

# Lista 2 - Física Atômica e Molecular

Matheus de Oliveira Bispo

14 de Outubro de 2020

## Preliminares

### Coordenadas Esferoidais Prolatas

Conforme visto em aulas anteriores, foram introduzidas as coordenadas esferoidais prolatas

$$\begin{cases} x = a \sinh(\mu) \sin(\nu) \cos(\varphi) \\ y = a \sinh(\mu) \sin(\nu) \sin(\varphi) \\ z = a \cosh(\mu) \cos(\nu) \end{cases} \quad (1)$$

Onde  $a \in \mathbb{R}$ ,  $\mu \in [0, \infty)$ ,  $\nu \in [0, \pi]$  e  $\varphi \in [0, 2\pi]$ . Por conveniência, introduz-se as substituições:

$$\begin{cases} \xi = \cosh(\mu) \\ \eta = \cos(\nu) \\ R = 2a \end{cases} \quad (2)$$

No caso,  $\xi \in [1, \infty)$  e  $\eta \in [-1, 1]$ . Neste sistema de coordenadas, um elemento de volume infinitesimal é escrito como:

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

De aulas anteriores, sabemos que:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{R}$$

## 1 Questão 1

Por definição, com  $\psi_i(\mathbf{r}_i) = \pi^{-1/2} e^{-r_i}$

$$S_{12} = \int \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) dV = \int \frac{e^{-(r_1+r_2)}}{\pi} dV$$

Usando as coordenadas esferoidais prolatas, temos

$$\begin{aligned}
S_{12} &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty e^{-R\zeta} \frac{R^3}{8} (\zeta^2 - \eta^2) d\zeta d\eta d\phi \\
&= \frac{R^3}{8\pi} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{=2\pi} \left[ \underbrace{\int_{-1}^1 d\eta}_{=2} \int_1^\infty \zeta^2 e^{-R\zeta} d\zeta - \underbrace{\int_{-1}^1 \eta^2 d\eta}_{=2/3} \int_1^\infty e^{-R\zeta} d\zeta \right]
\end{aligned} \tag{3}$$

Usando as regras de integração dadas, temos que

$$\begin{aligned}
\int_1^\infty \zeta^2 e^{-R\zeta} d\zeta &= e^{-R} \left( \frac{1}{R} + \frac{2}{R^2} + \frac{2}{R^3} \right) \\
\int_1^\infty e^{-R\zeta} d\zeta &= \frac{e^{-R}}{R} \\
\Rightarrow S_{12} &= \frac{R^3}{2} \left[ 2e^{-R} \left( \frac{1}{R} + \frac{2}{R^2} + \frac{2}{R^3} \right) - \frac{2}{3} \frac{e^{-R}}{R} \right] \\
&= e^{-R} \left[ 1 + R + \frac{R^2}{3} \right]
\end{aligned} \tag{4}$$

## 2 Questão 2

Por definição, com  $\psi_i(\mathbf{r}_i) = \pi^{-1/2} e^{-r_i}$ ,

$$\mathcal{E}_{12} = \int \frac{\psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2)}{r_2} dV = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-(r_1+r_2)}}{r_2} dV$$

Usando as coordenadas esferoidais prolatas, temos que  $r_2 = \frac{R}{2}(\zeta - \eta)$ . Logo,

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_{12} &= \frac{R^3}{8\pi} \frac{2}{R} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \frac{e^{-R\zeta}}{(\zeta - \eta)} (\zeta - \eta)(\zeta + \eta) d\zeta d\eta d\phi \\
&= \frac{R^2}{4\pi} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{=2\pi} \left[ \underbrace{\int_{-1}^1 d\eta}_{=2} \int_1^\infty \zeta e^{-R\zeta} d\zeta - \underbrace{\int_{-1}^1 \eta d\eta}_{=0} \int_1^\infty e^{-R\zeta} d\zeta \right]
\end{aligned} \tag{5}$$

Usando as regras de integração dadas, temos que

$$\int_1^\infty \zeta e^{-R\zeta} d\zeta = e^{-R} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right)$$

$$\begin{aligned}\implies \mathcal{E}_{12} &= R^2 e^{-R} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right) \\ &= e^{-R} (1 + R)\end{aligned}\tag{6}$$

### 3 Questão 3

Por definição, com  $\psi_i(\mathbf{r}_i) = \pi^{-1/2} e^{-r_i}$ ,

$$\mathcal{E}_{11} = \int \frac{\psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_1)}{r_1} dV = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-2r_1}}{r_1} dV$$

Usando as coordenadas esferoidais prolatas, temos que  $r_1 = \frac{R}{2}(\xi + \eta)$ . Logo,

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{12} &= \frac{R^3}{8\pi} \frac{2}{R} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \frac{e^{-R(\xi+\eta)}}{(\xi+\eta)} (\xi+\eta)(\xi-\eta) d\xi d\eta d\phi \\ &= \frac{R^2}{4\pi} 2\pi \left[ \int_{-1}^1 e^{-R\eta} d\eta \int_1^\infty \xi e^{-R\xi} d\xi - \int_{-1}^1 \eta e^{-R\eta} d\eta \int_1^\infty e^{-R\xi} d\xi \right]\end{aligned}\tag{7}$$

Usando as regras de integração dadas, temos que

$$\begin{aligned}\int_1^\infty \xi e^{-R\xi} d\xi &= e^{-R} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right) \\ \int_{-1}^1 \eta e^{-R\eta} d\eta &= (e^{-R} - e^R) \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right) \\ \int_1^\infty e^{-R\xi} d\xi &= \frac{e^{-R}}{R} \\ \int_{-1}^1 e^{-R\eta} d\eta &= \frac{e^R - e^{-R}}{R}\end{aligned}$$

Com isso, ficamos com

$$\begin{aligned}\implies \mathcal{E}_{11} &= \frac{R^2}{2} \left[ \left( \frac{e^R - e^{-R}}{R} \right) e^{-R} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right) - (e^{-R} - e^R) \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right) \frac{e^{-R}}{R} \right] \\ &= \frac{1 - e^{-2R}(1 - R)}{R}\end{aligned}\tag{8}$$

## 4 Questão 4

Substituindo os resultados encontrados nas questões anteriores nas seguintes equações:

$$E_1(R) = E_H + \frac{1}{R} - \frac{\mathcal{E}_{11} - \mathcal{E}_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$E_2(R) = E_H + \frac{1}{R} - \frac{\mathcal{E}_{11} + \mathcal{E}_{12}}{1 + S_{12}}$$

Temos que:

$$E_1(R) = E_H + \frac{1}{R} - \frac{(R+1)e^{-R} + \frac{(R+1)e^{-2R}-1}{R}}{\left(\frac{R^2}{3} + R + 1\right)e^{-R} - 1}$$

$$E_2(R) = E_H + \frac{1}{R} - \frac{(R+1)e^{-R} - \frac{(R+1)e^{-2R}-1}{R}}{\left(\frac{R^2}{3} + R + 1\right)e^{-R} + 1}$$

Como os cálculos realizados até agora foram feitos em unidades atômicas, as unidades são:

- $R$  : Bohr;
- $E_H, E_1(R)$  e  $E_2(R)$  : Ha.

## 5 Questão 5

Para fazer os cálculos e os gráficos, será utilizada a linguagem Python (versão 3.8.2) com as bibliotecas a seguir:

```
[1]: import numpy as np #Computação numérica
import sympy as sym #Computação simbólica
import matplotlib.pyplot as plt #Plot de gráficos
```

Em seguida, definem-se algumas funções de conversão de unidades.

```
[2]: #Conversões de unidades
def kcalMol(x): # de Ha a kcal/Mol
    return x/0.0015

def eV(x): # de Ha a eV
    return kcalMol(x)/23.0605

def angstrom(x): # de Bohr a Å
    return x*0.5292
```

Em seguida, declara-se a energia exata do estado fundamental do átomo de hidrogênio (em Ha):

```
[3]: #Energia exata do estado fundamental do átomo de H
E_H = -0.5
```

Realiza-se, então, a declaração das variáveis e expressões simbólicas por meio da biblioteca sympy:

```
[4]: R = sym.Symbol('R')

e11 = (1-sym.exp(-2*R)*(1+R))/R
e12 = sym.exp(-1*R)*(1+R)
s12 = sym.exp(-1*R)*(1+R+R*R/3)

expr_E1 = E_H + 1/R - (e11-e12)/(1-s12)
expr_E2 = E_H + 1/R - (e11+e12)/(1+s12)

print(type(e11), type(expr_E1))

<class 'sympy.core.mul.Mul'> <class 'sympy.core.add.Add'>
```

```
[5]: e11
```

```
[5]: 
$$\frac{-(R+1)e^{-2R}+1}{R}$$

```

```
[6]: e12
```

```
[6]: 
$$(R+1)e^{-R}$$

```

```
[7]: s12
```

```
[7]: 
$$\left(\frac{R^2}{3}+R+1\right)e^{-R}$$

```

A partir das expressões declaradas acima, pode-se definir as funções que atuarão em arrays do numpy para gerar as CEPs por meio do comando `lambdify()`.

```
[8]: E1 = sym.lambdify(R, expr_E1, 'numpy')
E2 = sym.lambdify(R, expr_E2, 'numpy')
```

```
[9]: print(type(E1), type(E2))
```

```
<class 'function'> <class 'function'>
```

Declara-se, então, os arrays com os valores de R para os quais deseja-se calcular a SEP:

```
[10]: vec_R = np.arange(0.5, 10, 0.1)
vec_R
```

```
[10]: array([0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1. , 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7,
        1.8, 1.9, 2. , 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3. ,
        3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4. , 4.1, 4.2, 4.3,
```

```

4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5. , 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6,
5.7, 5.8, 5.9, 6. , 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9,
7. , 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 8. , 8.1, 8.2,
8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 9. , 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5,
9.6, 9.7, 9.8, 9.9])

```

Para realizar o cálculo dos pontos, basta fazer:

```

[11]: cepE1 = E1(vec_R) - E2(100)
      cepE2 = E2(vec_R) - E2(100)

```

Por fim, realiza-se o plot utilizando o matplotlib:

```

[12]: #Cria o fundo, o título e o subtítulo
plt.figure(figsize = (12, 8), dpi = 100)
plt.suptitle('Método Variacional: Íon $H_2^+$', fontsize=24)
plt.title('Curvas de Energia Potencial', fontsize=22)
plt.grid()

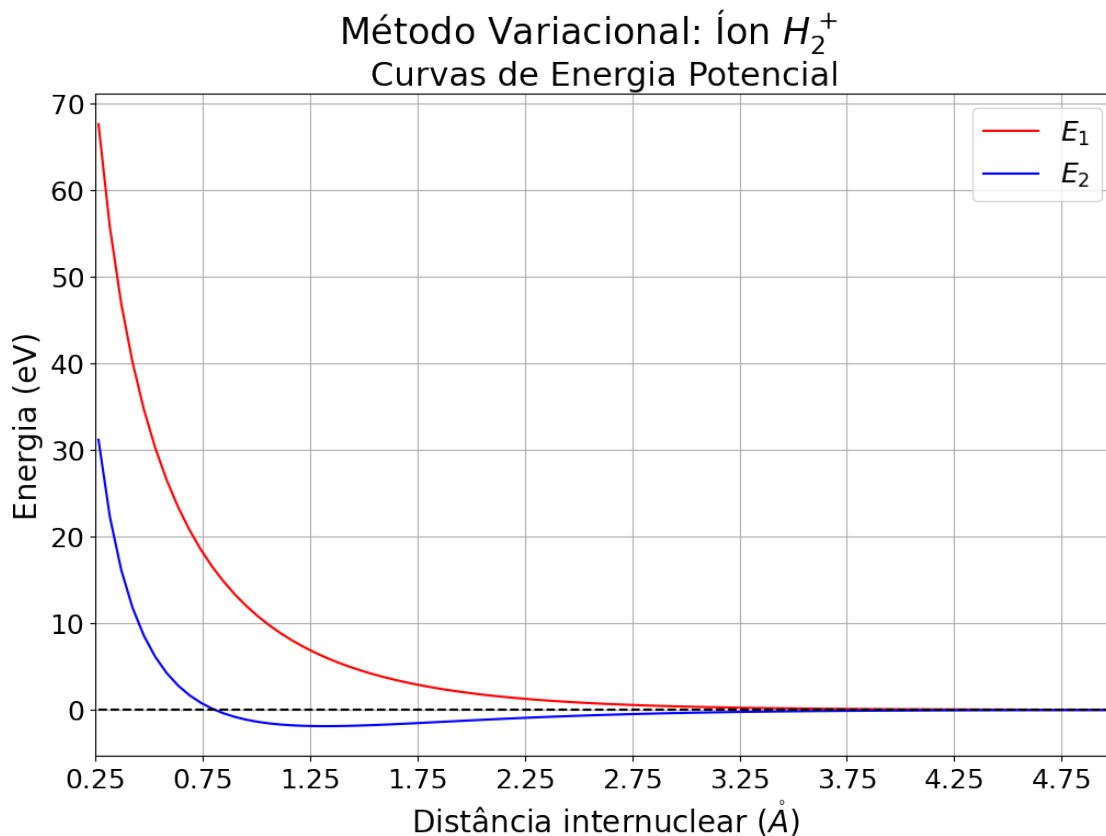
#Realiza o plot
plt.plot(angs(vec_R), eV(cepE1), 'r-', label = '$E_1$') #E1 (não-ligado)
plt.plot(angs(vec_R), eV(cepE2), 'b-', label = '$E_2$') #E2 (ligado)
plt.plot(angs(vec_R), np.zeros(len(vec_R)), 'k--') #linha tracejada indicando o
→ zero

#Redefine os limites para os eixos
plt.xlim(0.25, 5.)
plt.xticks(np.arange(0.25,5.1, 0.5), fontsize=18)
plt.yticks(fontsize=18)

#Rotula os eixos
plt.xlabel('Distância internuclear ($\mathring{A}$)', fontsize=20)
plt.ylabel('Energia (eV)', fontsize=20)

#Cria a legenda e exibe o gráfico
plt.legend(fontsize=18)
plt.show()

```



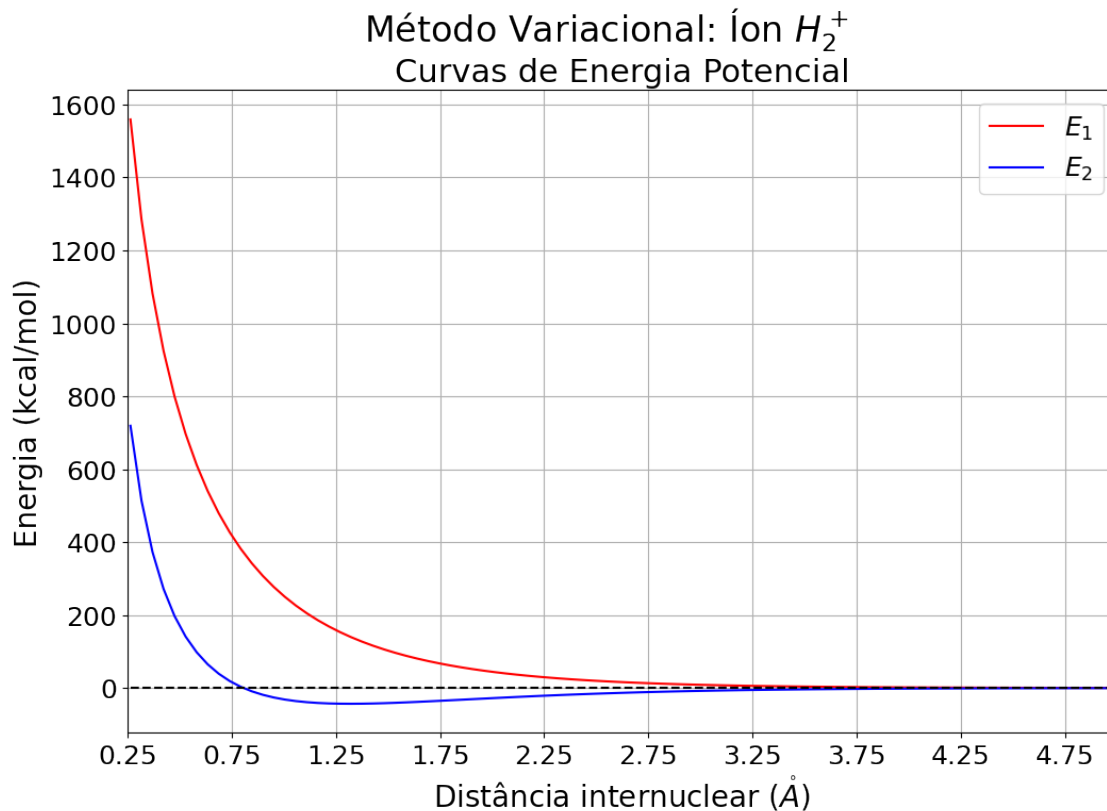
```
[13]: #Cria o fundo, o título e o subtítulo
plt.figure(figsize = (12, 8), dpi = 100)
plt.suptitle('Método Variacional: Íon  $H_2^+$ ', fontsize=24)
plt.title('Curvas de Energia Potencial', fontsize=22)
plt.grid()

#Realiza o plot
plt.plot(angs(vec_R), kcalMol(cepE1), 'r-', label = '$E_1$') #E1 (não-ligado)
plt.plot(angs(vec_R), kcalMol(cepE2), 'b-', label = '$E_2$') #E2 (ligado)
plt.plot(angs(vec_R), np.zeros(len(vec_R)), 'k--') #linha tracejada indicando o
→zero

#Redefine os limites para os eixos
plt.xlim(0.25, 5.)
plt.xticks(np.arange(0.25,5.1, 0.5), fontsize=18)
plt.yticks(fontsize=18)

#Rotula os eixos
plt.xlabel('Distância internuclear ( $\mathring{A}$ )', fontsize=20)
plt.ylabel('Energia (kcal/mol)', fontsize=20)
```

```
#Cria a legenda e exibe o gráfico
plt.legend(fontsize=18)
plt.show()
```



Nota-se que  $E_1$  corresponde ao estado não-ligado, ao passo que o estado ligado corresponde à energia  $E_2$ .

## 6 Questão 6

Para realizar o refinamento do gráfico ao redor de  $R = R_e$ , utilizaremos o seguinte array, construído com base no gráfico da questão anterior:

```
[14]: vec_Re = np.arange(1.5, 3.0, 0.001)
      vec_Re
```

```
[14]: array([1.5, 1.501, 1.502, ..., 2.997, 2.998, 2.999])
```

Calcula-se, então, a função  $E_2(R)$  neste intervalo:



```
[15]: cepE2_e = E2(vec_Re) - E2(100)
      cepE2_e
```

```
[15]: array([ 0.00498601,  0.00477745,  0.00456941, ..., -0.05913947,
            -0.05912053, -0.05910158])
```

Para descobrir  $D_e$ , isto é, o mínimo do array cepE2\_e, podemos fazer:

```
[16]: De = cepE2_e.min()
      print('De = {:.3f} eV'.format(eV(De)))
```

De = -1.874 eV

E o valor correspondente de  $R_e$  será:

```
[17]: Re = vec_Re[np.argmin(cepE2_e)]
      print('Re = {:.3f} Å'.format(angs(Re)))
```

Re = 1.319 Å

```
[18]: print('Re = {:.3f} Bohr = {:.3f} Å'.format(Re, angs(Re)) +
        '\nDe = {:.3f} Ha = {:.3f} eV = {:.3f} kcal/mol'.format(De, eV(De),
        →kcalMol(De)))
```

Re = 2.493 Bohr = 1.319 Å

De = -0.065 Ha = -1.874 eV = -43.221 kcal/mol

## 7 Questão 7

Podemos derivar simbolicamente a expressão de E2 por meio do `sym.diff()`:

```
[19]: expr_dE2 = sym.diff(expr_E2) #Derivada de E2
      expr_dE2.simplify() #simplifica a expressão
```

```
[19]: 
$$\frac{(-3R^2(R+1)(R(R+1)e^R - R + e^{2R} - 1) - (R^2 + 3R + 3e^R + 3)^2 e^R + 3(R^2 + 3R + 3e^R + 3)(R^3 e^R - R(2R + 1)))}{R^2(R^2 + 3R + 3e^R + 3)^2}$$

```

Usando o `lambdify()` para podermos avaliar a expressão em um array do numpy:

```
[20]: dE2 = sym.lambdify(R, expr_dE2, 'numpy')
      type(dE2)
```

```
[20]: function
```

Pode-se derivar e igualar a zero para obter o  $R_e$  e o  $D_e$  usando a seguinte repetição:

```
[21]: for i in range(len(dE2(vec_Re))-1):
        if dE2(vec_Re)[i]*dE2(vec_Re)[i+1] < 0: #Avalia quando a derivada muda de
        →sinal (i.e. passa pelo zero)
```

```

        Re = vec_Re[i]
        De = E2(Re) - E2(100)
print('Re = {:.3f} Bohr = {:.3f} Å'.format(Re, angstroms(Re))+
      '\nDe = {:.3f} Ha = {:.3f} eV = {:.3f} kcal/mol'.format(De, eV(De),
      kcalMol(De)))

```

Re = 2.492 Bohr = 1.319 Å

De = -0.065 Ha = -1.874 eV = -43.221 kcal/mol

Podemos, assim, identificar o ponto de mínimo no gráfico obtido anteriormente:

```

[22]: #Cria o fundo, o título e o subtítulo
plt.figure(figsize = (12, 8), dpi = 100)
plt.suptitle('Método Variacional: Íon $H_2^+$', fontsize=24)
plt.title('Curvas de Energia Potencial', fontsize=22)
plt.grid()

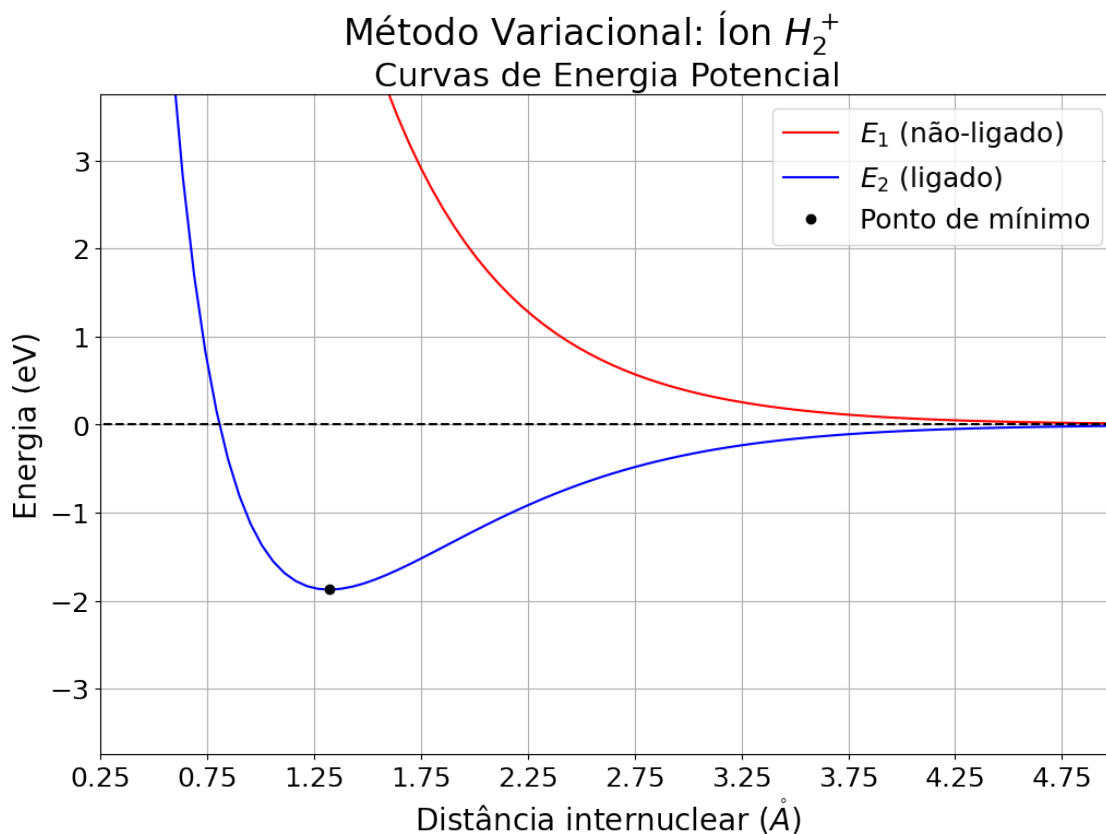
#Realiza o plot
plt.plot(angstroms(vec_R), eV(cepE1), 'r-', label = '$E_1$ (não-ligado)')
plt.plot(angstroms(vec_R), eV(cepE2), 'b-', label = '$E_2$ (ligado)')
plt.plot(angstroms(vec_R), np.zeros(len(vec_R)), 'k--')

#Insere o ponto de mínimo na figura
plt.plot(angstroms(Re), eV(De), 'ko', label = 'Ponto de mínimo')

#Ajuste dos eixos
plt.ylim(2*eV(De), 2*eV(-De))
plt.xlim(0.25, 5.)
plt.xticks(np.arange(0.25, 5.1, 0.5), fontsize=18)
plt.yticks(fontsize=18)
plt.xlabel('Distância internuclear ($\mathring{A}$)', fontsize=20)
plt.ylabel('Energia (eV)', fontsize=20)

plt.legend(fontsize=18)
plt.show()

```



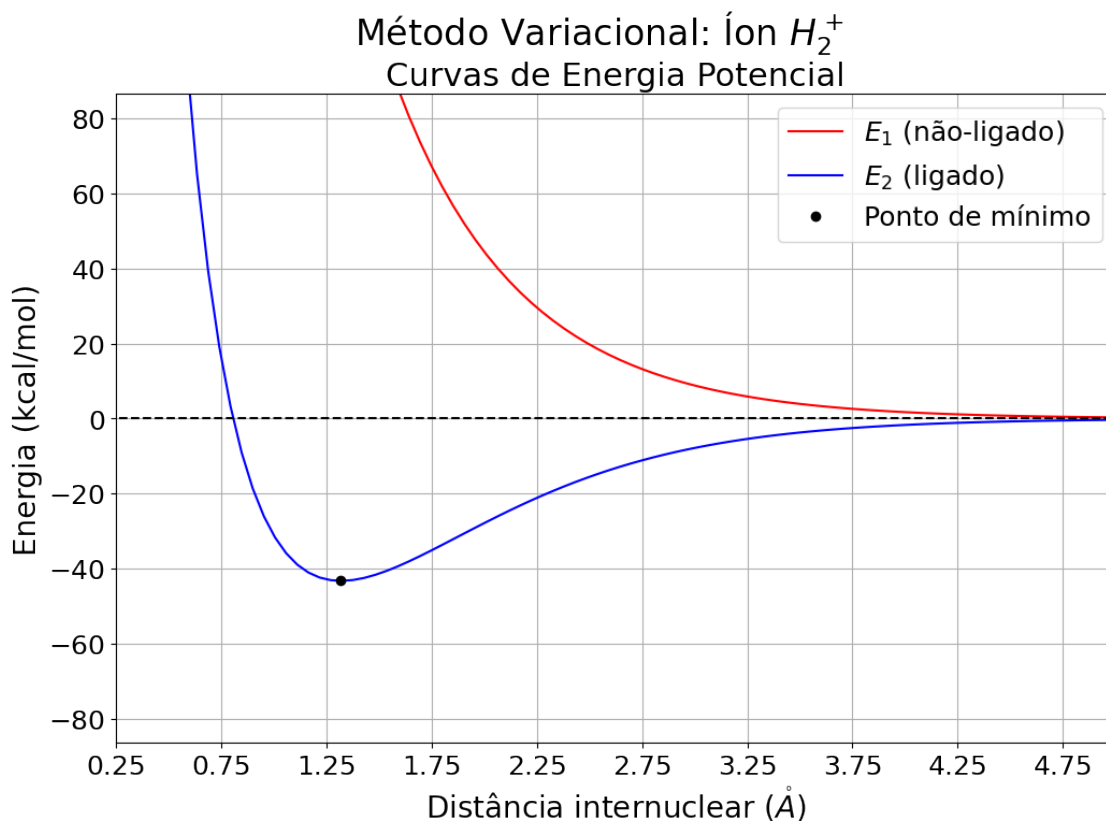
```
[23]: #Cria o fundo, o título e o subtítulo
plt.figure(figsize = (12, 8), dpi = 100)
plt.suptitle('Método Variacional: Íon  $H_2^+$ ', fontsize=24)
plt.title('Curvas de Energia Potencial', fontsize=22)

#Realiza o plot
plt.plot(angs(vec_R), kcalMol(cepE1), 'r-', label = '$E_1$ (não-ligado)')
plt.plot(angs(vec_R), kcalMol(cepE2), 'b-', label = '$E_2$ (ligado)')
plt.plot(angs(vec_R), np.zeros(len(vec_R)), 'k--')

# Insere o ponto de mínimo na figura
plt.plot(angs(Re), kcalMol(De), 'ko', label = 'Ponto de mínimo')

#Ajuste dos eixos
plt.ylim(2*kcalMol(De), 2*kcalMol(-De))
plt.xlim(0.25, 5.)
plt.xticks(np.arange(0.25, 5.1, 0.5), fontsize=18)
plt.yticks(fontsize=18)
plt.xlabel('Distância internuclear ( $\mathring{A}$ )', fontsize=20)
plt.ylabel('Energia (kcal/mol)', fontsize=20)
```

```
plt.grid()
plt.legend(fontsize=18)
plt.show()
```



## 8 Questão 8

Os resultados teóricos obtidos nas questões 6 e 7 foram de:

- $R_e = 1,319 \text{ Å} = 2,492 \text{ Bohr}$ ;
- $D_e = -1,874 \text{ eV} = -43,215 \text{ kcal/mol}$ .

Por outro lado, os dados experimentais fornecidos no enunciado são:

- $R_e = 1,06 \text{ Å} = 2,0 \text{ Bohr}$ ;
- $D_e = -2,641 \text{ eV} = -60,921 \text{ kcal/mol}$ .

Percebe-se uma enorme discrepância entre estes e os valores obtidos por meio do método variacional. O valor de  $D_e$  é bem maior que o experimental, respeitando assim o princípio variacional:  $\mathcal{E}_0 \geq E_0$ .

Além disso,  $R_e$  teórico é cerca de 25% maior que o experimental, o que faz sentido do ponto de vista variacional dado que, como estamos sobreestimando a energia de dissociação, também estaremos subestimando a estabilidade da molécula. Dessa forma, de acordo com o modelo teórico

proposto, estamos supondo que a molécula é mais energética e, com isso, que a distância internuclear de estabilidade seja maior.

## 9 Questão 9

Como visto anteriormente, as autofunções de onda eletrônica correspondentes às energias  $E_1$  e  $E_2$  são, respectivamente,

$$\Phi_1(r_1, r_2) = \frac{\psi_1(r_1, r_2) - \psi_2(r_1, r_2)}{\sqrt{2(1 - S_{12})}}$$

$$\Phi_2(r_1, r_2) = \frac{\psi_1(r_1, r_2) + \psi_2(r_1, r_2)}{\sqrt{2(1 + S_{12})}}$$

Para realizar o gráfico da função de onda, faremos uso da biblioteca `sympy` mais uma vez:

```
[24]: xi = sym.Symbol('xi')
      eta = sym.Symbol('eta')
```

```
[25]: Phi1_expr = (sym.exp(-1*R*(xi+eta)/2) - sym.exp(-1*R*(xi-eta)/2))/(sym.
      ↪sqrt(2*sym.pi*(1-s12)))
      Phi1_expr.simplify()
```

```
[25]:
```

$$\frac{\sqrt{6} (1 - e^{R\eta}) e^{-\frac{R(\eta+\xi)}{2}}}{2\sqrt{\pi}\sqrt{(-R^2 - 3R + 3e^R - 3)} e^{-R}}$$

```
[26]: Phi2_expr = (sym.exp(-1*R*(xi+eta)/2) + sym.exp(-1*R*(xi-eta)/2))/(sym.
      ↪sqrt(2*sym.pi*(1+s12)))
      Phi2_expr.simplify()
```

```
[26]:
```

$$\frac{\sqrt{6} (e^{R\eta} + 1) e^{-\frac{R(\eta+\xi)}{2}}}{2\sqrt{\pi}\sqrt{(R^2 + 3R + 3e^R + 3)} e^{-R}}$$

Assim como foi feito na Questão 5, podemos graficar o resultado utilizando dois `np.array`s com os pontos a serem calculados em um dado intervalo:

```
[27]: vec_xi = np.arange(1., 10., 0.01)
      vec_eta = np.arange(-1., 1., 0.01)
      Xi, Eta = np.meshgrid(vec_xi, vec_eta)
```

E, por meio do `lambdify()`, poderemos avaliar a expressão neste array:

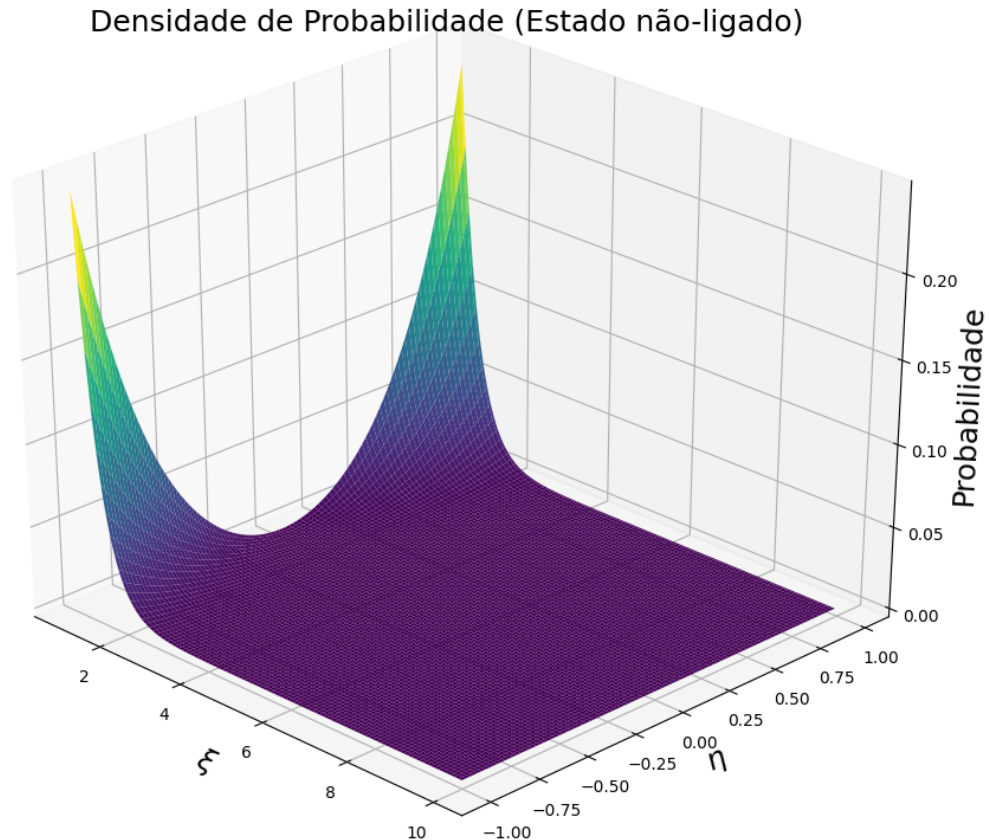
```
[28]: rho1 = sym.lambdify([xi, eta, R], sym.Abs(Phi1_expr)**2, 'numpy')
      rho2 = sym.lambdify([xi, eta, R], sym.Abs(Phi2_expr)**2, 'numpy')
```

```
[29]: fig = plt.figure(figsize = (12, 10), dpi = 100)
      ax1 = fig.add_subplot(projection = '3d')
      ax1.view_init(30, -45)
```

```

ax1.set_title('Densidade de Probabilidade (Estado não-ligado)', fontsize = 18)
ax1.plot_surface(Xi,Eta,rho1(Xi, Eta, Re), cmap='viridis', rcount = 100,ccount = 100)
ax1.set_xlabel('$\\xi$', fontsize = 18)
ax1.set_ylabel('$\\eta$', fontsize = 18)
ax1.set_zlabel('Probabilidade', fontsize = 18)
plt.show()

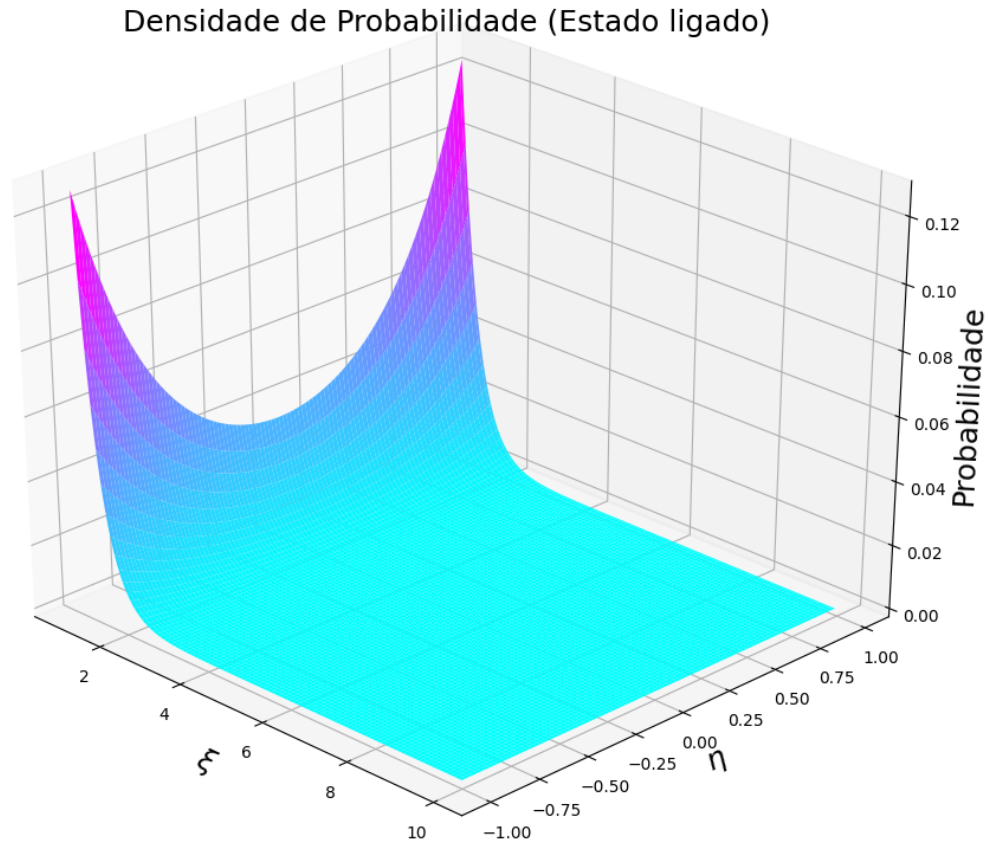
```



```

[30]: fig = plt.figure(figsize = (12, 10), dpi = 100)
ax2 = fig.add_subplot(projection = '3d')
ax2.view_init(30, -45)
ax2.set_title('Densidade de Probabilidade (Estado ligado)', fontsize = 18)
ax2.plot_surface(Xi,Eta,rho2(Xi, Eta, Re), cmap='cool', rcount = 100,ccount = 100)
ax2.set_xlabel('$\\xi$', fontsize = 18)
ax2.set_ylabel('$\\eta$', fontsize = 18)
ax2.set_zlabel('Probabilidade', fontsize = 18)
plt.show()

```



## 10 Questão 10

Agora, vamos considerar que o eixo internuclear coincida com o eixo  $x$  e que a origem coincida com o ponto médio entre os dois núcleos. Neste caso,

$$r_1 = \left| x - \frac{R}{2} \right|$$

$$r_2 = \left| x + \frac{R}{2} \right|$$

Substituindo estes valores nas expressões de  $\psi_1$  e  $\psi_2$ , temos:

$$\Phi_1(x, R) = \frac{e^{-|x - \frac{R}{2}|} - e^{-|x + \frac{R}{2}|}}{\sqrt{2\pi(1 - S_{12})}}$$

$$\Phi_2(x, R) = \frac{e^{-|x - \frac{R}{2}|} + e^{-|x + \frac{R}{2}|}}{\sqrt{2\pi(1 + S_{12})}}$$

Mais uma vez, insere-se as expressões para  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  no Python por meio da biblioteca sympy:

```
[31]: x = sym.Symbol('x') # Declara o símbolo x
```

```
[32]: Phi1_expr = (sym.exp(-sym.Abs(x-R/2)) - sym.exp(-sym.Abs(x+R/2)))/(sym.  
    ↪sqrt(2*sym.pi*(1-s12)))  
Phi1_expr.simplify()
```

[32]:

$$-\frac{\sqrt{6}\left(e^{-\frac{|R+2x|}{2}} - e^{-\frac{|R-2x|}{2}}\right)}{2\sqrt{\pi}\sqrt{-R^2e^{-R} - 3Re^{-R} + 3 - 3e^{-R}}}$$

```
[33]: Phi2_expr = (sym.exp(-sym.Abs(x-R/2)) + sym.exp(-sym.Abs(x+R/2)))/(sym.  
    ↪sqrt(2*sym.pi*(1+s12)))  
Phi2_expr.simplify()
```

[33]:

$$\frac{\sqrt{6}\left(e^{-\frac{|R+2x|}{2}} + e^{-\frac{|R-2x|}{2}}\right)}{2\sqrt{\pi}\sqrt{R^2e^{-R} + 3Re^{-R} + 3 + 3e^{-R}}}$$

Novamente, utiliza-se um np.array com os pontos a serem calculados:

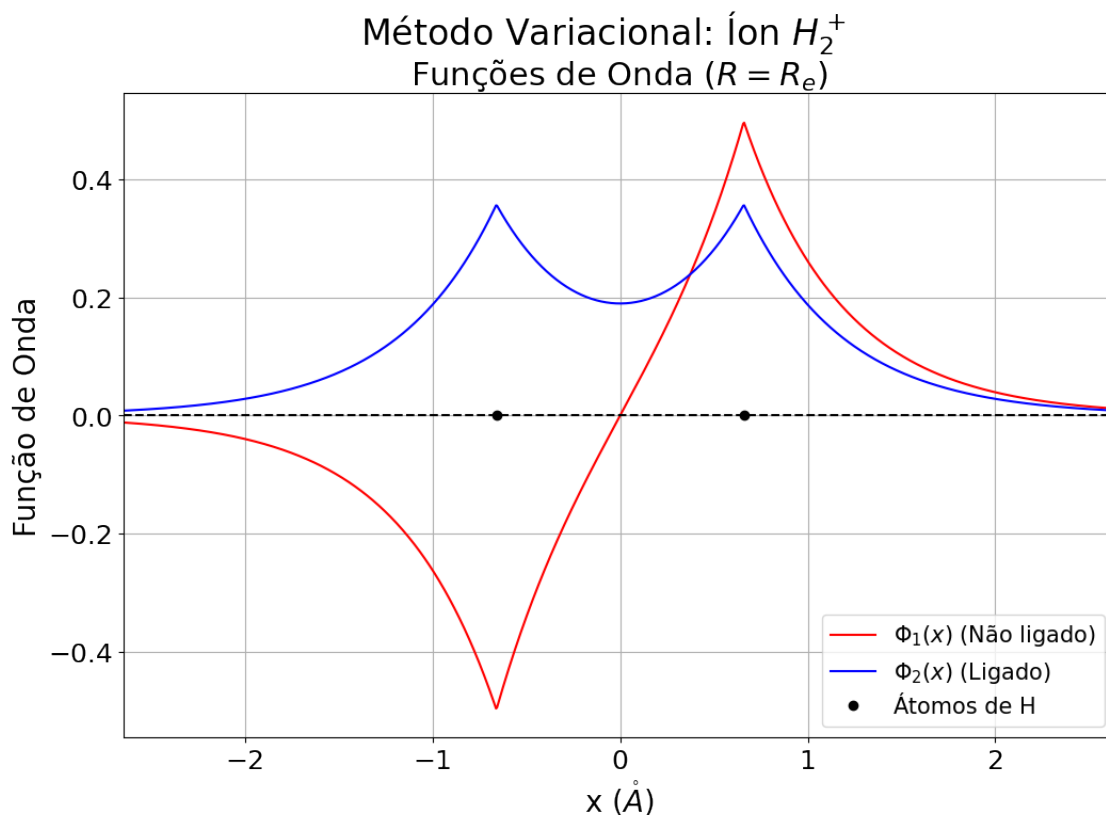
```
[34]: vec_x = np.arange(-5., 5., 0.01)
```

E, por meio do lambdify(), poderemos avaliar as expressões neste array:

```
[35]: Phi1 = sym.lambdify([x, R], Phi1_expr, 'numpy')  
Phi2 = sym.lambdify([x, R], Phi2_expr, 'numpy')
```

```
[36]: plt.figure(figsize = (12, 8), dpi = 100)  
plt.suptitle('Método Variacional: Íon $H_2^+$', fontsize=24)  
plt.title('Funções de Onda ($R = R_e$)', fontsize=22)  
plt.grid()  
  
plt.plot(angs(vec_x), Phi1(vec_x, Re), 'r-', label='$\\Phi_1(x)$ (Não ligado)')  
plt.plot(angs(vec_x), Phi2(vec_x, Re), 'b-', label='$\\Phi_2(x)$ (Ligado)')  
plt.plot(angs(vec_x), np.zeros(len(vec_x)), 'k--')  
plt.plot([angs(-Re/2), angs(Re/2)], [0., 0.], 'ko', label='Átomos de H')  
  
plt.xlim(angs(vec_x[0]), angs(vec_x[len(vec_x)-1]))  
plt.xlabel('x ($\\mathring{A}$)', fontsize=20)  
plt.ylabel('Função de Onda', fontsize=20)  
plt.xticks(fontsize=18)  
plt.yticks(fontsize=18)  
  
plt.legend(loc = 4, fontsize=15)  
plt.show()
```





## 11 Questão 11

Podemos, ainda, calcular as densidades de probabilidade  $\rho_1(x, R) = |\Phi_1(x, R)|^2$  e  $\rho_2(x, R) = |\Phi_2(x, R)|^2$ :

```
[37]: rho1_expr = (Phi1_expr)**2
      rho1_expr.simplify()
```

$$\frac{3 \left( e^{\frac{|R-2x|}{2}} - e^{\frac{|R+2x|}{2}} \right)^2 e^{R-|R-2x|-|R+2x|}}{2\pi (R^2 + 3R - 3e^R + 3)}$$

```
[38]: rho2_expr = (Phi2_expr)**2
      rho2_expr.simplify()
```

$$\frac{3 \left( e^{\frac{|R-2x|}{2}} + e^{\frac{|R+2x|}{2}} \right)^2 e^{R-|R-2x|-|R+2x|}}{2\pi (R^2 + 3R + 3e^R + 3)}$$

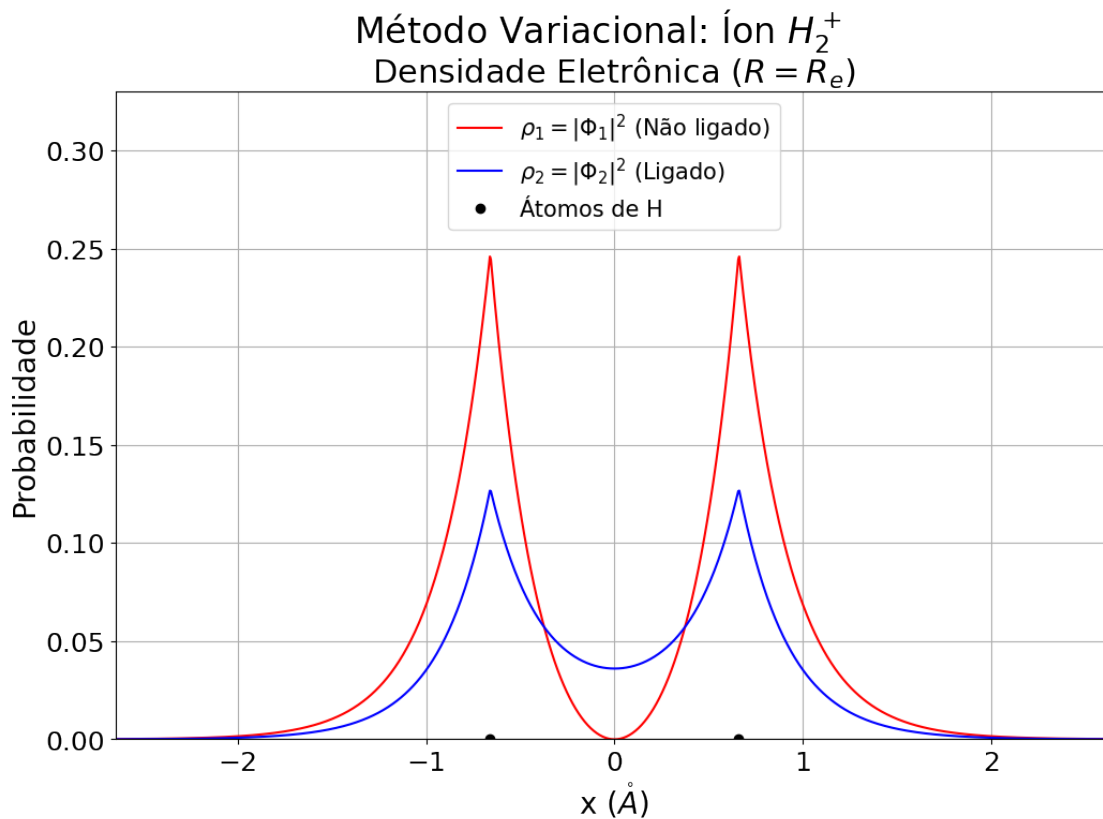
```
[39]: rho1 = sym.lambdify([x, R], rho1_expr, 'numpy')
      rho2 = sym.lambdify([x, R], rho2_expr, 'numpy')
```

```
[40]: plt.figure(figsize = (12, 8), dpi = 100)
plt.suptitle('Método Variacional: Íon  $H_2^+$ ', fontsize=24)
plt.title('Densidade Eletrônica ( $R = R_e$ )', fontsize=22)
plt.grid()

plt.plot(angs(vec_x), rho1(vec_x, Re), 'r-', label='$\\rho_1 = |\\Phi_1|^2$ (Não_
→ligado)')
plt.plot(angs(vec_x), rho2(vec_x, Re), 'b-', label='$\\rho_2 = |\\Phi_2|^2$
→(Ligado)')
plt.plot([angs(-Re/2), angs(Re/2)], [0., 0.], 'ko', label='Átomos de H')

plt.xlim(angs(vec_x[0]), angs(vec_x[len(vec_x)-1]))
plt.ylim(0,0.33)
plt.xlabel('x ( $\\mathring{A}$ )', fontsize=20)
plt.ylabel('Probabilidade', fontsize=20)
plt.xticks(fontsize=18)
plt.yticks(fontsize=18)

plt.legend(loc = 9,fontsize=15)
plt.show()
```



## 12 Questão 12

O termo molecular do autoestado  $\Phi_1$  será dado sabendo que, neste autoestado:

- O spin total é  $S = 1/2 \implies M = 2S + 1 = 2$  (Duplete);
- O momento angular orbital é  $\Lambda = 0 \implies \Sigma$ ;
- O momento angular total é  $\Omega = 1/2 + 0 = 1/2$ ;
- A paridade da função é ímpar e ela possui simetria de reflexão.

Logo, o símbolo do termo molecular correspondente ao autoestado  $\Phi_1$  é

$$\boxed{X^2\Sigma_u^+}$$

Já o termo molecular do autoestado  $\Phi_2$  será dado sabendo que, neste autoestado:

- O spin total é  $S = 1/2 \implies M = 2S + 1 = 2$  (Duplete);
- O momento angular orbital é  $\Lambda = 0 \implies \Sigma$ ;
- O momento angular total é  $\Omega = 1/2 + 0 = 1/2$ ;
- A paridade da função é par e ela possui simetria de reflexão.

Logo, o símbolo do termo molecular correspondente ao autoestado  $\Phi_2$  é

$$\boxed{X^2\Sigma_g^+}$$