigenvalues for the confined hydrogen molecule, and numerically calculate energy eigenvalues for the ground state of the H_2 molecule in the confined Morse potential. The research was carried out, first, in an exploratory way, with the interest in bibliographies that help in the understanding of the Variational Method and the molecule of H_2 . Then, the different potentials that can describe the vibrational motion of diatomic molecules were studied, in the case of this work, the confined Morse potential, that is, with spatial restrictions. Subsequently, the Variational Method was used to find the energy eigenvalues for the confined H_2 molecule, ending with the comparison with the energy eigenvalues found in the literature. The study intends to demonstrate the reliability of the Variational Method for the Morse potential confined in the H_2 molecule. The results of this basic research can contribute to assist in studies on confining systems such as improvement of organic light-emitting diodes (OLED's) and advances in studies on protein folding.

Keywords: Quantum Mechanics. Confined system. Morse Potential. Variational Method. Energy eigenvalues. Hydrogen molecule.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Ilustração da Molécula de H_2 , com seu eixo de vibração	17
Figura 2	Minimização da razão de Rayleigh pelo programa Geogebra.	22
Figura 3	Gráfico do potencial harmônico plotado no programa Geogebra.	25
Figura 4	Gráfico do potencial de Morse plotado no programa Geogebra.	27
Figura 5	Gráfico do potencial confinante plotado no programa Geogebra.	29
Figura 6	Potencial de Morse confinado plotado no programa Geogebra.	30
Figura 7	Potencial de Morse que atua sob a molécula de H_2 livre, plotado no programa MAPLE.	34
Figura 8	Energia vibracional da molécula de Hidrogênio para diferentes comprimentos de confinamento, plotado no SciDAVis.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Polinômios de Laguerre	28
Tabela 2	Unidades atômicas utilizadas e suas respectivas conversões para unidades do Sistema Internacional de Unidades (SI).	33
Tabela 3	Comparação da energia vibracional do estado fundamental da molécula de H ₂ para o potencial de Morse confinado, calculada pelo Método Variacional.	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ESIT	Equação de Schrödinger Independente do Tempo
MQS	Mecânica Quântica Supersimétrica
MV	Método Variacional
OLEDs	<i>Organic light-emitting diodes</i> (diodos orgânicos emissores de luz)

LISTA DE SÍMBOLOS

h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck dividido por 2π
$\psi(x)$	Autofunção
ψ_{trial}	Autofunção teste
$\psi(x)^*$	Complexo Conjugado da Autofunção
$V(x)$	Função Potencial
$V(0)$	Função Potencial na posição inicial
$V'(0)$	Primeira derivada da função Potencial na posição inicial
$V''(0)$	Segunda derivada da função Potencial na posição inicial
$E(\psi(x))$	Autovalor de Energia via Método Variacional
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
$\langle H \rangle$	Valor esperado de H
X	Raio de Confinamento
E_n	Energia encontrada pelo Método Variacional
E_{gs}	Energia do estado fundamental (<i>ground state</i>)
Li_2	Molécula de Lítio
H_2	Molécula de Hidrogênio
NaH	Molécula de Hidreto de sódio
m	Massa do sistema
ω	Frequência associada a molécula
k	Constante de proporcionalidade
D_e	Constante da energia de dissociação
x_0	Distância de equilíbrio
α	Parâmetro relacionado à frequência de vibração da molécula diatômica
μ	Massa reduzida da molécula diatômica
β	Constante associada ao parâmetro α da molécula diatômica
a_0	Raio de Bohr

E_h	Energia de Hartree
eV	Elétron-volt
∞	Infinito
u.a.	Unidades atômicas

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	MÉTODO VARIACIONAL	19
3	POTENCIAIS VIBRACIONAIS	24
3.1	Potencial harmônico	24
3.2	Potencial de Morse	26
3.3	Sistema Confinados	28
4	SOLUÇÃO DO POTENCIAL DE MORSE CONFINADO COM O MÉTODO VARIACIONAL	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
	REFERÊNCIAS	37
	APÊNDICE	40
	APÊNDICE A – <i>SCRIPT UTILIZADO NO CÁLCULO DO PO- TENCIAL DE MORSE CONFINADO</i>	41

1 INTRODUÇÃO

No final do século XIX, em razão de alguns fenômenos físicos não poderem ser elucidados de maneira satisfatória pela Física Clássica, surge a necessidade de explicações que abarquem tais eventos, o que motivou o surgimento de uma “nova” física, hoje conhecida como Física Quântica (EISBERG; RESNICK, 1979). Como exemplos desses fenômenos, apontamos a existência de divergências entre os espectros observados experimentalmente e os previstos de maneira teórica pela Física Clássica da radiação do corpo negro (CARUSO, 1998).

A física quântica é uma generalização da Física Clássica e proporcionou grandes avanços para a comunidade científica, além das aplicações tecnológicas. Esses estudos culminaram em uma formulação que descreve o comportamento das partículas, a Equação de Schrödinger. Neste trabalho usaremos a Equação de Schrödinger na sua forma independente do tempo (ESIT). Esta equação desempenha uma função análoga à segunda lei de Newton na Física Clássica (GRIFFITHS, 2011), e é dada por:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x), \quad (1.1)$$

em que \hbar é a constante de Planck dividido por 2π , m é a massa do sistema, $V(x)$ descreve as forças nas quais o sistema está submetido e $\psi(x)$ a autofunção.

Atualmente, para estudar problemas que envolvem sistemas quânticos, como o comportamento vibracional das moléculas diatômicas de Li_2 e NaH (SILVA; DRIGO FILHO, 2019), são analisadas a energia vibracional das moléculas, por meio da Equação (1.1), em que $V(x)$ descreve as forças nas quais o sistema está submetido, como apresentado anteriormente, e m será substituído pela massa reduzida da molécula (μ), que pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}, \quad (1.2)$$

em que m_1 e m_2 são as massas dos átomos da molécula diatômica.

Substituindo a massa do sistema, para a massa reduzida da molécula, chegamos a ESIT unidimensional para moléculas diatômicas:

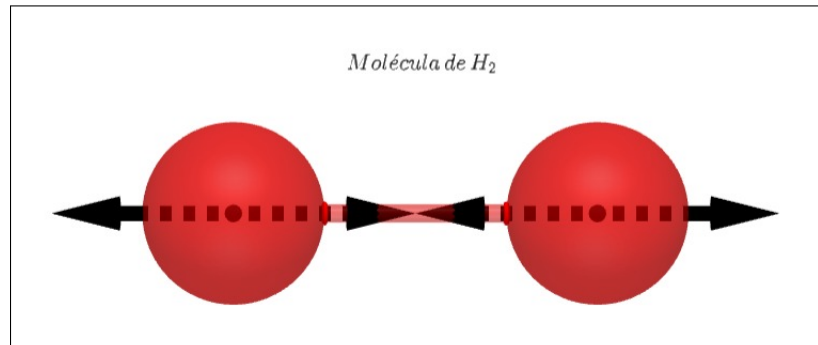
$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x), \quad (1.3)$$

A energia vibracional possui duas principais categorizações: uma acerca da molécula diatômica, em que há apenas um grau de liberdade vibracional (o alongamento da ligação), e outra para moléculas poliatômicas, nas quais há mais graus de liberdade. Na Figura 1,

temos uma molécula de H_2 , portanto uma molécula diatômica, que possui apenas um grau de liberdade sendo o alongamento da sua ligação.

Existem também as considerações relacionadas com a possibilidade de transições rotativas que acompanham transições vibracionais, que não serão abordadas, pois o foco do trabalho está nas moléculas diatômicas (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

Figura 1 – Ilustração da Molécula de H_2 , com seu eixo de vibração



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na literatura, há diversos potenciais capazes de descrever essa energia vibracional. O potencial mais comum a ser estudado é associado a uma força restauradora, que faz com que o corpo realize oscilações harmônicas (EISBERG; RESNICK, 1979). Esse potencial, na sua forma clássica, pode ser encontrado partindo de uma aproximação do movimento regido pela Lei de Hooke (GRIFFITHS, 2011), e é representado por

$$V(x) = \frac{\omega^2 \mu x^2}{2}, \quad (1.4)$$

em que ω é a frequência angular e μ a massa reduzida da molécula diatômica, como explicado previamente.

Em Atkins e Friedman (2011), a demonstração para o potencial harmônico apresenta o truncamento da expansão de Taylor, o que torna esse potencial uma boa aproximação para pequenos deslocamentos. O potencial harmônico é muito usado na física clássica, como em experimentos de movimentos oscilatórios em aulas de físicas básica, conforme mostrado por Oliveira et al. (2021).

Existem também os potenciais anarmônicos que são as melhores aproximações para os casos em que temos grandes oscilações (VARSHNI, 1988). Os termos omitidos, na expansão de Taylor, tornam-se importantes quando queremos analisar os autovalores de energia para os estados excitados, ou seja, para grandes deslocamentos.

Na literatura, um potencial usado para descrever a interação de uma molécula diatômica é o potencial de Morse (ATKINS; FRIEDMAN, 2011), dado por

$$V(x) = De \left[e^{-2\alpha(x-x_0)} - 2e^{-\alpha(x-x_0)} \right], \quad (1.5)$$

em que D_e é a constante da energia de dissociação, x_0 a distância de equilíbrio e α um parâmetro relacionado à frequência de vibração da molécula diatômica.

Outra maneira em que as moléculas diatômicas são estudadas é quando restringimos o espaço em que ela pode estar contida, que chamamos de uma molécula confinada.

Na comunidade científica, há diversos trabalhos sobre o efeito do confinamento em propriedades físicas e químicas de partículas, moléculas e sólidos, como Dahl e Springborg (1988), Almeida, Guimarães e Prudente (2005), Nascimento (2013) e Silva (2014).

Uma das moléculas diatômicas mais abundante na natureza é H_2 ; então, o estudo de seu confinamento pode resultar em diversas aplicações. Exemplificam-se como aplicações tecnológicas para os sistemas confinados de H_2 o confinamento dessas moléculas em nanoporos de carbono (GALLEGO et al., 2011), o estudo de moléculas orgânicas confinadas para a produção de diodo orgânico emissor de luz (OLEDs) (ZHANG et al., 2002) e os efeitos do confinamento na termodinâmica do enovelamento de proteínas (RATHORE; KNOTTS IV; PABLO, 2006).

Nos casos citados, são analisadas a energia vibracional da molécula, podendo ser encontrada solucionando a Equação de Schrödinger Independente do Tempo. No caso deste trabalho, o potencial de Morse confinado não possui solução analítica, diferentemente do potencial de Morse livre. Para solucionarmos a ESIT para esse potencial, necessitamos de um método matemático aproximativo. Um dos métodos presente na literatura é o Método Variacional, que será empregado em razão de se mostrar confiável, como em Canabrava e Vitiello (2003), Araujo, Borges e Filho (2006) e Reis e Vitiello (2006).

Diante do exposto, o trabalho ocupa-se em encontrar o autovalor de energia vibracional para o estado fundamental, com diferentes raios de confinamentos da molécula de H_2 sob o potencial de Morse confinado. O Capítulo 2 apresenta uma revisão sobre o Método Variacional, uma aproximação numérica para a resolução da ESIT para o potencial de Morse Confinado. O Capítulo 3 dedica-se a uma explanação sobre potenciais vibracionais responsáveis pela interação entre os átomos de uma molécula diatômica, destacando o potencial harmônico livre, o potencial de Morse livre e sistemas confinados. No Capítulo 4, trabalhamos a solução numérica do potencial de Morse com restrições espaciais para a molécula de H_2 , utilizando o método variacional. Finalizamos comparando os resultados obtidos com os presentes na literatura, no Capítulo 5, e as considerações finais, no Capítulo 6.

2 MÉTODO VARIACIONAL

A dificuldade de encontrar autovalores e autofunções para os hamiltonianos pode ser resolvida utilizando métodos aproximativos, como o método perturbativo e o Método Variacional. Na literatura, temos aplicações do método perturbativo no trabalho de Castrillo, Lima e Baliño (2004), em que é empregado o método perturbativo para a análise de sensibilidade em escoamentos bifásicos. Em Kischinhevsky e Abreu (2000), o método perturbativo possui aplicações na análise de sensibilidade de modelos balísticos. Em Lira et al. (1998), é feita análise de sensibilidade de um modelo de transferência de soluto em solos, utilizando o método perturbativo.

Temos, na literatura, aplicações do método variacional. Em Reis e Vitiello (2006), o método é aplicado junto do Método de Monte Carlo no oscilador harmônico quântico. Em Canabrava e Vitiello (2003), é aplicado ao estudo das características de uma partícula no poço de potencial infinito. Em Araujo, Borges e Filho (2006), utilizando o método é possível a investigação de uma partícula no potencial Lennard-Jones. Neste trabalho, empregamos o método variacional em razão da sua confiabilidade.

Segundo Schiff (1955), o método variacional foi usado pela primeira vez para determinar o nível aproximado de energia do estado fundamental de um sistema. O método variacional é utilizado quando não há solução analítica para o problema, sendo capaz de encontrar tal energia, estando próxima a solução exata. O método variacional também pode ser aplicado a sistemas descritos por uma Equação de Schrödinger, em cujo caso as soluções não são triviais, ou para casos em que não há solução analítica.

O método variacional é muito útil para estimar a energia e aproximar a função de onda de um hamiltoniano. Também é uma forma de avaliar e melhorar suposições sobre as formas das funções de onda em sistemas complicados. Essa avaliação e melhora das suposições acontece com a minimização dos parâmetros variacionais utilizados, que são empregados no método variacional. Podemos identificar a confiabilidade no método quando usamos em potenciais que possuem solução conhecida, como o potencial harmônico livre e o potencial de Morse livre.

O primeiro passo é supor uma autofunção de teste, denominada de *ansatz*, também nomeada de uma função teste (ψ_{trial}), e então otimizá-la (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

Podemos encontrar a relação partindo do fato de que qualquer autofunção teste não normalizada pode ser escrita como uma combinação linear das autofunções para um hamiltoniano:

$$\psi_{trial} = \sum_n c_n \psi_n, \quad (2.1)$$

em que

$$H \psi_n = E_n \psi_n. \quad (2.2)$$

Inicialmente, partindo da propriedade da autofunção normalizada:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{trial}^* \psi_{trial} dx = 1. \quad (2.3)$$

Substituindo a Equação (2.1) na Equação (2.3), obtemos:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \left(\sum_{n'} c_{n'} \psi_{n'} \right) dx \\ \implies 1 &= \sum_n c_n^* \sum_{n'} c_{n'} \int_{-\infty}^{\infty} (\psi_n^* \psi_{n'}) dx. \\ \implies 1 &= \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Isso só é verdade pois assumimos que as autofunções são ortogonais entre si; então, o Delta de Kronecker assume o valor 1, como pode ser observado em Neto (2010).

Calculando o hamiltoniano médio deslocado temos que:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{trial}^* (H - E_{gs}) \psi_{trial} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) (H - E_{gs}) \left(\sum_{n'} c_{n'} \psi_{n'} \right) dx \\ &= \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* (H - E_{gs}) \psi_{n'} dx \end{aligned}$$

Utilizando a relação encontrada na Equação (2.2), chegamos em:

$$\begin{aligned} &\sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* (E_n - E_{gs}) \psi_{n'} dx \\ &= \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} (E_n - E_{gs}) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_{n'} dx. \end{aligned}$$

Utilizando a Equação (2.3), temos:

$$\langle H \rangle = \sum_n c_n^* c_n (E_n - E_{gs}).$$

Como presente na Equação (2.4), chegamos em:

$$\langle H \rangle = (E_n - E_{gs})$$

$$\implies \langle H \rangle + E_{gs} = E_n. \quad (2.5)$$

Como já apresentado, pelo método variacional a energia encontrada deve ser maior ou igual à energia do estado fundamental, então podemos representar, matematicamente, por:

$$E_n \geq E_{gs}.$$

Com isso, podemos substituir a expressão presente na Equação (2.5). Temos:

$$\langle H \rangle + E_{gs} \geq E_{gs},$$

e

$$\langle H \rangle \geq 0.$$

Portanto, sabemos que o hamiltoniano médio deve ser maior ou igual a zero. Partindo dessa informação, podemos chegar à:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{trial}^* (H) \psi_{trial} dx \geq 0. \quad (2.6)$$

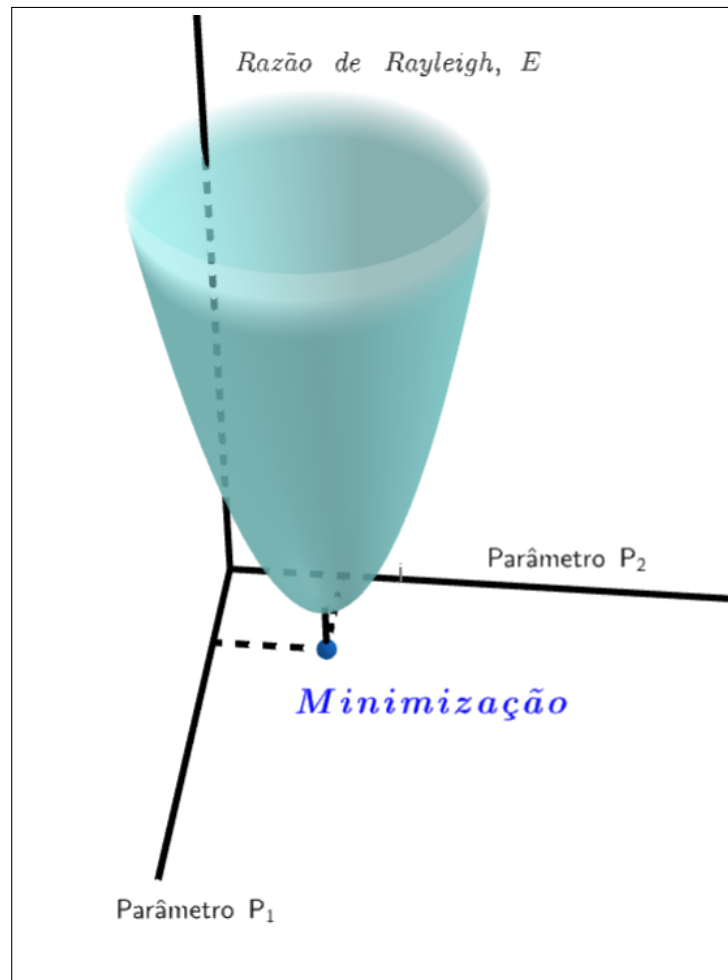
Em casos em que a autofunção não está normalizada podemos reescrever a Equação (2.6) como:

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{trial}^* (H) \psi_{trial} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{trial}^* \psi_{trial} dx} \geq 0. \quad (2.7)$$

Essa equação também é conhecida na literatura como razão de Rayleigh. Segundo Atkins e Friedman (2011) o procedimento de variação que descrevemos acima foi criado por Lord Rayleigh. Uma modificação chamada método de Rayleigh–Ritz representa a *ansatz* com uma combinação linear de funções de base fixa com coeficientes variáveis; esses coeficientes são tratados como as variáveis a serem alteradas até que o autovalor de energia otimizado seja obtido. Então autofunção de teste pode ser expressa em termos de parâmetros variacionais com o intuito de que a razão de Rayleigh seja minimizada, por exemplo quando adicionamos os parâmetros P_1 e P_2 , como ilustrado na Figura 2.

A Figura 2 exemplifica a Equação (2.7) com os parâmetros variacionais P_1 e P_2 , e que, ao serem minimizados, torna a solução da razão de Rayleigh mais precisa. Além disso, porque a razão de Rayleigh não é menor que a verdadeira energia do estado fundamental do sistema, temos uma maneira de calcular um limite superior para a verdadeira energia do sistema.

Figura 2 – Minimização da razão de Rayleigh pelo programa Geogebra.



Fonte: Adaptada de Atkins e Friedman (2011).

Em Griffiths (2011), temos que o método variacional torna possível obter o limite superior para a energia do estado fundamental (E_{gs}), frequentemente muito próximo do valor exato. Utiliza-se a função de onda não normalizada, chegando-se a:

$$E_{gs} \leq \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{trial}^* (H) \psi_{trial} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{trial}^* \psi_{trial} dx} = E_n, \quad (2.8)$$

em que H é o operador hamiltoniano; ψ é a autofunção; E_{gs} corresponde à energia exata do problema; e E_n a energia encontrada para o problema. O valor esperado do hamiltoniano no estado fundamental para a função de onda ψ é superior à energia do estado fundamental.

Griffiths (2011) afirma, ainda, que o princípio variacional pode ser utilizado para quaisquer funções de ondas, com exceção das funções descontínuas, não finitas e não unívocas.

Esse método proporciona encontrar a energia do estado fundamental de moléculas complexas. Com a finalidade de refinar o resultado obtido, podemos usar parâmetros livres na função de onda. Esses parâmetros livres devem ser minimizados para obter um valor de energia mais próximo possível do resultado exato.

Para Schiff (1955), o método variacional consiste em avaliar as integrais de uma autofunção teste, que depende de um número de parâmetros, variando-se esses parâmetros até que o valor esperado da energia seja mínimo. O resultado é um limite superior para a energia do estado fundamental do sistema, que, provavelmente, será próxima. Assim, é importante fazer uso de qualquer informação disponível na escolha da função de teste.

O uso de parâmetros variacionais pode ser interpretado como uma otimização do resultado obtido via Método Variacional. Nascimento e Prudente (2016) utilizam essa otimização da função de onda para confinamentos espaciais de sistemas quânticos. Em Nascimento (2013), a otimização é aplicada para algumas características da entropia de Shannon para sistemas atômicos confinados.

Muitos desses trabalhos utilizam *softwares* para realizar os cálculos dos autovalores de energia via método variacional, como o Maplesoft TM e o Mathematica TM. Neste trabalho, utilizaremos o Maplesoft TM, pois esse *softwar* se mostrou eficaz para os cálculos necessários para a realização da pesquisa, além de apresentar uma biblioteca com numerosos exemplos. Além disso, é válido salientar que foi utilizado a versão disponibilizada gratuitamente pela no site eletrônico do *software*, destinada para estudantes.

3 POTENCIAIS VIBRACIONAIS

Potenciais que descrevem aspectos vibracionais em sistemas atômicos e moleculares têm estados de energia quantizados (ATKINS; FRIEDMAN, 2011). Neste trabalho, vamos estudar alguns destes potenciais, como o potencial harmônico livre e com restrição espacial e o potencial de Morse com restrição espacial. A seguir, detalharemos os potenciais e debateremos a importância do estudo de sistemas confinados, ou seja, sistemas com restrição espacial.

3.1 Potencial harmônico

Segundo Atkins e Friedman (2011), o potencial harmônico é um dos mais importantes na Física, podendo ser observado em exemplos do cotidiano, como em pêndulos, cordas vibrantes e no sistema massa mola. O potencial é associado a uma força restauradora, que faz com que o corpo realize oscilações harmônicas. Utilizaremos a Lei de Hooke como a força restauradora responsável por tais oscilações, de um sistema arbitrário, portanto não utilizaremos a massa reduzida, já que estamos trabalhando nesse momento a força em um sistema. Descrevemos a força como:

$$F(x) = -\omega^2 m x. \quad (3.1)$$

sendo x a posição em relação ao ponto de equilíbrio, ω é a frequência angular e m a massa do sistema.

Ainda segundo Atkins e Friedman (2011), a força é dada em função do potencial:

$$F = -\frac{dV(x)}{dx}.$$

Portanto, conclui-se que o potencial harmônico pode ser descrito por:

$$V(x) = \frac{\omega^2 m x^2}{2}. \quad (3.2)$$

Como apresentado por Griffiths (2011), no mundo concreto dificilmente teremos um oscilador harmônico como previsto teoricamente; todavia, qualquer potencial pode ser aproximado para um potencial harmônico em torno de um mínimo local. Ainda, conforme Griffiths (2011), também podemos encontrar o potencial harmônico utilizando a expansão da Série de Taylor em torno do mínimo local (x_0):

$$V(x) = V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots, \quad (3.3)$$

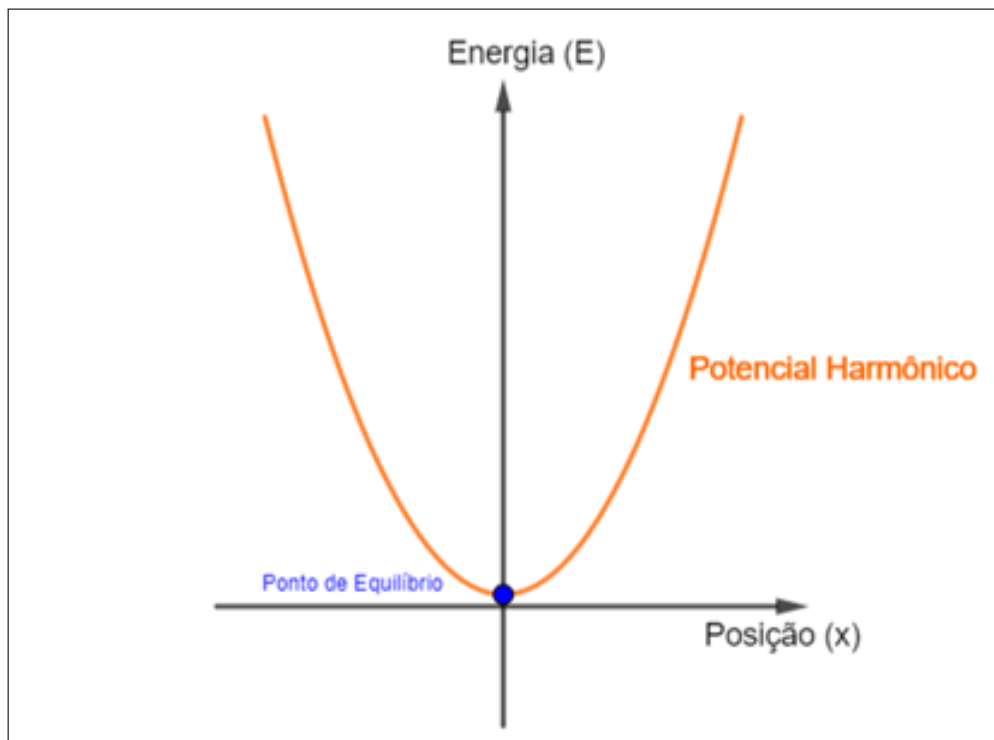
em que $V'(x_0)$ é a primeira derivada do potencial $V(x_0)$ e $V''(x_0)$ corresponde à sua segunda derivada do potencial $V(x_0)$. Utilizando o potencial presente na Equação (3.2) e admitindo que

estamos em um ponto de mínimo, ou seja, $x_0 = 0$, podemos concluir que o potencial $V(x_0)$ e a sua primeira derivada $V'(x_0)$ são iguais a zero nesse ponto. Realizando o truncamento da expansão Série de Taylor no termo quadrático. Isso possibilita aproximarmos a Equação (3.3) para:

$$V(x) \approx \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2. \quad (3.4)$$

A Equação (3.4) demonstra uma oscilação para pequenas distâncias, sendo $V(x)$ o potencial descrito em relação à posição e x_0 a posição de equilíbrio. Quando comparamos com a Equação (3.2), podemos concluir que $\omega^2.m = V''(x_0)$. Portanto, os movimentos oscilatórios podem ser simplificados no oscilador harmônico desde que sejam para pequenas oscilações. Com a finalidade de descrever a curva do potencial harmônico, construímos um gráfico (Figura 3) a partir da Equação (3.4).

Figura 3 – Gráfico do potencial harmônico plotado no programa Geogebra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nosso intuito é estudar as moléculas submetidos a estes potenciais, em que a energia terá caráter discreto, que denominamos como sistemas quânticos. Assim, para resolvermos o problema do oscilador harmônico quântico, temos de usar a Equação de Schrödinger, o potencial $V(x)$ é o potencial harmônico da Equação (3.2) e substituir a massa do sistema pela massa reduzida da molécula que será trabalhada. A Equação de Schrödinger para esse caso é escrita como:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{\omega^2 \mu x^2}{2} \psi(x) = E\psi(x). \quad (3.5)$$

Na literatura, existem duas maneiras diferentes para solucionar a Equação de Schrödinger com o potencial harmônico: a maneira algébrica e a analítica. Segundo Griffiths (2011), a solução nomeada de método analítico, aplica o método de séries de potências. E o método algébrico, em que se utilizam os operadores escadas, constituem um mecanismo empregado para gerar novas soluções com energias maiores e menores, partindo de uma solução já encontrada.

Assim, a solução algébrica e analítica são obtidas das referências Atkins e Friedman (2011) e Griffiths (2011), respectivamente, e ambas as metodologias concluíram que a energia do estado fundamental da molécula é dada por:

$$E = \frac{1}{2} \omega \hbar, \quad (3.6)$$

A autofunção que soluciona o problema do potencial harmônico pode ser encontrada em Griffiths (2011), representada da seguinte forma:

$$\psi(x) = \left(\frac{\mu \omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\mu \omega}{2 \hbar} x^2}, \quad (3.7)$$

em que ω é a frequência do sistema, μ é a massa reduzida da molécula e \hbar a constante de Planck dividido por 2π , como já visto anteriormente.

3.2 Potencial de Morse

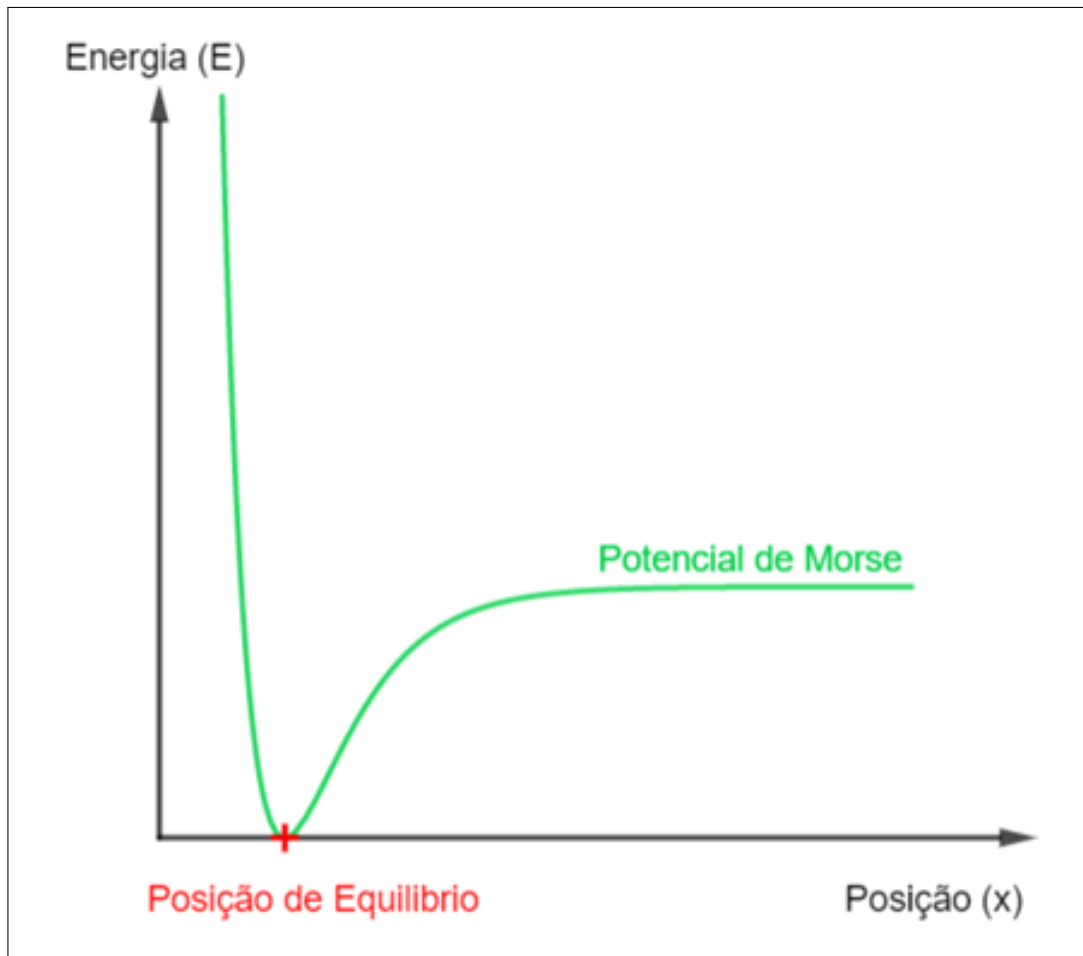
Como apresentado anteriormente, o potencial harmônico é uma aproximação para pequenas oscilações, essa aproximação acontece quando realizamos o truncamento da expansão de Taylor no termo quadrático da energia potencial da molécula, como mostrado por Atkins e Friedman (2011), por esse motivo temos apenas uma aproximação, como já visto. Contudo, os termos omitidos possuem relevância quando temos grandes oscilações. A vibração anarmônica possui um comportamento diferente do oscilador harmônico, tornando-se importante quando queremos analisar os autovalores de energia para os estados excitados.

Um dos potenciais mais utilizados, mesmo ainda sendo uma aproximação segundo Atkins e Friedman (2011), foi encontrado por Philip Morse em 1929 de maneira empírica. Esse potencial pode descrever a interação de uma molécula diatômica. O Potencial de Morse é dado por:

$$V(x) = De \left[e^{-2\alpha(x-x_0)} - 2e^{-\alpha(x-x_0)} \right], \quad (3.8)$$

em que De é a constante da energia de dissociação, x_0 a distância de equilíbrio e α um parâmetro relacionado com a frequência de vibração da molécula diatômica. Dentre os parâmetros, a energia de dissociação é a energia necessária para que a molécula fique no estado ligado. Uma representação gráfica da Energia de dissociação está presente na literatura como a profundidade do poço do potencial de Morse. A variável x é a distância entre os dois átomos. Na Figura 4, podemos visualizar o potencial de Morse em torno do ponto de equilíbrio.

Figura 4 – Gráfico do potencial de Morse plotado no programa Geogebra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como discutido na seção do potencial harmônico, o objetivo deste trabalho é a abordagem e o uso do método aproximativo para estudar o problema confinado. Assim, a solução analítica pode ser encontrada na referência Atkins e Friedman (2011). A expressão da energia do estado fundamental para a molécula descrita pelo potencial de Morse é dada pela Equação (3.9):

$$E_n = \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2\lambda} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \hbar \omega_0, \quad (3.9)$$

em que temos ω_0 :

$$\omega_0 = \left[\frac{2 D e \alpha^2}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Para solucionar o problema do potencial de Morse, dependemos do polinômios de Laguerre. A solução proposta é encontrada em Dahl e Springborg (1988) e pode ser representada por

$$\psi_{\lambda,n}(y) = N(\lambda, n) \xi^{\lambda-n-\frac{1}{2}} e^{-\frac{\xi}{2}} L_n^{(2\lambda-2n-1)}(\xi), \quad (3.10)$$

em que os parâmetros introduzidos podem ser definidos como

$$y = \alpha x, \quad -\infty < x < \infty \quad (3.11)$$

$$\lambda = \frac{\sqrt{2De\mu}}{\alpha}, \quad (3.12)$$

em que De é a constante da energia de dissociação; μ é a massa reduzida da molécula; e α um parâmetro relacionado com a frequência da molécula, como já dito anteriormente.

Os demais parâmetros presentes na Equação (3.10), são:

$$\xi = 2\lambda e^{-y}, \quad 0 < \xi < \infty \quad (3.13)$$

$$n = 0, 1, \dots, \left[\lambda - \frac{1}{2} \right], \quad (3.14)$$

e o $L_n(\xi)$ são os polinômios de Laguerre, dependente de ξ .

Os polinômios de Laguerre podem ser obtidos quando deriva-se a Equação Diferencial Ordinária radial da Equação Diferencial Parcial de Schrödinger para o átomo de hidrogênio (ARFKEN; WEBER, 1999). Segundo Griffiths (2011) os polinômios Laguerre são funções bem conhecidos dos matemáticos aplicados, podendo ser generalizado por

$$L_n(x) = \frac{e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}),$$

para n inteiros e maiores que zero. Na Tabela 1 vemos os polinômios de Laguerre para diferentes valores de n .

Tabela 1 – Polinômios de Laguerre

$L_0(x) = 1$
$L_1(x) = -x + 1$
$2! L_2(x) = x^2 - 4x + 2$
$3! L_3(x) = -x^3 + 9x^2 - 18x + 6$
$4! L_4(x) = x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24$
$5! L_5(x) = -x^5 + 25x^4 - 200x^3 + 600x^2 - 600x + 120$

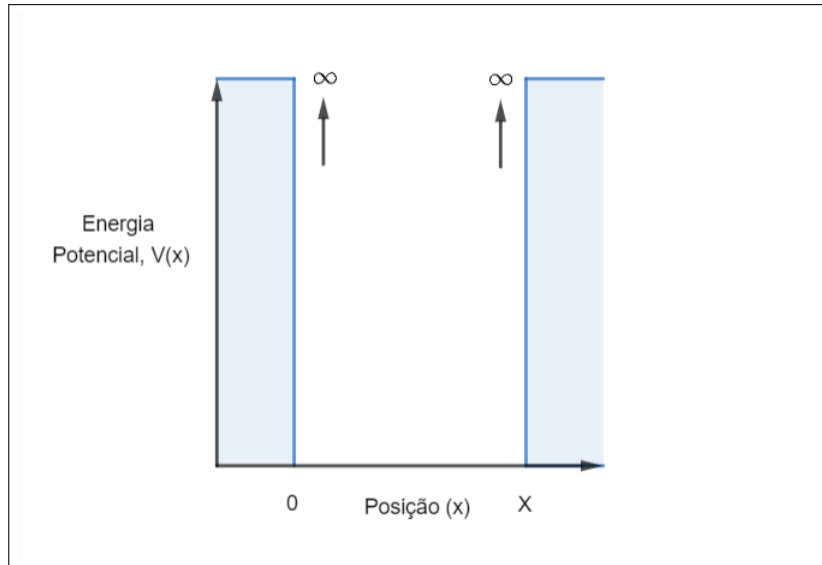
Fonte: Adaptada de Arfken e Weber (1999).

3.3 Sistema Confinados

Quando consideramos partículas com restrições espaciais, os casos de sistemas confinados mais simples discutidos em textos didáticos de Mecânica Quântica é o caso da partícula

dentro de uma caixa impenetrável em que consideramos que a energia potencial é infinita nas extremidades da caixa, como na referência Eisberg e Resnick (1979). Então entre a região do espaço de comprimento X , temos a partícula submetida a energia potencial de interação, por exemplo um potencial harmônico, potencial de Morse, ou mesmo um potencial nulo como ilustrado na Figura 5. Para regiões além dessa de comprimento X , o sistema confinamento acontece devido a energia potencial tender a infinito (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

Figura 5 – Gráfico do potencial confinante plotado no programa Geogebra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme apresentado por Hemley (2000), os sistemas confinados podem ser aplicados para alterar as propriedades eletrônicas, magnéticas, estruturais e vibracionais de diferentes materiais, tornando versátil para diversas aplicações, sendo essas aplicações encontradas em todas as áreas da Física.

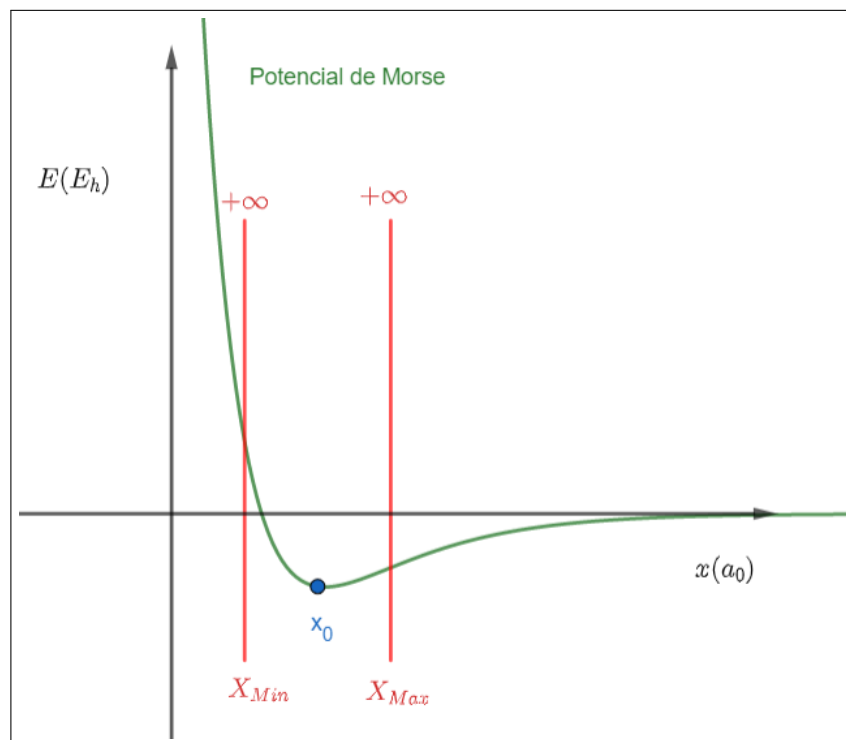
Além dos exemplos citados anteriormente, temos trabalhos como o de Nascimento, Almeida e Prudente (2020), em que é realizada uma análise em sistemas unidimensionais para sistemas livres e confinados. Drigo Filho e Ricotta (2005) apresentam o confinamento do oscilador harmônico com a solução pela Mecânica Quântica Supersimétrica (MQS).

4 SOLUÇÃO DO POTENCIAL DE MORSE CONFINADO COM O MÉTODO VARIACIONAL

Para o potencial de Morse confinado, consideramos que o potencial em que a partícula está submetida se assemelha a um potencial do tipo caixa, ilustrado na Figura 6. Com isso, concluímos que o potencial de Morse confinado pode ser representado por:

$$V(x) = \begin{cases} De [e^{-2\alpha(x-x_0)} - 2e^{-\alpha(x-x_0)}], & X_{min} < x < X_{max} \\ \infty, & x < X_{min} \text{ ou } x > X_{max} \end{cases} \quad (4.1)$$

Figura 6 – Potencial de Morse confinado plotado no programa Geogebra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 6, temos a representação do potencial de Morse livre, na cor verde, e as barreiras de potenciais infinitas, em vermelho, que ilustram o confinamento do tipo caixa. Vale ressaltar que, no potencial de Morse confinado, há uma restrição espacial em que não seria possível a molécula estar localizada em $x < X_{min}$ e $x > X_{max}$, pois o potencial de Morse confinado tende para infinito quando x maior que X_{max} ou quando x menor que X_{min} , como já apresentado na Equação (4.1).

Com o potencial esclarecido, podemos utilizar a ESIT, presente na Equação (1.3), para descrever a energia da molécula dentro da caixa confinante, sendo:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + De [e^{-2\alpha(x-x_0)} - 2e^{-\alpha(x-x_0)}] \psi(x) = E\psi(x). \quad (4.2)$$

Assim, devemos propor uma autofunção teste (*ansatz*) que solucione a ESIT para o potencial de Morse. Utilizaremos uma autofunção encontrada na literatura para a resolução do potencial harmônico unidimensional, que depende, exponencialmente, do deslocamento da molécula. A autofunção solução do potencial harmônico já foi apresentada em capítulos anteriores. Adiciona-se o termo confinante, já que nosso problema possui essas características, além de parâmetros específicos da molécula desejada. Assim, temos que a autofunção teste é dada por

$$\psi_{trial}(x) = (X_{max} - x)(x - X_{min}) e^{-\frac{\beta(x-x_0)^2}{2}}, \quad (4.3)$$

em que X_{max} é o comprimento máximo da caixa de confinamento, X_{min} é o comprimento mínimo da caixa de confinamento, β um parâmetro associado à molécula e x_0 a distância de equilíbrio. O comprimento máximo e mínimo da caixa de confinamento, em torno do ponto de equilíbrio, podem ser encontrados nas Equações (4.4) e (4.5):

$$X_{max} = \left(1 + \frac{d}{2}\right) \frac{x_0}{\alpha}, \quad (4.4)$$

$$X_{min} = \left(1 - \frac{d}{2}\right) \frac{x_0}{\alpha}, \quad (4.5)$$

em que d é o comprimento da caixa de confinamento, α um parâmetro relacionado à frequência de vibração da molécula diatômica e x_0 a distância de equilíbrio. Com o intuito de facilitar, criaremos o parâmetro ΔX , que pode ser encontrado pela Equação (4.6):

$$\Delta X = (X_{max} - X_{min}) \frac{\alpha}{x_0}. \quad (4.6)$$

O parâmetro β , apresentado na Equação (4.3), associado às características das moléculas, pode ser encontrado pela equação (4.7):

$$\beta = \sqrt{2De\mu\alpha^2}, \quad (4.7)$$

em que De é a constante da energia de dissociação, μ é a massa reduzida da molécula e o parâmetro α , já apresentado anteriormente.

Para verificar a validade dessa autofunção, utilizaremos o Método Variacional (MV) apresentado em capítulos anteriores. A energia encontrada (E_n) deve ser maior ou igual à energia do estado fundamental (E_{gs}). Assim, sabemos que, como apresentado na Equação (2.8), a energia encontrada para o potencial de Morse dentro da caixa confinante é dada por:

$$E_n = \frac{\int_{X_{min}}^{X_{max}} \psi_{trial}^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + De [e^{-2\alpha(x-x_0)} - 2e^{-\alpha(x-x_0)}] \right] \psi_{trial} dx}{\int_{X_{min}}^{X_{max}} \psi_{trial}^* \psi_{trial} dx}. \quad (4.8)$$

Solucionar essa integral não é um trabalho simples. Assim, utilizaremos o *Software* Maplesoft. A solução detalhada desse potencial pode ser encontra no Anexo A.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um dos intuitos deste trabalho é calcular a energia vibracional do estado fundamental da molécula de H_2 confinada. Para isso, utilizamos os parâmetros da molécula presentes em Varshni (1988) e Lide (2004), todos em unidades atômicas (u.a.). A Tabela 2 apresenta algumas unidades atômicas e o seu valor no Sistema Internacional de Unidades.

Tabela 2 – Unidades atômicas utilizadas e suas respectivas conversões para unidades do Sistema Internacional de Unidades (SI).

Magnitude	Nome	Símbolo	Valor (unidades do SI)
comprimento	Raio de Bohr	a_0	$5,291772108 \cdot 10^{-11}$ m
massa	Massa de repouso do elétron	m_e	$9,1093826 \cdot 10^{-31}$ kg
carga	Carga elementar	e	$1,60217653 \cdot 10^{-19}$ C
energia	Energia de Hartree	E_h	$4,35974417 \cdot 10^{-18}$ J

Fonte: Elaborado pelo autor.

A molécula de hidrogênio possui os seguintes parâmetros: o módulo da constante da energia de dissociação $De = 0,174507631 E_h$, distância de equilíbrio $x_0 = 1,401042949 a_0$, parâmetro relacionado com a frequência de vibração da molécula diatômica $\alpha = 1,028773416 a_0^{-1}$ e a massa reduzida $\mu = 918,6811325 m_e$.

Com esses parâmetros, é possível ilustrar o potencial de Morse para a molécula de H_2 para o caso livre, como presente na Figura 7. Com o *script*, presente no Anexo A e os parâmetros da molécula de hidrogênio, podemos solucionar a Equação (4.8).

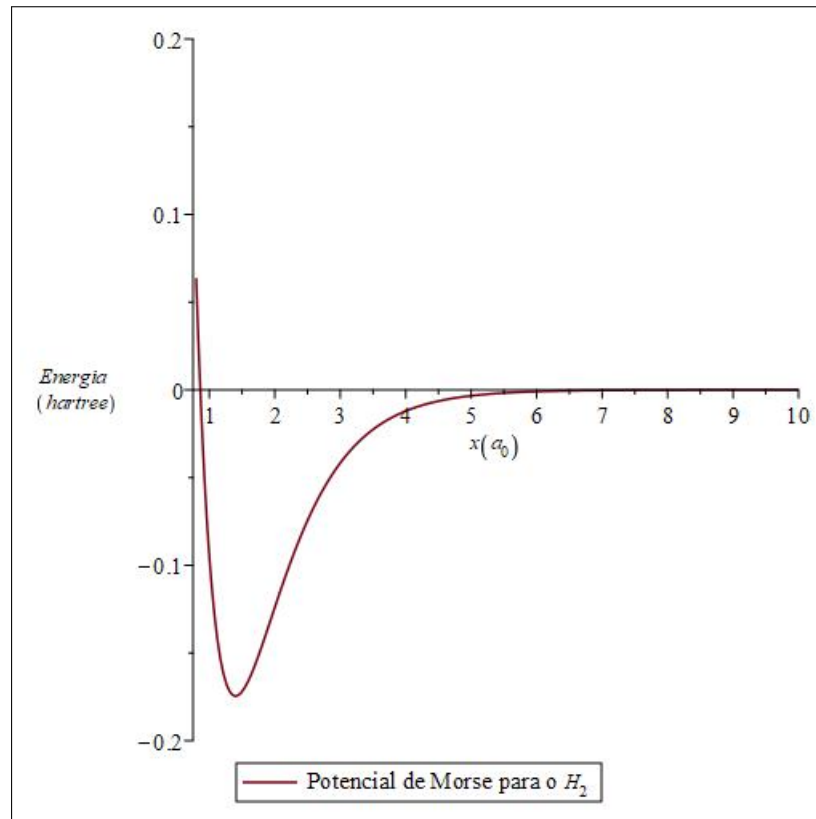
Tabela 3 – Comparação da energia vibracional do estado fundamental da molécula de H_2 para o potencial de Morse confinado, calculada pelo Método Variacional.

ΔX	Autovalores de energia utilizando autofunção teste inspirada na autofunção solução do potencial harmônico	Autovalores de energia presente em Silva(2014) utilizando autofunção teste encontrada pela MQS.	Erro percentual (%)
0,1	0,1184236008	0,11757	0,726
0,2	-0,1009671076	-0,10126	0,289
0,4	-0,1537504702	-0,15359	0,104
0,8	-0,1633803232	-0,16344	0,037
1,2	-0,1640602044	-0,16428	0,134
1,6	-0,1641695791	-0,16442	0,152
2	-0,1641998272	-0,16445	0,152
∞	-0,1642241499	-0,16448	0,156

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 3, apresentamos a comparação entre esses autovalores de energia vibracional do estado fundamental para a molécula H_2 com diferentes raios de confinamentos, em que ΔX

Figura 7 – Potencial de Morse que atua sob a molécula de H_2 livre, plotado no programa MAPLE.



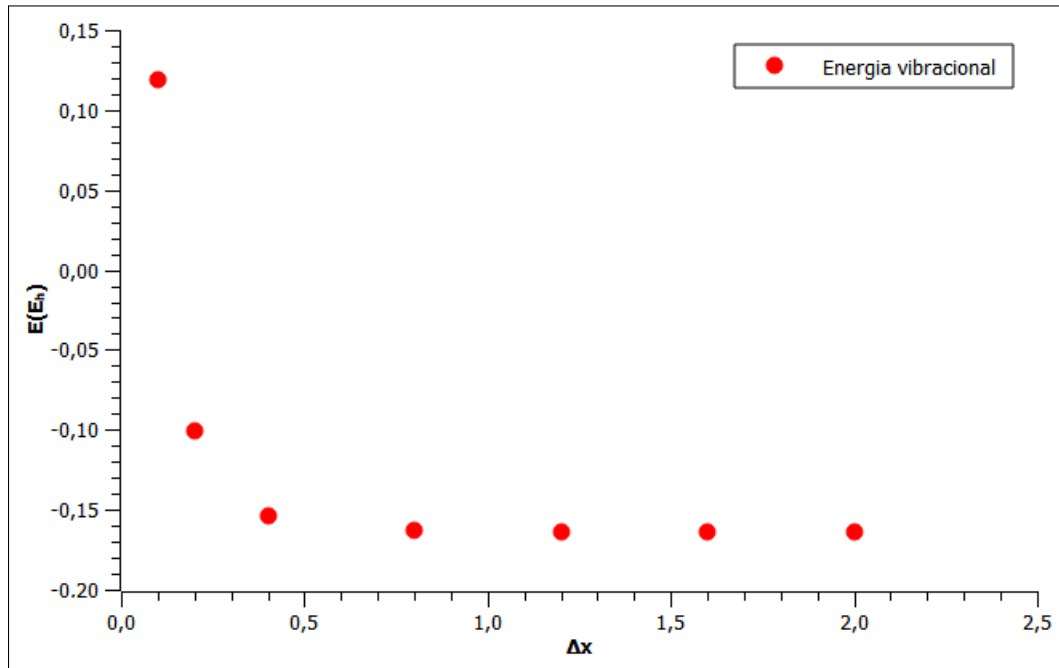
Fonte: Elaborado pelo autor.

são os raios confinantes; em seguida temos a segunda coluna apresenta os os autovalores de energia calculados utilizando a *ansatz* inspirada na autofunção solução do potencial harmônico; a terceira coluna os autovalores de energia calculados pela *ansatz* descoberta utilizando a MQS, presente em Silva (2014), ambas colunas até aqui em unidades atômicas. A última coluna sendo o erro percentual, quando comparado os dois autovalores de energia.

Ainda na Tabela 3, podemos verificar que, quanto mais drástico o confinamento, temos maiores autovalores de energia vibracional para o estado do estado fundamental da molécula de hidrogênio, como também ilustrado na Figura 8. Além disso, tanto na Figura 8 e Tabela 3, podemos verificar que os autovalores de energia vibracional da molécula de H_2 para o estado fundamental iniciam com valor negativo, pois está essa é a energia necessária para que a molécula quebre a sua ligação. Quando temos o confinamento drástico, no caso de $0,1 a_0$, temos esse autovalor de energia vibracional positivo, representando que a molécula de Hidrogênio se dissociaria se não tivesse a restrição espacial.

É possível verificar, na Tabela 3, que para diferentes Raios de Confinamentos (ΔX) temos que os erros percentuais não ultrapassam 0,8% quando comparamos com os dados presentes na literatura. Esses erros percentuais são obtidos quando temos confinamentos drásticos para os casos em que os raios de confinamento são $0,2 a_0$ e $0,1 a_0$. Podemos pressupor que esse erro percentual ocorre devido à escolha da autofunção teste, já que a

Figura 8 – Energia vibracional da molécula de Hidrogênio para diferentes comprimentos de confinamento, plotado no SciDAVis.



Fonte: Elaborado pelo autor.

ansatz escolhida é utilizada na literatura para a resolução do potencial harmônico. Porém, como esses erros percentuais são relativamente pequenos, a *ansatz* mostra-se eficaz para solucionar a ESIT para o potencial de Morse confinado, possibilitando calcular os autovalores de energia vibracional fundamental da molécula de H_2 .

Para ΔX maiores que $2 a_0$, notamos que os valores tendem para um autovalor de energia de aproximadamente $-0,1642241499 E_h$, portanto esse é o nosso autovalor de energia vibracional do estado fundamental no caso da molécula livre, que pode ser calculado com o raio de confinamento de $100 a_0$, garantindo que a molécula de H_2 está no estado livre. Note que o erro percentual é 0,156%, para o caso livre, quando comparado com Silva (2014), como presente na Tabela 3.

Na literatura, podem ser encontrados outros autovalores de energia vibracional para a molécula de H_2 no potencial de Morse livre. Em Drigo Filho e Ricotta (2000), foi apresentado o autovalor de $-0,16448254 E_h$, com um erro percentual de 0,157% quando comparado com o autovalor calculado com a aplicação do *ansatz* inspirada na autofunção solução do potencial harmônico. Quando comparamos o mesmo autovalor com o autovalor de energia calculada em Bag et al. (1992), que apresenta o valor para o caso livre de $-0,1644899 E_h$, temos um erro percentual de 0,162%. Então, a autofunção teste aplicada neste trabalho se mostrou funcional para casos livres e para casos confinados, e até mesmo para os confinamentos drásticos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os parâmetros da molécula de H_2 , foi possível encontrar a energia vibracional da molécula, tanto para o estado livre quanto para diferentes comprimentos de confinamentos, que estão presentes na Tabela 3. Primeiramente, quanto mais drástico o confinamento da molécula, maior será o autovalor de energia. Além disso, quando comparamos esses autovalores de energia com dados presentes na literatura, nota-se que a autofunção teste foi capaz de resolver o problema do potencial de morse confinado com um erro percentual menor que 0,8%. O erro percentual para o confinamento drástico pode ter sido causado, devido a simplicidade da autofunção teste proposta. Uma possível solução presente na literatura é a aplicação de parâmetros variacionais na resolução do Método Variacional.

Conclui-se, portanto, que o método variacional mostrou-se capaz de solucionar o potencial anarmônico de Morse confinado. A autofunção teste, relativamente simples, apresentou-se eficaz para a resolução do problema do potencial de Morse confinado e para o caso livre.

Os resultados apresentados neste trabalho podem contribuir para a proposta de utilização do Método Variacional com a finalidade de solucionar a Equação de Schrödinger Independente do Tempo, mostrando-se uma importante ferramenta para a resolução de potenciais que não possuem solução analítica, como os potenciais anarmônicos confinados. A autofunção teste escolhida é utilizada para resolução do caso em que temos o potencial harmônico.

Por fim, o trabalho atinge os objetivos propostos, como uma pesquisa básica, de investigar o potencial Morse confinado, analisar a confiabilidade do Método Variacional para o potencial estudado e calcular numericamente autovalores de energia para o estado fundamental na molécula de H_2 no potencial de Morse confinado e comparar com os valores presente na literatura.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. M.; GUIMARÃES, M. N.; PRUDENTE, F. V. Sobre o confinamento espacial de sistemas quânticos: o oscilador harmônico unidimensional e o átomo de hidrogênio. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 27, n. 3, p. 395–405, 2005.
- ARAUJO, J. C. B. d.; BORGES, G. R.; FILHO, E. D. Supersimetria, método variacional e potencial de lennard-jones (12, 6). *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 28, p. 41–44, 2006.
- ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. *Mathematical methods for physicists*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 1999.
- ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. 4. ed. [S.l.]: Oxford university press, 2011.
- BAG, M. et al. Modified shifted large-n approach to the morse oscillator. *Physical Review A*, APS, v. 46, n. 9, p. 6059, 1992.
- CANABRAVA, R.; VITIELLO, S. A. Partícula em um poço de potencial infinito e o método variacional de monte carlo. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 25, p. 35–39, 2003.
- CARUSO, F. Processo e transformação: para além da ciência. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 20, n. 3, 1998.
- CASTRILLO, L. S.; LIMA, F. R. de A.; BALIÑO, J. L. Aplicações de métodos perturbativos para análise de sensibilidade em escoamentos bifásicos. *Mecânica Computacional*, p. 2759–2778, 2004.
- DAHL, J. P.; SPRINGBORG, M. The morse oscillator in position space, momentum space, and phase space. *Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 88, n. 7, p. 4535–4547, 1988.
- DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. Oscilador harmônico quântico 1d confinado e sua energia variacional obtida com auxílio da supersimetria. *Trends in Computational and Applied Mathematics*, v. 6, n. 1, p. 73–80, 2005.
- DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Morse potential energy spectra through the variational method and supersymmetry. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 269, n. 5-6, p. 269–276, 2000.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. 21. ed. [S.l.]: Elsevier, 1979.
- GALLEGO, N. C. et al. Hydrogen confinement in carbon nanopores: extreme densification at ambient temperature. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 133, n. 35, p. 13794–13797, 2011.
- GRIFFITHS, D. *Mecânica quântica*. 2. ed. [S.l.]: Pearson, 2011.

HEMLEY, R. J. Effects of high pressure on molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 51, n. 1, p. 763–800, 2000.

KISCHINHEVSKY, M.; ABREU, L. A. G. **Uso de Métodos Perturbativos para a Análise de Sensibilidade de Modelos Balísticos**. 1, v. 1, 2000.

LIDE, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics*. [S.l.]: CRC press, 2004. v. 85.

LIRA, C. et al. Método perturbativo diferencial para análise de sensibilidade de um modelo de transferência de soluto em solos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos, Porto Alegre-RS, Brazil*, v. 3, n. 2, p. 15–22, 1998.

NASCIMENTO, W. S. **Sobre algumas características da entropia de Shannon para sistemas atômicos confinados**. . *Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia*, 2013.

NASCIMENTO, W. S.; ALMEIDA, M. M. de; PRUDENTE, F. V. Information and quantum theories: an analysis in one-dimensional systems. *European Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 41, n. 2, p. 025405, 2020.

NASCIMENTO, W. S.; PRUDENTE, F. V. Sobre um estudo da entropia de shannon no contexto da mecânica quântica: uma aplicação ao oscilador harmônico livre e confinado. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 39, n. 6, p. 757–764, 2016.

NETO, J. B. *Matemática para físicos com aplicações*. [S.l.]: Vol. I. Livraria da Física, 2010.

OLIVEIRA, R. C. et al. Mhs e mcu: a conexão desses movimentos no ensino de física. *Ciência e Natura*, v. 43, p. 79, 2021.

RATHORE, N.; KNOTTS IV, T. A.; PABLO, J. J. de. Confinement effects on the thermodynamics of protein folding: Monte carlo simulations. *Biophysical journal*, Elsevier, v. 90, n. 5, p. 1767–1773, 2006.

REIS, M. A. d.; VITIELLO, S. Método variacional com monte carlo aplicado ao oscilador harmônico quântico. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 28, p. 45–50, 2006.

SCHIFF, L. I. *Quantum Mechanics McGraw-Hill Book Co. New York*, 1955.

SILVA, F. J.; DRIGO FILHO, E. Vibrational ground state energy for confined molecules. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2019. v. 1194, n. 1, p. 012029.

SILVA, F. R. **Confinamento das Moléculas H_2 e O_2 como Modelo para o Estudo da ligação Ligante-Sítio Ativo em Macromoléculas Biológicas**. *Dissertação (Doutorado em Biofísica Molecular) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual "Júlio de Mesquita Filho", Câmpus de São José do Rio Preto.*, 2014.

VARSHNI, Y. Approximations for the inner branch of potential curves of diatomic molecules. *Canadian journal of chemistry*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 66, n. 4, p. 763–766, 1988.

ZHANG, L. Z. et al. Molecular orbital confinement of a schiff base molecule in the nanoporous channels of mcm-41 host. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 358, n. 3-4, p. 278–283, 2002.

APÊNDICE

APÊNDICE A – *Script utilizado no cálculo do Potencial de Morse confinado*

Disponibilizamos o *script* usando o software *Maplesoft* para realização do cálculo dos autovalores de energia para o oscilador harmônico confinado.

#Autor: Alexandre Jitsuo Fuzita.

#Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência parcial para obtenção do diploma do Curso de Licenciatura em Física no Instituto Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - Câmpus Votuporanga.

#Título: MÉTODO VARIACIONAL PARA AUTOVALORES DE ENERGIA DE ASPECTOS VIBRACIONAIS PARA A MOLÉCULA DE H₂ CONFINADA.

#Orientador: Prof. Dr. Josimar Fernando da Silva.

#Título do Script: Solução do Potencial de Morse confinado com o Método Variacional para a molécula de H₂.

restart;

#Informações da molécula de H₂:

$De := 0.174507631; \alpha := 1.028773416; \mu := 918.6811325; x_0 := 1.401042949;$

#Parâmetros:

$k := 2 * De * \alpha^2; \beta := \text{sqrt}(k * \mu);$

#Potencial de Mose:

$V := De * (\exp(-2*\alpha*(x-x_0)) - 2 * \exp(-\alpha*(x-x_0)));$

#Raio confinante:

$d := 2;$

$$X_{max} = \left(1 + \frac{d}{2}\right) \frac{x_0}{\alpha};$$

$$X_{min} = \left(1 - \frac{d}{2}\right) \frac{x_0}{\alpha};$$

$$\Delta X = (X_{max} - X_{min}) \frac{\alpha}{x_0};$$

#Autofunção teste:

$$g := x \rightarrow (X_{max} - x) * (x - X_{min}) * \left(\frac{\beta^{(1/4)}}{\pi}\right) * \exp\left(-\frac{1}{2} * \beta * (x - x_0)^2\right);$$

#Plotando gráfico da Autofunção teste:

$$\text{plot}((X_{max} - x) * (x - X_{min}) * \left(\frac{\beta^{(1/4)}}{\pi}\right) * \exp\left(-\frac{1}{2} * \beta * (x - x_0)^2\right), x = -5..5, \text{color} = "red");$$

#Aplicando o Método Variacional:

$$E[\text{trial}] := \int (g(x) * (-1/(2 * \mu) * \text{diff}(\text{diff}(g(x), x), x) + V(x) * g(x)), x = X_{min}..X_{max}) / \int (g(x) * g(x), x = X_{min}..X_{max});$$

#Calculando o erro percentual da Energia vibracional da Molécula de H2 para o caso "livre", ou seja, com o raio de confinamento muito grande:

$$\text{Erroperct} := (100 * \text{abs}(-0.16445 - E[\text{trial}])) / 0.16445;$$