

UNIVERSIDADE ESTADUAL “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOFÍSICA
MOLECULAR
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudo de Sistema Molecular Confinado

Fabício Ramos Silva

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, área de Biofísica Molecular junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

São José do Rio Preto - SP

Março/2010

FABRÍCIO RAMOS SILVA

Estudo de Sistema Molecular Confinado

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, área de Biofísica Molecular junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elso Drigo Filho
Professor Doutor
UNESP - São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente
Professor Doutor
Universidade Federal da Bahia

Prof^a. Dr^a. Regina Maria Ricotta
Professora Doutora
Faculdade de Tecnologia de São Paulo

São José do Rio Preto, 5 de Fevereiro de 2010

Dedico este trabalho à minha maravilhosa
esposa Michele.

“Uma grande vitória só é conquistada
travando uma grande batalha...”

Agradecimentos

Tenho inúmeras pessoas a agradecer por este trabalho. Entretanto, especialmente, gostaria de agradecer a algumas pessoas que tiveram participação direta.

À Deus, que me proporciona o sopro de vida a cada dia.

À minha mãe Versilei. Sempre me incentivou, apoiou e me deu todo o auxílio financeiro que necessitava.

À Michele, minha esposa e grande incentivadora.

Ao meu tio Lafaiete. Que muitas vezes foi muito mais que um tio e se transformou no “pai” que eu não tive.

Ao pastor e irmão Rodrigo Barbom, pela revisão e correção do “abstract”.

Ao Prof. Dr. Celso Jorge Villas-Bôas (UFSCar), pela orientação do meu trabalho de iniciação científica e sua amizade, a qual guardarei com carinho pelo resto dos meus dias.

Aos amigos do Departamento de Física do IBILCE: Franciele, Gabriel, Gisele Baldissera, Karina, Marcelo, Natália Favaro, Nayara e Rafael, pelos constantes momentos de aprendizagem e descontração.

Ao Prof. Dr. Elso Drigo Filho, por toda a orientação deste trabalho e pelo incentivo nestes dois longos anos. Muito obrigado pela confiança!

E por fim, à FAPESP por todo o suporte financeiro desta pesquisa.

Resumo

Este trabalho apresenta autovalores de energia para o potencial de Lennard-Jones (12,6) (um tipo de potencial de força central) e para o íon molecular H_2^+ , ambos confinados em cavidades esféricas e elípticas, respectivamente. Esses sistemas também foram estudados sem confinamento. Os resultados foram obtidos através da associação entre o Método Variacional e a Mecânica Quântica Supersimétrica, cabendo a supersimetria determinar as funções de onda variacionais. A “Aproximação de Born-Oppenheimer” é utilizada para simplificar o problema molecular, proporcionando a sua separação em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear. Os resultados obtidos para a dinâmica eletrônica da molécula apresentaram um valor de confinamento onde o sistema é mais estável. Por fim, são discutidas possíveis aplicações para sistemas envolvendo sítios ativos de proteínas.

Palavras-chave: Potencial de Lennard-Jones (12,6); Íon molecular H_2^+ ; Método Variacional; Mecânica Quântica Supersimétrica; Confinamento; Sítio ativo de proteínas.

Abstract

This work presents the energy eigenvalues for the Lennard-Jones (12,6) potential (a type of central force potential) and molecular ion H_2^+ , both confined in spherical and elliptical cavities, respectively. Those systems were also studied without confinement. The results were obtained through the Variational Method and Supersymmetric Quantum Mechanics association, allowing the supersymmetry determine the variational wave functions. The “Born-Oppenheimer approximation” is utilized to simplify the molecular problem, providing its separation in two parts: one electronic and other nuclear. The obtained results to the electronic dynamics of molecule presented a confinement value where the system is more stable. Finally, possible applications for systems involving protein active site are discussed.

Keywords: Lennard-Jones (12,6) potential; Molecular ion H_2^+ ; Variational Method; Supersymmetric Quantum Mechanics; Confinement; Protein active site.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
1 Introdução	1
2 Métodos Teóricos	3
2.1 Método Variacional	4
2.2 Mecânica Quântica Supersimétrica: Método de Fatorização da Equação de Schrödinger	5
2.2.1 Potencial de Lennard-Jones (12,6)	7
3 Sistemas Quânticos Confinados	11
3.1 Métodos para Confinar Sistemas Quânticos	12
3.2 Adaptação ao Formalismo Supersimétrico para a Descrição de Sistemas Quânticos Confinados	13
3.2.1 Potencial de Lennard-Jones (12,6) Confinado	13
4 Sistemas Quânticos Moleculares	18
4.1 Íon Molecular H_2^+	19
4.2 Íon Molecular H_2^+ Confinado	23
4.2.1 Movimento Eletrônico	23

4.2.2	Movimento Nuclear	25
5	Conclusão	31
	Referências Bibliográficas	33
A	Constantes Físicas e Fatores de Conversão	35
B	Aproximação de Born-Oppenheimer	36
C	Energia Eletrônica para o Íon Molecular H_2^+	39
D	Cálculo das Integrais j, k e S	42

Lista de Figuras

2.1	Comparação gráfica entre os potenciais aproximado (2.19), representado através da curva preta, e original (2.17), representado através da curva vermelha. Os parâmetros utilizados nesse caso são $\lambda = 100$, $A = B = 10$, $l = 0$ e $\alpha = 3,61$	10
3.1	Comparação gráfica entre os potenciais aproximado (3.3), representado através da curva preta, e original (2.17), representado através da curva vermelha. Os parâmetros utilizados nesse caso são $\lambda = 100$, $A = B = 10$, $X = 2$, $l = 0$ e $\alpha = 4,81$	17
4.1	Representação espacial do íon molecular H_2^+ . Os núcleos são denotados por 1 e 2, o elétron é representado por e , as coordenadas eletrônicas são representadas por \mathbf{r} e as coordenadas nucleares por \mathbf{R}	19
4.2	Simetria axial do íon molecular H_2^+	22
4.3	Energia Eletrônica versus Parâmetro de Confinamento (R_e).	25
4.4	Sistema de coordenadas, relativas e do centro de massa, referente ao íon molecular H_2^+	26
4.5	Sistema de coordenadas esféricas relativas ao centro de massa, referente ao íon molecular H_2^+	27
4.6	Energia Vibracional versus Raio de Confinamento. Os parâmetros referentes a molécula H_2^+ são $D_e = 2,79 \text{ eV}$, $a = 1,29 \text{ 1/\AA}$ e $R_e = 1,06 \text{ \AA}$	29
4.7	Distância Internuclear versus Raio de Confinamento. Os parâmetros referentes a molécula H_2^+ são $D_e = 2,79 \text{ eV}$, $a = 1,29 \text{ 1/\AA}$ e $R_e = 1,06 \text{ \AA}$	30

Lista de Tabelas

2.1	Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do estado fundamental ($l = 0$) do potencial de Lennard-Jones (12,6) para diferentes valores de λ	9
2.2	Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do potencial de Lennard-Jones (12,6) para $\lambda = 10000$ fixo e quatro valores distintos de l	9
3.1	Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do potencial de Lennard-Jones (12,6) confinado para $\lambda = 100$	15
3.2	Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do potencial de Lennard-Jones (12,6) confinado para $\lambda = 10000$	16
A.1	Algumas constantes físicas importantes.	35
A.2	Algumas conversões de comprimento e energia.	35

Capítulo 1

Introdução

Sistemas confinados têm sido estudados devido a sua importância tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto de vista tecnológico (vide, por exemplo, a Ref. [1]). Estudos relacionados aos níveis de energia de sistemas dessa natureza têm sido possíveis através de métodos aproximativos. Em geral, os sistemas analisados até o momento representam partículas sujeitas a um potencial de força central, onde o potencial Lennard-Jones (12,6) serve como exemplo. Logo, o próximo passo nessa linha de estudo é a análise de sistemas mais complexos, como moléculas, tema no qual já é possível encontrar trabalhos publicados [2].

Por outro lado, sistemas biológicos exibem comportamentos que sugerem a existência de confinamento, sendo particularmente sugestivo no estudo do sítio ativo de proteínas. O sítio ativo é associado a uma região específica da macromolécula e pode ser considerado isolado do restante da proteína. Dados obtidos no *Protein Data Bank* permitem identificar uma cavidade, cujo o raio é da ordem de alguns angstroms, onde moléculas específicas são armadilhadas. Um exemplo clássico desse tipo de situação envolve a molécula de oxigênio e a hemoglobina.

Um sistema modelo inicial para estudar moléculas diatômicas armadilhadas no sítio ativo de proteínas pode ser feito tomando uma molécula confinada em uma cavidade, com a geometria variando entre elíptica e esférica. Assim como o átomo de hidrogênio pode ser o ponto de partida para a compreensão de átomos multieletrônicos, o íon molecular H_2^+ , o qual será estudado neste trabalho, serve como ponto de partida para o estudo de moléculas mais complexas em regime de confinamento.

Neste trabalho é realizado um estudo das propriedades dinâmicas do íon molecular

H_2^+ no estado fundamental. Como o elétron é muito menos massivo em comparação aos núcleos, é razoável pensar que para uma pequena perturbação na configuração nuclear a nuvem eletrônica reorganiza-se instantaneamente. Esta é a idéia central da “Aproximação de Bohr-Oppenheimer”[3], a qual permitirá o desacoplamento entre as dinâmicas eletrônica (onde os núcleos encontram-se fixos) e nuclear (onde considera-se um potencial efetivo, solução da dinâmica eletrônica, sob qual os núcleos vibram). O movimento nuclear trata-se de um problema de dois corpos, e entretanto em havendo espaço (sistema livre ou cavidade muito grande) é possível reduzir o problema de dois corpos em um problema de um único corpo de massa reduzida μ que contém informações a respeito dos movimentos vibracionais e rotacionais intrínsecos à molécula. Por outro lado, para o movimento eletrônico, admitindo-se os núcleos fixos o problema do íon molecular H_2^+ , que trata-se de um problema de três corpos, reduz-se ao problema de um único corpo. Devido a complexibilidade existente na solução do problema molecular, o Método Variacional [4, 5] é utilizado no decorrer deste trabalho para proporcionar resultados referentes aos níveis de energia molecular. Entretanto, apesar de sua relativa simplicidade, funções de onda adequadas devem ser determinadas para que bons resultados sejam obtidos, cabendo este papel à Mecânica Quântica Supersimétrica [6].

O presente trabalho está dividido da seguinte maneira. No capítulo 2, são abordados os aspectos teóricos (Método Variacional e Mecânica Quântica Supersimétrica) que serão utilizados para descrever sistema quânticos livres. Em contrapartida, no capítulo 3, sistemas quânticos confinados serão abordados. Como exemplo, um sistema quântico sob influência do potencial de Lennard-Jones (12,6) é analisado sem/com confinamento através do formalismo abordados nos capítulos 2 e 3. O capítulo 4 é reservado para a descrição do íon molecular H_2^+ , onde resultados referentes as dinâmicas eletrônica (sem/com confinamento) e nuclear (apenas com confinamento) são mostrados. A conclusão do trabalho é colocada no capítulo 5.

Capítulo 2

Métodos Teóricos

O formalismo supersimétrico, durante os últimos anos, vem sendo amplamente utilizado no contexto da Mecânica Quântica [6, 7] e, em particular, ele tem sido usado para resolver a equação de Schrödinger. Neste sentido, a supersimetria pode ser entendida como uma generalização do Método de Fatorização [7]. Em problemas quânticos analiticamente solúveis, as autofunções e autovalores podem ser determinados através do uso da superálgebra. Em contrapartida, quando o sistema quântico sob estudo não apresenta solução analítica/exata, a superálgebra também se mostra útil em abordagens aproximadas, como por exemplo, o Método Variacional [4, 5].

O Método Variacional tem sido amplamente explorado como método aproximativo para a determinação de autovalores de energia para estados fundamentais e excitados de sistemas quânticos. A abordagem tradicional deste método consiste em encontrar uma função de onda, chamada função teste, para ser utilizada na obtenção do autovalor de energia do sistema quântico estudado. Entretanto, determinar uma função de onda adequada não é um trabalho simples, e um caminho para obter tal função é através do formalismo da supersimetria.

O formalismo resultante da junção entre o Método Variacional e a Mecânica Quântica Supersimétrica tem sido usado com sucesso tanto na análise de problemas quânticos exatamente solúveis através da equação de Schrödinger quanto para aqueles cujo a solução analítica/exata não pode ser encontrada [8, 9].

O presente capítulo é dividido em duas seções. Na seção 2.1 o Método Variacional é apresentado e caracterizado, enquanto na seção 2.2 o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica é abordado. Como exemplo, na subseção 2.2.1 um sistema quântico sob

influência do potencial de Lennard-Jones (12,6) é estudado através da associação da supersimetria com o Método Variacional [9].

2.1 Método Variacional

Afim de desenvolver o Método Variacional [4, 5], vamos considerar um sistema quântico tridimensional não-relativístico composto por uma partícula de massa m e sob influência de um potencial de força central $V(r)$. Esse sistema pode ser descrito pela equação radial de Schrödinger independente do tempo [4, 5]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} \right) \Psi(r) + V_{eff}(r) \Psi(r) = E \Psi(r), \quad (2.1)$$

onde é admitido que $\Psi(r)$ seria a função de onda que descreve o sistema e E o autovalor de energia. O potencial efetivo, $V_{eff}(r)$, é definido como a soma entre o potencial original $V(r)$ e o termo de barreira de potencial usual proporcional a $\frac{l(l+1)}{r^2}$, onde l representa o número quântico do momento angular.

O problema consiste em determinar a melhor forma para a expressão da função de onda. Uma maneira de determinar esta forma é considerar a função de onda normalizada e expandi-la em uma série de autofunções $\phi_E(r)$ relativas ao operador Hamiltoniano que descreve o sistema, ou seja:

$$\Psi(r) = \sum_E A_E \phi_E(r), \quad (2.2)$$

onde A_E está relacionado a probabilidade de ocorrência do autoestado $\phi_E(r)$.

Calculando o valor esperado do operador Hamiltoniano fazendo uso da Eq. (2.2), temos:

$$\langle \hat{H} \rangle = \int_{\mathbf{R}^3} \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) d^3r = \sum_E \sum_{E'} A_E^* A_{E'} \int_{\mathbf{R}^3} \phi_E^*(r) \hat{H} \phi_{E'}(r) d^3r. \quad (2.3)$$

Lembrando que $\phi_E(r)$ é uma autofunção do operador Hamiltoniano, ela deve satisfazer a equação de Schrödinger independente do tempo (expressa por $\hat{H} \phi_E(r) = E \phi_E(r)$). Logo, substituindo este resultado na Eq. (2.3), obtemos:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_E \sum_{E'} A_E^* A_{E'} E' \int_{\mathbf{R}^3} \phi_E^*(r) \phi_{E'}(r) d^3r. \quad (2.4)$$

A condição de ortonormalidade indica que para $E \neq E'$ temos $\int_{\mathbf{R}^3} \phi_E^*(r) \phi_{E'}(r) d^3r = 0$ e para a igualdade $E = E'$ temos $\int_{\mathbf{R}^3} \phi_E^*(r) \phi_{E'}(r) d^3r = 1$. Então, a Eq. (2.4) se reduz a:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_E |A_E|^2 E. \quad (2.5)$$

Substituindo cada autovalor E em (2.5) pelo autovalor de energia do estado fundamental E_0 , podemos estabelecer a seguinte desigualdade:

$$\sum_E |A_E|^2 E \geq \sum_E |A_E|^2 E_0 = E_0, \quad (2.6)$$

sendo $\sum_E |A_E|^2 = 1$, pois assume-se a função de onda normalizada.

Levando em conta a Eq. (2.6), chegamos a seguinte equação:

$$\int_{\mathbf{R}^3} \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) d^3r \geq E_0. \quad (2.7)$$

Analisando o resultado obtido, podemos concluir que se uma função de onda qualquer for usada para calcular o autovalor de energia, o resultado sempre será um limite superior da energia exata. Essa conclusão é a essência do Método Variacional. Vale ressaltar que se a função de onda não for normalizada, a Eq. (2.7) toma a seguinte forma:

$$\frac{\int_{\mathbf{R}^3} \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) d^3r}{\int_{\mathbf{R}^3} |\Psi(r)|^2 d^3r} \geq E_0. \quad (2.8)$$

Como foi mencionado anteriormente, é preciso encontrar uma função de onda adequada, chamada de função teste, para se obter um valor de energia próximo a energia exata. Quanto melhor for a função teste, menor será a diferença entre o resultado encontrado e o valor real. Uma maneira para se obter uma função teste apropriada é através do formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica, a qual será discutida na seção 2.2.

Para melhorar a eficiência do método, a função teste é geralmente escrita em termos de um conjunto de parâmetros $\{\alpha\}$, chamados parâmetros variacionais, os quais permitem minimizar o valor de energia obtido e aproximá-lo ainda mais do valor exato.

Embora o Método Variacional tenha sido utilizado amplamente para a determinação de autovalores de energia para o estado fundamental, não existe nenhuma restrição formal ao seu uso para determinar autovalores de energia de estado excitados.

2.2 Mecânica Quântica Supersimétrica: Método de Fatorização da Equação de Schrödinger

Um método de solução da equação de Schrödinger pode ser introduzido reescrevendo-a em uma forma fatorada (assumindo, por simplicidade, $\hbar = 2m = 1$):

$$\left(-\frac{d}{dr} + w(r)\right) \left(\frac{d}{dr} + w(r)\right) \psi(r) = 0, \quad (2.9)$$

que, após seu desenvolvimento, resulta em:

$$-\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + [w^2(r) - w'(r)]\psi(r) = 0, \quad (2.10)$$

sendo $w(r)$ chamado superpotencial e $\Psi(r) = \frac{\psi(r)}{r}$, simplificação que elimina a derivada de primeira ordem na Eq. (2.1), possibilitando a comparação com a Eq. (2.10).

A comparação entre a Eq. (2.10) e a equação de Schrödinger (2.1), resulta em uma equação de Riccati:

$$w^2(r) - w'(r) = V_{eff}(r) - E. \quad (2.11)$$

Para determinar a função de onda basta analisar a Eq. (2.9) e observar que ela é aplicada primeiramente ao termo $\left(\frac{d}{dr} + w(r)\right)$. Conseqüentemente, para manter-se a igualdade, é suficiente que a condição $\left(\frac{d}{dr} + w(r)\right)\psi(r) = 0$ seja satisfeita, ou seja:

$$\frac{d\psi(r)}{dr} + w(r)\psi(r) = 0, \quad (2.12)$$

onde a solução desta equação diferencial de primeira ordem é:

$$\psi(r) \propto \exp\left(-\int w(r) dr\right). \quad (2.13)$$

O uso do formalismo supersimétrico no estudo de problemas tridimensionais permite identificar várias funções teste para o problema tratado. De imediato, é possível obter uma função de onda para cada valor do número quântico do momento angular.

É importante ressaltar que o problema em se determinar a função de onda iniciou-se de uma equação diferencial de segunda ordem e transformou-se em uma equação diferencial de primeira ordem, que é mais simples de resolver. Assim, quando a equação de Riccati é resolvida, obtém-se uma função de onda para o problema tratado.

Infelizmente, a solução em termos de funções elementares só é possível para um número muito restrito de potenciais. Entretanto, mesmo sem obter a solução exata é possível procurar uma solução aproximada, $w_{approx}(r)$, para o superpotencial [10]. Essa solução gera uma função de onda, através da Eq. (2.13), que deve fornecer uma função teste apropriada para o Método Variacional.

Uma vantagem adicional obtida por essa abordagem, se comparada à abordagem usual da determinação direta da função de onda, é a possibilidade de comparação entre o potencial original, $V_{eff}(r)$, e o potencial aproximado, $V_{approx}(r)$, obtido através do

superpotencial usado [8, 9]. O potencial aproximado, a menos de uma constante aditiva, é:

$$V_{approx}(r) = w_{approx}^2(r) - w'_{approx}(r). \quad (2.14)$$

O formalismo matemático descrito fornece um caminho para a descrição, com boa aproximação, de qualquer sistema quântico não-confinado e cujo a solução analítica/exata via equação de Schrödinger não é possível de ser obtida. A seguir, como exemplo de aplicação do formalismo, é tratado um sistema quântico constituído de uma partícula sob influência do potencial de Lennard-Jones (12,6) [9].

2.2.1 Potencial de Lennard-Jones (12,6)

Antes de nos atentarmos para a resolução do problema, é importante salientar que a escolha de um sistema quântico interagindo através do potencial de Lennard-Jones (12,6) não foi ao acaso. Aplicações para tal potencial são bastante variadas, sendo mais conhecida a que envolve o tratamento de vibrações moleculares em moléculas diatômicas como oxigênio e hidrogênio.

O potencial de Lennard-Jones (12,6) pode ser escrito da seguinte forma [11]:

$$V(r) = D_e \left[\left(\frac{r_e}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right], \quad (2.15)$$

onde r_e é a distância internuclear de equilíbrio e D_e é conhecida por energia de dissociação e representa a energia potencial de interação entre os átomos na posição $r = r_e$.

Com um pouco de manipulação algébrica (definindo a função de onda como $\frac{\phi(r)}{r}$ e efetuando a transformação de coordenadas $x = \frac{r}{r_e}$) é possível reescrever a equação radial de Schrödinger, para o potencial estudado (2.15), da seguinte forma:

$$-\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \lambda \left[\left(\frac{1}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1}{x} \right)^6 \right] \phi(x) + \frac{l(l+1)}{x^2} \phi(x) = \epsilon \phi(x), \quad (2.16)$$

onde o termo $\frac{l(l+1)}{x^2}$ corresponde ao termo de barreira potencial, $\lambda = \frac{2mD_er_e^2}{\hbar^2}$ e $\epsilon = \frac{2mEr_e^2}{\hbar^2}$. Logo, o operador Hamiltoniano para o potencial de Lennard-Jones (12,6) é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{d^2}{dx^2} + V_{eff}(x), \quad (2.17)$$

onde $V_{eff}(x) = \lambda \left[\left(\frac{1}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1}{x} \right)^6 \right] + \frac{l(l+1)}{x^2}$.

A solução analítica/exata da equação de Schrödinger para este tipo de potencial não pode ser determinada. Entretanto, pode-se obter uma solução aproximada através

de um superpotencial que forneça um potencial aproximado similar ao potencial original, $V_{eff}(x)$, e conseqüentemente uma função teste apropriada para o Método Variacional [4, 5]. O superpotencial utilizado, sugerido na Ref. [9], é:

$$w(x) = -\frac{B}{x^6} + A - \frac{\alpha}{x}, \quad (2.18)$$

sendo A e B constantes e α definido como parâmetro variacional.

A sugestão do superpotencial (2.18) pode ser entendida percebendo que, com tal estrutura, termos proporcionais a x^{-12} e x^{-6} aparecem no potencial aproximado. Logo, o potencial aproximado obtido através do superpotencial utilizado é:

$$V_{ap}(x) = A^2 - \frac{2A\alpha}{x} + \frac{\alpha(\alpha-1)}{x^2} - \frac{2AB}{x^6} + \frac{2B(\alpha-3)}{x^7} + \frac{B^2}{x^{12}}. \quad (2.19)$$

A função teste, obtida através da Eq. (2.13), é:

$$\phi_\alpha(x) \propto \exp \left[-\frac{B}{5x^5} - Ax + \alpha \ln x \right]. \quad (2.20)$$

Comparando os termos proporcionais a x^{-12} e x^{-6} nos potenciais aproximado e original, Eqs. (2.19) e (2.17), é possível vincular os valores das constantes A e B . Neste caso, tem-se que $A = B = \sqrt{\lambda}$. Assim, a energia variacional é obtida através da minimização do valor esperado do operador Hamiltoniano com relação ao parâmetro variacional.

A expressão da energia para o sistema, a ser minimizada, é dada por:

$$\epsilon = \frac{\int_0^\infty \phi_\alpha^*(x) \left(-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\lambda}{x^{12}} - \frac{2\lambda}{x^6} + \frac{l(l+1)}{x^2} \right) \phi_\alpha(x) dx}{\int_0^\infty |\phi_\alpha(x)|^2 dx}. \quad (2.21)$$

Os resultados da minimização são mostrados nas Tabelas 2.1 e 2.2. Na Tabela 2.1 são apresentados resultados para $l = 0$ considerando quatro valores distintos para λ , enquanto na Tabela 2.2 são mostrados valores considerando $\lambda = 10000$ fixo e variando os valores de l .

Para dar segurança aos resultados e conseqüentemente ao formalismo adotado, é feita uma comparação dos resultados com relação aos valores obtidos através da expansão $1/N$ modificada [11] e do Método WKBJ [12]. Portanto, analisando o valor encontrado para $\lambda = 100$ e $l = 0$, os resultados obtidos para os autovalores de energia através dos Métodos Variacional, WKBJ e expansão $1/N$ modificada são $-0,500554$, $-0,500973$ e $-0,498653$, respectivamente. Logo, devido o erro no autovalor de energia ser menor que $0,1\%$ em relação aos resultados obtidos através dos Métodos WKBJ e expansão $1/N$

Tabela 2.1: Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do estado fundamental ($l = 0$) do potencial de Lennard-Jones (12,6) para diferentes valores de λ .

λ	α	$A = B$	$\frac{\epsilon}{\lambda}$
100	3,61	10	-0,500554
900	3,53	30	-0,811508
2500	3,52	50	-0,884164
10000	3,51	100	-0,941046

Tabela 2.2: Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do potencial de Lennard-Jones (12,6) para $\lambda = 10000$ fixo e quatro valores distintos de l .

l	α	$A = B$	$\frac{\epsilon}{\lambda}$
5	3,56	100	-0,938091
10	3,70	100	-0,930215
15	3,92	100	-0,917425
20	4,24	100	-0,899732

modificada, podemos concluir que a função teste utilizada é adequada para a descrição do problema.

A comparação gráfica entre os potenciais, aproximado e original, mostra uma semelhança entre as curvas e reforça a adequação do superpotencial usado e, por extensão da função teste utilizada. Um exemplo desta comparação é mostrado na Fig. (2.1).

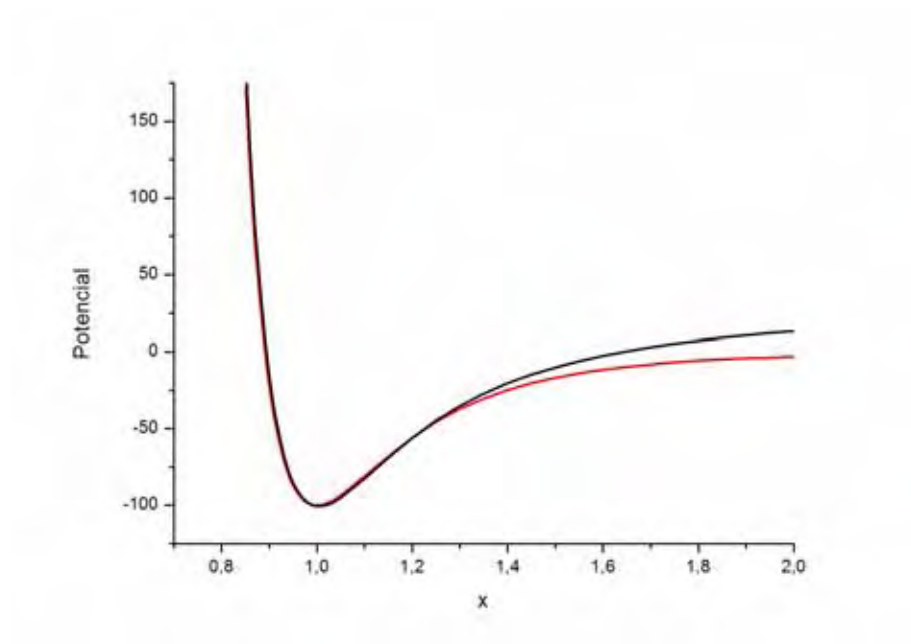


Figura 2.1: Comparação gráfica entre os potenciais aproximado (2.19), representado através da curva preta, e original (2.17), representado através da curva vermelha. Os parâmetros utilizados nesse caso são $\lambda = 100$, $A = B = 10$, $l = 0$ e $\alpha = 3,61$.

Capítulo 3

Sistemas Quânticos Confinados

No escopo da Mecânica Quântica, o problema de uma partícula presa em um poço de potencial ilustra talvez o mais simples e conhecido sistema quântico confinado, evidenciando a diferença existente entre as propriedades físicas de uma partícula livre em relação a uma outra cujo movimento é restrito a uma determinada região do espaço. Assim, o estudo de sistemas confinados tem sido útil para a descrição de diversos processos físicos. Um apanhado cronológico desse tipo de sistema pode ser encontrado, por exemplo, na Ref. [13].

O artigo clássico de Fock (1928) [14] sobre confinamento através de um campo magnético uniforme é provavelmente o primeiro trabalho publicado sobre o assunto. Dez anos mais tarde, proposto por Sommerfeld e Welker [15], a descrição de um átomo de hidrogênio confinado no centro de uma gaiola esférica proporciona um modelo para vários estudos sobre o confinamento de átomos, entre os quais podemos destacar o importante trabalho de Schrödinger [16] que apresenta um modelo analiticamente solúvel do átomo de hidrogênio confiando em um potencial tipo-cotangente.

Nos anos 60, o desenvolvimento teórico de sistemas de muitos elétrons estimulou trabalhos considerando vários tipos de confinamento, onde podemos destacar o trabalho efetuado por Kestner e Sinanoğlu (1962) [17]. Em resumo, os autores projetam um sistema exatamente solúvel que descreve a interação de dois elétrons através de forças coulombianas (dois elétrons confinados através de um potencial de oscilados harmônico).

O desenvolvimento de novas técnicas experimentais proporcionou estudos teóricos intensivos com respeito a sistemas quânticos confinados, e um bom texto a respeito desses estudos, efetuados até o ano de 1996, pode ser encontrado em um trabalho de revisão sob

autoria de Jaskólski [18]. Estudos mais recentes podem ser encontrados na Ref. [19].

O presente capítulo é dividido em duas seções. A seção 3.1 trata possíveis métodos para a inserção de confinamento em sistemas quânticos, enquanto a seção 3.2 é reservada para discutir as adaptações a serem feitas no formalismo supersimétrico para o tratamento de sistemas quânticos confinados. Para exemplificar, na subseção 3.2.1, um sistema quântico confinado sob influência do potencial de Lennard-Jones (12,6) é estudado através da associação da supersimetria com o Método Variacional [20].

3.1 Métodos para Confinar Sistemas Quânticos

Existem várias formas para inserir confinamento em sistemas quânticos [21], dentre as quais podemos destacar duas: impor condições de contorno sobre a função de onda que descreve o sistema ou inserir um termo confinante diretamente no potencial sob qual o sistema interage.

Impor confinamento mediante a condições de contorno na função de onda, em poucas palavras, significa que a função de onda deve se anular sobre a superfície de confinamento, ou seja:

$$\Psi(R_c) = 0,$$

onde R_c corresponde aos vetores posição que indicam a superfície de confinamento. Essa condição assegura naturalmente que a função de onda é quadraticamente integrável, pois desde que ela seja contínua, a integração é realizada apenas sobre uma região limitada no espaço.

Em contrapartida, para confinar um sistema quântico diretamente pelo potencial, um potencial modelo que simule confinamento deve ser somado juntamente ao potencial de interação do sistema. Geralmente, os potenciais harmônicos e de barreira infinita são utilizados como potenciais modelo para confinar um dado sistema quântico, onde diferenças devem ser consideradas mediante a utilização de um ou outro.

De maneira simplificada, considerar o potencial harmônico como confinante confere, além de possíveis interações do sistema com a superfície de confinamento, uma dificuldade em se determinar valores exatos para o raio de confinamento. Entretanto, considerar o potencial de barreira infinita impossibilita interações do sistema com a superfície de

confinamento, além de proporcionar um valor bem determinado para o raio de confinamento.

Neste trabalho o confinamento é inserido diretamente no potencial de interação através de um potencial de barreira infinita, como poderá ser observado na seção a seguir.

3.2 Adaptação ao Formalismo Supersimétrico para a Descrição de Sistemas Quânticos Confinados

Para incluir o confinamento algumas adaptações devem ser consideradas no formalismo descrito na seção 2.2. Uma adaptação, sugerida na Ref. [22], consiste em adicionar um termo no superpotencial referente ao sistema não-confinado. Esse termo é $\frac{\text{Constante}}{R-r}$, sendo R o raio de confinamento.

Esse termo adicional cria, no potencial original, uma barreira infinita quando $r \rightarrow R$, o que é responsável pelo armadilhamento do sistema. Esse procedimento foi usado com sucesso para o confinamento dos potenciais de Coulomb [23] e de Hulthén [24]. É importante lembrar que os resultados para o caso não-confinado devem ser obtidos quando se toma o limite $R \rightarrow \infty$.

O termo constante, no numerador do termo de armadilhamento, representa um parâmetro variacional extra ao problema. Porém, seguindo a proposta sugerida por Varshni [24], definamos o termo constante no numerador como sendo igual a unidade. Tal aproximação pode ser feita devido os resultados, considerando-se o termo constante como um parâmetro variacional extra ou como a unidade, não apresentarem grande discrepância.

Assim, seguindo esse procedimento, o superpotencial para o sistema confinado, $w_{conf}(r)$, é escrito como sendo a soma entre o superpotencial sem confinamento, $w_{nconf}(r)$, e o termo de armadilhamento:

$$w_{conf}(r) = w_{nconf}(r) + \frac{1}{R-r}. \quad (3.1)$$

3.2.1 Potencial de Lennard-Jones (12,6) Confinado

O sistema quântico sob influência do potencial de Lennard-Jones (12,6) não-confinado, foi estudado na subseção 2.1.1. Logo, para confinar o sistema em uma cavidade esférica de raio R basta inserir o termo de barreira infinita no superpotencial referente ao sistema

não-confinado (2.18):

$$w_{conf}(x) = -\frac{B}{x^6} + A - \frac{\alpha}{x} + \frac{1}{X-x}, \quad (3.2)$$

onde A e B são constantes, α é o parâmetro variacional e $X = \frac{R}{r_e}$.

Novamente podemos obter um potencial aproximado através da Eq. (2.14):

$$V_{approx}(x) = A^2 - \frac{2A\alpha}{x} + \frac{\alpha(\alpha-1)}{x^2} - \frac{2AB}{x^6} + \frac{2B(\alpha-3)}{x^7} + \frac{B^2}{x^{12}} + \frac{2}{X-x} \left(A - \frac{\alpha}{x} - \frac{B}{x^6} \right). \quad (3.3)$$

De acordo com a Eq. (2.13), utilizando o superpotencial para o sistema confinado, Eq. (3.2), a função teste obtida para o uso no Método Variacional é:

$$\phi_\alpha(x) \propto \exp \left[-\frac{B}{5x^5} - Ax + \alpha \ln x + \ln(X-x) \right]. \quad (3.4)$$

Os parâmetros A e B novamente são fixados comparando-se os termos proporcionais a x^{-12} e x^{-6} do potencial original em relação ao potencial aproximado, Eqs. (2.17) e (3.3) respectivamente. Essa comparação fornece novamente $A = B = \sqrt{\lambda}$.

Diferentemente do sistema não-confinado, a expressão da energia a ser minimizada possui uma restrição em seus limites de integração. Tal restrição resulta do fato de o sistema em estudo ser confinado a uma certa região do espaço. Logo, a expressão a ser minimizada é:

$$\epsilon_{conf} = \frac{\int_0^X \phi_\alpha^*(x) \left(-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\lambda}{x^{12}} - \frac{2\lambda}{x^6} + \frac{l(l+1)}{x^2} \right) \phi_\alpha(x) dx}{\int_0^X |\phi_\alpha(x)|^2 dx}. \quad (3.5)$$

Autovalores de energia para $\lambda = 100$ e $\lambda = 10000$, para três valores distintos do número quântico do momento angular l , estão expostos nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1: Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do potencial de Lennard-Jones (12,6) confinado para $\lambda = 100$.

$X = \frac{R}{r_e}$	l	α	$\frac{\epsilon_{conf}}{\lambda}$
1	0	2,87	2,223775
1	1	2,88	2,248579
1	2	2,89	2,298181
2	0	4,81	-0,498685
2	1	4,86	-0,481834
2	2	4,96	-0,448239
4	0	3,99	-0,500327
4	1	4,03	-0,483545
4	2	4,14	-0,450090
6	0	3,83	-0,500442
6	1	3,88	-0,483666
6	2	3,98	-0,450224
10	0	3,73	-0,500499
10	1	3,78	-0,483726
10	2	3,88	-0,450292

Analisando os resultados das Tabelas 3.1 e 3.2, é possível notar que a energia cresce quando o raio de confinamento diminui. Isso pode ser entendido como sendo um resultado direto do efeito, cada vez mais importante, do confinamento. Para o valor de $R = r_e(X = 1)$ e $\lambda = 100$, o confinamento distorce de tal forma o sistema que as autoenergias adquirem valores positivos, ou seja, nesse caso o poço do potencial de Lennard-Jones tem um peso menor que o confinamento. Outro aspecto importante a ser ressaltado é a consistência física dos resultados, uma vez que os resultados obtidos se aproximam dos autovalores obtidos para o sistema sem confinamento (Tabela 2.1) a proporção que o raio de confinamento aumenta.

Tabela 3.2: Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do potencial de Lennard-Jones (12,6) confinado para $\lambda = 10000$.

$X = \frac{R}{r_e}$	l	α	$\frac{\epsilon_{conf}}{\lambda}$
1	0	3,05	-0,77926485
1	1	3,05	-0,77904763
1	2	3,06	-0,77861321
2	0	4,53	-0,94104478
2	1	4,53	-0,94084780
2	2	4,54	-0,94045384
4	0	3,85	-0,94104560
4	1	3,85	-0,94084863
4	2	3,86	-0,94045468
6	0	3,71	-0,94104568
6	1	3,71	-0,94084870
6	2	3,72	-0,94045475
10	0	3,62	-0,94104572
10	1	3,62	-0,94084874
10	2	3,63	-0,94045479

A comparação gráfica entre os potenciais (aproximado e original), uma vez que existe uma semelhança entre as curvas, reforça a adequação teórica feita no superpotencial para confinar o sistema. Um exemplo desta comparação é mostrado na Fig. (3.1).

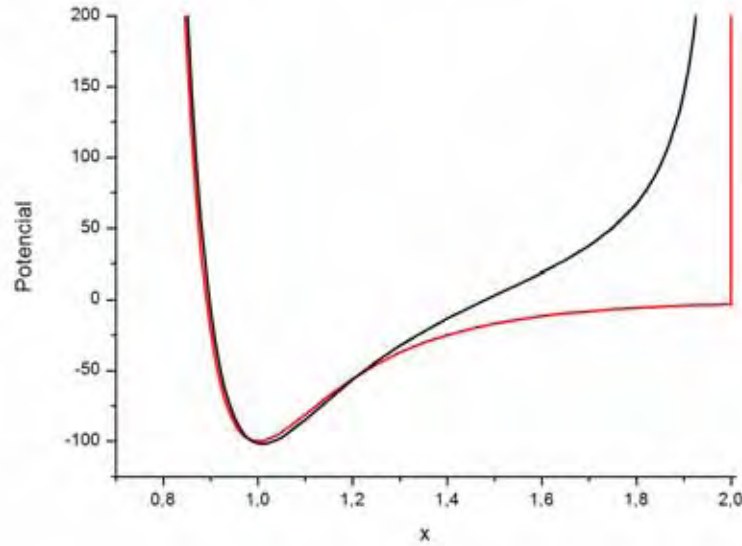


Figura 3.1: Comparação gráfica entre os potenciais aproximado (3.3), representado através da curva preta, e original (2.17), representado através da curva vermelha. Os parâmetros utilizados nesse caso são $\lambda = 100$, $A = B = 10$, $X = 2$, $l = 0$ e $\alpha = 4,81$.

Capítulo 4

Sistemas Quânticos Moleculares

A hipótese sobre a estrutura molecular, ou seja, de que as moléculas são formadas a partir de átomos interagindo através de forças interatômicas, foi um dos maiores avanços realizados pelos químicos no século XIX e início do século XX, e constitui até os dias atuais a base fundamental para a compreensão de sistemas moleculares [25, 26]. Entretanto, sem o desenvolvimento da teoria quântica não seria possível responder questões relacionadas à estrutura da matéria.

As aplicações mais importantes da teoria quântica foram com respeito as estruturas atômica e molecular (moléculas simples), desenvolvidas entre as décadas de 20 e 30 [27, 28]. Nesse contexto, os estudos mecânico-quânticos do átomo de hidrogênio e da molécula de hidrogênio ionizada foram determinantes para a compreensão posterior de átomos multieletrônicos e teorias modernas da estrutura molecular, respectivamente.

Com o intuito de simular o sítio ativo de proteínas através de um sistema molecular confinado será adotada como molécula de estudo o íon molecular H_2^+ , a qual será analisada em regime de confinamento. Entretanto, a molécula não-confinada também será abordada para familiarizar-mos com o problema.

Mesmo o íon molecular H_2^+ sendo o mais simples existente na natureza, a obtenção do seu autovalor de energia é restrito apenas ao movimento eletrônico considerando-se a “Aproximação de Born-Oppenheimer”[3] e a “Teoria do Orbital Molecular”[5] (molécula não-confinada). Ao confinar a molécula, o formalismo supersimétrico aliado ao Método Variacional será utilizado para obter os autovalores de energia eletrônica e vibracional.

O presente capítulo é dividido em duas seções. A seção 4.1 apresenta o íon a ser estudado (H_2^+), assim como a descrição do problema sem confinamento (parte eletrônica).

O tratamento do íon molecular H_2^+ em regime confinado, partes eletrônica e nuclear, é reservada para a seção 4.2.

4.1 Íon Molecular H_2^+

O íon H_2^+ foi detectado pela primeira vez por J. J. Thomson em seus experimentos com tubos de raios catódicos [29]. A molécula em questão é composta por um elétron e dois prótons que interagem eletricamente entre si através de forças coulombianas. A Figura 4.1 representa o sistema de coordenadas molecular em questão.

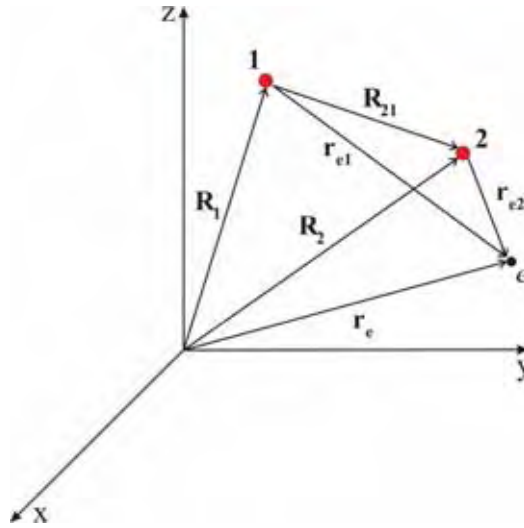


Figura 4.1: Representação espacial do íon molecular H_2^+ . Os núcleos são denotados por 1 e 2, o elétron é representado por e , as coordenadas eletrônicas são representadas por \mathbf{r} e as coordenadas nucleares por \mathbf{R} .

Para determinar o espectro de energia de uma molécula é necessário definir seu operador Hamiltoniano, o qual é responsável pela dinâmica do sistema. No caso do íon molecular H_2^+ , em unidades atômicas, temos:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{1}{2m_2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}}, \quad (4.1)$$

sendo $m_{1,2}$ a massa dos prótons 1 e 2, respectivamente. Vale ressaltar que no sistema de coordenada atômica a massa do elétron (m_e), a constante de Planck dividida por 2π (\hbar) e a carga elementar assumem valores unitários. Algumas constantes físicas e fatores de conversão relevantes ao trabalho estão listadas no Apêndice A.

A equação de Schrödinger independente do tempo para a molécula H_2^+ é represen-

tada através da seguinte equação de autovalor:

$$\hat{H}\Psi_{e,n} = E\Psi_{e,n}, \quad (4.2)$$

onde $\Psi_{e,n} = \Psi_{e,n}(\{r\}, \{R\})$ é a função de onda molecular, E corresponde a energia total da molécula, $\{r\}$ representa o conjunto de coordenadas eletrônicas e $\{R\}$ o conjunto de coordenadas nucleares.

A equação de Schrödinger para o íon molecular H_2^+ (4.2), mesmo sendo para a molécula diatômica mais simples, não é analiticamente solúvel. Logo, faz-se necessária uma aproximação que permita a separação entre a parte eletrônica (onde considera-se ambos os núcleos parados) e a parte nuclear (onde considera-se um potencial eletrônico para simular as vibrações nucleares). Isso pode ser feito levando-se em consideração o fato dos núcleos atômicos serem muito mais massivos em comparação ao elétron (um próton tem massa aproximadamente 1836 vezes superior a massa do elétron). Então, para uma pequena perturbação na configuração nuclear, é razoável pensarmos em uma reorganização instantânea da nuvem eletrônica. Esta situação é conhecida como “Aproximação de Born-Oppenheimer”[3] (vide Apêndice B).

Utilizando-se a “Aproximação de Born-Oppenheimer”, a Eq. (4.2) pode ser reescrita em duas partes:

$$\hat{H}_e\Psi_e(\{r\}; \{R\}) = V(\{R\})\Psi_e(\{r\}; \{R\}) \quad (4.3)$$

$$\hat{H}_n\Psi_n(\{R\}) = E\Psi_n(\{R\}), \quad (4.4)$$

onde $\Psi_e(\{r\}; \{R\})$ corresponde a função de onda eletrônica, $\Psi_n(\{R\})$ a função de onda nuclear e $V(\{R\}) = V(R_{21})$ corresponde a energia eletrônica para uma determinada configuração nuclear, além do potencial efetivo ao qual os núcleos estão submetidos.

A função de onda eletrônica é explicitamente dependente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Portanto, a Eq. (4.3) deve ser resolvida para alguns valores de distância internuclear obtendo-se um conjunto finito de energias eletrônicas e, a partir da interpolação destes valores, a função $V(R_{21})$ é gerada.

O operador Hamiltoniano eletrônico, referente a Eq. (4.3), é dado por:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}}, \quad (4.5)$$

enquanto a Eq. (4.4) descreve o movimento nuclear, cujo operador Hamiltoniano nuclear é:

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{1}{2m_2}\nabla_2^2 + V(R_{21}). \quad (4.6)$$

O interesse, a priori, é a análise da equação que descreve o movimento eletrônico, deixando o movimento nuclear para a próxima seção. Logo, o caminho usual para resolver problemas de estrutura eletrônica molecular é escrever a função de onda $\Psi_e(\{r\}; \{R\})$ como combinação linear dos orbitais atômicos referente aos átomos da molécula. Esse procedimento é conhecido por “Teoria do Orbital Molecular”[5] e seu desenvolvimento veio da suposição de que as moléculas são constituídas por átomos, sendo razoável pensar que a distribuição de carga eletrônica em uma molécula pode ser representada, em média, como a soma de distribuições eletrônicas atômicas.

Utilizando-se a “Teoria do Orbital Molecular”, definiremos a função de onda (orbital molecular) como a combinação linear de dois orbitais hidrogenóides 1s (já normalizados), ou seja:

$$\Psi_e(\{r\}; \{R\}) = N(\psi_1 \pm \psi_2), \quad (4.7)$$

sendo N a constante de normalização do orbital molecular e $\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_{e1,e2}}{a_0}\right)$, onde a_0 é o raio de Bohr (vide Apêndice A). O sinal $+$ ($-$) indica orbital molecular ligante(anti-ligante).

Neste trabalho é considerado somente o orbital ligante, por este proporcionar uma maior estabilidade à ligação química e, conseqüentemente, a molécula. Logo, podemos desconsiderar o sinal negativo na Eq. (4.7) referente ao orbital anti-ligante.

A expressão do valor esperado do Hamiltoniano, referente a parte eletrônica da molécula, é dada por:

$$\langle \hat{H}_e \rangle = \frac{\int_{\mathbf{R}^3} \Psi_e^*(\{r\}; \{R\}) \hat{H}_e \Psi_e(\{r\}; \{R\}) d^3r}{\int_{\mathbf{R}^3} |\Psi_e(\{r\}; \{R\})|^2 d^3r}, \quad (4.8)$$

que após um pouco de manipulação algébrica (vide Apêndice C) resulta em:

$$\langle \hat{H}_e \rangle = E_{H1s} + \frac{1}{R_{21}} - \frac{j+k}{1+S}, \quad (4.9)$$

onde E_{H1s} corresponde ao autovalor de energia referente ao orbital hidrogenóide 1s, $j = \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_1^2}{r_{e2}} d^3r = \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_2^2}{r_{e1}} d^3r$, $k = \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_1\psi_2}{r_{e1}} d^3r = \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_2\psi_1}{r_{e2}} d^3r$ e $S = \int_{\mathbf{R}^3} \psi_1\psi_2 d^3r = \int_{\mathbf{R}^3} \psi_2\psi_1 d^3r$ (integral de *Overlap*).

As integrais j , k e S podem ser calculadas analiticamente. Entretanto, para solucioná-las devemos adotar um sistema de coordenadas apropriado, isto é, que leve em consideração a simetria da molécula. O problema de um elétron em uma molécula diatômica possui simetria axial, conforme mostrado na Figura 4.2. A origem deste sistema de coordenadas está sob o eixo internuclear, entre os núcleos. O eixo de simetria axial \mathbf{z} coincide com o eixo internuclear e φ é caracterizado como o ângulo de rotação do elétron em torno do eixo de simetria axial.

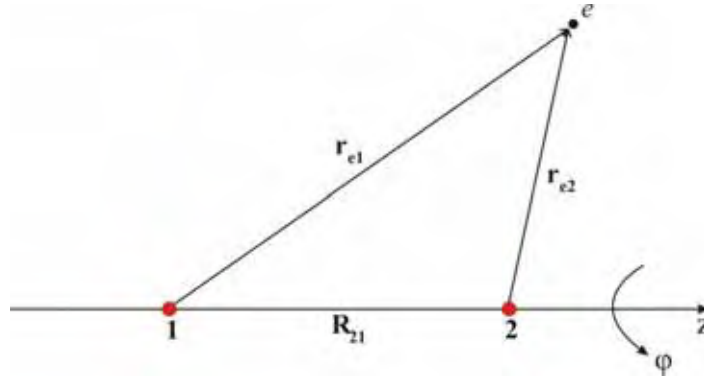


Figura 4.2: Simetria axial do íon molecular H_2^+ .

Considerando a simetria do problema, para resolvê-lo é preciso fazer uso do sistema de coordenadas elíptico, o qual é definido a partir das relações [5]:

$$\zeta = \frac{r_{e1} + r_{e2}}{R_{21}}; \eta = \frac{r_{e1} - r_{e2}}{R_{21}}; \varphi = \varphi, \quad (4.10)$$

sendo r_{e1} , r_{e2} , R_{21} as mesmas variáveis definidas na Figura 4.1 e φ o ângulo azimutal. O elemento de volume neste sistema de coordenadas é dado por:

$$d^3r = \frac{R_{21}^3}{8} (\zeta^2 - \eta^2) d\zeta d\eta d\varphi, \quad (4.11)$$

sendo os limites de integração para as variáveis são $1 \leq \zeta \leq \infty$, $-1 \leq \eta \leq 1$ e $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

A seguir estão as soluções analíticas das integrais j , k e S (Vide Apêndice D), juntamente com seus valores numéricos em unidades atômicas:

$$j = \frac{1}{R_{21}} - \left(\frac{1}{R_{21}} + \frac{1}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{2R_{21}}{a_0} \right) \approx 0,4730 \quad (4.12)$$

$$k = \left(\frac{1}{a_0} + \frac{R_{21}}{a_0^2} \right) \exp \left(-\frac{R_{21}}{a_0} \right) \approx 0,4067 \quad (4.13)$$

$$S = \left[1 + \frac{R_{21}}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R_{21}}{a_0} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{R_{21}}{a_0} \right) \approx 0,5872. \quad (4.14)$$

onde $R_{21} = 1,9972 \text{ bohr} \approx 1,06 \text{ \AA}$ para a molécula H_2^+ e $a_0 = 1 \text{ bohr}$.

Finalmente, conhecendo-se os valores numéricos para as integrais j , k e S e sabendo que, para o estado fundamental, $E_{H1s} = -0,5 \text{ hartree}$, é possível obter aproximadamente o autovalor de energia eletrônica do estado fundamental através da Eq. 4.9, o qual é aproximadamente $-0,5536 \text{ hartree}$.

4.2 Íon Molecular H_2^+ Confinado

4.2.1 Movimento Eletrônico

Como discutido na seção 4.1, a equação de onda referente a parte eletrônica, em unidades atômicas, é dada por:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}}\right)\Psi_e(\{r\};\{R\}) = V(R_{21})\Psi_e(\{r\};\{R\}). \quad (4.15)$$

O procedimento utilizado para o tratamento do movimento eletrônico confinado é análogo ao empregado na seção 4.1. Logo, coordenadas elípticas deverão ser novamente utilizadas, onde o parâmetro confinante será o semi-eixo maior, R_e (relacionado com a coordenada ξ), do sistema de coordenadas elíptico. Com respeito a função teste molecular, definida como combinação linear de orbitais atômicos, o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica é utilizado. Assim, seguindo a proposta feita na seção 3.2, o superpotencial para o orbital hidrogenóide $1s$ confinado em uma cavidade esférica pode ser sugerido como:

$$w_{H1s} = -\frac{l}{r} + \frac{1}{R-r} + \alpha, \quad (4.16)$$

onde α é definido como parâmetro variacional, R corresponde ao raio de confinamento e l é o número quântico do momento angular.

Utilizando a Eq. (2.13), a função teste para o orbital atômico hidrogenóide no estado fundamental é (neste caso $l = 0$):

$$\psi_\alpha(r) \propto (R-r) \exp(-\alpha r). \quad (4.17)$$

Utilizando-se a “Teoria do Orbital Molecular”, a função de onda molecular é escrita como a combinação linear de dois orbitais hidrogenóides $1s$ confinados:

$$\Psi_e(\{r\};\{R\}) = N [M_1(R-r_{e1}) \exp(-\alpha r_{e1}) + M_2(R-r_{e2}) \exp(-\alpha r_{e2})], \quad (4.18)$$

onde $M_{1,2}$ é a constante de normalização do orbital hidrogenóide 1, 2, e N é a constante de normalização do orbital molecular.

Utilizando coordenadas elípticas confocais (4.10), podemos reescrever a função de onda molecular (4.18) da seguinte forma:

$$\Psi_e(\xi, \eta, \varphi; \{R\}) = N (\Phi_1 + \Phi_2), \quad (4.19)$$

onde $\Phi_1 = M_1[R_e - \frac{1}{2}R_{21}(\xi + \eta)] \exp[-\frac{1}{2}\alpha R_{21}(\xi + \eta)]$ e $\Phi_2 = M_2[R_e - \frac{1}{2}R_{21}(\xi - \eta)] \exp[-\frac{1}{2}\alpha R_{21}(\xi - \eta)]$.

A equação de Schrödinger referente a dinâmica eletrônica, escrita em termos das coordenadas elípticas confocais, pode ser separada em três equações diferenciais distintas, ou seja, uma para cada coordenada elíptica (ξ, η, φ) [30]. A equação onde é inserido o confinamento do sistema é referente a coordenada ξ . Logo, para que o confinamento seja caracterizado, a solução da equação diferencial em ξ deve anular-se em $\xi = \xi_0$. Assim, ξ_0 é definido como a razão entre o semi-eixo maior do sistema de coordenadas elíptico, R_e , e a metade da distância entre os núcleos, $D = \frac{R_{21}}{2}$ [30], ou seja:

$$\xi_0 = \frac{R_e}{D}. \quad (4.20)$$

Como feito na seção anterior, teremos que resolver novamente as integrais j , k , e S , além da integral de energia para o estado fundamental do orbital hidrogenóide $1s$ (E_{H1s}) em uma cavidade elíptica. Entretanto, inserindo-se confinamento no sistema tais integrais não mais podem ser resolvidas analiticamente, sendo necessário obtê-las numericamente.

Os resultados numéricos, referente ao autovalor de energia eletrônica da molécula (estado fundamental), foram obtidos através da Eq. (4.9). As integrais j , k e S , e a integral correspondente ao autovalor de energia do orbital hidrogenóide $1s$ são calculadas numericamente para valores distintos do parâmetro de confinamento R_e . Assim, tais resultados são utilizados para traçar um gráfico relacionando energia eletrônica e parâmetro de confinamento (Figura 4.3).

Analisando o gráfico podemos observar que o sistema é mais estável quando submetido a confinamento de $R_e \approx 2,5 \text{ \AA}$, e não quando o sistema está livre, como imaginou-se inicialmente.

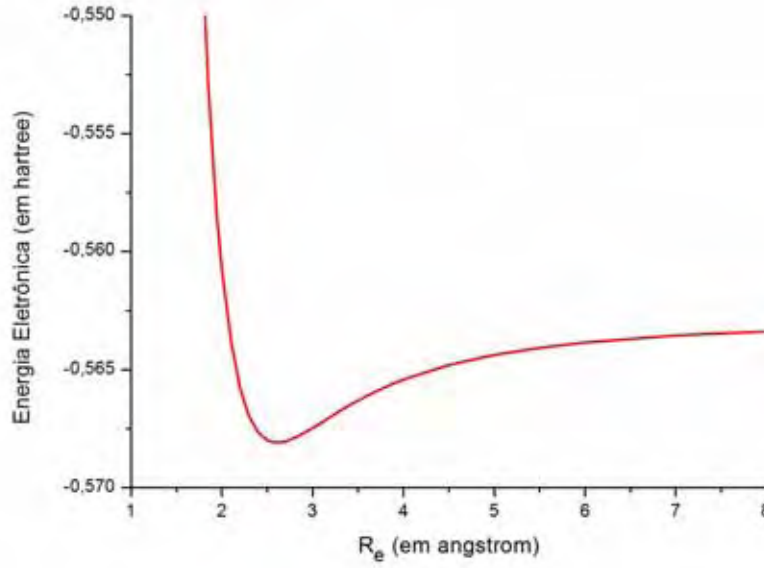


Figura 4.3: Energia Eletrônica versus Parâmetro de Confinamento (R_e).

4.2.2 Movimento Nuclear

Como obtido da seção 4.1, a equação de Schrödinger referente a parte nuclear, em unidades atômicas, é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{1}{2m_2} \nabla_2^2 + V(R_{21}) \right] \Psi_n(\{R\}) = E \Psi_n(\{R\}). \quad (4.21)$$

A Eq. (4.21) é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, e sua solução analítica é uma tarefa árdua. Entretanto, podemos facilitar sua solução escolhendo um sistema de coordenadas apropriado como indicado na Figura 4.4.

Tranformando o problema dos dois núcleos em um problema que consiste de um único corpo, tal problema pode ser tratado utilizando-se coordenadas relativas

$$R_{21} = R_2 - R_1,$$

e coordenadas do centro de massa do sistema

$$R_{CM} = \frac{m_1 R_1 + m_2 R_2}{m_1 + m_2}.$$

Utilizando as coordenadas listadas acima, podemos reescrever o operador Hamiltoniano nuclear, Eq. (4.21), como:

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2M} \nabla_{R_{CM}}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{R_{21}}^2 + V(R_{21}), \quad (4.22)$$

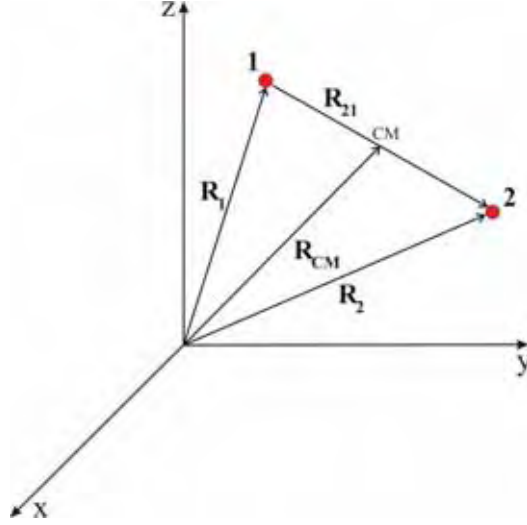


Figura 4.4: Sistema de coordenadas, relativas e do centro de massa, referente ao íon molecular H_2^+ .

onde μ é a massa reduzida da molécula e $M = m_1 + m_2$.

Reescrevendo a função de onda nuclear como $\Psi_n(\{R\}) = \chi(R_{CM})\rho(R_{21})$, aplicando na Eq. (4.21) já com o novo operador Hamiltoniano (4.22) e utilizando o Método de Separação de Variáveis [31], obtemos duas novas equações. A primeira é:

$$-\frac{1}{2M}\nabla_{R_{CM}}^2\chi(R_{CM}) = E_{trans}\chi(R_{CM}), \quad (4.23)$$

onde E_{trans} refere-se a energia translacional da molécula.

A segunda equação é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_{R_{21}}^2 + V(R_{21})\right]\rho(R_{21}) = E_{int}\rho(R_{21}), \quad (4.24)$$

onde E_{int} corresponde as energias rotacional e vibracional da molécula. Vale ressaltar que a energia total E é a soma entre E_{trans} e E_{int} .

A Eq. (4.23) é análoga a equação de uma partícula livre de massa M ou uma partícula na caixa quando o sistema está confinado, nesses casos as soluções são conhecidas [4, 5]. Como o movimento translacional não contém informações sobre propriedades intrínsecas da molécula, sua análise não é relevante para o trabalho.

Diferentemente da Eq. (4.23), a Eq. (4.24) deve ser resolvida e os resultados analisados. Como o potencial é esféricamente simétrico, convém utilizar coordenadas esféricas (R, θ, φ) para resolver o problema (Figura 4.5).

Portanto, reescrevendo a Eq. (4.24) utilizando coordenadas esféricas têm-se [31]:

$$-\frac{1}{2\mu}\left[\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) - \frac{\Lambda^2}{R}\right]\rho(R, \theta, \varphi) + V(R)\rho(R, \theta, \varphi) = E_{int}\rho(R, \theta, \varphi), \quad (4.25)$$

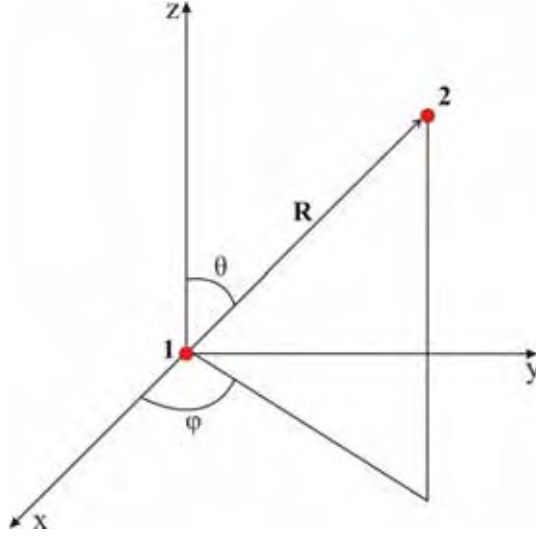


Figura 4.5: Sistema de coordenadas esféricas relativas ao centro de massa, referente ao íon molecular H_2^+ .

onde $\Lambda^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$.

A Eq. (4.25) também pode ser separada, utilizando-se o Método de Separação de Variáveis, em duas equações diferenciais distintas escrevendo $\rho(R, \theta, \varphi) = \Gamma(R)Y(\theta, \varphi)$. Logo, obtemos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] \Gamma(R) + V(R)\Gamma(R) = E_{int}\Gamma(R). \quad (4.26)$$

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) + l(l+1)Y(\theta, \varphi) = 0, \quad (4.27)$$

onde l é o número quântico do momento angular e $Y(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos. A equação angular não será analisada, pois independe do potencial de força central utilizado e sua solução é sempre a mesma [4, 5].

A energia rotacional, associada aos harmônicos esféricos, pode ser determinada considerando-se os núcleos à uma distância de equilíbrio (R_{eq}) como um rotor rígido. A energia rotacional da molécula nesse caso é expressa como [4, 5]:

$$E_{rot} = \frac{1}{2\mu} \frac{l(l+1)}{R_{eq}^2}, \quad (4.28)$$

onde o vínculo existente na energia é $E_{int} = E_{rot} + E_{vib}$, sendo E_{vib} a energia vibracional.

Substituindo o vínculo na Eq. (4.26), temos a equação diferencial referente ao movimento vibracional:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) \Gamma(R) + V(R)\Gamma(R) = E_{vib}\Gamma(R). \quad (4.29)$$

Fazendo a mudança de variável $\Gamma(R) = \frac{\Omega(R)}{R}$ na Eq. (4.29), podemos reescrevê-la como:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2\Omega(R)}{dR^2} + V(R)\Omega(R) = E_{vib}\Omega(R). \quad (4.30)$$

Para determinar as autofunções e as autoenergias referentes a Eq. (4.30), é necessário primeiramente definir a função $V(R)$ que representa o potencial eletrônico no qual os núcleos vibram. O potencial usado para esse fim é o potencial de Morse [28], que tem sido usado com sucesso para descrever o movimento vibracional em moléculas diatômicas:

$$V(R) = D_e \{ \exp[-2a(R - R_e)] - 2 \exp[-a(R - R_e)] \}, \quad (4.31)$$

onde D_e é a energia de dissociação, R_e a distância internuclear de equilíbrio e a uma constante relacionada com os parâmetros moleculares.

Substituindo a função de Morse podemos reescrever a Eq. (4.30) em termos de uma nova variável x :

$$-\frac{d^2\Omega(x)}{dx^2} + \lambda^2 \{ \exp[-2(x - x_e)] - 2 \exp[-(x - x_e)] \} \Omega(x) = \epsilon_{vib}\Omega(x), \quad (4.32)$$

onde $x = aR$ e as constantes são $x_e = aR_e$, $\lambda^2 = \frac{2\mu D_e}{a^2}$ e $\epsilon_{vib} = \frac{2\mu E_{vib}}{a^2}$.

A Eq. (4.32) pode ser analisada usando o formalismo apresentado no capítulo 3 (seção 3.2) a fim de se obter a energia vibracional do sistema. Para obter uma função teste para o problema, utilizemos o superpotencial proposto por Drigo Filho e Ricotta [8] para o sistema livre:

$$w_{nconf}(x) = -\lambda \exp[-(x - x_e)] - \frac{1}{x} + \alpha, \quad (4.33)$$

onde α é o parâmetro variacional.

Utilizando o *Ansatz* proposto pela Eq. (3.1), obtemos o superpotencial para o sistema confinado em uma cavidade esférica:

$$w_{conf}(x) = -\lambda \exp[-(x - x_e)] - \frac{1}{x} + \alpha + \frac{1}{X - x}, \quad (4.34)$$

onde $X = aR_c$, sendo R_c o raio de confinamento. Logo, utilizando a Eq. (2.13), a função teste obtida através do superpotencial para o sistema confinado é:

$$\Omega_\alpha(x) \propto x(X - x) \exp \{ -\lambda \exp[-(x - x_e)] - \alpha \}. \quad (4.35)$$

A energia vibracional é obtida através da minimização do valor esperado da energia com relação ao parâmetro variacional α de acordo com o Método Variacional. Assim, a

equação a ser minimizada é:

$$\epsilon_{vib} = \frac{\int_0^X \Omega_\alpha(x) \left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \lambda^2 \{ \exp[-2(x - x_e)] - 2 \exp[-(x - x_e)] \} \right\} \Omega_\alpha(x) dx}{\int_0^X \Omega_\alpha^2(x) dx}. \quad (4.36)$$

Analisando os resultados obtidos através da solução numérica da Eq. (4.36) para valores distintos do raio de confinamento X , o comportamento confinante é observado, ou seja, o autovalor de energia do sistema aumenta a medida que o raio de confinamento diminui. Tal comportamento pode ser observado no gráfico da Figura 4.6.

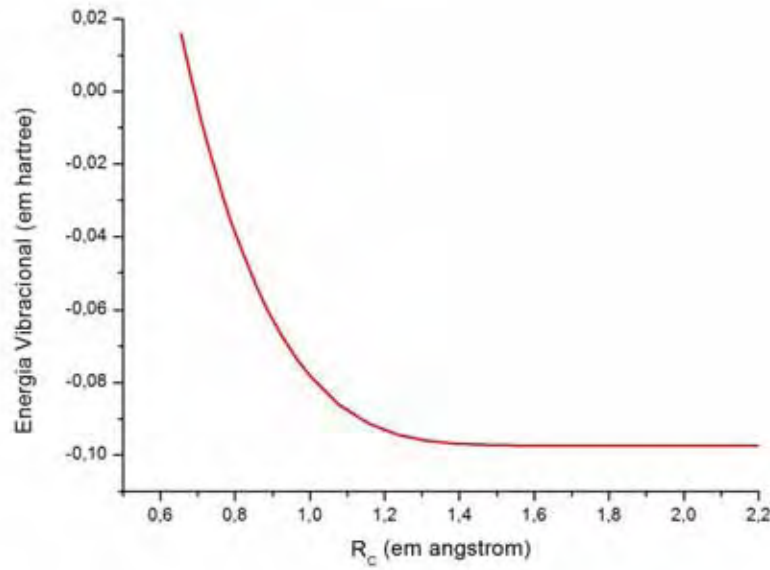


Figura 4.6: Energia Vibracional versus Raio de Confinamento. Os parâmetros referentes a molécula H_2^+ são $D_e = 2,79 \text{ eV}$, $a = 1,29 \text{ 1/\AA}$ e $R_e = 1,06 \text{ \AA}$.

Outra análise importante a ser feita é com respeito a influência do confinamento na distância internuclear. Para tanto, é preciso calcular numericamente o valor esperado da distância entre os núcleos considerando-se valores distintos do raio de confinamento. Logo, a equação a ser resolvida é:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^X x \Omega_\alpha^2(x) dx}{\int_0^X \Omega_\alpha^2(x) dx}. \quad (4.37)$$

Utilizando-se os resultados numéricos obtidos através da solução da Eq. (4.37) para diversos valores do raio de confinamento, podemos relacionar a distância internuclear e o raio de confinamento. A relação existente entre ambos pode ser observado no gráfico da Figura 4.7.

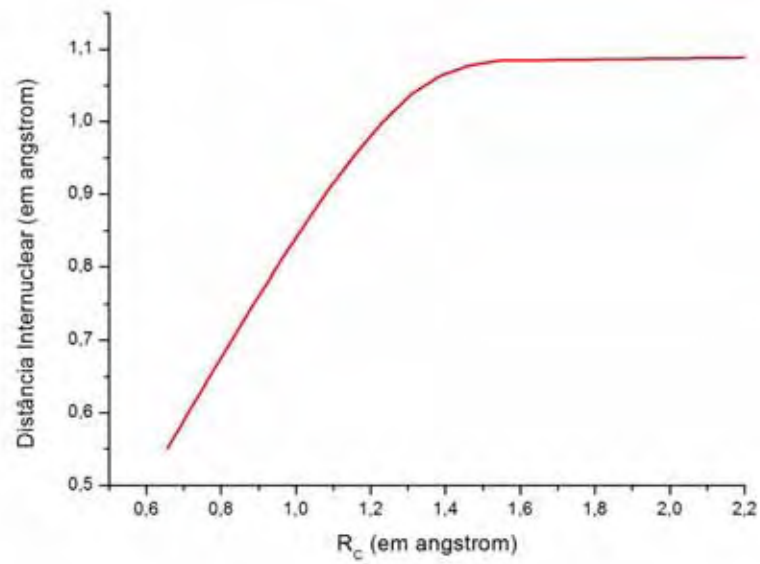


Figura 4.7: Distância Internuclear versus Raio de Confinamento. Os parâmetros referentes a molécula H_2^+ são $D_e = 2,79$ eV, $a = 1,29$ 1/Å e $R_e = 1,06$ Å.

Capítulo 5

Conclusão

Autovalores de energia para o potencial de Lennard-Jones (12,6) e para o íon molecular H_2^+ foram determinados para o estado fundamental. Ambos os sistemas (potencial de Lennard-Jones e íon molecular H_2^+) também foram confinados em cavidades cujo a geometria variou entre esférica e elíptica, também proporcionando resultados referentes aos autovalores de energia. Considerando-se o confinamento, algumas propriedades ser observadas. Especificamente para o potencial de Lennard-Jones (12,6), os autovalores de energia crescem a medida que o raio de confinamento diminui e tendem a se igualar aos autovalores obtidos para o sistema não-confinado [9] no limite em que o raio de confinamento assume valores grandes (Tabelas 3.1 e 3.2). Parte desses resultados podem ser encontrados na Ref. [20]. Para o íon molecular H_2^+ , o espectro eletrônico indica a existência de uma região de maior estabilidade independente do espectro vibracional. Entende-se por estabilidade quando o sistema possui o menor valor de energia, isto pode ser percebido na região onde o raio de confinamento proporciona uma energia menor para o sistema. A Figura 4.3 indica uma maior estabilidade da parte eletrônica da molécula para um parâmetro de confinamento da ordem de $R_e \approx 2,5 \text{ \AA}$.

O Método Variacional aliado à Mecânica Quântica Supersimétrica se mostrou útil para o estudo de sistemas que não possuem solução analítica/exata através da equação de Schrödinger, como são os casos do potencial de Lennard-Jones (12,6) e do íon molecular H_2^+ . A superálgebra forneceu elementos para determinar funções de onda adequadas para ser utilizada no Método Variacional.

Assumir o orbital molecular como a combinação linear de dois orbitais atômicos hidrogenóides $1s$ [5] permitiu a obtenção do autovalor de energia eletrônica do estado

fundamental do íon molecular H_2^+ . Para a molécula não-confinada, o valor determinado foi de aproximadamente $-0,5536 \text{ hartree}$. O erro obtido neste caso é aproximadamente 8,2% em relação aos valores encontrados numericamente por simulação de monte carlo [32], o qual é de $-0,602634 \text{ hartree}$. Por outro lado, utilizando-se o Método Variacional com a função de onda inspirada pela superálgebra, o autovalor de energia eletrônica referente a molécula confinada se aproxima do valor obtido analiticamente para o caso sem confinamento, ou seja, considerando-se parâmetros de confinamento grandes (tipicamente maiores que 8 \AA). Neste caso, o valor encontrado foi $-0,5628 \text{ hartree}$, ou seja, um valor mais consistente com as Refs. [32].

Em sistemas biológicos, o sítio ativo em uma proteína é semelhante a uma cavidade, isolando o composto em seu interior do meio circundante. De acordo com a Ref. [33], o volume médio das cavidades, que constituem sítios ativos em proteínas, varia entre 100 \AA^3 - 1000 \AA^3 . Assumido-se uma geometria esférica para a cavidade encontra-se um raio mínimo de aproximadamente de $2,88 \text{ \AA}$, caso em que a cavidade tenha volume igual a 100 \AA^3 . Assim, devido apresentarem a mesma ordem de grandeza em seus parâmetros de confinamento (lembramos que o íon molecular H_2^+ possui maior estabilidade em $R_e \approx 2,5 \text{ \AA}$), isso pode ser um indicativo de que o sítio ativo, nessas condições, confere uma maior estabilidade a uma molécula diatômica quando esta se encontra confinada em seu interior.

O presente trabalho abre perspectivas para vários estudos. Uma dessas perspectivas é a análise da molécula de oxigênio confinada buscando compreender melhor os mecanismos ligados ao sítio ativos em proteínas. Tal molécula se mostra adequada devido sua importância biológica, uma vez que esta é caracterizada como um composto típico transportado pela hemoglobina. Outra possibilidade de estudo envolve a variação de geometria da cavidade confinante, que é um fator importante no mecanismo de confinamento.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Y. Ren, *Solid State Comm.* **102**, 479 (1997).
- [2] S. Mateos-Cortés, E. Ley-Koo and S. A. Cruz, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 376 (2002).
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [4] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1968), Third Edition.
- [5] I. N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, New Jersey, 1991).
- [6] F. Cooper, A. Khare and U. Sukhatme, *Supersymmetry in Quantum Mechanics* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [7] G. Junker, *Supersymmetric Methods in Quantum and Statistical Physics* (Springer, Berlin, 1996).
- [8] E. Drigo Filho and R. M. Ricotta, *Phys. Lett.* **A269**, 269 (2000).
- [9] G. R. P. Borges and E. Drigo Filho, *Int. J. Mod. Phys.* **A16**, 4401 (2001).
- [10] E. Drigo Filho and R. M. Ricotta, *Mod. Phys. Lett.* **A10**, 1613 (1995).
- [11] R. Dutt and Y. P. Varshni, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **20**, 2437 (1987).
- [12] R. N. Kesarwani and Y. P. Varshni, *Can. J. Phys.* **58**, 363 (1980).
- [13] J. Karwowski, *THEOCHEM* **727**, 1 (2005).
- [14] V. Fock, *Z. Phys.* **47**, 446 (1928).
- [15] A. Sommerfeld and H. Welker, *Ann. Phys.* **32**, 56 (1938).
- [16] E. Schrödinger, *Proc. R. Irish Acad.* **A46**, 183 (1940).

- [17] N. R. Kestner and O. Sinanoğlu, *Phys. Rev.* **128**, 2687 (1962).
- [18] W. Jaskólski, *Phys. Rep.* **271**, 1 (1996).
- [19] D. Bielińska-Waz and J. Karwowski, *J. Phys.* **B34**, 1987 (2001).
- [20] F. R. Silva and E. Drigo Filho, *Mod. Phys. Lett. A*, (In Press).
- [21] M. M. Almeida, M. N. Guimarães e F. V. Prudente, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **27**, 395 (2005).
- [22] E. Drigo Filho and R. M. Ricotta, *Phys. Lett.* **A320**, 95 (2003).
- [23] E. Drigo Filho and R. M. Ricotta, *Phys. Lett.* **A299**, 137 (2002).
- [24] Y. P. Varshni, *Mod. Phys. Lett.* **A19**, 2757 (2004).
- [25] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules* (Claredon Press Oxford, New York, 1990).
- [26] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier and T. A. Keith, *Angew. Chem. Ed. Engl.* **33**, 620 (1994).
- [27] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 668 (1929).
- [28] P. M. Morse and E. C. G. Stueckelberg, *Phys. Rev.* **33**, 932 (1929).
- [29] M. W. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry* (W. A. Benjamin, New York, 1969).
- [30] S. H. Patil, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **34**, 1049 (2001).
- [31] E. Butkov, *Mathematical Physics* (Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1968).
- [32] S. A. Alexander and R. L. Coldwell, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 253 (2005).
- [33] J. Liang, H. Edelsbrunner and C. Woodward, *Protein Sci.* **7**, 1884 (1998).

Apêndice A

Constantes Físicas e Fatores de Conversão

Algumas constantes físicas relevantes no desenvolvimento do trabalho estão listadas na Tabela B.1, assim como algumas relações de conversão estão listadas na Tabela B.2 [5].

Tabela A.1: Algumas constantes físicas importantes.

Constante	Símbolo	Valor Numérico (<i>SI</i>)
Carga Elementar	e	$1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ } C$
Permissividade do Vácuo	ϵ_0	$8,8541878 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{N \cdot m^2}$
Massa de Repouso do Elétron	m_e	$9,10939 \cdot 10^{-31} \text{ } kg$
Massa de Repouso do Próton	m_p	$1,672623 \cdot 10^{-27} \text{ } kg$
Constante de Planck	h	$6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ } J \cdot s$
Raio de Bohr	a_0	$5,291772 \cdot 10^{-11} \text{ } m$

Tabela A.2: Algumas conversões de comprimento e energia.

Comprimento	Energia
1 bohr	1 hartree
$5,291772 \cdot 10^{-11} \text{ } m$	$4,35975 \cdot 10^{-18} \text{ } J$
$0,5291772 \text{ } \text{\AA}$	$27,2114 \text{ } eV$

Apêndice B

Aproximação de Born-Oppenheimer

Resolver o problema molecular consiste em encontrar a solução da equação de Schrödinger independente do tempo que representa tal problema:

$$\hat{H}\Psi_{e,n}(\{r\}, \{R\}) = E\Psi_{e,n}(\{r\}, \{R\}), \quad (\text{B.1})$$

onde a função de onda $\Psi_{e,n}(\{r\}, \{R\})$ depende explicitamente de todas as coordenadas eletrônicas $\{r\}$ e nucleares $\{R\}$, E corresponde a energia total da molécula e o operador Hamiltoniano \hat{H} está definido pela Eq. (4.1).

Entretanto, como já foi discutido no capítulo 4, resolver a Eq. (B.1) é praticamente impossível sem o uso de alguma aproximação. Assim, como o elétron é muito menos massivo em comparação com os núcleos, ele pode se mover mais rapidamente. Então, para uma pequena perturbação na configuração nuclear é razoável assumir em uma reorganização instantânea da nuvem eletrônica. Essa é a idéia central da “Aproximação de Born-Oppenheimer”[3].

Logo, podemos escrever a função de onda total da molécula (B.1) na seguinte forma:

$$\Psi_{e,n}(\{r\}, \{R\}) = \Psi_e(\{r\}; \{R\})\Psi_n(\{R\}), \quad (\text{B.2})$$

onde $\Psi_n(\{R\})$ descreve a dinâmica dos núcleos e $\Psi_e(\{r\}; \{R\})$ representa a função de onda eletrônica, a qual depende explicitamente das coordenadas eletrônicas $\{r\}$ e parametricamente das coordenadas nucleares $\{R\}$.

Substituindo-se a Eq. (B.2) e o operador Hamiltoniano da molécula (4.1) na Eq. (B.1), temos:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{1}{2m_2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}}\right)\Psi_e(\{r\}; \{R\})\Psi_n(\{R\}) = E\Psi_e(\{r\}; \{R\})\Psi_n(\{R\}), \quad (\text{B.3})$$

onde $\nabla_{1,2}^2[\Psi_e(\{r\};\{R\})\Psi_n(\{R\})] = \Psi_e\nabla_{1,2}^2\Psi_n + 2\nabla_{1,2}\Psi_e\nabla_{1,2}\Psi_n + \Psi_n\nabla_{1,2}^2\Psi_e$ é uma propriedade encontrada em diversos livros texto de física matemática, por exemplo a Ref. [31] (para não deixar o texto carregado, a partir de agora adotaremos $\Psi_e(\{r\};\{R\}) = \Psi_e$ e $\Psi_n(\{R\}) = \Psi_n$).

O termo $\nabla_{1,2}\Psi_e\nabla_{1,2}\Psi_n$ é responsável pelo acoplamento entre as dinâmicas eletrônica e nuclear, sendo justamente onde se encontra a dificuldade para a solução da Eq. (B.3). Entretanto, como já discutimos no início deste apêndice, a função de onda eletrônica se ajusta quasi-estaticamente ao movimento nuclear, sendo também a razão pela qual a “Aproximação de Born-Oppenheimer” também é conhecida como “Aproximação Adiabática”. Portanto, é razoável considerar $\nabla_{1,2}\Psi_e \approx 0$ e $\nabla_{1,2}^2\Psi_e \approx 0$ e, conseqüentemente obter:

$$\nabla_{1,2}^2[\Psi_e(\{r\};\{R\})\Psi_n(\{R\})] = \Psi_e\nabla_{1,2}^2\Psi_n. \quad (\text{B.4})$$

Substituindo a Eq. (B.4) em (B.3), temos:

$$-\frac{1}{2m_1}\Psi_e\nabla_1^2\Psi_n - \frac{1}{2m_2}\Psi_e\nabla_2^2\Psi_n + \left(-\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}}\right)\Psi_e\Psi_n = E\Psi_e\Psi_n. \quad (\text{B.5})$$

Dividindo a Eq. (B.5) por $\Psi_{e,n}(\{r\},\{R\})$, temos:

$$-\frac{1}{2m_1}\frac{\nabla_1^2\Psi_n}{\Psi_n} - \frac{1}{2m_2}\frac{\nabla_2^2\Psi_n}{\Psi_n} - \frac{1}{2}\frac{\nabla_e^2\Psi_e}{\Psi_e} - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}} = E. \quad (\text{B.6})$$

Reagrupando a Eq. (B.6), temos:

$$-\frac{1}{2m_1}\frac{\nabla_1^2\Psi_n}{\Psi_n} - \frac{1}{2m_2}\frac{\nabla_2^2\Psi_n}{\Psi_n} - E = \frac{1}{2}\frac{\nabla_e^2\Psi_e}{\Psi_e} + \frac{1}{r_{e1}} + \frac{1}{r_{e2}} - \frac{1}{R_{21}}. \quad (\text{B.7})$$

Quando fixamos o valor das coordenadas nucleares ambos os lados da Eq. (B.7) tornam-se iguais a uma constante em termos da coordenada relativa ao valor fixado, a qual é $-V(R_{21})$. Assim, a Eq. (B.7) pode ser separada em duas:

$$\frac{1}{2}\frac{\nabla_e^2\Psi_e}{\Psi_e} + \frac{1}{r_{e1}} + \frac{1}{r_{e2}} - \frac{1}{R_{21}} = -V(R_{21}). \quad (\text{B.8})$$

$$-\frac{1}{2m_1}\frac{\nabla_1^2\Psi_n}{\Psi_n} - \frac{1}{2m_2}\frac{\nabla_2^2\Psi_n}{\Psi_n} - E = -V(R_{21}) \quad (\text{B.9})$$

A Eq. (B.8) pode ser reescrita como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}}\right)\Psi_e = V(R_{21})\Psi_e, \quad (\text{B.10})$$

sendo que $\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}}$ é o operador Hamiltoniano eletrônico.

A Eq. (B.10) corresponde a equação de Schrödinger eletrônica, onde o operador Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e descreve o movimento do elétron sob um campo médio gerado pelos núcleos fixos. $V(R_{21})$ corresponde a energia eletrônica da molécula referente a uma configuração nuclear fixa.

Como já foi mencionado anteriormente, a função de onda eletrônica Ψ_e depende explicitamente das coordenadas eletrônica e parametricamente das coordenadas nucleares. Isto significa que a Eq. (B.6) deve ser primeiramente resolvida para vários valores das coordenadas nucleares obtendo-se um conjunto finito de energias eletrônicas e, a partir da interpolação destes resultados, a função $V(R_{21})$ é construída.

Prosseguindo, a Eq. (B.9) pode ser reescrita como:

$$\left\{ -\frac{1}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{1}{2m_2} \nabla_2^2 + V(R_{21}) \right\} \Psi_n = E \Psi_n, \quad (\text{B.11})$$

sendo que $\hat{H}_n = -\frac{1}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{1}{2m_2} \nabla_2^2 + V(R_{21})$ é o operador Hamiltoniano nuclear.

A Eq. (B.11) representa a equação de Schrödinger nuclear. Sua solução descreve as vibrações, rotações e translações moleculares. O operador Hamiltoniano nuclear \hat{H}_n descreve o movimento dos núcleos sob um potencial efetivo $V(R_{21})$.

Apêndice C

Energia Eletrônica para o Íon Molecular H_2^+

O valor esperado do operador Hamiltoniano eletrônico referente ao íon molecular H_2^+ é expresso por:

$$\langle \hat{H}_e \rangle = \frac{\int_{\mathbf{R}^3} \Psi_e^*(\{r\}; \{R\}) \hat{H}_e \Psi_e(\{r\}; \{R\}) d^3r}{\int_{\mathbf{R}^3} |\Psi_e(\{r\}; \{R\})|^2 d^3r}, \quad (\text{C.1})$$

onde a função de onda eletrônica, definida de acordo com a “Teoria do Orbital Molecular”[5], é $\Psi_e(\{r\}; \{R\}) = N (\psi_1 \pm \psi_2)$ e o operador Hamiltoniano eletrônico definido, em unidades atômicas, como $\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}}$.

Inicialmente, calculemos a integral referente a normalização da função de onda eletrônica, a qual se encontra no denominador da Eq. (C.1) e deve ser igual a unidade:

$$\int_{\mathbf{R}^3} |\Psi_e(\{r\}; \{R\})|^2 d^3r = N^2 \left(\int_{\mathbf{R}^3} \psi_1^2 d^3r + \int_{\mathbf{R}^3} \psi_1 \psi_2 d^3r + \int_{\mathbf{R}^3} \psi_2 \psi_1 d^3r + \int_{\mathbf{R}^3} \psi_2^2 d^3r \right) = 1,$$

como os orbitais atômicos ψ_1 e ψ_2 já estão normalizados, as integrais $\int_{\mathbf{R}^3} \psi_1^2 d^3r$ e $\int_{\mathbf{R}^3} \psi_2^2 d^3r$ possuem valores unitários, e devido a simetria do sistema, as integrais $\int_{\mathbf{R}^3} \psi_1 \psi_2 d^3r$ e $\int_{\mathbf{R}^3} \psi_2 \psi_1 d^3r$ são iguais e são denominadas integrais de *Overlap*, ou seja, medem o quanto uma função está sobreposta a outra. Portanto, após um pouco de manipulação algébrica, a constante de normalização do orbital molecular é:

$$N = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}, \quad (\text{C.2})$$

onde S representa a integral de *Overlap*.

Desenvolvendo a integração referente ao numerador da Eq. (C.1), temos:

$$\int_{\mathbf{R}^3} \Psi_e^*({r}; \{R\}) \hat{H}_e \Psi_e({r}; \{R\}) d^3r =$$

$$\int_{\mathbf{R}^3} N(\psi_1 \pm \psi_2) \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}} \right] N(\psi_1 \pm \psi_2) d^3r,$$

onde podemos separar a integração resultante em duas considerando o termo de repulsão nuclear separadamente. Logo, temos:

$$\int_{\mathbf{R}^3} N(\psi_1 \pm \psi_2) \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} + \frac{1}{R_{21}} \right] N(\psi_1 \pm \psi_2) d^3r =$$

$$\int_{\mathbf{R}^3} N(\psi_1 \pm \psi_2) \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} \right] N(\psi_1 \pm \psi_2) d^3r + \int_{\mathbf{R}^3} \frac{N^2(\psi_1 \pm \psi_2)^2}{R_{21}} d^3r.$$

A integração referente a repulsão nuclear $\left(\int_{\mathbf{R}^3} \frac{N^2(\psi_1 \pm \psi_2)^2}{R_{21}} d^3r \right)$, devido o termo $\frac{1}{R_{21}}$ ser constante para uma configuração nuclear fixa, resulta na integral de normalização da função de onda eletrônica cujo valor é 1. Assim, podemos observar que o termo de repulsão nuclear corresponde nada mais que um deslocamento no autovalor de energia eletrônica da molécula.

Desenvolvendo o termo restante efetuando operações distributivas, temos:

$$\int_{\mathbf{R}^3} N(\psi_1 \pm \psi_2) \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} - \frac{1}{r_{e2}} \right] N(\psi_1 \pm \psi_2) d^3r =$$

$$N^2 \left\{ \int_{\mathbf{R}^3} \psi_1 \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} \right] \psi_1 d^3r + \int_{\mathbf{R}^3} \psi_2 \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e2}} \right] \psi_2 d^3r \right\} +$$

$$N^2 \left\{ \int_{\mathbf{R}^3} \psi_1 \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e2}} \right] \psi_2 d^3r + \int_{\mathbf{R}^3} \psi_2 \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} \right] \psi_1 d^3r \right\} -$$

$$N^2 \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_1^2}{r_{e2}} d^3r - N^2 \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_2^2}{r_{e1}} d^3r - N^2 \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_1 \psi_2}{r_{e1}} d^3r - N^2 \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_2 \psi_1}{r_{e2}} d^3r.$$

Algumas considerações devem ser feitas com relação as integrais obtidas através da operação distributiva efetuada acima. As integrais $\int_{\mathbf{R}^3} \psi_{1,2} \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1,e2}} \right] \psi_{1,2} d^3r$ correspondem ao valor esperado da energia do orbital 1s do átomo de hidrogênio, e portanto, as representaremos por E_{1s} . Entretanto, a integral $\int_{\mathbf{R}^3} \psi_1 \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e2}} \right] \psi_2 d^3r$, de acordo com a equação de autovalor $\hat{H}_{H_{1s}} \psi_2 = E_{1s} \psi_2$, pode ser escrita como $\int_{\mathbf{R}^3} \psi_1 E_{1s} \psi_2 d^3r = E_{1s} \int_{\mathbf{R}^3} \psi_1 \psi_2 d^3r = E_{1s} S$, onde S é a integral de *Overlap*. Analogamente, a integral $\int_{\mathbf{R}^3} \psi_2 \left[-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{e1}} \right] \psi_1 d^3r$ pode ser escrita como $E_{1s} S$. As integrais $\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_1^2}{r_{e2}} d^3r$ e $\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_2^2}{r_{e1}} d^3r$ são consideradas iguais devido a simetria do problema e serão denominadas integrais j . E, pela mesma razão, as integrais $\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_1 \psi_2}{r_{e1}} d^3r$ e $\int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_2 \psi_1}{r_{e2}} d^3r$ são consideradas iguais e serão denominadas por integrais k .

Finalmente, após todas as considerações feitas, a integral do numerador é:

$$\int_{\mathbf{R}^3} \Psi_e^*({r}; \{R\}) \hat{H}_e \Psi_e({r}; \{R\}) d^3r = N^2 [2E_{1s} + 2E_{1s}S - 2(j + k)] + \frac{1}{R_{21}}, \quad (\text{C.3})$$

onde, substituindo a Eq. (C.2), finalmente obtemos a expressão referente ao valor esperado do operador Hamiltoniano eletrônico (autoenergia eletrônica) para o íon molecular H_2^+ :

$$\langle \hat{H}_e \rangle = E_{1s} + \frac{1}{R_{21}} - \frac{j+k}{1+S}. \quad (\text{C.4})$$

Apêndice D

Cálculo das Integrais j , k e S

O objetivo deste apêndice é resolver analiticamente, para o íon molecular H_2^+ , as integrais j , k e S . Como já foi discutido no capítulo 4, a função de onda eletrônica foi definida como combinação linear dos orbitais atômicos da molécula, os quais foram definidos da seguinte forma:

$$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_{e1,e2}}{a_0}\right), \quad (\text{D.1})$$

sendo os índices 1 e 2 referentes aos orbitais atômicos dos núcleos 1 e 2, respectivamente. Vale ressaltar que a_0 corresponde ao raio de Bohr (Vide seu valor numérico no apêndice A).

O sistema de coordenadas a ser utilizado devido a geometria da molécula é o elíptico confocal, o qual é definido a partir das relações contidas na Eq. (4.10). Logo, podemos resolver as integrais j , k e S sem maiores problemas.

A primeira integral a ser resolvida será a de *Overlap*, sendo definida como:

$$S = \int_{\mathbf{R}^3} \psi_1 \psi_2 d^3r = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\mathbf{R}^3} \exp\left[-\frac{(r_{e1} + r_{e2})}{a_0}\right] d^3r. \quad (\text{D.2})$$

Reescrevendo a integral de *Overlap* (D.2) em função das coordenadas elípticas confocais, temos:

$$S = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right) \frac{R_{21}^3}{8} (\zeta^2 - \eta^2) d\zeta d\eta d\varphi. \quad (\text{D.3})$$

A integral em φ vale 2π , e as duas restantes são dependentes entre si. Logo, resolvamos primeiro a integral em η (integração de polinômio) e posteriormente a integral em ζ (integração por partes):

$$S = \frac{R_{21}^3}{4a_0^3} \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right) \left[\int_{-1}^1 (\zeta^2 - \eta^2) d\eta \right] d\zeta. \quad (\text{D.4})$$

A solução da integral em η é:

$$\int_{-1}^1 (\zeta^2 - \eta^2) d\eta = 2\zeta^2 - \frac{2}{3}. \quad (\text{D.5})$$

Assim, a integral em ζ é:

$$\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right) \left(2\zeta^2 - \frac{2}{3}\right) d\zeta, \quad (\text{D.6})$$

cujo a solução, integrando por partes, é:

$$\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right) \left(2\zeta^2 - \frac{2}{3}\right) d\zeta = \left[2a_0^3 \left(\frac{1}{a_0^2 R_{21}} + \frac{2}{a_0 R_{21}^2} + \frac{2}{R_{21}^3}\right) - \frac{2}{3} \frac{a_0}{R_{21}}\right] \exp\left(-\frac{R_{21}}{a_0}\right). \quad (\text{D.7})$$

Substituindo a Eq. D.7 na Eq. D.4 temos o valor analítico da integral de *Overlap*, o qual é:

$$S = \left[1 + \frac{R_{21}}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R_{21}}{a_0}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{R_{21}}{a_0}\right). \quad (\text{D.8})$$

Para resolver a integral k o procedimento é análogo ao utilizado na solução da integral de *Overlap*. Logo, antes de resolvê-la, definamos a integral k :

$$k = \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_1 \psi_2}{r_{e1}} d^3 r = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\exp\left[-\frac{(r_{e1} + r_{e2})}{a_0}\right]}{r_{e1}} d^3 r. \quad (\text{D.9})$$

Reescrevendo a integral k (D.9) em função das coordenadas elípticas confocais, temos:

$$k = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \frac{\exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right)}{\frac{R_{21}}{2}(\zeta + \eta)} \frac{R_{21}^3}{8} (\zeta^2 - \eta^2) d\zeta d\eta d\varphi, \quad (\text{D.10})$$

onde a coordenada eletrônica relativa ao núcleo 1 é escrita, em termos das coordenadas elípticas confocais, como $r_{e1} = \frac{R_{21}}{2}(\zeta + \eta)$.

Analogamente a resolução da integral de *Overlap*, a integral em φ vale 2π e as duas restantes são dependentes entre si. Logo, resolvamos primeiro a integral em η (integração de polinômio) e posteriormente a integral em ζ (integração por partes):

$$k = \frac{R_{21}^2}{2a_0^3} \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right) \left[\int_{-1}^1 (\zeta - \eta) d\eta\right] d\zeta. \quad (\text{D.11})$$

A solução da integral em η é:

$$\int_{-1}^1 (\zeta - \eta) d\eta = 2\zeta. \quad (\text{D.12})$$

Assim, a integral em ζ é:

$$\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right) 2\zeta d\zeta, \quad (\text{D.13})$$

cujo a solução, integrando por partes, é:

$$\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right) 2\zeta d\zeta = \left[2\left(\frac{a_0}{R_{21}}\right)^2 + \frac{2a_0}{R_{21}}\right] \exp\left(-\frac{R_{21}}{a_0}\right). \quad (\text{D.14})$$

Substituindo a Eq. D.14 na Eq. D.11 temos o valor analítico da integral k , o qual é:

$$k = \left(\frac{1}{a_0} + \frac{R_{21}}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{R_{21}}{a_0}\right). \quad (\text{D.15})$$

Por fim resolvamos a integral j , a qual é definida como:

$$j = \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\psi_1^2}{r_{e2}} d^3r = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{\exp\left[-2\frac{r_{e1}}{a_0}\right]}{r_{e2}} d^3r. \quad (\text{D.16})$$

Para reescrever a integral j (D.16) em coordenadas elípticas confocais temos que definir a coordenadas eletrônica relativa ao núcleo 2 em termos das coordenadas elípticas confocais, a qual é $r_{e2} = \frac{R_{21}}{2}(\zeta - \eta)$. Portanto:

$$j = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \frac{\exp\left[-\frac{R_{21}(\zeta+\eta)}{a_0}\right]}{\frac{R_{21}}{2}(\zeta - \eta)} \frac{R_{21}^3}{8} (\zeta^2 - \eta^2) d\zeta d\eta d\varphi. \quad (\text{D.17})$$

Analogamente as duas integrais resolvidas anteriormente (S e j), a integral em φ vale 2π e as duas restantes são dependentes entre si. Logo, resolvamos primeiro a integral em ζ e posteriormente a integral em η (ambas utilizando integração por partes):

$$j = \frac{R_{21}^2}{2a_0^3} \int_{-1}^1 \exp\left(-\frac{R_{21}\eta}{a_0}\right) \left[\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right) (\zeta + \eta) d\zeta \right] d\eta. \quad (\text{D.18})$$

A solução da integral em ζ é:

$$\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{21}\zeta}{a_0}\right) (\zeta + \eta) d\zeta = \left[\frac{a_0}{R_{21}}(\eta + 1) + \left(\frac{a_0}{R_{21}}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{R_{21}}{a_0}\right). \quad (\text{D.19})$$

Assim, a integral em η é:

$$\int_{-1}^1 \exp\left(-\frac{R_{21}\eta}{a_0}\right) \left[\frac{a_0}{R_{21}}(\eta + 1) + \left(\frac{a_0}{R_{21}}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{R_{21}}{a_0}\right) d\eta, \quad (\text{D.20})$$

cujo a solução é:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 \exp\left(-\frac{R_{21}\eta}{a_0}\right) \left[\frac{a_0}{R_{21}}(\eta + 1) + \left(\frac{a_0}{R_{21}}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{R_{21}}{a_0}\right) d\eta = \\ 2\left(\frac{a_0}{R_{21}}\right)^2 \left[\frac{a_0}{R_{21}} - \left(1 + \frac{a_0}{R_{21}}\right) \exp\left(-2\frac{R_{21}}{a_0}\right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

Substituindo a Eq. D.21 na Eq. D.18 temos o valor analítico da integral j , o qual é:

$$j = \frac{1}{R_{21}} - \left(\frac{1}{R_{21}} + \frac{1}{a_0}\right) \exp\left(-2\frac{R_{21}}{a_0}\right). \quad (\text{D.22})$$