

Fabrício Ramos Silva

Confinamento das Moléculas H_2 e O_2 como Modelo
para o Estudo da Ligação Ligante-Sítio Ativo em
Macromoléculas Biológicas

São José do Rio Preto - SP

2014

Fabrício Ramos Silva

Confinamento das Moléculas H_2 e O_2 como Modelo
para o Estudo da Ligação Ligante-Sítio Ativo em
Macromoléculas Biológicas

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

São José do Rio Preto - SP

2014

Silva, Fabrício Ramos.

Confinamento das moléculas H₂ e O₂ como modelo para o estudo da ligação ligante-sítio ativo em macromoléculas biológicas / Fabrício Ramos Silva -- São José do Rio Preto, 2014

70 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Elso Drigo Filho

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Moléculas - Modelos. 4. Hidrogênio. 5. Oxigênio. 6. Ligações químicas. I. Drigo Filho, Elso. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 577.3

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Fabrcio Ramos Silva

Confinamento das Molculas H_2 e O_2 como Modelo para o Estudo
da Ligao Ligante-Sitio Ativo em Macromolculas Biologicas

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtencao do titulo de Doutor em Biofisica Molecular, junto ao Programa de Pos-Graduacao em Biofisica Molecular, do Instituto de Biociencias, Letras e Ciencias Exatas da Universidade Estadual "Julio de Mesquita Filho", Campus de Sao Jose do Rio Preto.

Comissao Examinadora

Prof. Dr. Elso Drigo Filho
UNESP - Sao Jose do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Marinonio Lopes Cornelio
UNESP - Sao Jose do Rio Preto

Prof. Dr. Marcelo de Freitas Lima
UNESP - Sao Jose do Rio Preto

Prof. Dr. Nelson Augusto Alves
USP - Ribeirao Preto

Prof. Dr. Herculano da Silva Martinho
Universidade Federal do ABC

Sao Jose do Rio Preto - SP

24 de Outubro de 2014

Dedico este trabalho à minha maravilhosa
esposa Michele.

“Tudo na vida é muito fácil para quem não
faz...”

Agradecimentos

Desde a elaboração da dedicatória da minha Dissertação de Mestrado, o número de pessoas a agradecer sofreu um decréscimo. No entanto, não considero esse decréscimo muito relevante. Vamos aos agradecimentos:

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

À minha mãe, “mãezinha”, Versilei. Sempre me incentivou e nunca desistiu de mim, apoiou-me e deu-me todo o auxílio financeiro que necessitava para ingressar em uma universidade pública. Era indispensável mencionar sua contribuição.

À Michele, minha esposa e grande incentivadora/inspiradora. Não acredito em destino, mas essa é a pessoa que era pra ser minha companheira.

Aos amigos do Departamento de Física do IBILCE, alguns mais outros menos, com agradecimento especial ao meu companheiro de sala Gabriel (vulgo AMIGÃO). Sem dúvida foi o melhor amigo que fiz durante minha passagem pela pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Elso Drigo Filho, por toda a orientação deste trabalho e pelo incentivo nestes quatro longos anos. Muito obrigado por me compreender e me suportar!

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

Resumo

Este trabalho apresenta autovalores de energia para as ligações σ das moléculas de hidrogênio, H_2 , e de oxigênio, O_2 , ambas confinadas em cavidades elípticas. 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 dos orbitais atômicos constituintes dos orbitais moleculares. A “aproximação de Hückel” é utilizada para explicar a estabilidade similar entre as ligações σ e π da molécula de oxigênio. Os resultados obtidos para as ligações químicas das moléculas (hidrogênio e oxigênio) apresentaram um valor para o volume de confinamento onde o sistema é mais estável. Por fim, são discutidas possíveis aplicações para sistemas envolvendo sítios ativos de proteínas.

Palavras-chave: Molécula de hidrogênio; Molécula de oxigênio; Ligações químicas; Método Variacional; Mecânica Quântica Supersimétrica; Confinamento; Sítio ativo de proteínas.

Abstract

This work presents the energy eigenvalues for the σ bonds of hydrogen and oxygen molecules, both confined in elliptical cavities. Those systems are also studied without confinement. The results are obtained through the Variational Method and Supersymmetric Quantum Mechanics. The supersymmetry permits to determine the atomic orbitals. The “Hückel approximation” is used to justify the similar stability between σ and π bonds in the oxygen molecule. The obtained results to the molecular chemical bonds (hydrogen and oxygen molecules) shown a stability region of energy interns of the confinement volum. Finally, possible applications for systems involving protein active sites are discussed.

Keywords: Hydrogen molecule; Oxygen molecule; Chemical bonds; Variational Method; Supersymmetric Quantum Mechanics; Confinement; Protein active site.

Sumário

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	11
2	A Estrutura Molecular	14
2.1	Teoria do Orbital Molecular	15
2.2	Teoria da Ligação de Valência	15
2.3	Aproximação de Hückel	19
3	O Método Variacional e a Supersimetria	21
3.1	O Método Variacional	22
3.2	Mecânica Quântica Supersimétrica: O Método de Fatorização da Equação de Schrödinger	23
4	Energia Vibracional Molecular	26
4.1	O Potencial de Morse Confinado	26
4.2	Energia Vibracional da Molécula de Hidrogênio Neutra	28
5	A Molécula de Hidrogênio (H_2)	31
5.1	Molécula de Hidrogênio Livre	31
5.2	Molécula de Hidrogênio Confinada	35

6	A Molécula de Oxigênio (O_2)	40
6.1	Molécula de Oxigênio Livre	41
6.1.1	Ligação σ	41
6.1.2	Ligação π	42
6.2	Molécula de Oxigênio Confinada - Ligações σ e π	43
7	Conclusão	46
	Referências Bibliográficas	49
A	Energia Eletrônica da Molécula de Hidrogênio (H_2)	51
B	Cálculo da Integral S	54
C	Cálculo da Integral K	56
D	Cálculo da Integral J	59
E	Integrais de Dois-Centros	62
F	Ortogonalidade: Orbitais Moleculares das Ligações σ e π	70

Lista de Figuras

2.1	Representação da função radial do orbital molecular ligante, em negrito , ao longo do eixo internuclear. Observe que há um crescimento da amplitude entre os núcleos, assim há um aumento da probabilidade de se encontrar os elétrons ligantes nesta região [12].	16
2.2	Uma ligação σ é formada quando dois elétrons, em orbitais atômicos vizinhos, emparelham-se (a) e os orbitais se sobrepõem formando uma nuvem eletrônica com simetria cilíndrica (b) [12].	17
2.3	Os elétrons nos orbitais $2p_z$ emparelham-se para formar uma ligação de simetria cilíndrica enquanto os orbitais $2p_x$ e $2p_y$, perpendiculares ao eixo z , formam ligações π [12].	18
4.1	Relação entre o autovalor de energia vibracional do estado fundamental da molécula hidrogênio confinada, E_M , em hartrees, e o parâmetro de confinamento, ΔX , em múltiplos de $\frac{x_e}{a}$	29
5.1	Representação espacial da molécula de hidrogênio neutra. Nesse sistema de coordenadas, A e B representam os núcleos dos átomos de hidrogênio e os números 1 e 2 representam os dois elétrons que compõem a molécula. Logo, os parâmetros R representam vetores posição relacionados aos núcleos dos átomos de hidrogênio. Por outro lado, os parâmetros r representam vetores posição relacionados aos elétrons constituintes da molécula.	32
5.2	Representação geométrica da molécula de hidrogênio confinada em uma cavidade quântica elipsoidal definida pelo parâmetro de confinamento ξ_c	36
5.3	Curvas dos orbitais atômicos hidrogenóides $1s$, obtidos com e sem confinamento, em função da coordenada radial r (em bohr).	37
5.4	Relação entre o autovalor de energia do estado fundamental da molécula hidrogênio confinada, em hartrees, e o parâmetro de confinamento, ξ_c	39
6.1	Relação entre o autovalor de energia do estado fundamental da molécula oxigênio confinada (ligação σ), em hartrees, e o parâmetro de confinamento, ξ_c	45

Lista de Tabelas

4.1	Autovalores de energia (em hartrees) para diversos valores de ΔX (em múltiplos de $\frac{x_e}{a}$) para a molécula de hidrogênio neutra considerando $l = 0$. O sistema livre é representado por $\Delta X = \infty$	29
4.2	Autovalores de energia (em hartrees) para diversos valores de l e $\Delta X = 0, 4$ (em múltiplos de $\frac{x_e}{a}$) para a molécula de hidrogênio neutra.	30
5.1	Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do estado fundamental ($l = 0$) da molécula de hidrogênio confinada, em hartrees, para diferentes valores de ξ_c	38
6.1	Resultados numéricos referentes aos autovalores de energia do estado fundamental ($l = 0$) da ligação σ da molécula de oxigênio confinada, em hartrees, para diferentes valores de ξ_c	44

Capítulo 1

Introdução

Sistemas confinados têm sido amplamente estudados devido sua importância tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto de vista tecnológico (vide, por exemplo, as Refs. [1, 2]). Estudos teóricos relacionados aos níveis de energia de sistemas dessa natureza têm sido possíveis através de métodos aproximativos. Em geral, os sistemas analisados representam partículas sujeitas a potenciais de força central. Potenciais tipo Lennard-Jones (12,6) e Morse servem como exemplos [3, 4]. Um passo adicional nessa linha de estudo é a análise da estrutura eletrônica de moléculas.

Por outro lado, sistemas biológicos apresentam comportamentos que sugerem a existência de confinamento, sendo particularmente sugestivo o estudo do sítio ativo em proteínas. O sítio ativo é associado a uma região específica da macromolécula e pode ser considerado isolado do restante desta. Dados obtidos através do *Protein Data Bank* (PDB) 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.

Atualmente, têm-se utilizado métodos computacionais híbridos (QM/MM) no estudo de macromoléculas biológicas [5, 6]. Basicamente, a idéia do QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) é proporcionar um tratamento clássico para os entornos pouco significativos da macromolécula em estudo e, na região do sítio ativo, um tratamento quântico.

Por outro lado, um sistema modelo para o estudo de moléculas diatômicas armadilhadas no sítio ativo de proteínas foi elaborado confinando uma molécula simples em uma cavidade quântica [7]. Nessa oportunidade, a molécula de hidrogênio ionizada foi

estudada em regime de confinamento. Entretanto, moléculas mais complexas, que efetivamente participam em processos ligante/macromolécula, ainda necessitam ser analisadas em regime de confinamento.

O principal objetivo desse trabalho é estudar a estabilidade da molécula de oxigênio (O_2) sob confinamento e indicar um possível papel desse confinamento no transporte dessa molécula pela hemoglobina.

Objetivando a análise da molécula de oxigênio, inicialmente apresenta-se um estudo das propriedades dinâmicas da molécula de hidrogênio (H_2) no estado fundamental. Como os núcleos são muito mais massivos em comparação aos elétrons, 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”[8], que permite 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). Mesmo com a separação das partes eletrônica e nuclear, a complexibilidade existente na solução do problema molecular requer a utilização de métodos aproximativos, em particular o Método Variacional [9, 10], para proporcionar resultados referentes aos níveis de energia. Entretanto, para uma aplicação bem sucedida do Método Variacional, funções de onda adequadas devem ser determinadas. Tais funções são obtidas utilizando o formalismo ligado à Supersimetria em Mecânica Quântica [11].

Após estudar a molécula de hidrogênio, é analisada a molécula de oxigênio livre e em regime de confinamento. Devido a molécula de oxigênio ser estabilizada por uma dupla ligação química, sendo uma ligação π e uma ligação σ , a “aproximação de Hückel” é utilizada de forma a tratar ambas as ligações de maneira independente. Por fim, como análise final, deseja-se obter um mínimo de energia que enfatize uma maior estabilidade da molécula de oxigênio sob determinado regime de confinamento. Tal estabilidade fornece um indicativo do motivo pelo qual o transporte da molécula de oxigênio pela hemoglobina ocorre sem que o este reaja com algum outro componente intermediário antes de chegar ao seu destino.

O presente trabalho está dividido conforme descrito a seguir. No capítulo 2 são abordados os métodos para o cálculo de estrutura molecular que são utilizados no restante do trabalho. No capítulo 3, o Método Variacional e conceitos acerca da Supersimetria (assim como a importante aliança entre ambos) são discutidos. Uma aplicação da base

teórica abordada no capítulo 3 é feita no capítulo 4, onde a energia vibracional da molécula de hidrogênio é obtida. O capítulo 5 é responsável pela descrição eletrônica da molécula de hidrogênio, livre e confinada. O capítulo 6 analisa as ligações σ e π da molécula de oxigênio livre e em regime de confinamento. Por fim, o capítulo 7 é reservado para as conclusões.

Capítulo 2

A Estrutura Molecular

A hipótese da Teoria de Estrutura Molecular, a qual afirma que as moléculas são formadas por átomos interagindo entre si através de forças interatômicas, é sem dúvida um dos maiores avanços realizados no âmbito da química no século XIX. Entretanto, sem o advento da Teoria Quântica não seria possível responder questões importantes relacionadas a estrutura da matéria.

Uma das aplicações mais relevantes da teoria quântica foi a realização de cálculos relacionados à estrutura atômica e à moléculas simples. Dentre estes cálculos destaca-se, historicamente, os estudos mecânico quânticos do átomo de hidrogênio e da molécula de hidrogênio ionizada (H_2^+), consolidando-se como marcos no avanço da compreensão de átomos polieletrônicos e estruturas moleculares mais complexas, respectivamente.

Neste capítulo, são discutidos aspectos teóricos importantes acerca de duas abordagens frequentemente utilizadas na descrição da estrutura molecular: a Teoria do Orbital Molecular e a Teoria da Ligação de Valência [10]. Abordamos com ênfase a descrição das ligações σ e π , enfatizando a aproximação de Hückel no estudo das ligações químicas do tipo π .

O presente capítulo é dividido em três seções. Na seção 2.1 abordamos a Teoria do Orbital Molecular, enquanto na seção 2.2 abordamos a Teoria da Ligação de Valência. Na seção 2.3 é abordada a aproximação de Hückel (utilizada na descrição das ligações π).

2.1 Teoria do Orbital Molecular

A Teoria do Orbital Molecular [10] permite uma descrição das ligações químicas. Segundo tal abordagem, todos os elétrons de valência influenciam mais efetivamente a estabilidade molecular em relação aos elétrons presentes em níveis energéticos inferiores.

Basicamente, os orbitais atômicos do nível de valência são desconsiderados a partir do momento em que a molécula é formada. Esses orbitais são substituídos por um novo tipo de orbital, responsável por descrever os níveis de energia referentes às novas distribuições da nuvem eletrônica. Esses novos orbitais são chamadas orbitais moleculares.

As formas matemáticas dos orbitais moleculares são complexas, até para moléculas simples, como, por exemplo, a molécula de hidrogênio ionizada. Assim, muitos trabalhos modernos constroem aproximações para o orbital molecular modelando-o através da combinação linear dos orbitais atômicos dos átomos componentes da molécula. Para a molécula de hidrogênio ionizada, o orbital molecular (Ψ) pode ser descrito por:

$$\Psi \propto \Psi_A \pm \Psi_B, \quad (2.1)$$

onde $\Psi_{A(B)}$ corresponde ao orbital atômico do átomo $A(B)$ e, neste caso, o sinal $+(-)$ indica que o orbital é ligante(anti-ligante).

Uma atenção maior é dada aos orbitais ligantes devido suas energias serem menores em comparação com a dos orbitais anti-ligantes, fato que faz dos primeiros mais interessantes para manter a coesão molecular. Podemos analisar essa propriedade explorando o caráter ondulatório dos orbitais atômicos. Na região internuclear, os orbitais ligantes tem interferência construtiva e a amplitude da função de onda molecular aumenta nessa região (Figura 2.1). Como a amplitude aumenta, a probabilidade de se encontrar o elétron em uma posição internuclear, ou seja, em uma posição favorável para interagir fortemente com os núcleos, também aumenta e conseqüentemente a energia da molécula é menor em relação a energia obtida no tratamento individual de um elétron interagindo com um único núcleo.

2.2 Teoria da Ligação de Valência

Na Teoria da Ligação de Valência [10] pode-se considerar que uma ligação química (ligação covalente) é formada quando um elétron em um orbital atômico da camada de valência

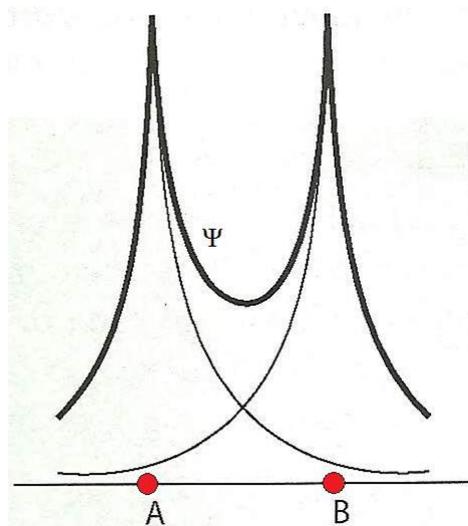


Figura 2.1: Representação da função radial do orbital molecular ligante, em negrito, ao longo do eixo internuclear. Observe que há um crescimento da amplitude entre os núcleos, assim há um aumento da probabilidade de se encontrar os elétrons ligantes nesta região [12].

emparelha seu spin com o de um elétron existente no orbital atômico da camada de valência de outro átomo, permitindo o aparecimento de um orbital molecular.

Para iniciar a análise, consideremos uma estrutura molecular contendo um tipo simples de ligação química, por exemplo a molécula de hidrogênio neutra. Quando os dois átomos (no estado fundamental) encontram-se demasiadamente afastados, podemos assumir que um dos elétrons (elétron 1) está no orbital 1s do átomo A e o outro elétron (elétron 2) encontra-se no orbital 1s do átomo B. Representando os orbitais dos átomos A e B por Ψ_A e Ψ_B , respectivamente, a função de onda responsável por descrever os dois elétrons, Ψ , é:

$$\Psi \propto \Psi_A(1)\Psi_B(2). \quad (2.2)$$

Por outro lado, quando a distância entre os átomos for mínima (distância de uma ligação química), ainda pode ser verdade que o elétron 1 se encontre no orbital 1s do átomo A e o elétron 2 no orbital 1s do átomo B. Entretanto, devido a indistinguibilidade dos elétrons, é igualmente provável que o elétron 1 se encontre no orbital 1s do átomo B e o elétron 2 no orbital 1s do átomo A. Neste novo caso, a função de onda é:

$$\Psi \propto \Psi_A(2)\Psi_B(1). \quad (2.3)$$

De acordo com a teoria quântica, quando duas funções de onda podem ser usadas para descrever um sistema, a solução geral é obtida como sendo a combinação linear

de ambas. Portanto, a função de onda que representa a dinâmica dos dois elétrons na molécula de hidrogênio neutra, no estado fundamental, é:

$$\Psi \propto \Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1). \quad (2.4)$$

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, a função de onda (2.4) somente é definida caso os elétrons encontrem-se emparelhados (com spins contrários). Logo, o emparelhamento dos spins dos elétrons permite a formação de ligações químicas e a sobreposição dos orbitais é que dá origem às ligações. Como (2.4), no caso da molécula de hidrogênio neutra, é construída através da superposição de orbitais hidrogenóides H_{1s} , a distribuição eletrônica na molécula assume uma simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear (Figura 2.2). Uma função de onda que apresenta tais propriedades simétricas é chamada ligação σ .

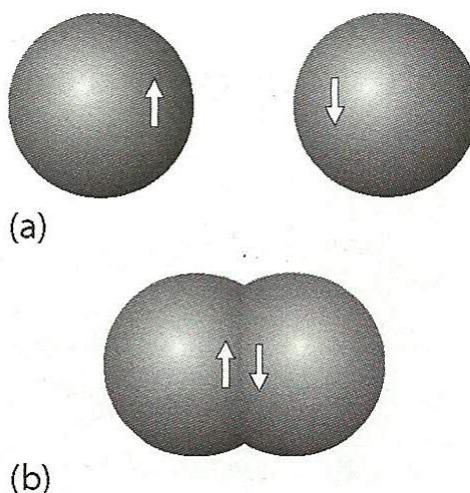


Figura 2.2: Uma ligação σ é formada quando dois elétrons, em orbitais atômicos vizinhos, emparelham-se (a) e os orbitais se sobrepõem formando uma nuvem eletrônica com simetria cilíndrica (b) [12].

Para moléculas constituídas por átomos que contribuem com mais de um elétron para a ligação, podemos utilizar uma descrição semelhante. Por exemplo, para construir a descrição da ligação de valência da molécula de nitrogênio (N_2), consideramos a configuração dos elétrons de valência de cada átomo, que é $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Convencionando-se o eixo z como eixo internuclear podemos imaginar cada átomo como tendo um orbital $2p_z$ apontando para um orbital $2p_z$ do outro átomo, e com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ perpendiculares ao eixo (Figura 2.3). Cada um dos orbitais p está ocupado por um elétron, assim podemos

assumir a molécula como formada pela superposição de orbitais em átomos vizinhos e o emparelhamento dos elétrons que os ocupam.

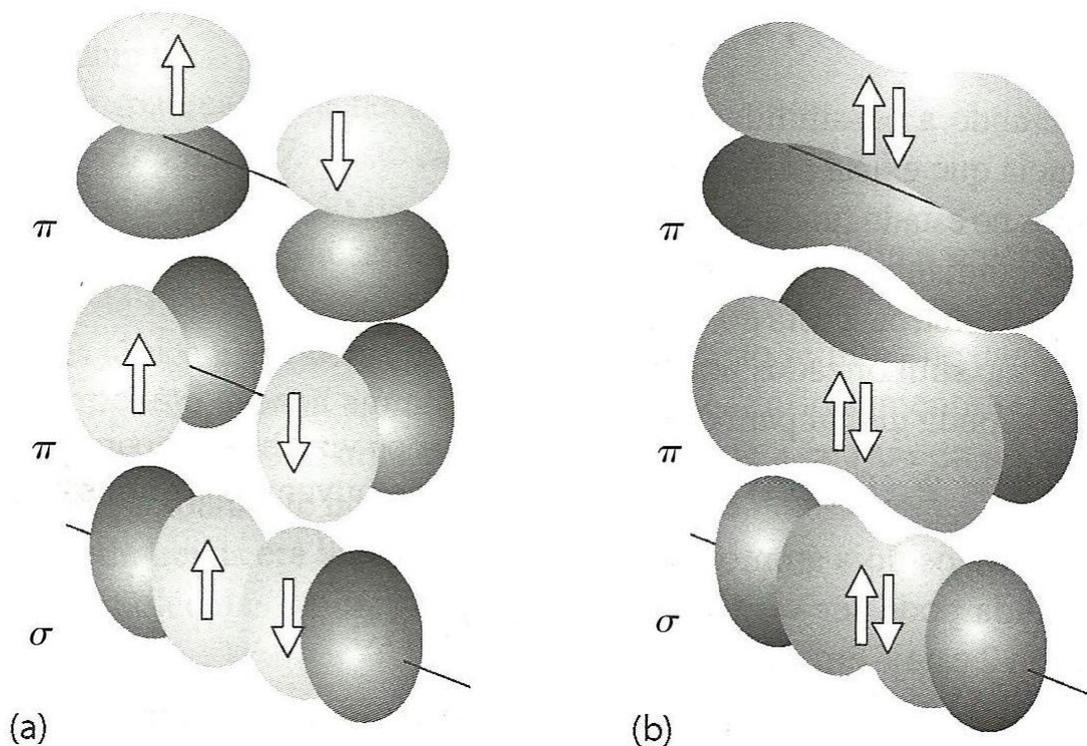


Figura 2.3: Os elétrons nos orbitais $2p_z$ emparelham-se para formar uma ligação de simetria cilíndrica enquanto os orbitais $2p_x$ e $2p_y$, perpendiculares ao eixo z , formam ligações π [12].

Através da superposição dos dois orbitais $2p_z$ e do emparelhamento de seus elétrons podemos observar uma ligação σ , porém, os orbitais p restantes não geram a mesma ligação devido a não existência de simetria cilíndrica ao redor do eixo internuclear. Nesse caso, os orbitais $2p_x$ se sobrepõem e os dois elétrons emparelham para formar uma tipo diferente de ligação, chamada ligação π . De maneira semelhante, os orbitais $2p_y$ também se sobrepõem e os seus elétrons também formam uma ligação π . Em geral, uma ligação π surge da sobreposição de dois orbitais p que se aproximam lateralmente e do emparelhamento de seus elétrons. Portanto, segue-se que o padrão de ligação da molécula de nitrogênio é uma ligação σ mais duas ligações π , que é consistente com a estrutura de Lewis onde os átomos de nitrogênio estão unidos através de uma ligação tripla.

2.3 Aproximação de Hückel

A Teoria do Orbital Molecular, discutida na seção 2.1 deste capítulo, trata-se de uma abordagem eficiente na descrição de sistemas moleculares. Como exemplo, podemos enfatizar os bons resultados obtidos para a energia do estado fundamental da ligação σ da molécula de hidrogênio ionizada, livre e confinada em uma cavidade quântica elipsoidal, na referência [7].

Entretanto, quando nos deparamos com moléculas estabilizadas por mais de uma ligação química temos que considerar ligações do tipo π . Por exemplo, a molécula de oxigênio se mantém estabilizada por uma dupla ligação química, sendo uma do tipo σ e outra do tipo π . Nestes casos, a aproximação proposta por Erich Hückel, em 1931, é de grande valia para se determinar o valor da ligação π independentemente da ligação σ [12].

As ligações π , segundo a aproximação de Hückel, são analisadas separadamente das ligações σ , sendo que as ligações σ são responsáveis por constituir um esqueleto rígido (fixo) que determina a forma geral da molécula. Logo, para determinar o valor da energia de uma ligação π devemos admitir algumas aproximações (daí o termo aproximação de Hückel) propostas por Hückel. Tais aproximações para moléculas poliatômicas são:

1. Todas as integrais de sobreposição (*Overlap*) são nulas.
2. Todas as integrais de ressonância entre átomos que não sejam vizinhos são nulas.
3. Todas as integrais de ressonância remanescentes são iguais entre si.

As aproximações indicadas podem ser diretamente adaptadas para se estudar uma molécula diatômica homonuclear (constituída por átomos A e B) cujo orbital molecular é dado por $\Psi = c_A A + c_B B$, onde c_A e c_B são os pesos de cada orbital atômico dentro do orbital molecular. Assim, o valor esperado do operador Hamiltoniano do sistema, \hat{H} , é dado por:

$$\langle \hat{H} \rangle = E = \frac{\int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int_V |\Psi|^2 dV} = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}, \quad (2.5)$$

onde α_A e α_B são as integrais de Coulomb (dos tipos $\int_V A^* \hat{H} A dV$ e $\int_V B^* \hat{H} B dV$), β é a integral de ressonância (dos tipos $\int_V A^* \hat{H} B dV$ e $\int_V B^* \hat{H} A dV$) e S é a integral de sobreposição (dos tipos $\int_V A^* B dV$ e $\int_V B^* A dV$). O determinante secular da referida molécula é construído através do sistema de equações que surge da minimização da

Eq. (2.5) em relação aos parâmetros c_A e c_B [12]. O determinante secular, neste caso, é:

$$\det \begin{bmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{bmatrix} = 0. \quad (2.6)$$

Utilizando a aproximação de Hückel, o que, nesse caso, equivale a fazer $S = 0$, o determinante secular da Eq. (2.6) resulta em:

$$\det \begin{bmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{bmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0, \quad (2.7)$$

onde as raízes desta equação são:

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta, \quad (2.8)$$

onde $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ devido a molécula analisada ser do tipo homonuclear.

Portanto, utilizando-se um orbital molecular adequado, a Eq. (2.8) fornece os autovalores de energia, ligante (+) e anti-ligante (-), para a ligação π .

Capítulo 3

O Método Variacional e a Supersimetria

O formalismo supersimétrico [11], durante os últimos anos, vem sendo amplamente utilizado no contexto da mecânica quântica e, em particular, têm sido usado para resolver a equação de Schrödinger. Neste sentido, a supersimetria pode ser entendida como uma generalização do método de fatorização da equação de Schrödinger.

Em problemas quânticos analiticamente solúveis, as autofunções e os autovalores podem ser determinados fazendo-se uso da superálgebra. Entretanto, quando o sistema quântico em estudo não apresenta solução analítica/exata, a superálgebra também mostra-se útil em abordagens aproximadas, como por exemplo, o Método Variacional [9, 10].

O Método Variacional têm sido amplamente explorado na determinação de autovalores de energia (estados fundamental e excitado) de sistemas quânticos. A abordagem tradicional deste método consiste em determinar uma função de onda, chamada função teste, a ser utilizada na obtenção do autovalor de energia do sistema quântico estudado. Por mais trivial que pareça, determinar uma função de onda adequada não é uma tarefa simples. Um caminho para obter tal função é através do formalismo supersimétrico.

O formalismo resultante da junção entre o Método Variacional e a supersimetria têm sido empregado com sucesso tanto na análise de problemas quânticos exatamente solúveis via equação de Schrödinger, quanto para aqueles cujo a solução analítica/exata não pode ser determinada [3, 4, 13].

O presente capítulo é dividido em duas seções. Na seção 3.1 o Método Variacional é apresentado, enquanto na seção 3.2 o formalismo supersimétrico é abordado para a

descrição de problemas envolvendo (ou não) confinamento.

3.1 O Método Variacional

Afim de desenvolver o Método Variacional, consideramos 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:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} \right) \Psi(r) + V_{eff}(r)\Psi(r) = E\Psi(r), \quad (3.1)$$

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

A função de onda $\Psi(r)$ pode ser escrita como uma expansão em série de autofunções $\phi_\epsilon(r)$ relativas ao operador Hamiltoniano que descreve o sistema, ou seja:

$$\Psi(r) = \sum_{\epsilon} A_{\epsilon} \phi_{\epsilon}(r), \quad (3.2)$$

onde A_{ϵ} está relacionado a probabilidade de ocorrência do autoestado $\phi_{\epsilon}(r)$.

Logo, calculando o valor esperado do operador Hamiltoniano fazendo uso da Eq. (3.2), temos:

$$\langle \hat{H} \rangle = \int_{\mathbf{R}^3} \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) d^3r = \sum_{\epsilon} \sum_{\epsilon'} A_{\epsilon}^* A_{\epsilon'} \int_{\mathbf{R}^3} \phi_{\epsilon}^*(r) \hat{H} \phi_{\epsilon'}(r) d^3r. \quad (3.3)$$

Sendo $\phi_{\epsilon}(r)$ autofunção do operador Hamiltoniano, ela deve satisfazer a equação de Schrödinger independente do tempo (expressa por $\hat{H}\phi_{\epsilon}(r) = E\phi_{\epsilon}(r)$). Substituindo este resultado em (3.3), obtemos:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_{\epsilon} \sum_{\epsilon'} A_{\epsilon}^* A_{\epsilon'} E' \int_{\mathbf{R}^3} \phi_{\epsilon}^*(r) \phi_{\epsilon'}(r) d^3r. \quad (3.4)$$

A condição de ortonormalidade indica que a integral existente em (3.4) somente é diferente de zero se $\epsilon = \epsilon'$, onde $\int_{\mathbf{R}^3} \phi_{\epsilon}^*(r) \phi_{\epsilon'}(r) d^3r = 1$. Então, a Eq. (3.4) se reduz a:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_{\epsilon} |A_{\epsilon}|^2 E. \quad (3.5)$$

Substituindo cada autovalor E em (3.5) pelo autovalor de energia do estado fundamental E_0 , podemos estabelecer a seguinte desigualdade:

$$\sum_{\epsilon} |A_{\epsilon}|^2 E \geq \sum_{\epsilon} |A_{\epsilon}|^2 E_0 = E_0, \quad (3.6)$$

sendo $\sum_{\epsilon} |A_{\epsilon}|^2 = 1$, admitindo-se que a função de onda está normalizada.

Portanto, levando em conta a Eq. (3.6), chegamos a seguinte equação:

$$\int_{\mathbf{R}^3} \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) d^3r \geq E_0. \quad (3.7)$$

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. Caso a função de onda não for normalizada, a Eq. (3.7) toma a seguinte forma:

$$\frac{\int_{\mathbf{R}^3} \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) d^3r}{\int_{\mathbf{R}^3} |\Psi(r)|^2 d^3r} \geq E_0. \quad (3.8)$$

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.

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

3.2 Mecânica Quântica Supersimétrica: O Método de Fatorização da Equação de Schrödinger

Como foi mencionado anteriormente, a principal dificuldade existente na aplicação do Método Variacional é a determinação de uma função de onda teste adequada. Uma maneira para obter uma função de onda apropriada é utilizar conceitos relacionados a Supersimetria, os quais são discutidos nesta seção.

Um método alternativo para resolver a equação de Schrödinger pode ser introduzido reescrevendo-a em uma forma fatorada (assumindo, por simplicidade, $\hbar = 2m$) [14]:

$$\left(-\frac{d}{dr} + w(r)\right) \left(\frac{d}{dr} + w(r)\right) \psi(r) = 0, \quad (3.9)$$

que, após seu desenvolvimento, resulta em:

$$-\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + [w^2(r) - w'(r)]\psi(r) = 0, \quad (3.10)$$

sendo $w(r)$ chamado superpotencial e $\Psi(r) = \frac{\psi(r)}{r}$ (simplificação que elimina a derivada de primeira ordem em (3.1), possibilitando a comparação com a Eq. (3.10).

A comparação entre (3.10) e a Eq. (3.1), resulta em uma equação de Riccati:

$$w^2(r) - w'(r) = V_{eff}(r) - E. \quad (3.11)$$

Para determinar a função de onda basta analisar (3.9) e observar que, primeiramente, é aplicado o termo $\left(\frac{d}{dr} + w(r)\right)$ à função de onda. Conseqüentemente, para manter-se a igualdade 3.9, é suficiente que:

$$\frac{d\psi(r)}{dr} + w(r)\psi(r) = 0, \quad (3.12)$$

onde a solução desta equação diferencial de primeira ordem é:

$$\psi(r) \propto \exp\left(-\int w(r) dr\right). \quad (3.13)$$

É importante ressaltar que o problema para 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, em geral, é mais simples de resolver. Assim, quando a equação de Riccati é resolvida, obtém-se uma função de onda para o estado fundamental do problema tratado.

Infelizmente, a solução da equação de Riccati em termos de funções elementares somente é possível para um número muito restrito de potenciais. Entretanto, mesmo sem obter uma solução exata, é possível procurar uma solução aproximada, $w_{approx}(r)$, para o superpotencial. Essa solução gera uma função de onda, através da Eq. (3.13), que deve fornecer uma função teste apropriada para o Método Variacional.

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.

Até esse ponto, o formalismo matemático fornece um caminho para a descrição, com boa aproximação, de qualquer sistema quântico não-confinado e cuja solução analítica via equação de Schrödinger não é possível de ser obtida. Entretanto, para inserir confinamento algumas adaptações devem ser consideradas. Uma adaptação, sugerida em [15], consiste

em adicionar um termo ao 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 $r \rightarrow R$, que é responsável pelo armadilhamento do sistema. Esse procedimento foi usado com sucesso para o confinamento dos potenciais de Lennard-Jones (12,6) [16] e de Morse [17]. É importante lembrar que, como teste de consistência, os resultados para o caso não-confinado devem ser re-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 em [18], definimos o termo constante no numerador como sendo igual a unidade. Tal aproximação pode ser feita devido a observação de que os resultados, considerando-se o termo constante como um parâmetro variacional extra ou como a unidade, não apresentam grande discrepância dos resultados numéricos obtidos.

Assim, seguindo o procedimento descrito aqui, 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, $\frac{1}{R-r}$, ou seja:

$$w_{conf}(r) = w_{nconf}(r) + \frac{1}{R-r}. \quad (3.14)$$

Capítulo 4

Energia Vibracional Molecular

Em 1929, foi proposta por P. M. Morse uma função, denominada potencial de Morse, que descreve o espectro vibracional em moléculas diatômicas [19]. Entretanto, para o potencial de Morse tridimensional, a equação de Schrödinger é analiticamente solúvel apenas quando o número quântico do momento angular é nulo. Nos demais casos, métodos aproximativos se mostram necessários para a obtenção de soluções da equação de Schrödinger [4, 20, 21, 22]. Devido a essas dificuldades matemáticas, o potencial de Morse muitas vezes é aproximado ao potencial harmônico.

Diversos métodos aproximativos proporcionam soluções satisfatórias para a equação de Schrödinger, dentre os quais o Método Variacional [9, 10], que aliado a Mecânica Quântica Supersimétrica, vem sendo aplicado com sucesso nesse contexto [15, 16, 18]. Logo, a idéia deste capítulo é utilizar a base teórica discutida nos capítulos anteriores e obter valores para a energia vibracional da molécula de hidrogênio confinada.

4.1 O Potencial de Morse Confinado

Para uma molécula diatômica, o potencial de Morse tridimensional pode ser escrito da seguinte forma [19]:

$$V_M(r) = D \{ \exp[-2a(r - r_e)] - 2 \exp[-a(r - r_e)] \}, \quad (4.1)$$

sendo D a energia de dissociação, r_e a distância internuclear de equilíbrio e a é um parâmetro relacionado com a frequência vibracional de uma molécula diatômica.

Escrevendo a equação de Schrödinger tridimensional para o potencial de Morse em termos de uma nova variável ($x = ar$) e substituindo a função de onda original, $\psi(r)$, por

$\psi(r) = \frac{\phi(r)}{r}$, obtem-se [4]:

$$-\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \lambda^2 \{ \exp[-2(x-x_e)] - 2 \exp[-(x-x_e)] \} \phi(x) + \frac{l(l+1)}{x^2} \phi(x) = \epsilon \phi(x), \quad (4.2)$$

onde as constantes são:

$$\lambda^2 = \frac{2\mu D}{a^2 \hbar^2}; \epsilon = \frac{2\mu E_M}{a^2 \hbar^2}, \quad (4.3)$$

sendo $x_e = ar_e$ e μ corresponde à massa reduzida da molécula em estudo.

Assim, o operador Hamiltoniano para um sistema descrito pelo potencial de Morse somado ao termo de barreira de potencial pode ser escrito como:

$$\hat{H}_M(x) = -\frac{d^2}{dx^2} + \lambda^2 \{ \exp[-2(x-x_e)] - 2 \exp[-(x-x_e)] \} + \frac{l(l+1)}{x^2}. \quad (4.4)$$

O problema envolvendo o potencial de Morse sem confinamento já foi tratado utilizando o Método Variacional aliado à Supersimetria [4]. Neste caso, o superpotencial sugerido foi:

$$w_{M,nconf}(x) = \lambda \exp[-(x-x_e)] - \frac{l+1}{x} + \gamma, \quad (4.5)$$

sendo γ o parâmetro variacional.

Conhecendo o superpotencial para o sistema livre, podemos obter o superpotencial para o sistema confinado utilizando uma analogia da prescrição dada na Eq. (3.14). Tal analogia toma por base a inserção do confinamento tanto para valores grandes quanto para valores pequenos da variável restritiva de espaço, preservando o mínimo do potencial dentro da região de confinamento. Logo, propomos a inserção de um segundo termo de armadilhamento na Eq. (3.14). Tal termo é $-\frac{1}{r-R'}$. Esse termo proporciona uma segunda barreira infinita para valores pequenos de r . Assim, o superpotencial resultante é:

$$w_{M,conf}(r) = w_{M,nconf}(r) + \frac{1}{R-r} - \frac{1}{r-R'}, \quad (4.6)$$

onde R' corresponde ao raio mínimo de confinamento e seu valor mínimo pode variar de zero até o valor da distância internuclear de equilíbrio.

Assim, o superpotencial para o sistema confinado é:

$$w_{M,conf}(r) = \lambda \exp[-(x-x_e)] - \frac{l+1}{x} + \gamma + \frac{1}{X-x} - \frac{1}{x-X'}, \quad (4.7)$$

onde $X = aR$ e $X' = aR'$.

De acordo com a Eq. (3.13), utilizando o superpotencial para o sistema confinado, Eq. (4.7), a função teste a ser utilizada no Método Variacional é:

$$\phi_{M,\gamma}(x) \propto x^{(l+1)}(X-x)(x-X') \exp \{ \exp[-(x-x_e)] - \gamma x \}. \quad (4.8)$$

Da forma como foi desenvolvido o problema, observa-se que a função teste sugerida, Eq. (4.8), depende apenas de um parâmetro variacional, γ . Assim, a energia variacional é obtida através da minimização do valor esperado da energia com relação a esse parâmetro. A expressão da energia para o sistema, a ser minimizada, é dada por:

$$\epsilon = \frac{\int_{X'}^X \phi_{M,\gamma}(x)^* \hat{H}_M(x) \phi_{M,\gamma}(x) dx}{\int_{X'}^X |\phi_{M,\gamma}(x)|^2 dx}. \quad (4.9)$$

O próximo passo é obter resultados numéricos para a energia vibracional da molécula de hidrogênio neutra, os quais são apresentados na próxima seção.

4.2 Energia Vibracional da Molécula de Hidrogênio Neutra

Como mencionado ao final da seção anterior, a molécula diatômica a ser tratada como exemplo da abordagem introduzida é a molécula de hidrogênio neutra. Os parâmetros do potencial de Morse para esta molécula são: $D = 4,7446 \text{ eV}$, $a = 1,9426$, $r_e = 0,7416 \text{ \AA}$ e $m = 0,50391 \text{ u.m.a}$ [4].

Os autovalores de energia, obtidos pela minimização da Eq. (4.9) com respeito ao parâmetro variacional, para a molécula de hidrogênio neutra estão expostos nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados para valores distintos para o raio de confinamento e $l = 0$, enquanto na Tabela 4.2 são mostrados valores obtidos para $\Delta X = 0,4$ (valor escolhido sem um motivo específico) com valores variados de l . Considerando a estrutura da superálgebra, são determinados pela função de onda sugerida apenas o nível de mais baixa energia para cada valor de l .

Construindo um gráfico (Figura 4.1) com os valores apresentados na Tabela 4.1, observamos o comportamento usual de sistemas confinados, ou seja, observa-se que quanto maior são os valores para o parâmetro de confinamento, representado por ΔX , os autovalores de energia tendem ao valor obtido para o caso livre (não-confinado) e para valores

Tabela 4.1: Autovalores de energia (em hartrees) para diversos valores de ΔX (em múltiplos de $\frac{x_e}{a}$) para a molécula de hidrogênio neutra considerando $l = 0$. O sistema livre é representado por $\Delta X = \infty$.

$X - X' = \Delta X$	γ	E_M
0,10	18,81	0,11757
0,20	18,78	-0,10126
0,40	18,46	-0,15359
0,80	17,34	-0,16344
1,20	17,37	-0,16428
1,60	17,46	-0,16442
2,00	17,51	-0,16445
∞	—	-0,16448

pequenos deste mesmo parâmetro os valores de energia tendem a crescer, evidenciando a instabilidade do sistema em estudo.

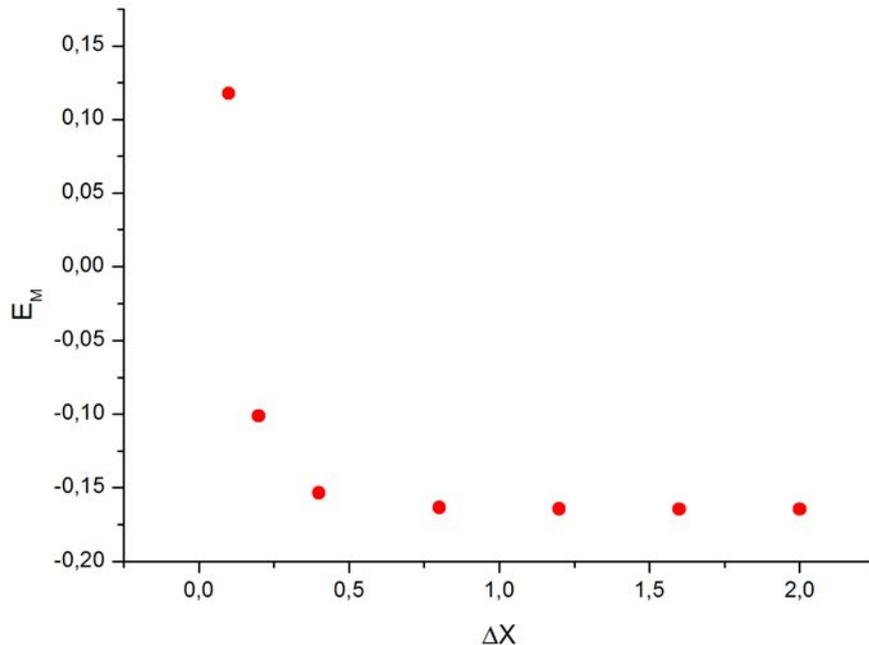


Figura 4.1: Relação entre o autovalor de energia vibracional do estado fundamental da molécula hidrogênio confinada, E_M , em hartrees, e o parâmetro de confinamento, ΔX , em múltiplos de $\frac{x_e}{a}$.

O valor para o sistema livre (indicado por $\Delta X = \infty$ na Tabela 4.1) obtido usando a função de onda dada pela Eq. (4.8) está muito próximo ao resultado obtidos através de outros métodos [4, 21, 24], por exemplo, o resultado obtido através do método de expansão $\frac{1}{N}$ modificada é $E_M = -0,164489$ [21]. Outra comparação pode ser feita utilizando os valores obtidos pelo Método Variacional no estudo do sistema livre (não-confinado), onde se observa que os resultados concordam com os expostos na Tabela 4.1 para $\Delta X = \infty$ [4], com diferenças ínfimas que podem ser atribuídas a erros numéricos da integração da Eq. (4.9).

Tabela 4.2: Autovalores de energia (em hartrees) para diversos valores de l e $\Delta X = 0,4$ (em múltiplos de $\frac{x_e}{a}$) para a molécula de hidrogênio neutra.

l	γ	E_M
5	18,19	-0,14481
10	17,50	-0,12167
15	16,51	-0,08484
20	15,36	-0,03512
25	14,20	-0,02679

Dos resultados mostrados na Tabela 4.1, observa-se que a energia do estado fundamental decresce conforme o valor do parâmetro de confinamento cresce, até atingir o valor de energia do sistema livre.

Capítulo 5

A Molécula de Hidrogênio (H_2)

5.1 Molécula de Hidrogênio Livre

A molécula de hidrogênio neutra, (H_2), é uma molécula diatômica homonuclear composta por dois elétrons e dois prótons que interagem eletricamente entre si através de forças coulombianas. Além disso, a estabilidade da molécula é proporcionada por uma ligação química do tipo σ oriunda da interação entre os dois elétrons que compõem a molécula. A Figura 5.1 representa o sistema de coordenadas molecular em questão e suas respectivas distâncias relativas.

Em geral, para determinar o espectro de energia de uma molécula é necessário definir seu operador Hamiltoniano, responsável pela dinâmica do sistema. No caso da molécula de hidrogênio neutra, em unidades atômicas, temos:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{2m_A}\nabla_A^2 - \frac{1}{2m_B}\nabla_B^2 - \frac{1}{r_{A(1)}} - \frac{1}{r_{A(2)}} - \frac{1}{r_{B(1)}} - \frac{1}{r_{B(2)}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}}, \quad (5.1)$$

sendo $m_{A,B}$ a massa dos prótons A e B , respectivamente, os outros símbolos seguem a indicação da Figura 5.1. Vale ressaltar que, em unidades atômicas, a massa do elétron, a constante de Planck dividida por 2π (\hbar) e a carga elementar assumem valores unitários. Logo, a equação de Schrödinger independente do tempo para a molécula de hidrogênio neutra é representada através da seguinte equação de autovalor:

$$\hat{H}\Psi_{e,n} = E\Psi_{e,n}, \quad (5.2)$$

onde $\Psi_{e,n} = \Psi_{e,n}(\{r\}, \{R\})$ representa 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.

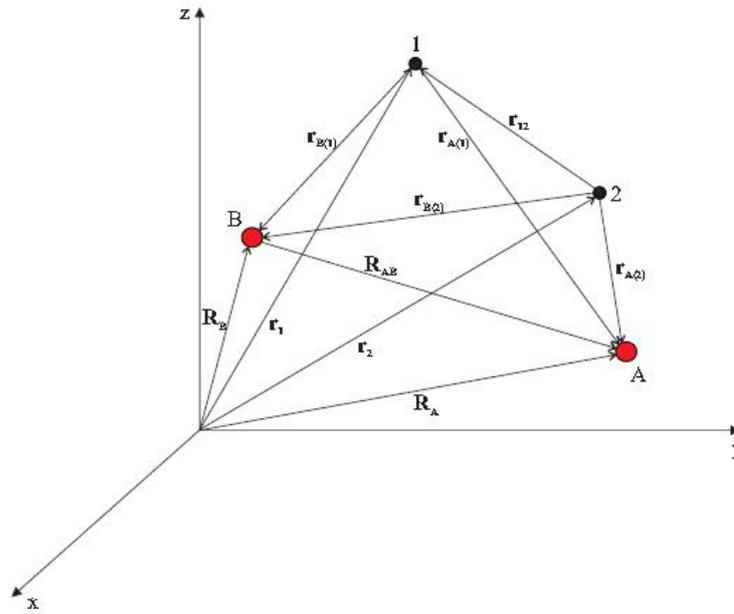


Figura 5.1: Representação espacial da molécula de hidrogênio neutra. Nesse sistema de coordenadas, A e B representam os núcleos dos átomos de hidrogênio e os números 1 e 2 representam os dois elétrons que compõem a molécula. Logo, os parâmetros R representam vetores posição relacionados aos núcleos dos átomos de hidrogênio. Por outro lado, os parâmetros r representam vetores posição relacionados aos elétrons constituintes da molécula.

Devido a complexidade do problema, a equação de Schrödinger, Eq. (5.2), é analiticamente insolúvel. Assim, faz-se necessária uma aproximação que permita a separação entre a parte eletrônica (que, na aproximação de Born-Oppenheimer, considera-se ambos os núcleos parados) e a parte nuclear (onde considera-se um potencial efetivo 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”[8].

Utilizando-se a “aproximação de Born-Oppenheimer”, a Eq. (5.2) pode ser reescrita em duas partes:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{r\}; \{R\}) = V(\{R\}) \Psi_e(\{r\}; \{R\}) \quad (5.3)$$

$$\hat{H}_n \Psi_n(\{R\}) = E \Psi_n(\{R\}), \quad (5.4)$$

onde $\Psi_e(\{r\}; \{R\})$ corresponde a função de onda eletrônica, $\Psi_n(\{R\})$ a função de onda

nuclear e $V(\{R\}) = V(R_{AB})$ corresponde a energia eletrônica para uma determinada configuração nuclear, considerando o potencial efetivo ao qual os núcleos estão submetidos.

Na aproximação adotada, a função de onda eletrônica é explicitamente dependente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Portanto, a Eq. (5.3) 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 $V(R_{AB})$ é gerada.

O operador Hamiltoniano eletrônico, referente a Eq. (5.3), é dado por:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A(1)}} - \frac{1}{r_{A(2)}} - \frac{1}{r_{B(1)}} - \frac{1}{r_{B(2)}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}}, \quad (5.5)$$

enquanto a Eq. (5.4) descreve o movimento nuclear, cujo operador Hamiltoniano nuclear é:

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2m_A}\nabla_A^2 - \frac{1}{2m_B}\nabla_B^2 + V(R_{AB}). \quad (5.6)$$

O interesse, a priori, é a análise da equação que descreve o movimento eletrônico e, portanto, a ligação química σ . A parte nuclear pode ser simulada pelo potencial de Morse, e sua análise já foi feita no capítulo anterior. 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 foi discutido com detalhes no capítulo 2.

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

$$\Psi_e(\{r\}; \{R\}) = N [\Phi_A(1)\Phi_B(2) \pm \Phi_A(2)\Phi_B(1)], \quad (5.7)$$

sendo N a constante de normalização do orbital molecular e $\Phi_i(j) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{a_0}\right)$ correspondem aos orbitais atômicos, onde a_0 é o raio de Bohr, $i = A, B$ e $j = 1, 2$. O sinal $+$ ($-$) indica que o orbital molecular é ligante(anti-ligante).

Neste trabalho é considerado somente o “Orbital Ligante”, por este proporcionar uma maior estabilidade à ligação química e, conseqüentemente, à molécula. Portanto, vamos desconsiderar o sinal negativo na Eq. (5.7) referente ao Orbital Molecular Anti-ligante.

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

$$\langle \hat{H}_e \rangle = \frac{\int_V \Psi_e^*(\{r\}; \{R\}) \hat{H}_e \Psi_e(\{r\}; \{R\}) dV}{\int_V |\Psi_e(\{r\}; \{R\})|^2 dV}, \quad (5.8)$$

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

$$\langle \hat{H}_e \rangle = 2E_{H_{1s}} + \frac{J + K}{1 + S} + \frac{1}{R_{AB}}, \quad (5.9)$$

onde $E_{H_{1s}}$ corresponde ao autovalor de energia do átomo de hidrogênio e:

$J = \int_V \Phi_A(1)\Phi_B(2)\hat{H}'\Phi_A(1)\Phi_B(2) dV = \int_V \Phi_A(2)\Phi_B(1)\hat{H}'\Phi_A(2)\Phi_B(1) dV$ (integral de Coulomb),

$K = \int_V \Phi_A(1)\Phi_B(2)\hat{H}'\Phi_A(2)\Phi_B(1) dV = \int_V \Phi_A(2)\Phi_B(1)\hat{H}'\Phi_A(1)\Phi_B(2) dV$ (integral de Troca),

$S = \int_V \Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1) dV = \int_V \Phi_A(2)\Phi_B(1)\Phi_A(1)\Phi_B(2) dV$ (integral de *Overlap*), sendo $\hat{H}' = -\frac{1}{r_{B(1)}} - \frac{1}{r_{B(2)}} + \frac{1}{r_{12}}$.

As integrais J , K e S podem ser calculadas analiticamente para a molécula de hidrogênio livre [12]. Entretanto, para solucioná-las devemos adotar um sistema de coordenadas apropriado, isto é, que leve em consideração a simetria da molécula. Assim, em primeiro lugar, nota-se que o problema referente à uma molécula diatômica possui simetria axial. Dessa forma, um sistema de coordenadas apropriado para a descrição molecular é o elíptico confocal. A origem deste sistema de coordenadas é, apropriadamente, colocada sobre o eixo internuclear, entre os núcleos. Assim, o eixo de simetria axial \mathbf{z} coincide com o eixo internuclear e φ é caracterizado como o ângulo de rotação dos elétrons em torno do eixo de simetria axial.

Levando em conta a simetria do problema, o sistema de coordenadas elíptico confocal é definido a partir das relações [10]:

$$\xi_j = \frac{r_{A(j)} + r_{B(j)}}{R_{AB}}; \eta_j = \frac{r_{A(j)} - r_{B(j)}}{R_{AB}}; \varphi = \varphi, \quad (5.10)$$

onde $j = 1, 2$ e φ é o ângulo azimutal. O elemento de volume neste sistema de coordenadas é dado por:

$$dV_j = \frac{R_{AB}^3}{8} (\xi_j^2 - \eta_j^2) d\xi_j d\eta_j d\varphi, \quad (5.11)$$

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

Portanto, conhecendo-se os valores numéricos para as integrais J , K e S (vide apêndices B, C e D), tomando $R_{AB} \approx 1,4$ bohrs e sabendo que, para o estado fundamental, $E_{H_{1s}} = -0,5$ hartree, o autovalor de energia eletrônica do estado fundamental da molécula de hidrogênio neutra é, em hartrees, aproximadamente:

$$\langle \hat{H}_e \rangle = 2E_{H_{1s}} + \frac{J + K}{1 + S} + \frac{1}{R_{AB}} \approx -1,1035. \quad (5.12)$$

Este é um resultado próximo ao valor obtido via o método de Monte Carlo Quântico [26], que fornece o valor aproximado de $-1,16367$ hartrees para a energia do estado fundamental da molécula de hidrogênio neutra. A diferença entre os resultados, de aproximadamente $-0,06$ hartrees, pode ser atribuído a outras contribuições como a energia vibracional e rotacional da molécula. Vale ressaltar que a contribuição vibracional foi calculada no capítulo 4.

Por fim, é importante mencionar que para a molécula de hidrogênio optou-se por não introduzir parâmetros variacionais no orbital molecular. Tal decisão baseou-se em dois pontos principais: 1) Já foi observado que o orbital molecular escrito como combinação linear de orbitais atômicos hidrogenóides já foi adotado com sucesso na descrição da molécula de hidrogênio ionizada [7] e 2) a introdução de parâmetros variacionais no orbital molecular aumenta radicalmente a complexidade dos cálculos numéricos envolvidos, de tal forma que se torna inviável computacionalmente em vista de um refinamento pequeno nos resultados.

5.2 Molécula de Hidrogênio Confinada

Após o estudo da molécula de hidrogênio livre utilizando a abordagem referida nos capítulos 2 e 3, temos o suporte necessário para estudá-la em regime de confinamento. Analogamente ao procedimento adotado para o tratamento da molécula livre, levando em consideração a simetria elíptica apresentada, o confinamento é inserido através do aprisionamento da molécula no interior de uma cavidade quântica com geometria elipsoidal. Por isso, devemos definir um parâmetro para restringir espacialmente o sistema, sendo responsável, efetivamente, pelo aprisionamento da molécula. Neste caso, a variável restritiva encarregada desta tarefa é a variável elíptica ξ , sendo o parâmetro de confinamento indicado por ξ_c . O parâmetro de confinamento determina o tamanho da cavidade, uma vez que os eixos maior e menor da elipse se relacionam com ele pelas relações:

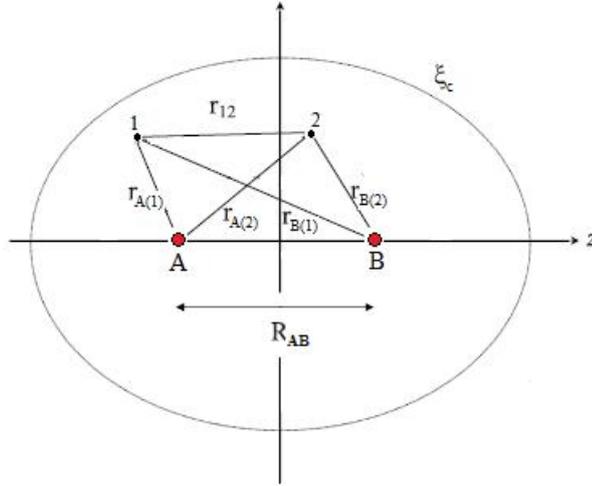


Figura 5.2: Representação geométrica da molécula de hidrogênio confinada em uma cavidade quântica elipsoidal definida pelo parâmetro de confinamento ξ_c .

Para ilustrar o sistema molecular confinado em estudo, a geometria do sistema é mostrada na Figura 5.2.

Analogamente ao orbital molecular livre, o orbital molecular confinado também deve ser construído através da combinação linear de orbitais atômicos hidrogenóides do tipo 1s. O superpotencial para o átomo de hidrogênio livre é dado por $w_{nconf}(r) = -\frac{1}{a_0}$ [13]. Entretanto, seguindo a proposta descrição na seção 3.2, ou seja, adicionando o termo $\frac{1}{R-r}$ ao superpotencial do problema livre, os orbitais atômicos com confinamento apresentam a seguinte forma:

$$\Phi_i(j) \propto (R - r_{i(j)}) \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{a_0}\right), \quad (5.13)$$

onde R é o parâmetro de confinamento. Assim, convertendo a Eq. (5.13) para coordenadas elípticas confocais temos:

$$\Phi_i(j) \propto (\xi_c - \xi_{i(j)}) \exp\left[-\frac{R_{AB}}{2a_0} (\xi_{i(j)} + \eta_{i(j)})\right], \quad (5.14)$$

onde $i = A, B$, $j = 1, 2$ e ξ_c é o parâmetro de confinamento neste novo sistema de coordenadas. Assim, em todas as integrais já introduzidas para o caso livre, o limite de integração da variável restritiva passa a obedecer a restrição $1 \leq \xi \leq \xi_c$ para o caso confinado. Entretanto, devido a alteração proposta para a variável ξ as integrais, outrora resolvidas analiticamente para o caso livre, são resolvidas numericamente para o caso confinado.

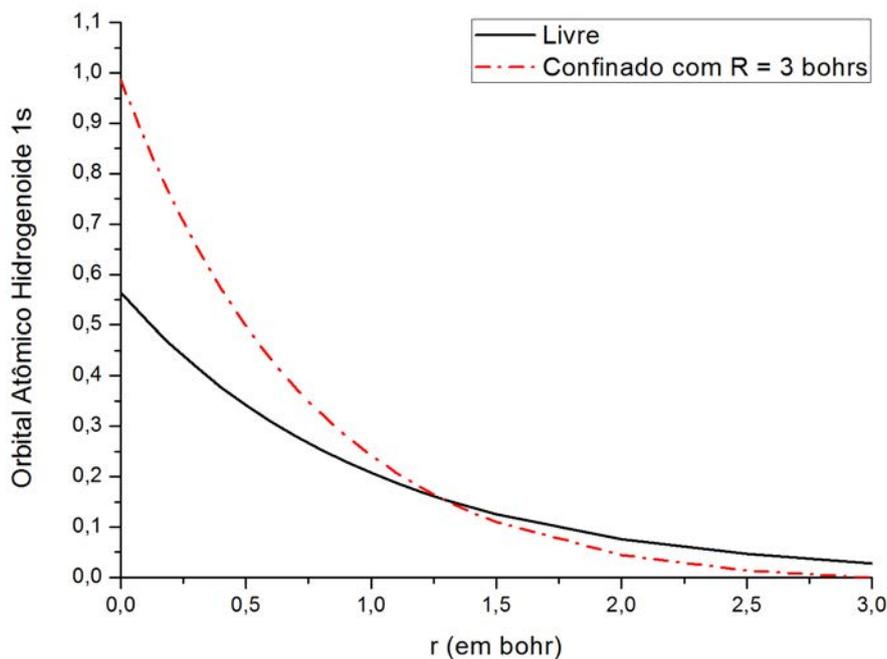


Figura 5.3: Curvas dos orbitais atômicos hidrogenóides $1s$, obtidos com e sem confinamento, em função da coordenada radial r (em bohr).

Antes de prosseguir na solução da molécula de hidrogênio neutra, uma análise importante a se fazer diz respeito ao orbital atômico hidrogenóide $1s$ na fronteira de confinamento. Através dessa análise é possível perceber a adequação do orbital molecular proposto para descrever o problema. Para isso, foi construído um gráfico (Figura 5.3) relacionando o orbital atômico hidrogenóide $1s$ e a sua coordenada radial, Eq. (5.13).

Analisando as curvas apresentadas na Figura 5.3, podemos observar um comportamento análogo entre os orbitais atômicos (livre e confinado). Entretanto, como esperado, o orbital atômico, quando confinado, apresenta valor nulo sobre a superfície que delimita o sistema. Esse comportamento indica que a função sugerida para o orbital atômico hidrogenóide $1s$ confinado, Eq. (5.13), é um *ansatz* apropriado para compor o orbital molecular confinado da molécula de hidrogênio neutra.

Construindo o orbital molecular da molécula de hidrogênio neutra utilizando a forma dada na Eq. (5.7), utilizando os orbitais atômicos hidrogenóides $1s$ confinados, Eq. (5.14), obtemos a solução numérica da Eq. (5.12), considerando diferentes valores para o parâmetro de confinamento. Utilizando tais resultados numéricos, construímos

uma tabela com esse valores (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: Resultados numéricos referentes ao autovalor de energia do estado fundamental ($l = 0$) da molécula de hidrogênio confinada, em hartrees, para diferentes valores de ξ_c .

$\langle \hat{H}_e \rangle_{conf}$	ξ_c
-1,112032355	100
-1,118240252	50
-1,121281166	40
-1,126230030	30
-1,135531438	20
-1,154417231	10
-1,155511747	9
-1,154448895	8
-1,148137877	7
-1,128675430	6
-1,073752083	5
-0,910675988	4
-0,339899292	3
2,649424952	2

Analisando os dados da Tabela 5.1, é possível, de maneira mais clara, evidenciar o comportamento esperado para sistemas confinados, ou seja, que para grandes valores do parâmetro de confinamento o autovalor de energia tende ao valor obtido para a molécula livre ($\approx -1,1035$ hartrees) e para pequenos valores a energia cresce, chegando a um valor positivo para $\xi_c = 2$. No entanto, através da construção de um gráfico com os valores da Tabela 5.1 é possível evidenciar um mínimo de energia (Figura 5.4).

Analisando o gráfico da Figura 5.4, pode-se observar que, para valores próximos a $\xi_c \approx 9$, encontra-se um mínimo de energia. Tal mínimo, como evidenciado para a molécula de hidrogênio ionizada (H_2^+) [7], indica uma maior estabilidade para a molécula nessa região de confinamento.

Por fim, é possível estimar o volume da cavidade quântica em que a molécula apresenta maior estabilidade, o qual é dado pela expressão:

$$V = \frac{4}{3}\pi Mm^2, \quad (5.15)$$

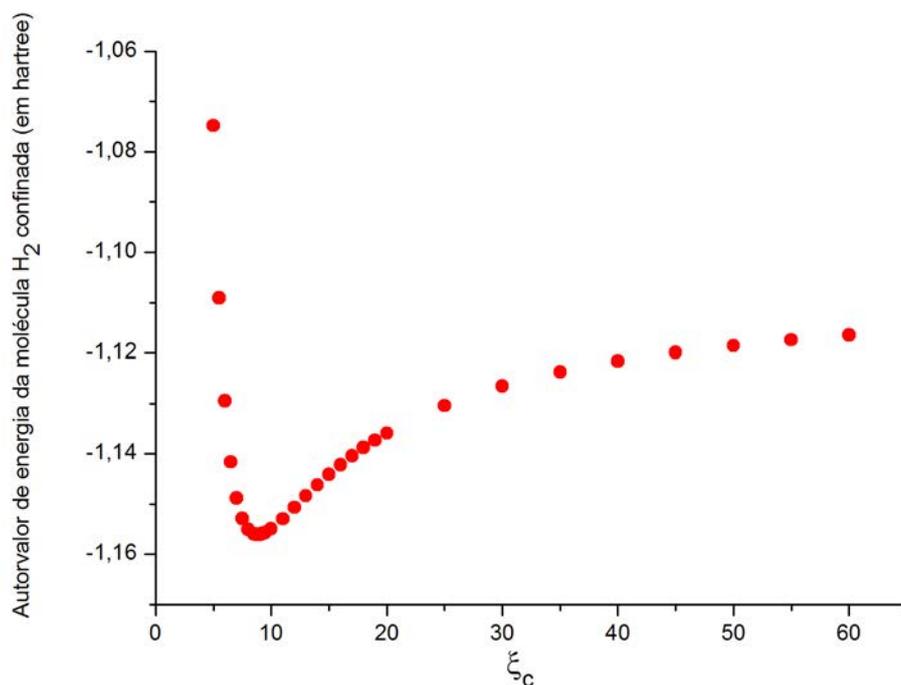


Figura 5.4: Relação entre o autovalor de energia do estado fundamental da molécula hidrogênio confinada, em hartrees, e o parâmetro de confinamento, ξ_c .

onde $M = \frac{\xi_c R_{AB}}{2}$ corresponde ao semi-eixo maior e $m = \frac{R_{AB}}{2} \sqrt{\xi_c^2 - 1}$ corresponde ao semi-eixo menor do elipsóide [23]. Logo, para a molécula de hidrogênio a cavidade quântica de confinamento possui um volume de, aproximadamente, 154 \AA^3 .

Capítulo 6

A Molécula de Oxigênio (O_2)

Diferentemente da molécula de hidrogênio, (H_2), a molécula de oxigênio, (O_2), é composta por uma dupla ligação química, sendo uma ligação σ e uma ligação π . Logo, a descrição da molécula de oxigênio é uma tarefa mais complexa do que aquela realizada na modelagem da molécula de hidrogênio.

Frente à complexidade inerente à modelagem da molécula de oxigênio, algumas aproximações, foram adotadas para a obtenção de resultados. Dessa forma, apesar de cada átomo de oxigênio possuir seis elétrons, são considerados apenas os elétrons da camada de valência (ou seja, consideremos apenas os elétrons que contribuem na composição da ligação química).

No entanto, mesmo adotando a simplificação mencionada no parágrafo anterior, o problema ainda permanece altamente complexo. Assim, devemos descrever ambas as ligações (σ e π) de maneira independente utilizando a “aproximação de Hückel”, reduzindo substancialmente a complexidade do problema de forma que a análise consiga ser realizada mais facilmente. A energia total, $\langle \hat{H}_{O_2} \rangle$, da molécula livre é a soma de, pelo menos, três termos:

$$\langle \hat{H}_{O_2} \rangle = \langle \hat{H}_{O_2}^\sigma \rangle + \langle \hat{H}_{O_2}^\pi \rangle + E_{interiores}, \quad (6.1)$$

onde $\langle \hat{H}_{O_2}^\sigma \rangle$ corresponde a energia referente à ligação σ , $\langle \hat{H}_{O_2}^\pi \rangle$ corresponde a energia referente à ligação π e o termo $E_{interiores}$ refere-se à contribuição dos elétrons mais internos da molécula de oxigênio.

6.1 Molécula de Oxigênio Livre

6.1.1 Ligação σ

Iniciando pelo estudo da ligação σ da molécula de oxigênio, o problema envolvendo a interação de dois átomos de Oxigênio com quatro elétrons resume-se a apenas interação dos dois átomos de oxigênio com dois elétrons constituintes da referida ligação química. Logo, esse problema assemelha-se ao problema analisado para a ligação σ da molécula de hidrogênio.

Como feito no capítulo 5, através da utilização da Teoria do Orbital Molecular em conjunto com a Teoria do Orbital de Valência, a função de onda (orbital molecular) é definida como a combinação linear do produto de dois orbitais atômicos hidrogenóides. Entretanto, diferentemente do orbital utilizado no tratamento da molécula de hidrogênio, os orbitais utilizados são do tipo $2p_x$ devido estes serem os orbitais que constituem a ligação σ da molécula de oxigênio. Logo, o orbital molecular é:

$$\Psi_{O_2}^\sigma(\{r\}; \{R\}) = N [\Phi_A^\sigma(1)\Phi_B^\sigma(2) \pm \Phi_A^\sigma(2)\Phi_B^\sigma(1)], \quad (6.2)$$

sendo N a constante de normalização do orbital molecular e $\Phi_i^\sigma(j) \propto r_{i(j)} \cos(\theta_j) \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{2a_0}\right)$ correspondem aos orbitais atômicos, onde a_0 é o raio de Bohr, $i = A, B$ e $j = 1, 2$. O sinal $+(-)$ indica que o orbital molecular é ligante(anti-ligante). Assim, seguindo o procedimento adotado no capítulo 5, o autovalor de energia da ligação σ da molécula de oxigênio é:

$$\langle \hat{H}_{O_2}^\sigma \rangle = 2E_{O_{2p_x}} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} + \frac{1}{R_{AB}}, \quad (6.3)$$

onde $E_{O_{2p_x}}$ corresponde ao autovalor de energia do orbital $2p_x$ do átomo de oxigênio e J , K e S correspondem a integrais semelhantes às aquelas mencionadas no capítulo 5.

Portanto, calculando-se os valores numéricos para as integrais J , K e S , e a energia do orbital $2p_x$ da molécula de oxigênio, o autovalor de energia da ligação σ (ligante e anti-ligante) é, em hartrees, aproximadamente:

$$\langle \hat{H}_{O_2}^\sigma \rangle_{\text{ligante}} = 2E_{O_{2p_x}} + \frac{J + K}{1 + S} + \frac{1}{R_{AB}} \approx -0,2091 \quad (6.4)$$

$$\langle \hat{H}_{O_2}^\sigma \rangle_{\text{anti-ligante}} = 2E_{O_{2p_x}} + \frac{J - K}{1 - S} + \frac{1}{R_{AB}} \approx -0,1126, \quad (6.5)$$

onde foi adotado para a molécula de oxigênio $R_{AB} \approx 2,275$ bohrs [25].

Os valores obtidos, Eqs. (6.4) e (6.5), são coerentes uma vez que o autovalor de energia ligante é menor que o anti-ligante.

6.1.2 Ligação π

De forma análoga àquela utilizada para a modelagem da ligação σ , o estudo da ligação π segue a mesma linha. Entretanto, para o estudo dessa ligação, utilizamos um orbital molecular construído por orbitais atômicos hidrogenóides do tipo $2p_y$. Logo, o orbital molecular nesse caso é:

$$\Psi_{O_2}^\pi(\{r\}; \{R\}) = N [\Phi_A^\pi(1)\Phi_B^\pi(2) \pm \Phi_A^\pi(2)\Phi_B^\pi(1)], \quad (6.6)$$

sendo N a constante de normalização do orbital molecular e $\Phi_i^\pi(j) \propto r_{i(j)} \sin(\theta_j) \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{2a_0}\right)$ correspondem aos orbitais atômicos, onde a_0 é o raio de Bohr, $i = A, B$ e $j = 1, 2$. O autovalor de energia da ligação π da molécula de oxigênio é:

$$\langle \hat{H}_{O_2}^\pi \rangle = 2E_{O_{2p_y}} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} + \frac{1}{R_{AB}}, \quad (6.7)$$

onde $E_{O_{2p_y}}$ corresponde ao autovalor de energia do orbital $2p_y$ do átomo de oxigênio e J , K e S correspondem a integrais semelhantes às mencionadas anteriormente.

Portanto, calculando-se os valores numéricos para as integrais J , K e S , e a energia do orbital $2p_y$ da molécula de oxigênio, o autovalor de energia da ligação π (ligante e anti-ligante) é, em hartrees, aproximadamente:

$$\langle \hat{H}_{O_2}^\pi \rangle_{\text{ligante}} = 2E_{O_{2p_y}} + \frac{J + K}{1 + S} + \frac{1}{R_{AB}} \approx -0,2085 \quad (6.8)$$

$$\langle \hat{H}_{O_2}^\pi \rangle_{\text{anti-ligante}} = 2E_{O_{2p_y}} + \frac{J - K}{1 - S} + \frac{1}{R_{AB}} \approx -0,1164, \quad (6.9)$$

onde, para a molécula de oxigênio, $R_{AB} \approx 2,275$ bohrs.

Podemos observar que apesar de resultados próximos entre os valores de energia das ligações σ , Eqs. (6.4) e (6.5), e π , Eqs. (6.8) e (6.9). Entretanto, espera-se que eles não descrevam o mesmo estado. Tal conclusão está embasada no fato dos orbitais moleculares utilizados para descrever as ligações σ e π , Eqs. (6.2) e (6.6), serem ortogonais entre si, ou seja:

$$\int \Psi_{O_2}^\sigma(\{r\}; \{R\}) \Psi_{O_2}^\pi(\{r\}; \{R\}) dV = 0. \quad (6.10)$$

No Apêndice F é apresentado o programa usado no Maple para obter a solução da Eq. (6.10) e comprovar a ortogonalidade dos orbitais moleculares referentes às ligações σ e π . Neste caso, a proximidade dos resultados deve estar relacionada as aproximações bastante restritivas adotadas no decorrer dos cálculos, particularmente a aproximação de

Hückel. Nessas condições, espera-se que o comportamento da ligação π acompanhe o comportamento da ligação σ . Assim, dentro das aproximações adotadas, a estabilidade da molécula de oxigênio pode ser analisada apenas estudando a ligação σ .

6.2 Molécula de Oxigênio Confinada - Ligações σ e π

Após o estudo das ligações σ e π da molécula de oxigênio livre, temos o suporte necessário para estudar as mesmas ligações sob regime de confinamento. Analogamente ao procedimento adotado para o tratamento das ligações livres e para o estudo da molécula de hidrogênio, utilizando o sistema de coordenadas elíptico, o confinamento também é inserido através do aprisionamento da molécula no interior de uma cavidade quântica com geometria elipsoidal. Logo, a variável restritiva também é a variável elíptica ξ .

Os orbitais moleculares confinados referentes às ligações σ e π também devem ser construídos baseados nas Eqs. (6.2) e (6.6). Inserindo o termo de confinamento, os orbitais atômicos apresentam, para a ligação σ , a seguinte forma:

$$\Phi_i^\sigma(j) \propto (R - r_{i(j)}) r_{i(j)} \cos(\theta_j) \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{2a_0}\right), \quad (6.11)$$

onde R é o parâmetro de confinamento. Assim, convertendo a Eq. (6.11) para coordenadas elípticas confocais, temos:

$$\Phi_i^\sigma(j) \propto (\xi_c - \xi_{i(j)}) \xi_{i(j)} \eta_{i(j)} \exp\left[-\frac{R_{AB}}{4a_0} (\xi_{i(j)} + \eta_{i(j)})\right]. \quad (6.12)$$

De maneira análoga, para a ligação π , os orbitais atômicos apresentam as formas:

$$\Phi_i^\pi(j) \propto (R - r_{i(j)}) r_{i(j)} \sin(\theta_j) \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{2a_0}\right), \quad (6.13)$$

onde R é o parâmetro de confinamento. Logo, em coordenadas elípticas confocais, temos:

$$\Phi_i^\pi(j) \propto (\xi_c - \xi_{i(j)}) \sqrt{\xi_{i(j)}^2 - 1} \sqrt{1 - \eta_{i(j)}^2} \exp\left[-\frac{R_{AB}}{4a_0} (\xi_{i(j)} + \eta_{i(j)})\right]. \quad (6.14)$$

Nas Eqs. (6.12) e (6.14), temos que $i = A, B$, $j = 1, 2$ e ξ_c é o parâmetro de confinamento no sistema de coordenadas elípticas.

Analogamente ao caso livre, os autovalores de energia referentes às ligações σ e π confinadas são obtidos através da solução numérica (pois, como discutido no capítulo 5, a restrição da variável elíptica ξ inviabiliza a solução exata) das seguintes equações:

$$\langle \hat{H}_{O_2,conf}^\sigma \rangle = 2E_{O_2px} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (6.15)$$

$$\langle \hat{H}_{O_2,conf}^\pi \rangle = 2E_{O_{2p_y}} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} + \frac{1}{R_{AB}}, \quad (6.16)$$

onde $E_{O_{2p_x}}$ corresponde ao autovalor de energia do orbital $2p_x$ do átomo de oxigênio confinado, $E_{O_{2p_y}}$ corresponde ao autovalor de energia do orbital $2p_y$ do átomo de oxigênio confinado e J , K e S correspondem às mesmas integrais já mencionadas no capítulo 5 e na seção anterior.

A solução numérica da Eq. (6.15), utilizando o orbital molecular composto pelo orbitais atômicos da Eq. (6.12), proporciona os resultados expostos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Resultados numéricos referentes aos autovalores de energia do estado fundamental ($l = 0$) da ligação σ da molécula de oxigênio confinada, em hartrees, para diferentes valores de ξ_c .

$\langle \hat{H}_{O_2,conf}^\sigma \rangle$	ξ_c
-0,2184186186	100
-0,2284328533	50
-0,2337227250	40
-0,2429755537	30
-0,2631712210	20
-0,3351830416	10
-0,3520929120	9
-0,3726190016	8
-0,3969628329	7
-0,4237068998	6
-0,4455551258	5
-0,4473530026	4,5
-0,4461341320	4,4
-0,4441715340	4,3

Analisando os dados da Tabela 6.1, é possível evidenciar o comportamento esperado para sistemas confinados, ou seja, para grandes valores do parâmetro de confinamento o autovalor de energia tende ao valor obtido para a ligação σ livre ($\approx -0,2091$ hartrees) e, para pequenos valores deste mesmo parâmetro os autovalores de energia crescem. No entanto, através da construção de um gráfico com os valores da Tabela 6.1, é possível evidenciar um mínimo de energia (Figura 6.1).

Analisando o gráfico da Figura 6.1, pode-se observar que para valores aproximados

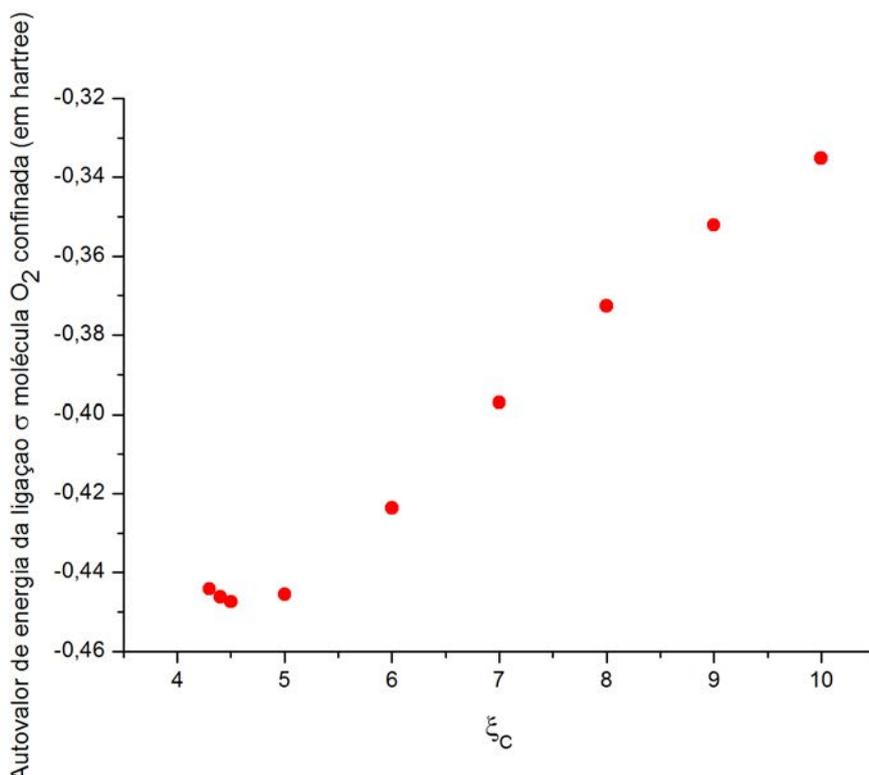


Figura 6.1: Relação entre o autovalor de energia do estado fundamental da molécula oxigênio confinada (ligação σ), em hartrees, e o parâmetro de confinamento, ξ_c .

à 5 do parâmetro de confinamento, ξ_c , encontra-se um mínimo de energia. Tal mínimo, como já evidenciado para o íon de hidrogênio molecular [7] e para a molécula de hidrogênio, indica uma maior estabilidade para a ligação σ nessa região de confinamento. Analogamente ao estudo da molécula de hidrogênio confinada, é possível estimar o volume dessa cavidade quântica de confinamento, dado através da Eq. (5.15), cujo valor é de, aproximadamente, 110 \AA^3 .

Por fim, é oportuno ressaltar que os cálculos para os autovalores de energia da ligação π não apresentam diferenças significativas quanto à região de estabilidade. Essa condição parece estar associada à aproximação de Hückel, que implica em uma estabilidade para a ligação π similar àquela obtida para a ligação σ . deve-se lembrar que a ligação σ é tomada como base para descrever a ligação π na aproximação de Hückel.

Capítulo 7

Conclusão

Autovalores de energia para a molécula de hidrogênio e para a molécula de oxigênio (ligações σ e π) foram determinados para o estado fundamental. Ambos os sistemas foram confinados em cavidades elípticas, também proporcionando resultados de autovalores de energia. Considerando o confinamento, algumas propriedades puderam ser observadas. Em especial, observamos que, para ambos os sistemas, a energia eletrônica indica a existência de uma região de maior estabilidade. Entende-se por estabilidade quando o sistema possui o menor valor de energia, isto pode ser percebido na região onde o parâmetro de confinamento proporciona uma energia menor para o sistema em comparação ao sistema livre. A Figura 5.4 indica uma maior estabilidade da molécula de hidrogênio para um parâmetro de confinamento da ordem de $\xi_c \approx 9$, cujo volume estimado da cavidade de confinamento é, aproximadamente, 154 \AA^3 . Já a Figura 6.1 indica uma maior estabilidade da ligação σ da molécula de oxigênio para um parâmetro de confinamento da ordem de $\xi_c \approx 5$, com valor estimado para o volume da cavidade de confinamento de, aproximadamente, 110 \AA^3 .

A análise da energia vibracional para a molécula de hidrogênio (Capítulo 4) mostra que a energia devido a este tipo de movimento cresce continuamente com o aumento do raio de confinamento, não afetando a estabilidade encontrada para a energia eletrônica. Isso pode ser evidenciado observando que a região onde o confinamento afeta a energia vibracional ocorre, tipicamente, para $R \approx 1,5 \text{ \AA} (\Delta X \approx 2)$ (Tabela 4.1) enquanto o mínimo de energia eletrônica ocorre para um valor do semi-eixo maior do elipsóide aproximadamente igual à $3,33 \text{ \AA}$, sendo o semi-eixo maior dado pela expressão $M = \frac{\xi_c R_{AB}}{2}$.

O Método Variacional aliado à Mecânica Quântica Supersimétrica se mostrou

útil para o estudo de sistemas que não possuem solução analítica/exata da equação de Schrödinger, como é o caso da molécula de hidrogênio ionizada [7]. Nesse caso, a superálgebra forneceu elementos para determinar orbitais moleculares adequados para serem utilizados no Método Variacional para a determinação do autovalor de energia para o estado fundamental em função do confinamento, mesmo sem a introdução de parâmetros variacionais. Seguindo a mesma linha, para o estudo de moléculas mais complexas (moléculas de hidrogênio e oxigênio) utilizamos a mesma abordagem empregada com sucesso no estudo da molécula de hidrogênio ionizada.

Assim, assumir o orbital molecular como combinação linear de orbitais atômicos hidrogenóides $1s$ [10] permite a obtenção do autovalor de energia eletrônica do estado fundamental da molécula de hidrogênio. Para a molécula livre, o valor determinado foi de, aproximadamente, $-1,1035$ hartrees. O erro obtido neste caso é, aproximadamente, $5,2\%$ em relação aos valores encontrados numericamente por simulação de Monte Carlo Quântico [26], o qual é de $-1,16367$ hartrees. Essa diferença pode ser entendida se observarmos que foi desconsiderada a energia vibracional e rotacional nos cálculos feitos nesse trabalho. Como esperado, foi observado que, utilizando o orbital molecular inspirado pela superálgebra, os autovalores de energia para a molécula de hidrogênio confinada se aproximam do valor obtido analiticamente para o caso livre quando se considera valores grandes para o parâmetro de confinamento.

A abordagem proposta para a molécula de oxigênio baseou-se na análise independente das ligações que compõem a referida molécula. Dessa forma, a análise de cada ligação foi possível utilizando toda a abordagem proposta para a molécula de hidrogênio. Entretanto, foi preciso tomar cuidado na construção dos orbitais moleculares, uma vez que para a ligação σ se utilizou orbitais atômicos hidrogenóides do tipo $2p_x$ e para a ligação π se utilizou orbitais atômicos hidrogenóides do tipo $2p_y$. Os resultados obtidos para ambas as ligações são consistentes com as aproximações adotadas, observa-se que os autovalores de energia crescem à medida que o regime de confinamento aumenta. É oportuno destacar que os orbitais moleculares referentes às ligações σ e π são ortogonais entre si.

Em termos de sistemas biológicos, os resultados obtidos apontam para uma possível aplicação de confinamento quântico na descrição de propriedades de proteínas. O sítio ativo de proteínas pode ser entendido como uma cavidade, isolando o composto em seu interior do meio circundante. De acordo com a Ref. [27], o volume médio das cavidades

que constituem os sítios ativos em proteínas varia entre 100 - 1000 Å³. Como pudemos observar, os resultados obtidos para as moléculas estudadas proporcionaram valores de volume das cavidades quânticas de confinamento dentro do limite estabelecido, 154 Å³ para a molécula de hidrogênio confinada e 110 Å³ para a molécula de oxigênio confinada. Como são molécula diatômicas e, portanto, pequenas se comparadas a outras moléculas presentes no sistema vivo, é compreensível que os volumes envolvidos estejam próximos ao limite inferior do tamanho dessas cavidades.

Concluindo, vale ressaltar que, diante dos resultados obtidos neste trabalho, o confinamento pode ter um papel importante no transporte de substâncias por proteínas. No caso da hemoglobina, o confinamento pode servir para dar maior estabilidade à molécula de oxigênio durante seu transporte no sistema biológico, evitando reações indesejáveis dessa molécula altamente reativa durante tais processos.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Y. Ren, *Solid State Comm.* **102**, 479 (1997).
- [2] C. S. Cundy and P. A. Cox, *Chem. Rev.* **103**, 663 (2003).
- [3] G. R. P. Borges and E. Drigo Filho, *Int. J. Mod. Phys.* **A16**, 4401 (2001).
- [4] E. Drigo Filho and R. M. Ricotta, *Phys. Lett.* **A269**, 269 (2000).
- [5] H. M. Senn and W. Thiel, *Angew. Chem. Int.* **48**, 1198 (2009).
- [6] M. W. van der Kamp and A. J. Mulholland, *Biochemistry* **52**, 2708 (2013).
- [7] F. R. Silva, *Estudo de Sistema Molecular Confinado* (Dissertação de Mestrado, UNESP - 2010).
- [8] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [9] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1968), Third Edition.
- [10] I. N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, New Jersey, 1991).
- [11] F. Cooper, A. Khare and U. Sukhatme, *Supersymmetry in Quantum Mechanics* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [12] P. W. Atkins, *Físico-Química* (LTC Editora, Rio de Janeiro, 2003), Terceira Edição.
- [13] E. Drigo Filho and R. M. Ricotta, *Phys. Lett.* **A299**, 137 (2002).
- [14] E. Drigo Filho, *Supersimetria aplicada à Mecânica Quântica* (Editora Unesp, São Paulo, 2009)
- [15] E. Drigo Filho and R. M. Ricotta, *Phys. Lett.* **A320**, 95 (2003).
- [16] F. R. Silva and E. Drigo Filho, *Mod. Phys. Lett.* **A25**, 641 (2010).

- [17] F. R. Silva and E. Drigo Filho, *Chem. Phys. Lett.* **498**, 198 (2010).
- [18] Y. P. Varshni, *Mod. Phys. Lett.* **A19**, 2757 (2004).
- [19] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [20] D. A. Morales, *Chem. Phys. Lett.* **161**, 253 (1989).
- [21] M. Bag, M. M. Panja, R. Dutt and Y. P. Varshni, *Phys. Rev.* **A46**, 6059 (1992).
- [22] D. A. Morales, *Chem. Phys. Lett.* **161**, 253 (1989).
- [23] Wolfram MathWorld - site: mathworld.wolfram.com/ProlateSpheroid.html
- [24] F. V. Prudente and P. H. Acioli, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 249 (1999).
- [25] R. Janoschek, *Pure Appl. Chem.* **73**, 1521 (2001).
- [26] C. A. Traynor, J. B. Anderson and B. M. Boghosian, *J. Chem. Phys.* **94**, 3657 (1991).
- [27] J. Liang, H. Edelsbrunner and C. Woodward, *Protein Sci.* **7**, 1884 (1998).
- [28] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids: Electronic Structure of Molecules* - Volume 1 (McGraw-Hill, New York, 1963).

Apêndice A

Energia Eletrônica da Molécula de Hidrogênio (H_2)

O valor esperado do operador Hamiltoniano eletrônico referente a molécula H_2 é expresso por:

$$\langle \hat{H}_e \rangle = \frac{\int_V \Psi_e^*({r}; \{R\}) \hat{H}_e \Psi_e({r}; \{R\}) dV}{\int_V |\Psi_e({r}; \{R\})|^2 dV}, \quad (\text{A.1})$$

onde a função de onda eletrônica, definida de acordo com a “Teoria da Ligação de Valência”[10], é $\Psi_e({r}; \{R\}) = N [\Phi_A(1)\Phi_B(2) \pm \Phi_A(2)\Phi_B(1)]$ e o operador Hamiltoniano eletrônico, em unidades atômicas, é $\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A(1)}} - \frac{1}{r_{A(2)}} - \frac{1}{r_{B(1)}} - \frac{1}{r_{B(2)}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}}$.

Definamos os produtos de orbitais atômicos $\Phi_A(1)\Phi_B(2)$ e $\Phi_A(2)\Phi_B(1)$ por f_1 e f_2 , respectivamente. Tal atribuição visa proporcionar uma redução no tamanho das integrações que serão apresentadas.

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

$$\begin{aligned} \int_V |\Psi_e({r}; \{R\})|^2 dV = \\ N^2 \left(\int_V f_1^2 dV + \int_V f_1 f_2 dV + \int_V f_2 f_1 dV + \int_V f_2^2 dV \right) = 1. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Considerando os orbitais atômicos normalizados, conseqüentemente f_1 e f_2 também o são. Assim, as integrais $\int_V f_1^2 dV$ e $\int_V f_2^2 dV$ possuem valores unitários. As duas integrações restantes, $\int_V f_1 f_2 dV$ e $\int_V f_2 f_1 dV$, são iguais e são denominadas integrais de

Overlap, ou seja, medem o quanto uma função está sobreposta a outra. Logo, após um pouco de manipulação algébrica, a constante de normalização do orbital molecular é:

$$N = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}, \quad (\text{A.3})$$

onde S representa a integral de *Overlap*.

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

$$\int_V \Psi_e^*({r}; {R}) \hat{H}_e \Psi_e({r}; {R}) dV = N^2 \int_V (f_1 \pm f_2) \hat{H}_e (f_1 \pm f_2) dV, \quad (\text{A.4})$$

onde podemos separar a integração resultante em quatro partes através da distributiva dos termos:

$$\begin{aligned} \int_V (f_1 \pm f_2) \hat{H}_e (f_1 \pm f_2) dV = \\ \int_V f_1 \hat{H}_e f_1 dV \pm \int_V f_1 \hat{H}_e f_2 dV \pm \int_V f_2 \hat{H}_e f_1 dV + \int_V f_2 \hat{H}_e f_2 dV. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Particionando o operador Hamiltoniano eletrônico como:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_A(1) + \hat{H}_B(2) + \hat{H}' + \frac{1}{R_{AB}},$$

sendo $\hat{H}_i(j) = -\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \frac{1}{r_{i(j)}}$ e $\hat{H}' = -\frac{1}{r_{A(2)}} - \frac{1}{r_{B(1)}} + \frac{1}{r_{12}}$, podemos separar cada uma das integrais da Eq. (A.5) em mais quatro:

$$\begin{aligned} \int_V f_1 \hat{H}_e f_1 dV = \\ \int_V f_1 \hat{H}_A(1) f_1 dV + \int_V f_1 \hat{H}_B(2) f_1 dV + \int_V f_1 \hat{H}' f_1 dV + \int_V \frac{f_1^2}{R_{AB}} dV, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \int_V f_2 \hat{H}_e f_2 dV = \\ \int_V f_2 \hat{H}_A(1) f_2 dV + \int_V f_2 \hat{H}_B(2) f_2 dV + \int_V f_2 \hat{H}' f_2 dV + \int_V \frac{f_2^2}{R_{AB}} dV, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \int_V f_1 \hat{H}_e f_2 dV = \\ \int_V f_1 \hat{H}_A(1) f_2 dV + \int_V f_1 \hat{H}_B(2) f_2 dV + \int_V f_1 \hat{H}' f_2 dV + \int_V \frac{f_1 f_2}{R_{AB}} dV, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\int_V f_2 \hat{H}_e f_1 dV =$$

$$\int_V f_2 \hat{H}_A(1) f_1 dV + \int_V f_2 \hat{H}_B(2) f_1 dV + \int_V f_2 \hat{H}' f_1 dV + \int_V \frac{f_2 f_1}{R_{AB}} dV. \quad (\text{A.9})$$

Por simetria, as integrais referentes às Eqs. (A.6) e (A.7) são iguais, assim como as integrais nas Eqs. (A.8) e (A.9) também são iguais. Portanto, basta resolvermos apenas duas, das quatro integrais acima, para obtermos o valor esperado do operador Hamiltoniano eletrônico para a molécula H_2 .

Inicialmente, resolvamos a integral referente à Eq. (A.6). As duas primeiras integrais, $\int_V f_1 \hat{H}_A(1) f_1 dV$ e $\int_V f_1 \hat{H}_B(2) f_1 dV$ são facilmente resolvidas utilizando as equações de autovalor $\hat{H}_A(1)\Phi_A(1) = E_{H_{1s}}\Phi_A(1)$ e $\hat{H}_B(2)\Phi_B(2) = E_{H_{1s}}\Phi_B(2)$, respectivamente. Portanto, devido os orbitais atômicos serem normalizados, a integral da Eq. (A.6) resulta em:

$$\int_V f_1 \hat{H}_e f_1 dV = 2E_{H_{1s}} + J + \frac{1}{R_{AB}}, \quad (\text{A.10})$$

onde $E_{H_{1s}}$ corresponde ao autovalor de energia do estado fundamental para o átomo de hidrogênio e $J = \int_V f_1 \hat{H}' f_1 dV$ é chamada de integral de Coulomb.

Analogamente, a integral referente à Eq. (A.8) também é resolvida utilizando as mesmas equações de autovalor mencionadas no parágrafo anterior. Entretanto, neste caso, o resultado fica dependente da integral de *Overlap*:

$$\int_V f_1 \hat{H}_e f_2 dV = 2E_{H_{1s}}S + K + \frac{S}{R_{AB}}, \quad (\text{A.11})$$

onde $K = \int_V f_1 \hat{H}' f_2 dV$ é chamada de integral de Troca.

Finalmente, após todos os cálculos efetuados, a integral do numerador da Eq. (A.1) é:

$$\int_V |\Psi_e(\{r\}; \{R\})|^2 dV = N^2 \left[4E_{H_{1s}}(1 \pm S) + 2(J \pm K) + \frac{2}{R_{AB}}(1 \pm S) \right], \quad (\text{A.12})$$

onde, substituindo a Eq. (A.3), obtemos a expressão final referente ao valor esperado do operador Hamiltoniano eletrônico para a molécula H_2 :

$$\langle \hat{H}_e \rangle = 2E_{H_{1s}} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} + \frac{1}{R_{AB}}. \quad (\text{A.13})$$

Apêndice B

Cálculo da Integral S

O objetivo deste apêndice é resolver analiticamente, para a molécula H_2 , a integral de *Overlap* S definida no apêndice A. Como já foi discutido no capítulo 5, a função de onda eletrônica é definida como combinação linear dos orbitais atômicos moleculares em acordo com a “Teoria da Ligação de Valência”, os quais foram definidos da seguinte forma:

$$\Phi_i(j) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{a_0}\right), \quad (\text{B.1})$$

onde a_0 é o raio de Bohr, $i = A, B$ e $j = 1, 2$.

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. (5.10). Logo, podemos resolver a integral S sem maiores problemas.

A primeira integral de *Overlap* pode ser separada no produto de duas integrais como mostrado abaixo:

$$S = \int_V \Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1) dV = \int_{V_1} \Phi_A(1)\Phi_B(1) dV_1 \int_{V_2} \Phi_A(2)\Phi_B(2) dV_2. \quad (\text{B.2})$$

Cada uma das integrais no produto acima possuem valores iguais, e portanto, basta que resolvamos apenas uma delas. Reescrevendo uma destas integrais em função das coordenadas elípticas confocais, temos:

$$\begin{aligned} \int_{V_1} \Phi_A(1)\Phi_B(1) dV_1 &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{V_1} \exp\left[-\frac{(r_{A(1)}+r_{B(1)})}{a_0}\right] dV_1 = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_1}{a_0}\right) \frac{R_{AB}^3}{8} (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\xi_1 d\eta_1 d\varphi. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

A integral em φ vale 2π , e as duas restantes são dependentes entre si. Logo, resolvamos primeiro a integral em η_1 (integração de polinômio) e posteriormente a integral

em ξ_1 (integração por partes):

$$\int_{V_1} \Phi_A(1)\Phi_B(1) dV_1 = \frac{R_{AB}^3}{4a_0^3} \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_1}{a_0}\right) \left[\int_{-1}^1 (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\eta_1\right] d\xi_1. \quad (\text{B.4})$$

A solução da integral em η_1 é:

$$\int_{-1}^1 (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\eta_1 = 2\xi_1^2 - \frac{2}{3}. \quad (\text{B.5})$$

Assim, a integral em ξ_1 é:

$$\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_1}{a_0}\right) \left(2\xi_1^2 - \frac{2}{3}\right) d\xi_1, \quad (\text{B.6})$$

cujos a solução, integrando por partes, é:

$$\begin{aligned} & \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_1}{a_0}\right) \left(2\xi_1^2 - \frac{2}{3}\right) d\xi_1 = \\ & \left[2a_0^3 \left(\frac{1}{a_0^2 R_{AB}} + \frac{2}{a_0 R_{AB}^2} + \frac{2}{R_{AB}^3}\right) - \frac{2}{3} \frac{a_0}{R_{AB}}\right] \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\right). \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Substituindo a Eq. B.7, o valor da integral na Eq. B.4 é:

$$\int_{V_1} \Phi_A(1)\Phi_B(1) dV_1 = \left[1 + \frac{R_{AB}}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R_{AB}}{a_0}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\right), \quad (\text{B.8})$$

e, portanto, a integral de *Overlap* vale:

$$S = \left[1 + \frac{R_{AB}}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R_{AB}}{a_0}\right)^2\right]^2 \exp\left(-2\frac{R_{AB}}{a_0}\right) \approx 0,5668, \quad (\text{B.9})$$

onde $a_0 = 1$ e, para a molécula de Hidrogênio, $R_{AB} \approx 1,4$, ambos os valores dados em bohr.

Apêndice C

Cálculo da Integral K

O objetivo deste apêndice é resolver analiticamente, para a molécula de Hidrogênio, a integral K definida no apêndice A. Como já foi discutido no capítulo 5, a função de onda eletrônica é definida como combinação linear dos orbitais atômicos moleculares em acordo com a “Teoria da Ligação de Valência”, os quais foram definidos da seguinte forma:

$$\Phi_i(j) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{a_0}\right), \quad (\text{C.1})$$

onde a_0 é o raio de Bohr, $i = A, B$ e $j = 1, 2$.

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. (5.10). Logo, podemos resolver a integral K sem maiores problemas.

O procedimento para a solução da integral K é análogo ao efetuado no apêndice B na solução da integral de *Overlap*. Logo, antes de resolvê-la, definamos a integral K :

$$K = \int_V \Phi_A(1)\Phi_B(2)\hat{H}'\Phi_A(2)\Phi_B(1) dV, \quad (\text{C.2})$$

onde $\hat{H}' = -\frac{1}{r_{A(2)}} - \frac{1}{r_{B(1)}} + \frac{1}{r_{12}}$. Assim, podemos separar a integral da Eq. (C.2) nas três integrais a seguir, as quais resolveremos separadamente:

$$K = -\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{A(2)}} dV - \int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{B(1)}} dV + \int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV. \quad (\text{C.3})$$

(1) Resolvendo a integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{A(2)}} dV$:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{A(2)}} dV = \int_{V_2} \frac{\Phi_A(2)\Phi_B(2)}{r_{A(2)}} dV_2 \int_{V_1} \Phi_A(1)\Phi_B(1) dV_1. \quad (\text{C.4})$$

A integral $\int_{V_1} \Phi_A(1)\Phi_B(1) dV_1$ não precisa ser analisada, pois já foi calculada no apêndice B. Entretanto, a integral $\int_{V_2} \frac{\Phi_A(2)\Phi_B(2)}{r_{A(2)}} dV_2$ deve ser calculada:

$$\int_{V_2} \frac{\Phi_A(2)\Phi_B(2)}{r_{A(2)}} dV_2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{V_2} \frac{\exp\left[-\frac{(r_{A(2)}+r_{B(2)})}{a_0}\right]}{r_{A(2)}} dV_2. \quad (\text{C.5})$$

Reescrevendo a integral acima em função das coordenadas elípticas confocais, temos:

$$\int_{V_2} \frac{\Phi_A(2)\Phi_B(2)}{r_{A(2)}} dV_2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \frac{\exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_2}{a_0}\right)}{\frac{R_{AB}}{2}(\xi_2 + \eta_2)} \frac{R_{AB}^3}{8} (\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_2 d\eta_2 d\varphi. \quad (\text{C.6})$$

Analogamente ao caso anterior, a integral em φ vale 2π e as duas restantes são dependentes entre si. Logo, resolvamos primeiro a integral em η_2 (integração de polinômio) e posteriormente a integral em ξ_2 (integração por partes):

$$\int_{V_2} \frac{\Phi_A(2)\Phi_B(2)}{r_{A(2)}} dV_2 = \frac{R_{AB}^2}{2a_0^3} \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_2}{a_0}\right) \left[\int_{-1}^1 (\xi_2 - \eta_2) d\eta_2\right] d\xi_2. \quad (\text{C.7})$$

A solução da integral em η_2 é:

$$\int_{-1}^1 (\xi_2 - \eta_2) d\eta_2 = 2\xi_2. \quad (\text{C.8})$$

Assim, a integral em ξ_2 é:

$$\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_2}{a_0}\right) 2\xi_2 d\xi_2, \quad (\text{C.9})$$

cujos a solução, integrando por partes, é:

$$\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_2}{a_0}\right) 2\xi_2 d\xi_2 = \left[2\left(\frac{a_0}{R_{AB}}\right)^2 + \frac{2a_0}{R_{AB}}\right] \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\right). \quad (\text{C.10})$$

Substituindo a Eq. (C.10), o valor da integral na Eq. (C.7) é:

$$\int_{V_2} \frac{\Phi_A(2)\Phi_B(2)}{r_{A(2)}} dV_2 = \left(\frac{1}{a_0} + \frac{R_{AB}}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\right), \quad (\text{C.11})$$

e, portanto, a solução da integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{A(2)}} dV$ é:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{A(2)}} dV = \left(\frac{1}{a_0} + 2\frac{R_{AB}}{a_0^2} + \frac{4}{3}\frac{R_{AB}^2}{a_0^3} + \frac{1}{3}\frac{R_{AB}^3}{a_0^4}\right) \exp\left(-2\frac{R_{AB}}{a_0}\right). \quad (\text{C.12})$$

(2) Por simetria, a integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{B(1)}} dV$ é igual a resolvida em (1).

Logo:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{B(1)}} dV = \left(\frac{1}{a_0} + 2\frac{R_{AB}}{a_0^2} + \frac{4}{3}\frac{R_{AB}^2}{a_0^3} + \frac{1}{3}\frac{R_{AB}^3}{a_0^4}\right) \exp\left(-2\frac{R_{AB}}{a_0}\right). \quad (\text{C.13})$$

Quanto a integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV$ (chamada integral de dois-centros K), devido sua complexidade, é resolvida em detalhes no Apêndice E. O valor da integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV$ é:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV = \frac{1}{5a_0} \left(\frac{25}{8} - \frac{23}{4} \frac{R_{AB}}{a_0} - \frac{10}{3} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2} \right) \exp\left(-2\frac{R_{AB}}{a_0}\right) + \frac{6}{5} \frac{1}{R_{AB}} \left[S \left(C + \ln \frac{R_{AB}}{a_0} \right) + S'^2 E_i \left(-4\frac{R_{AB}}{a_0} \right) - 2\sqrt{S} S' E_i \left(-2\frac{R_{AB}}{a_0} \right) \right], \quad (\text{C.14})$$

onde C é a constante de Euler, $S' = \left[1 - \frac{R_{AB}}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R_{AB}}{a_0} \right)^2 \right] \exp\left(\frac{R_{AB}}{a_0}\right)$, S corresponde a integral calculada no apêndice B, e $E_i(-x) = -\int_x^\infty \frac{\exp(-t)}{t} dt$, com $x > 0$, corresponde a um fator chamado “Integral Logaritmica”.

Portanto, o valor aproximado da integral K é:

$$K \approx -0,5646, \quad (\text{C.15})$$

onde foi usado que $C \approx 0,5772$, $E_i\left(-4\frac{R_{AB}}{a_0}\right) \approx -0,0006$, $E_i\left(-2\frac{R_{AB}}{a_0}\right) \approx -0,0168$, $a_0 = 1$ e, para a molécula H_2 , $R_{AB} \approx 1,4$ (os dois últimos valores dados em bohr).

Apêndice D

Cálculo da Integral J

O objetivo deste apêndice é resolver analiticamente, para a molécula H_2 , a integral J definida no apêndice A. Como já foi discutido no capítulo 5, a função de onda eletrônica é definida como combinação linear dos orbitais atômicos moleculares em acordo com a “Teoria da Ligação de Valência”, os quais foram definidos da seguinte forma:

$$\Phi_i(j) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{a_0}\right), \quad (\text{D.1})$$

onde a_0 é o raio de Bohr, $i = A, B$ e $j = 1, 2$.

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. (5.10). Logo, podemos resolver a integral J sem maiores problemas.

O procedimento para a solução da integral J também é análogo ao efetuado no apêndice B na solução da integral de *Overlap*. Logo, antes de resolvê-la, definamos a integral J :

$$J = \int_V \Phi_A(1)\Phi_B(2)\hat{H}'\Phi_A(1)\Phi_B(2) dV, \quad (\text{D.2})$$

onde $\hat{H}' = -\frac{1}{r_{A(2)}} - \frac{1}{r_{B(1)}} + \frac{1}{r_{12}}$. Assim, podemos separar a integral da Eq. (D.2) nas três integrais a seguir, as quais resolveremos separadamente:

$$J = -\int_V \frac{\Phi_A(1)^2\Phi_B(2)^2}{r_{A(2)}} dV - \int_V \frac{\Phi_A(1)^2\Phi_B(2)^2}{r_{B(1)}} dV + \int_V \frac{\Phi_A(1)^2\Phi_B(2)^2}{r_{12}} dV. \quad (\text{D.3})$$

(1) Resolvendo a integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)^2\Phi_B(2)^2}{r_{B(1)}} dV$:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)^2\Phi_B(2)^2}{r_{B(1)}} dV = \int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)^2}{r_{B(1)}} dV_1 \int_{V_2} \Phi_B(2)^2 dV_2. \quad (\text{D.4})$$

A integral $\int_{V_2} \Phi_B(2)^2 dV_2$ vale a unidade devido os orbitais atômicos estarem normalizados. Entretanto, a integral $\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)^2}{r_{B(1)}} dV_1$ deve ser calculada:

$$\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)^2}{r_{B(1)}} dV_1 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \frac{\exp\left[-\frac{R_{AB}(\xi_1 + \eta_1)}{a_0}\right]}{\frac{R_{AB}}{2}(\xi_1 - \eta_1)} \frac{R_{AB}^3}{8} (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\xi_1 d\eta_1 d\varphi. \quad (D.5)$$

Analogamente as integrais resolvidas anteriormente, a integral em φ vale 2π e as duas restantes são dependentes entre si. Logo, resolvamos primeiro a integral em ξ_1 e posteriormente a integral em η_1 (ambas utilizando integração por partes):

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)^2}{r_{B(1)}} dV = \frac{R_{AB}^2}{2a_0^3} \int_{-1}^1 \exp\left(-\frac{R_{AB}\eta_1}{a_0}\right) \left[\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_1}{a_0}\right) (\xi_1 + \eta_1) d\xi_1 \right] d\eta_1. \quad (D.6)$$

A solução da integral em ξ_1 é:

$$\int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}\xi_1}{a_0}\right) (\xi_1 + \eta_1) d\xi_1 = \left[\frac{a_0}{R_{AB}}(\eta_1 + 1) + \left(\frac{a_0}{R_{AB}}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\right). \quad (D.7)$$

Assim, a integral em η_1 é:

$$\int_{-1}^1 \exp\left(-\frac{R_{AB}\eta_1}{a_0}\right) \left[\frac{a_0}{R_{AB}}(\eta_1 + 1) + \left(\frac{a_0}{R_{AB}}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\right) d\eta_1, \quad (D.8)$$

cujos a solução é:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 \exp\left(-\frac{R_{AB}\eta_1}{a_0}\right) \left[\frac{a_0}{R_{AB}}(\eta_1 + 1) + \left(\frac{a_0}{R_{AB}}\right)^2 \right] \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\right) d\eta_1 = \\ 2 \left(\frac{a_0}{R_{AB}}\right)^2 \left[\frac{a_0}{R_{AB}} - \left(1 + \frac{a_0}{R_{AB}}\right) \exp\left(-2\frac{R_{AB}}{a_0}\right) \right]. \end{aligned} \quad (D.9)$$

Substituindo a Eq. (D.9), o valor da integral na Eq. (D.6) é:

$$\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)^2}{r_{B(1)}} dV_1 = \frac{1}{R_{AB}} - \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{a_0}\right) \exp\left(-2\frac{R_{AB}}{a_0}\right), \quad (D.10)$$

e, portanto, a solução da integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)^2 \Phi_B(2)^2}{r_{B(1)}} dV$ é:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)^2 \Phi_B(2)^2}{r_{B(1)}} dV = \frac{1}{R_{AB}} - \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{a_0}\right) \exp\left(-2\frac{R_{AB}}{a_0}\right). \quad (D.11)$$

(2) Por simetria, a integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)^2 \Phi_B(2)^2}{r_{A(2)}} dV$ é igual a resolvida em (1). Logo:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)^2 \Phi_B(2)^2}{r_{A(2)}} dV = \frac{1}{R_{AB}} - \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{a_0}\right) \exp\left(-2\frac{R_{AB}}{a_0}\right). \quad (D.12)$$

Quanto a integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)^2 \Phi_B(2)^2}{r_{12}} dV$ (chamada integral de dois-centros J), analogamente a integral de dois-centros K definida no Apêndice C, trata-se de uma integral

complexa. Entretanto, seu método de solução é análogo ao utilizado para resolver a integral de dois-centros K. O Apêndice E tem o papel de auxiliar na sua solução. Assim, o valor da integral $\int_V \frac{\Phi_A(1)^2 \Phi_B(2)^2}{r_{12}} dV$ é:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)^2 \Phi_B(2)^2}{r_{12}} dV = \frac{1}{R_{AB}} - \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{11}{8} \frac{1}{a_0} + \frac{3}{4} \frac{R_{AB}}{a_0^2} + \frac{1}{6} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \right) \exp\left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0}\right). \quad (\text{D.13})$$

Portanto, o valor da integral J , em unidades atômicas, é:

$$J = -\frac{1}{R_{AB}} + \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{5}{8} \frac{1}{a_0} - \frac{3}{4} \frac{R_{AB}}{a_0^2} - \frac{1}{6} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \right) \exp\left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0}\right) \approx -0,7164, \quad (\text{D.14})$$

onde $a_0 = 1$ e, para a molécula de Hidrogênio, $R_{AB} \approx 1,4$, ambos os valores em bohr.

Apêndice E

Integrais de Dois-Centros

O objetivo deste apêndice é analisar e resolver as integrais de dois-centros K e J definidas nos Apêndices C e D, respectivamente. Como já foi discutido no capítulo 4, a função de onda eletrônica é definida como combinação linear dos orbitais atômicos moleculares em acordo com a “Teoria da Ligação de Valência”, os quais foram definidos da seguinte forma:

$$\Phi_i(j) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_{i(j)}}{a_0}\right), \quad (\text{E.1})$$

onde a_0 é o raio de Bohr, $i = A, B$ e $j = 1, 2$.

Para resolver estas integrais, serão utilizados os sistemas de coordenadas esférico, comum no tratamento de problemas tridimensionais, e o elíptico confocal, o qual é definido a partir das relações contidas na Eq. (5.10).

Devido sua menor complexidade, a integral de dois-centros J é escolhida para ser resolvida primeiro. Entretanto, é preciso definir a fração $\frac{1}{r_{12}}$ como uma expansão em coordenadas esféricas:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \frac{r(a)^k}{r(b)^{k+1}} P_k^{|m|}(\cos\theta_1) P_k^{|m|}(\cos\theta_2) \exp[im(\varphi_1 - \varphi_2)], \quad (\text{E.2})$$

onde r_{12} é a distância entre dois pontos no sistema de coordenadas esférico $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ e $(r_2, \theta_2, \varphi_2)$, $r(a)$ e $r(b)$ correspondem aos menores e maiores valores de r_1 e r_2 , respectivamente, e as funções $P_k^{|m|}(\cos\theta)$ são funções associadas de Legendre.

Para facilitar a solução da integral de dois-centros J, esta é resolvida em duas partes, ou seja, será resolvida inicialmente a integral $\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)^2}{r_{12}} dV_1$. É importante mencionar que a solução desta integral em duas partes somente é possível devido à independência entre as variáveis eletrônicas.

O sistema de coordenadas adotado para a solução da integral $\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)^2}{r_{12}} dV_1$ é o esférico. Devido a função $\Phi_A(1)$ ser esfericamente simétrica, os índices k e m devem ser nulos uma vez que $\int_0^{2\pi} \exp(im\varphi) d\varphi = 0$ se m é um inteiro diferente de zero e $\int_0^\pi P_k(\cos\theta) \sin\theta d\theta = 0$ se k diferente de zero. Logo, a integração no ângulo sólido resulta em 4π e a integral desejada resulta em:

$$\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)^2}{r_{12}} dV_1 = 4\pi \int_0^\infty \frac{\Phi_A(1)^2}{r(b)} r_1^2 dr_1. \quad (\text{E.3})$$

Para resolver a integral na Eq. (E.3), temos que separá-la quebrando seu limite de integração. Ao aplicar este método, a função $r(b)$ pode ser substituída por valores efetivos. Assim, temos:

$$\int_0^\infty \frac{\Phi_A(1)^2}{r(b)} r_1^2 dr_1 = \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} \Phi_A(1)^2 r_1^2 dr_1 + \int_{r_2}^\infty \Phi_A(1)^2 r_1 dr_1. \quad (\text{E.4})$$

Substituindo as Eqs. (E.1) e (E.4) na Eq. (E.3), através de métodos elementares de integração, obtemos que:

$$\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)^2}{r_{12}} dV_1 = \frac{1}{r_2} \left[1 - \left(1 + \frac{r_2}{a_0} \right) \exp\left(-2\frac{r_2}{a_0}\right) \right]. \quad (\text{E.5})$$

Para finalizar o cálculo da integral de dois-centros J, devemos multiplicar a expressão da Eq. (E.5) por $\Phi_B(2)^2$ e integrar sobre as coordenadas do elétron 2. Ao fazer isto, devemos lembrar que as quantidades que foram denotadas por r_1 e r_2 nas Eqs. (E.5) e (E.4) são na realidade $r_{A(1)}$ e $r_{A(2)}$, uma vez que estamos lidando com o sistema de coordenadas esféricas centrado no átomo A. Entretanto, ao considerar o outro átomo da molécula (átomo B) devemos mudar o sistema de coordenadas adotado para terminar o cálculo da integral de dois-centros J. Logo, o sistema de coordenadas adequado a este novo problema é o elíptico confocal (o qual é definido a partir das relações contidas na Eq. (5.10)), sendo o átomos centrados em seus focos. Portanto, reescrevendo a Eq. (E.5) em coordenadas elípticas confocais, ou seja, $\frac{2}{R_{AB}(\xi+\eta)} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{R_{AB}}{a_0}(\xi+\eta)\right] \left[1 + \frac{R_{AB}}{2a_0}(\xi+\eta) \right] \right\}$, e definindo esta por $f(\xi, \eta)$, temos:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)^2 \Phi_B(2)^2}{r_{12}} dV = \frac{1}{a_0^3 \pi} \times \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty f(\xi, \eta) \exp\left[-\frac{R_{AB}}{a_0}(\xi-\eta)\right] \frac{R_{AB}^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi. \quad (\text{E.6})$$

Cada termo nas integrais da Eq. (E.6) pode ser fatorada em funções independentes de ξ e η , sendo necessários apenas métodos elementares para a resolução das respectivas integrais. Finalmente, resolvendo as integrais da Eq. (E.6), obtemos o resultado

analítico da integral de dois-centros J:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)^2 \Phi_B(2)^2}{r_{12}} dV = \frac{1}{R_{AB}} - \left(\frac{1}{R_{AB}} + \frac{11}{8} \frac{1}{a_0} + \frac{3}{4} \frac{R_{AB}}{a_0^2} + \frac{1}{6} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \right) \exp\left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0}\right). \quad (\text{E.7})$$

Para resolver a integral de dois-centros K, o procedimento que será utilizado na solução difere um pouco do adotado na solução apresentada para a integral de dois-centros J, ou seja, devido a independência entre as variáveis eletrônicas, está também será resolvida em duas partes. Neste caso, inicialmente devemos determinar a energia potencial eletrostática do elétron 1 no campo da distribuição não-esférica $\Phi_A(1)\Phi_B(1)$ e integrar sobre as coordenadas deste mesmo elétron. Entretanto, diferentemente do caso anterior, o sistema de coordenadas adotado será, para as duas partes da resolução, o elíptico confocal [28]. Logo, devemos utilizar a expansão da razão $\frac{1}{r_{AB}}$ em coordenadas elípticas confocais (expansão de Neumann), que é definida como:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R_{AB}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k (-1)^m (2k+1) \times \left[\frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \right]^2 P_k^{|m|}[\zeta(a)] Q_k^{|m|}[\xi(b)] P_k^{|m|}(\eta_1) P_k^{|m|}(\eta_2) \exp[im(\varphi_1 - \varphi_2)], \quad (\text{E.8})$$

onde as coordenadas dos dois elétrons são $(\xi_1, \eta_1, \varphi_1)$, e $(\xi_2, \eta_2, \varphi_2)$, $\xi(a)$ é o menor e $\xi(b)$ é o maior entre as quantidades ξ_1 e ξ_2 . As funções $P_k^{|m|}$ são funções associadas de Legendre e as funções $Q_k^{|m|}$ são funções associadas de Legendre de segundo tipo.

Portanto, para determinar a primeira parte da integral de dois-centros K, ou seja, $\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV_1$, deve-se substituir a Eq. (E.8) e integrar sobre o elemento de volume elíptico. Devido a distribuição $\Phi_A(1)\Phi_B(1)$ possuir simetria azimutal o índice m deve ser nulo. Assim, temos:

$$\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV_1 = \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \frac{1}{4\pi} \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \times \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) P_k[\xi(a)] Q_k[\xi(b)] P_k(\eta_1) P_k(\eta_2) (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\xi_1 d\eta_1 d\varphi_1. \quad (\text{E.9})$$

A integral em φ_1 é elementar e vale 2π . Podemos simplificar integração da Eq. (E.9) utilizando a condição de ortogonalidade das funções de Legendre, ou seja:

$$\int_{-1}^1 P_k(x) P_{k'}(x) dx = \delta_{k,k'}. \quad (\text{E.10})$$

Na Eq. (E.9), a menos do fator $P_k(\eta_1)$, existem termos independentes de η_1 e termos proporcionais a η_1^2 . Logo, sendo $P_0(\eta)$ igual à unidade, qualquer quantidade independente de η_1 corresponde a uma constante multiplicando $P_0(\eta_1)$. Assim, a integração do seu

produto com qualquer $P_k(\eta_1)$ para $k \neq 0$ resulta em um resultado nulo. Em outras palavras, na medida em que consideramos os termos que envolvem a quantidade η_1^2 a partir do fator $(\xi_1^2 - \eta_1^2)$, o único termo não nulo no somatório sobre k é quando $k = 0$. Análogamente, sendo $P_2(\eta) = \frac{3}{2}\left(\eta^2 - \frac{1}{3}\right)$, temos que $\eta^2 = \frac{1}{3}P_0(\eta) + \frac{2}{3}P_2(\eta)$, ou seja, sendo η_1^2 uma combinação linear de $P_0(\eta_1)$ e $P_2(\eta_1)$, os termos não nulos no somatório sobre k são aqueles para $k = 0$ e $k = 2$.

Portanto, após as considerações acima, o somatório na Eq. (E.9) contém apenas os termos onde k igual a 0 e 2, ou seja, a primeira parte da integral de dois-centros K a ser resolvida é particionada em duas integrais:

$$\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV_1 = \frac{1}{2} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) Q_0[\xi(b)] (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\xi_1 d\eta_1 + \frac{5}{2} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) P_2[\xi(a)] Q_2[\xi(b)] P_2(\eta_1) P_2(\eta_2) (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\xi_1 d\eta_1, \quad (\text{E.11})$$

onde $Q_0(x) = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{x+1}{x-1}\right)$ e $Q_2(x) = \frac{3}{4}\left(x^2 - \frac{1}{3}\right) \ln\left(\frac{x+1}{x-1}\right) - \frac{3}{2}x$.

Resolvendo as integrais em η_1 , a Eq. (E.11) resulta em:

$$\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV_1 = \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) Q_0[\xi(b)] \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) d\xi_1 - \frac{2}{3} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} P_2(\eta_2) \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) P_2[\xi(a)] Q_2[\xi(b)] d\xi_1. \quad (\text{E.12})$$

Para resolver as integrais em ξ_1 , devemos utilizar um método análogo ao utilizado para resolver a integral da Eq. (E.3), ou seja, devemos quebrar os limites de integração para substituir as funções $Q_0[\xi(b)]$, $P_2[\xi(a)]$ e $Q_2[\xi(b)]$ por valores efetivos. Assim, a Eq. (E.12) resulta em:

$$\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV_1 = \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\xi_2+1}{\xi_2-1}\right) \int_1^{\xi_2} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) d\xi_1 + \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \frac{1}{2} \int_{\xi_2}^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) \ln\left(\frac{\xi_1+1}{\xi_1-1}\right) d\xi_1 - \frac{9}{8} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \left(\eta_2^2 - \frac{1}{3}\right) \left[\left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right) \ln\left(\frac{\xi_2+1}{\xi_2-1}\right) - 2\xi_2\right] \int_1^{\xi_2} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) d\xi_1 - \frac{9}{8} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \left(\eta_2^2 - \frac{1}{3}\right) \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right) \int_{\xi_2}^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) \left[\left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) \ln\left(\frac{\xi_1+1}{\xi_1-1}\right) - 2\xi_1\right] d\xi_1. \quad (\text{E.13})$$

Na Eq. (E.13) existem três integrais distintas, que são solúveis através de métodos elementares. As soluções das duas mais simples são:

$$\int_1^{\xi_2} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) d\xi_1 = 2 \frac{a_0^3}{R_{AB}^3} \times$$

$$\left\{ S - \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_2\right) \left[1 + \frac{R_{AB}}{a_0}\xi_2 + \frac{1}{2} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2} \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right) \right] \right\} \quad (\text{E.14})$$

$$\int_{\xi_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_1\right) \xi_1 d\xi_1 = \frac{a_0^2}{R_{AB}^2} \left(1 + \frac{R_{AB}}{a_0}\xi_2 \right) \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_2\right), \quad (\text{E.15})$$

onde $S = \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\right) \left(1 + \frac{R_{AB}}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2} \right)$.

A integral restante, também solúvel por métodos elementares, é um pouco mais complexa de se resolver. Entretanto, para facilitar seu cálculo, podemos separá-la através de propriedades logarítmicas, ou seja:

$$\begin{aligned} & \int_{\xi_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) \ln\left(\frac{\xi_1+1}{\xi_1-1}\right) d\xi_1 = \\ & \int_{\xi_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) \ln(\xi_1 + 1) d\xi_1 - \int_{\xi_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) \ln(\xi_1 - 1) d\xi_1. \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

Podemos observar que as integrais na Eq. (E.16) diferem apenas no sinal no argumento do logaritmo natural. Assim, através do método de integração por partes ($\int u dv$), podemos resolver ambas as integrais simultaneamente definindo $u = \ln(\xi_1 \pm 1)$ e $dv = \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_1\right) d\xi_1$. Após aplicar este método de integração, o resultado obtido é:

$$\begin{aligned} & \int_{\xi_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) \ln(\xi_1 \pm 1) d\xi_1 = \\ & 2 \frac{a_0^3}{R_{AB}^3} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_2\right) \left[1 + \frac{R_{AB}}{a_0}\xi_2 + \frac{1}{2} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2} \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right) \right] \ln(\xi_2 \pm 1) + \\ & 2 \frac{a_0^3}{R_{AB}^3} \int_{\xi_2 \pm 1}^{\infty} \exp\left[\frac{R_{AB}}{a_0}(\pm 1 - x)\right] \left[-\frac{1}{x} \left(-1 \pm \frac{R_{AB}}{a_0} - \frac{1}{3}\right) - \left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \pm \frac{R_{AB}^2}{a_0^2}\right) + \frac{x}{2} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2} \right] dx, \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

onde, na última integral, utilizou-se a mudança de variável $x = \xi_1 \pm 1$.

Na Eq. (E.17), após separar a integral existente, surgem três integrais distintas com os resultados a seguir:

$$\int_{\xi_2 \pm 1}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}x\right) dx = \frac{a_0}{R_{AB}} \exp\left[-\frac{R_{AB}}{a_0}(\xi_2 \pm 1)\right] \quad (\text{E.18})$$

$$\int_{\xi_2 \pm 1}^{\infty} x \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}x\right) dx = \frac{a_0^2}{R_{AB}^2} \exp\left[-\frac{R_{AB}}{a_0}(\xi_2 \pm 1)\right] \left(1 + \frac{R_{AB}}{a_0}\xi_2 \pm \frac{R_{AB}}{a_0} \right) \quad (\text{E.19})$$

$$\int_{\xi_2 \pm 1}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}x\right) \frac{dx}{x} = -E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0}(\xi_2 \pm 1) \right], \quad (\text{E.20})$$

onde a integral da Eq. (E.20) é conhecida como Integral Logarítmica.

Substituindo as Eqs. (E.18), (E.19) e (E.20) na Eq. (E.17), obtemos a solução para a integral $\int_{\xi_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) \ln(\xi_1 \pm 1) d\xi_1$. Consequentemente, a integral da Eq. (E.16) é:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\xi_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_1\right) \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3}\right) \ln\left(\frac{\xi_1+1}{\xi_1-1}\right) d\xi_1 = \\
 & 2 \frac{a_0^3}{R_{AB}^3} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \left[1 + \frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2 + \frac{1}{2} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2} \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right)\right] \ln\left(\frac{\xi_2+1}{\xi_2-1}\right) - \\
 & 2 \frac{a_0^3}{R_{AB}^3} \left\{ S' E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\xi_2 + 1)\right] - S E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\xi_2 - 1)\right] + \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \right\}, \quad (E.21)
 \end{aligned}$$

onde S já foi definido anteriormente e $S' = \exp\left(\frac{R_{AB}}{a_0}\right) \left(1 - \frac{R_{AB}}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2}\right)$.

Finalmente, após resolvidas todas as integrais componentes da Eq. (E.13), o resultado da primeira parte da integral de dois-centros K, $\int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV_1$, é:

$$\begin{aligned}
 & \int_{V_1} \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV_1 = \frac{1}{R_{AB}} \left[1 - \frac{9}{4} \left(\eta_2^2 - \frac{1}{3}\right) \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right)\right] \times \\
 & \left\{ S \ln\left(\frac{\xi_2+1}{\xi_2-1}\right) - S' E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\xi_2 + 1)\right] + S E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\xi_2 - 1)\right] - \frac{R_{AB}}{a_0} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \right\} + \\
 & \frac{9}{2} \frac{1}{R_{AB}} \left(\eta_2^2 - \frac{1}{3}\right) \left\{ \xi_2 S - \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \left[\frac{1}{6} \frac{R_{AB}}{a_0} + \xi_2 + \frac{1}{2} \frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2^2\right] \right\}. \quad (E.22)
 \end{aligned}$$

O próximo passo para resolver a integral de dois-centros K é multiplicar a Eq. (E.22), que corresponde ao valor da energia potencial na posição do elétron 2 produzida pela densidade de troca de carga $\Phi_A(1)\Phi_B(1)$, pela densidade de troca de carga $\Phi_A(2)\Phi_B(2)$ e integrar sobre o elemento de volume dV_2 . Neste caso, o integrando é independente da variável φ_2 e, portanto, o resultado da integração sobre $d\varphi_2$ é 2π . Também é possível notar que a Eq. (E.22) é independente de η_2 ou é dependente da expressão $\left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right)$, que é proporcional a função $P_2(\eta_2)$. Quanto ao termo $(\xi_2^2 - \eta_2^2)$, proveniente do elemento de volume dV_2 em coordenadas elípticas, este pode ser reescrito como $\left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right) - \left(\eta_2^2 - \frac{1}{3}\right)$ gerando um termo independente de η_2 e outro proporcional a $P_2(\eta_2)$. Logo, integrando sobre a $d\eta_2$, devemos resolver apenas dois tipos de integrais, as quais resolvidas a seguir:

$$\int_{-1}^1 d\eta_2 = 2 \quad (E.23)$$

$$\int_{-1}^1 \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right)^2 d\eta_2 = \frac{8}{45}. \quad (E.24)$$

Substituindo as integrais das Eqs. (E.23) e (E.24), além do valor da integral sobre $d\varphi_2$ (que vale 2π), temos:

$$\begin{aligned}
 & \int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV = \frac{3}{5} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right) \times \\
 & \left\{ S \ln\left(\frac{\xi_2+1}{\xi_2-1}\right) - S' E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\xi_2 + 1)\right] + S E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\xi_2 - 1)\right] - \frac{R_{AB}}{a_0} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \right\} d\xi_2 +
 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{5} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \left[\xi_2 S - \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \left(\frac{1}{6} \frac{R_{AB}}{a_0} + \xi_2 + \frac{1}{2} \frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2^2 \right) \right] d\xi_2. \quad (\text{E.25})$$

A primeira integral na Eq. (E.25) pode ser separada em outra quatro integrais. Dentre essas novas quatro integrais, a primeira já foi calculada na Eq. (E.21) e a última é facilmente resolvida através de métodos elementares. Quanto as integrais envolvendo integrais logarítmicas, estas devem ser resolvidas com um pouco mais de cuidado. Outro fato a se considerar é que para evitar divergência no resultado, os limites inferiores da primeira integral (Eq. (E.25)) e das integrais com integrais logarítmicas em seus integrandos não devem ser diretamente a unidade. Neste caso, tais limites inferiores serão substituídos por δ e, posteriormente, será aplicado o limite de $\delta \rightarrow 1$.

As integrais que contém como integrando a integral logarítmica podem ser resolvidas simultaneamente se forem definidas da seguinte forma:

$$\int_\delta^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right) E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\xi_2 \pm 1)\right] d\xi_2,$$

onde, utilizando o método elementar de integração por partes ($\int u dv$) definindo $u = E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\xi_2 \pm 1)\right]$ e $dv = \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right) d\xi_2$, temos:

$$\begin{aligned} & \int_\delta^\infty \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2\right) \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3}\right) E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\xi_2 \pm 1)\right] d\xi_2 \\ &= 2 \frac{a_0^3}{R_{AB}^3} E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\delta \pm 1)\right] \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \delta\right) \left[1 + \frac{R_{AB}}{a_0} \delta + \frac{1}{2} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2} \left(\delta^2 - \frac{1}{3}\right)\right] \\ & \quad + 2 \frac{a_0^3}{R_{AB}^3} E_i \left[-2 \frac{R_{AB}}{a_0} (\delta \pm 1)\right] \exp\left(\pm \frac{R_{AB}}{a_0}\right) \left(-1 \pm \frac{R_{AB}}{a_0} - \frac{1}{3} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2}\right) \\ & \quad - \frac{a_0^4}{R_{AB}^4} \exp\left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (2\delta \pm 1)\right] \left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \pm \frac{R_{AB}^2}{a_0^2}\right) \\ & \quad + \frac{1}{4} \frac{a_0^3}{R_{AB}^3} \exp\left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (2\delta \pm 1)\right] \left(1 + 2 \frac{R_{AB}}{a_0} \pm 2 \frac{R_{AB}}{a_0}\right), \end{aligned} \quad (\text{E.26})$$

onde, após a aplicação do método de integração por partes, a forma final da Eq. (E.26) é obtida através da substituição $x = \xi_2 \pm 1$ e integrando usando métodos familiares.

Substituindo os resultados das Eqs. (E.21) e (E.26) na Eq. (E.25) e tomando o limite de $\delta \rightarrow 1$ somente nos termos não-divergentes, temos:

$$\int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV =$$

$$\frac{6}{5} \frac{1}{R_{AB}} \left\{ S^2 \ln 2 - S^2 \ln(\delta - 1) - SS' E_i\left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0}\right) + S^2 E_i\left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\delta - 1)\right] - S \frac{R_{AB}}{a_0} \exp\left(-\frac{R_{AB}}{a_0}\right) \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{6}{5} \frac{1}{R_{AB}} \left[S' S E_i \left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0} \right) - S'^2 E_i \left(-4 \frac{R_{AB}}{a_0} \right) + \frac{5}{8} \exp \left(-3 \frac{R_{AB}}{a_0} \right) \right] \\
 & + \frac{6}{5} \frac{1}{R_{AB}} \left\{ S^2 E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\delta - 1) \right] - S^2 E_i \left[-2 \frac{R_{AB}}{a_0} (\delta - 1) \right] + \left(\frac{5}{8} + \frac{1}{2} \frac{R_{AB}}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \right) \right\} \\
 & - \frac{3}{5} \frac{R_{AB}^3}{a_0^4} \int_1^\infty \exp \left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2 \right) \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3} \right) d\xi_2 - \frac{S}{5} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \int_1^\infty \xi_2 \exp \left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2 \right) d\xi_2 \\
 & + \frac{1}{5} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \int_1^\infty \exp \left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2 \right) \left(\frac{1}{6} \frac{R_{AB}}{a_0} + \xi_2 + \frac{1}{2} \frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2^2 \right) d\xi_2. \quad (E.27)
 \end{aligned}$$

Os termos na Eq. (E.27) que são divergentes à aplicação direta do limite $\delta \rightarrow 1$, devidamente agrupados, resultam na expressão $2E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\delta - 1) \right] - E_i \left[-2 \frac{R_{AB}}{a_0} (\delta - 1) \right] - \ln(\delta - 1)$. O limite de $\delta \rightarrow 1$ da expressão acima não se trata de uma operação trivial, e é tratada com detalhes na ref. [28]. Assim, o resultado de tal operação de limite é:

$$\begin{aligned}
 & \lim_{\delta \rightarrow 1} \left\{ 2E_i \left[-\frac{R_{AB}}{a_0} (\delta - 1) \right] - E_i \left[-2 \frac{R_{AB}}{a_0} (\delta - 1) \right] - \ln(\delta - 1) \right\} \\
 & = C + \ln \left(\frac{R_{AB}}{a_0} \right) - \ln 2, \quad (E.28)
 \end{aligned}$$

onde C é a constante de Euler, cujo valor aproximado é 0,57722, correspondendo a diferença $\int_0^1 \frac{1 - \exp(-x)}{x} dx - \int_1^\infty \frac{\exp(-x)}{x} dx$.

Quanto aos três últimos termos da Eq. (E.27), ou seja, os termos que contém integrais, cada uma das integrais podem ser resolvidas através de métodos elementares. Assim, após resolvidas as integrais, temos:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{3}{5} \frac{R_{AB}^3}{a_0^4} \int_1^\infty \exp \left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2 \right) \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3} \right) d\xi_2 - \frac{S}{5} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \int_1^\infty \xi_2 \exp \left(-\frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2 \right) d\xi_2 \\
 & + \frac{1}{5} \frac{R_{AB}^2}{a_0^3} \int_1^\infty \exp \left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2 \right) \left(\frac{1}{6} \frac{R_{AB}}{a_0} + \xi_2 + \frac{1}{2} \frac{R_{AB}}{a_0} \xi_2^2 \right) d\xi_2 \\
 & = \frac{1}{a_0} \exp \left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0} \right) \left(-\frac{11}{40} - \frac{11}{20} \frac{R_{AB}}{a_0} - \frac{2}{5} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2} - \frac{1}{15} \frac{R_{AB}^3}{a_0^3} \right). \quad (E.29)
 \end{aligned}$$

Portanto, substituindo as Eqs. (E.28) e (E.29) na Eq. (E.27), obtemos o valor da integral de dois-centros K:

$$\begin{aligned}
 & \int_V \frac{\Phi_A(1)\Phi_B(2)\Phi_A(2)\Phi_B(1)}{r_{12}} dV = \frac{1}{5a_0} \left(\frac{25}{8} - \frac{23}{4} \frac{R_{AB}}{a_0} - \frac{10}{3} \frac{R_{AB}^2}{a_0^2} \right) \exp \left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0} \right) + \\
 & \frac{6}{5} \frac{1}{R_{AB}} \left[S \left(C + \ln \frac{R_{AB}}{a_0} \right) + S'^2 E_i \left(-4 \frac{R_{AB}}{a_0} \right) - 2\sqrt{S} S' E_i \left(-2 \frac{R_{AB}}{a_0} \right) \right]. \quad (E.30)
 \end{aligned}$$

Apêndice F

Ortogonalidade: Orbitais

Moleculares das Ligações σ e π

Ortogonalidade dos Orbitais Moleculares

$$\begin{aligned}
 \Psi_{A,1} &:= r_{A,1} \cdot \cos(\theta_1) \cdot \exp\left(-\frac{r_{A,1}}{2 \cdot a_0}\right) : \\
 \Psi_{A,2} &:= r_{A,2} \cdot \cos(\theta_2) \cdot \exp\left(-\frac{r_{A,2}}{2 \cdot a_0}\right) : \\
 \Psi_{B,1} &:= r_{B,1} \cdot \cos(\theta_1) \cdot \exp\left(-\frac{r_{B,1}}{2 \cdot a_0}\right) : \\
 \Psi_{B,2} &:= r_{B,2} \cdot \cos(\theta_2) \cdot \exp\left(-\frac{r_{B,2}}{2 \cdot a_0}\right) : \\
 P &:= \Psi_{A,1} \cdot \Psi_{B,2} + \Psi_{A,2} \cdot \Psi_{B,1} : \\
 & r_{A,1} \cos(\theta_1) e^{-\frac{1}{2} \frac{r_{A,1}}{a_0}} r_{B,2} \cos(\theta_2) e^{-\frac{1}{2} \frac{r_{B,2}}{a_0}} + r_{A,2} \cos(\theta_2) e^{-\frac{1}{2} \frac{r_{A,2}}{a_0}} r_{B,1} \cos(\theta_1) e^{-\frac{1}{2} \frac{r_{B,1}}{a_0}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \eta_{A,1} &:= r_{A,1} \cdot \sin(\theta_1) \cdot \exp\left(-\frac{r_{A,1}}{2 \cdot a_0}\right) : \\
 \eta_{A,2} &:= r_{A,2} \cdot \sin(\theta_2) \cdot \exp\left(-\frac{r_{A,2}}{2 \cdot a_0}\right) : \\
 \eta_{B,1} &:= r_{B,1} \cdot \sin(\theta_1) \cdot \exp\left(-\frac{r_{B,1}}{2 \cdot a_0}\right) : \\
 \eta_{B,2} &:= r_{B,2} \cdot \sin(\theta_2) \cdot \exp\left(-\frac{r_{B,2}}{2 \cdot a_0}\right) : \\
 Q &:= \eta_{A,1} \cdot \eta_{B,2} - \eta_{A,2} \cdot \eta_{B,1} : \\
 & r_{A,1} \sin(\theta_1) e^{-\frac{1}{2} \frac{r_{A,1}}{a_0}} r_{B,2} \sin(\theta_2) e^{-\frac{1}{2} \frac{r_{B,2}}{a_0}} - r_{A,2} \sin(\theta_2) e^{-\frac{1}{2} \frac{r_{A,2}}{a_0}} r_{B,1} \sin(\theta_1) e^{-\frac{1}{2} \frac{r_{B,1}}{a_0}} \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a_0 &:= 1 : \\
 \text{evalf} &\left((2 \cdot \pi)^4 \cdot \int_0^{\pi} \int_0^{100} \left(\int_0^{\pi} \int_0^{100} \left(\int_0^{\pi} \int_0^{100} P \cdot Q \cdot (r_{A,1}^2 \cdot \sin(\theta_1)) \, dr_{A,1} \, d\theta_1 \right) \cdot (r_{A,2}^2 \cdot \sin(\theta_2)) \, dr_{A,2} \right. \right. \\
 & \left. \left. \cdot (r_{B,1}^2 \cdot \sin(\theta_1)) \, dr_{B,1} \, d\theta_1 \right) \cdot (r_{B,2}^2 \cdot \sin(\theta_2)) \, dr_{B,2} \, d\theta_2 \right) ; \\
 & 0. \quad (3)
 \end{aligned}$$