



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MODELOS MOLECULARES PARA PRÓTONS E NÊUTRONS

JOACY VICENTE FERREIRA

Recife - 2003

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Prof. Antônio Carlos Pavão
(Orientador)

Departamento de Química Fundamental - UFPE

Prof. José Rachid Mohallem
Departamento de Física - UFMG

Prof. Willian Ricardo Rocha
Departamento de Química Fundamental - UFPE

"Modelos Moleculares para Prótons e Nêutrons"

por

Joacy Vicente Ferrelra

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Recife - PE - Brasil
12 de maio de 2003

JOACY VICENTE FERREIRA

**MODELOS MOLECULARES PARA
PRÓTONS E NÊUTRONS**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA PARA OBTENÇÃO DE TÍTULO DE
MESTRE**

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Pavão

Recife - 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA POR *JOACY VICENTE FERREIRA* AO **PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DE MESTRE EM QUÍMICA.

DEFENDIDA PUBLICAMENTE EM 12 DE MAIO DE 2003 DIANTE DA BANCA EXAMINADORA:

Dr. JOSÉ HACHID MOHALEM
Instituto de Física – UFMG

Dr. WILLIAM
Departamento de Química Fundamental – UFPE

Dr. ANTONIO CARLOS PAVÃO
Departamento de Química Fundamental – UFPE

Aos meus pais
José Vicente Ferreira (in memorium)
E Severina de Santana Ferreira;

Aos meus irmãos;

À minha esposa Silvânia Maria de Oliveira Vicente Ferreira,

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo

Ao Professor Antônio Carlos Pavão, do Departamento de Química Fundamental da UFPE, pelo incentivo, amizade e orientação na realização deste trabalho.

Aos Professores do DQF, Arnóbio, Oscar, Ricardo Longo, Lothar, Mohan, Marcelo Navarro, João Bosco e William por terem contribuído para minha formação acadêmica.

Ao meu orientador na graduação Professor Valberes Bernardo do Nascimento do departamento de Química da UFRPE.

Aos companheiros do grupo Cristiano, Jorge, Ribamar e Zé Carlos pelos bons momentos de convívio.

A todos os funcionários do DQF em especial o secretário da Pós-Graduação Maurílio.

A todos os colegas do DQF, em especial os que fizeram parte da minha turma: Tupolevck, Airon, Patrícia, Aderivaldo, Clécio, Rosane e Mayriene.

A minha esposa Silvânia Oliveira pelo amor, carinho, amizade e apoio sempre constante em todos os momentos.

A toda minha família, em especial minha mãe e meu pai que nunca deixaram de acreditar em mim.

A CAPES, pela concessão de bolsas de estudos.

SUMÁRIO

ABSTRACT	8
1. CONSTRUÇÃO DE MODELOS MOLECULARES PARA HADRONS	10
1.1 CONSTITUIÇÃO DA MATÉRIA	10
1.2 MODELO DE QUARKS	14
1.3 DECAIMENTO β^-	18
1.4 MODELOS HADRÔNICOS MOLECULARES: NOSSAS PROPOSTAS CENTRAIS	20
2. PROCEDIMENTO TEÓRICO	23
2.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO	23
2.2 APROXIMAÇÃO BORN-OPPENHEIMER	25
2.3 TEOREMA VIRIAL	27
2.4 FUNÇÕES BASE	34
2.4.1 FUNÇÕES HIDROGENÓIDES	36
2.4.2 FUNÇÕES DE SLATER	37
2.4.3 FUNÇÕES GAUSSIANAS	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1 BALANÇO DE MASSA NO SISTEMA ATÔMICO	41
3.2 SISTEMA ATÔMICO QUARK-ELÉTRON	42
3.3 CORREÇÃO DA ENERGIA CINÉTICA PELO TEOREMA VIRIAL	43
3.4 CÁLCULOS DE ENERGIAS DOS SISTEMAS “ATÔMICOS”	44
3.5 BALANÇO DE MASSA NOS SISTEMAS MOLECULARES	45
3.6 CÁLCULOS DOS SISTEMAS MOLECULARES DO TIPO H_3^+ E H_3^{++}	47
4. CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

RESUMO

A propriedade mais característica dos quarks é a das cargas elétricas fracionárias. Considerando o quark d ($-1/3e$) como constituído por um quark u ($+2/3e$) mais um elétron, o próton (uud) e o nêutron (udd) podem ser descritos por sistemas do tipo (uuu + um elétron) e (uuu + dois elétrons), respectivamente. São sistemas similares às moléculas H_3^{++} e H_3^+ , respectivamente. Além da diferença devido as dimensões dos sistemas, nas moléculas-íon de hidrogênio as cargas nucleares são inteiras, enquanto que nos sistemas quark-elétron propostos elas são fracionárias e do tipo $+2/3e$. De acordo com o modelo proposto, o decaimento $\tilde{\beta}$ é um processo de ionização. Além desta visão qualitativa, os modelos aqui propostos para nêutrons e prótons também são úteis para análises quantitativas. Neste trabalho, através de cálculos de orbital molecular, obtivemos a diferença de massa nêutron-próton, usando a diferença de energias eletrônicas totais entre os dois sistemas. Ainda calculamos os raios destas duas partículas. Para a construção dos orbitais moleculares definimos um conjunto de funções-base gaussianas apropriado para descrever interações a distâncias da ordem de Fermi. Sem incluir correções relativísticas e corrigindo as energias cinéticas pelo teorema virial, obtivemos resultados bastante próximos dos valores experimentais.

ABSTRACT

The property most characteristic of quarks is of fractionally electric charge. Considering quark d ($-1/3e$) as constituted of one quark u ($+2/3e$) plus one electron, the proton (uud) and the neutron (udd) can be described for systems of type (uuu + an electron) e (uuu + two electrons), respectively. They are similar systems to the molecules H_3^{++} and H_3^+ , respectively. The difference beyond the dimensions is that in the hydrogen molecule-ion the nuclear charge are entire, while that in the systems quark-elétron considered they is fractionary and of the type $+2/3e$. In accordance with the considered model, β^- decay is an ionization process. Beyond this qualitative vision, the models considered for neutrons e prótons here also are useful for quantitative analyses. In this work, through calculations of orbital molecular, we got the mass difference neutron-proton, using the difference of total electronic energies between the two systems, and still we calculate the rays of these two particles. For the orbital construction of molecular ones we define a set of gaussianas function-base appropriate to describe interactions the pitches of the order of Fermi. Without including relativistic corrections and correcting the kinetic energies for the Virial theorem we got resulted sufficiently next to the experimental values.

CAPÍTULO 1

CONSTRUÇÃO DE MODELOS MOLECULARES PARA HADRONS

1. CONSTRUÇÃO DE MODELOS MOLECULARES PARA HADRONS

Inicialmente serão abordados neste capítulo os acontecimentos mais importantes na busca da constituição da matéria. Em seguida apresentaremos o modelo de quarks para os hadrons e, posteriormente a aplicação deste modelo para descrever o decaimento β^- . Por fim descreveremos os modelos moleculares para o próton e nêutron propostos neste trabalho.

1.1 CONSTITUIÇÃO DA MATÉRIA

De que é constituída a matéria? Ao longo do tempo diversas respostas a esta pergunta foram apresentadas, até chegarmos hoje a uma teoria que apresenta leptons e quarks como as partículas fundamentais da natureza. As civilizações antigas já discutiam a composição da matéria, mas coube à grega o maior impulso nesta discussão. Anaxágoras (499-428 a.C.) admitia a matéria como infinitamente divisível, enquanto para Leucipo (450-370 a.C.) e Demócrito (460-370 a.C.) o universo era constituído de átomos que se moviam pelo espaço vazio. Estas visões, entretanto, eram baseadas em conjecturas de caráter filosófico e não científico. As idéias atomísticas foram retomadas por outros filósofos, entre eles Lucrécio, que no primeiro século a.C. em sua obra *De rerum natura*, escreveu: *Os corpos são, de uma parte os princípios simples das coisas, os átomos, e de outra parte, os compostos formados por estes elementos primeiros. Quanto a estes, nenhuma força é capaz de destruí-los; a toda tentativa neste sentido, lhe resiste sua solidez*¹. Embora a crença na teoria dos quatro elementos, incorporada e difundida por Platão e Aristóteles, tivesse ganhado força desde os gregos até o renascimento, as idéias atomísticas acabariam por suceder essa concepção. Foram fundamentais os ensinamentos de F. Bacon (1561-1626) sobre o método científico e as contribuições de R. Boyle (1627-1621) de que os gases devem ser constituídos de minúsculos “corpúsculos” permeados por um enorme espaço vazio. I. Newton (1642-1727) corroborou a explicação de Boyle² ao referir-se aos átomos como “pequenas partículas de corpos com certos poderes, virtudes ou forças mediante os quais elas podem atuar umas sobre as outras”. As propostas de Boyle fizeram ressurgir as idéias de Leucipo sobre as

partículas indivisíveis, e abalou a crença de que terra, ar, fogo e água seriam os materiais fundamentais do universo. Químicos como J. Black (1728-1799), G. Stahl (1660-1734), J. Priestley (1703-1804) e A. L. Lavoisier (1743-1794), entre outros, contribuíram significativamente na determinação da composição química de diversas substâncias, mas foi em Outubro de 1803 que J. Dalton (1766-1844) estabelece as bases do atomismo moderno. Segundo Dalton os elementos químicos seriam compostos de minúsculas partículas indivisíveis, os “átomos”. A teoria Atômica de Dalton foi reconhecida e aceita ao longo das décadas seguintes, não sem a oposição e resistência de físicos eminentes como E. Mach (1838-1916), P. Duhem (1861-1916) e M. Planck (1858-1947), em sua juventude. Contrariamente a eles, L. Boltzmann (1844- 1906) foi incansável na defesa de modelos atômicos com os quais contribuiu para a teoria cinética dos gases e a mecânica estatística. J. Berzelius (1779-1848) reconheceu a importância desta teoria na determinação dos pesos atômicos exatos; A. Avogadro (1776-1856) e S. Cannizzaro (1826-1910) na compreensão das moléculas; e D. Mendeleev (1834-1907) publicou uma tabela onde propriedades como peso atômico, volume, valência e calor específico ocorriam periodicamente quando os elementos eram ordenados segundo o peso atômico crescente.

O esforço para entender a natureza dos raios catódicos criou uma ligação direta para a descoberta da estrutura interna do átomo. Em 1897, J. Thomson (1856-1940), baseado em experiências de vários físicos e de sua própria equipe, mostrou que os raios catódicos eram constituídos de partículas com carga elétrica negativa, batizadas por G. Stoney como elétrons em 1891. Segundo Thomson essas partículas eram componentes da matéria e eram menores do que qualquer objeto conhecido, inclusive o átomo. A descoberta dos elétrons levou então alguns físicos a supor que, se existiam pedaços de matéria com carga negativa nos átomos, deveria haver matéria com carga positiva para equilibrá-los. Assim, para Thomson o átomo seria uma espécie de esfera com carga positiva no interior da qual vibrariam os elétrons. Já em 1904 H. Nagaoka propunha que o átomo deveria ser constituído de elétrons girando em círculos em torno de um núcleo central, mas foi em 1911 que E. Rutherford (1871-1937) descreveu o átomo como “uma carga elétrica central concentrada em um ponto (núcleo)”, com “uma distribuição esférica uniforme de eletricidade oposta

(elétrons)¹. Embora o trabalho de Rutherford fornecesse a base para o conceito moderno do átomo, permaneciam ainda questões importantes, como a razão para que os elétrons em órbitas não fossem sugados pelo núcleo. Em 1913 N. Bohr (1885-1962) percebeu que uma combinação entre a idéia de quantização proposta por Planck em 1900 e a concepção de A. Einstein (1879-1955), de 1905, segundo a qual a luz se propaga em corpúsculos (os fótons) com energia proporcional à sua frequência, permitiam descrever as linhas espectrais visíveis do Hidrogênio observadas por J. Balmer (1825-1898). Bohr postulou que os elétrons só descrevem certas órbitas, definidas por um número inteiro derivado da quantização do momento angular. O período compreendido entre 1913 e 1924 caracterizou-se pelos esforços dos físicos para aperfeiçoar o modelo de Bohr. Os anos 1924-1926 marcaram a eclosão da mecânica quântica; é ela que explica a estabilidade da matéria e a única que descreve corretamente a matéria microscópica, as moléculas, os átomos, os núcleos, a física da matéria condensada, as interações entre a matéria e a energia, a supercondutividade, o magnetismo e a física de partículas elementares¹. Dois caminhos conduziram historicamente à mecânica quântica: os trabalhos de Einstein sobre os fótons e a dualidade onda-corpúsculo de L. De Broglie (1892-1987). As idéias de De Broglie levaram Schrödinger a descobrir a equação diferencial da onda associada aos corpúsculos. A partir desses trabalhos de Schrödinger desenvolveu-se a descrição da teoria quântica pela mecânica ondulatória.

Em 1932, com a descoberta do nêutron por J. Chadwick (1891-1974), parecia que a estrutura atômica enfim estava determinada: prótons, elétrons e nêutrons. No entanto a descoberta do nêutron levantou uma questão importante: que força é essa que consegue manter os prótons e os nêutrons confinados no núcleo? Uma vez que os prótons se repelem por terem a mesma carga, para que existam no núcleo, deverá haver uma força de atração próton-próton que sobrepuje a repulsão coulombiana a pequenas distâncias. Força similar deveria exercer-se entre prótons e nêutrons e entre nêutrons. Em 1935, H. Yukawa teve a idéia de atribuir as forças nucleares à existência de um novo campo de forças criado por prótons e nêutrons, responsável pelas forças nucleares¹. A proposta de Yukawa era contrária ao preconceito dos físicos da época que se opunham à idéia de novas partículas. Bastariam o elétron, o próton e o nêutron para o

atomismo da matéria. Em 1947, importante experiência realizada por M. Conversi, E. Pancini e O. Piccioni pôs em evidência a possível existência na radiação cósmica de mésons com interação forte, como propôs Yukawa, mas também de mésons com interações 10^{12} vezes mais fraca¹. Esta hipótese de dois mésons, formulada por R. Marshak e H. Bethe foi comprovada por C. Lattes, H. Muirhead, G. Occhialini e C. Powell, que puseram em evidência os mésons de Yukawa, chamados mésons π ou píons. Em 1948, Lattes conseguiu produzir estas partículas no ciclotron de Berkeley, em colaboração com Eugene Gardner, confirmando suas interações fortes com os núcleons (prótons e nêutrons) e sua desintegração fraca em múons¹. Na década de 60 havia mais de cinquenta partículas subatômicas descobertas, e as partículas como prótons e nêutrons, até então consideradas fundamentais, segundo M. Gell'man e G. Zweig independentemente seriam compostas de unidades mais elementares chamadas de quarks. Portanto as partículas fundamentais que compõem o átomo são os quarks e os léptons (partículas de massa leve) e toda a matéria existente é formada apenas por essas partículas elementares (**Figura 1**).

Léptons Quarks			
	<i>u</i>	<i>c</i>	<i>t</i>
	up	charmoso	top
	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>b</i>
	down	estranho	bottom
	ν_e	ν_μ	ν_τ
Léptons	e- Neutrino	μ - Neutrino	τ - Neutrino
	<i>e</i>	μ	τ
	elétron	muon	tau
I II III			
A Geração da Matéria			

Figura 1. Partículas fundamentais que compõem o átomo*

*Extraída da ref. 3

Esta figura representa as partículas fundamentais e suas gerações. O termo geração indica a estabilidade dessas partículas, as mais estáveis estão presentes na primeira geração.

1.2 MODELO DE QUARKS

O desenvolvimento dos aceleradores de partículas, a partir da década de 30, contribuiu significativamente para a descoberta de novas partículas elementares. No início dos anos 60 já se conheciam dezenas delas e era grande a descrença neste elevado número de partículas como entidades fundamentais da matéria. Em 1964, M. Gell'mann, Y. Ne'eman e G. Zweig, trabalhando de forma independente, propuseram que os mais de cem bárions e mésons conhecidos, inclusive prótons e nêutrons, eram compostos de partículas fundamentais, os quarks, com spin $\frac{1}{2}$ e carga elétrica $\pm 2/3e$ ou $\pm 1/3e$, como descritos na **Tabela 1**⁴. Segundo esta teoria, a chamada Cromodinâmica Quântica (QCD), considera-se que existam seis variedades (ou sabores) de quarks, subdivididos em três grupos (também chamados de gerações) de dois quarks cada.

Tabela 1. Propriedades dos quarks*

Gerações	Sabor	Carga elétrica	Massa (MeV)
Primeira	u (up)	+2/3e	1,5 - 4,5
	d (down)	-1/3e	5,0 - 8,5
Segunda	s (strange)	-1/3e	80 - 155
	c (charmed)	+2/3e	1000 - 1400
Terceira	b (bottom)	-1/3e	4000 - 4500
	t (top)	+2/3e	174300 ± 5100

*Extraído da ref.5

Um bárion seria composto por três quarks, enquanto que um méson seria formado por um par quark-antiquark. De forma semelhante ao bárion, um anti-bárion seria formado por três antiquarks.

A Tabela 2 apresenta os principais léptons, mésons e bárions estáveis, com os dados referentes ao spin J , massa de repouso m_0 e vida média τ .

Tabela 2. Propriedades de Leptons e Hadrons*

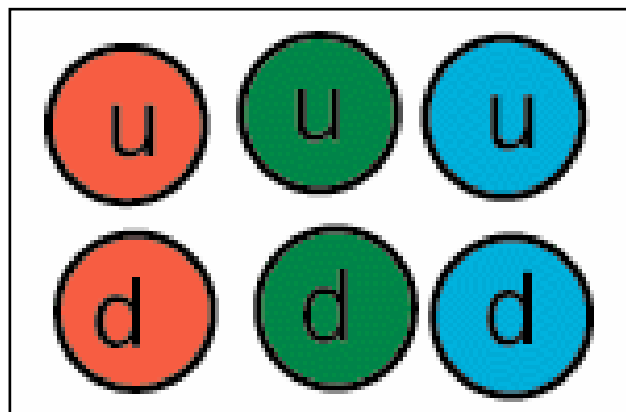
Partículas		J	m_0	τ
Léptons	e	1/2	0,510998903 MeV	$> 4,6 \cdot 10^{26}$ anos
	μ	1/2	105,658357 MeV	$2,19703 \cdot 10^{-6}$ s
	τ	1/2	1776,99 MeV	$290,6 \cdot 10^{-6}$ s
Mésons	π^+, π^-	0	139,5699 MeV	$2,603 \cdot 10^{-8}$ s
	π^0	0	134,9764 MeV	$8,4 \cdot 10^{-17}$ s
Bárions	p	1/2	938,27200 MeV	$> 1,6 \cdot 10^{25}$ anos
	n	1/2	939,56533 MeV	887,0 s
	Λ	1/2	1115,683 MeV	$2,632 \cdot 10^{-10}$ s

*Extraído da ref. 5

Os bárions obedecem ao Princípio de Exclusão de Pauli (são férmions, i.e., têm spin semi-inteiro) e incluem partículas como próton e nêutron (spin 1/2). Os mésons obedecem à estatística de Bose-Einstein e incluem os píons (spin 0). Segundo o Princípio de Exclusão de Pauli, dois ou mais férmions não podem jamais ocupar o mesmo estado quântico. No entanto surge uma importante contradição na descrição dos hadrons⁶. Como os quarks são férmions, todos os estados quânticos formados por estas partículas devem ser anti-simétricos, ou seja, a função de onda do hadron deve mudar de sinal por uma troca de dois quarks idênticos. certos bárions, como o Ω^- (sss) ou Δ^{++} (uuu) parecia ocorrer uma violação da estatística de Fermi. No caso do bárion omega Ω^- (sss), por exemplo, sua função de onda (φ) deve ser anti-simétrica pela troca de coordenadas de quaisquer dos quarks s. A função de onda (φ) do bárion é produto das funções de

onda que descrevem a parte espacial (ϕ) e a de spin, (χ). Os spins são aditivos para determinar o spin total do hadron: se cancelam se estiverem em posições opostas ou se adicionam se estiverem na mesma direção. Sabe-se, porém que este bárion (Ω^-) tem spin total igual à $3/2$, o que significa uma função de onda de spin simétrica χ_s . Sabe-se também que os três quarks estão no estado mais baixo de energia, com o momento angular nulo (o que implica também numa função de onda espacial simétrica, ϕ_s . Portanto, o produto: $\phi_s \cdot \chi_s$ resultará em uma função de onda total simétrica, e não anti-simétrica como requer a estatística de Fermi. Estas discussões causaram grande preocupação, pelo fato do Princípio de Pauli estar sendo violado, a não ser que algo seja diferente nestes quarks. Esta contradição foi resolvida ao se admitir um novo número quântico para os quarks, a cor (vermelho, verde e azul). **(Figura 2).**

Figura 2. Números Quânticos de cor dos quarks up e down*



*Extraída da ref.7

Assim cada sabor de quark pode carregar três cores diferentes: vermelha, verde e azul. Com a introdução da cor, admite-se que a função de onda total do bárion será anti-simétrica pela troca dos índices de cor de quaisquer dos quarks e o paradoxo não mais existe: os quarks se comportam como férmions pela troca de todas suas coordenadas, incluindo as coordenadas de cor. Na realidade o atributo não era verdadeiramente relacionado a uma cor, e sim ao conceito. A inclusão do conceito cor para descrever os hadrons têm tido respaldo também

experimental. Como exemplo, a taxa de decaimento do pión neutro em dois fótons: ($\pi^0 \rightarrow 2\gamma$), o tempo de vida calculado é um fator de nove maior do que o tempo de vida observado. A introdução de três cores de quarks “d” e três cores de quarks “u” acrescentaram um fator de correção de 3x3 ou nove comparado ao modelo sem cores. Esse fator de nove dá o fator de correção necessário para que os valores experimentais e calculados coincidam⁶.

O conhecimento atual acerca dos quarks é proveniente da análise do comportamento dos hadrons em experimentos de espalhamento a altas energias, que de fato têm comprovado que prótons e nêutrons possuem estruturas internas (**Figura 3**).

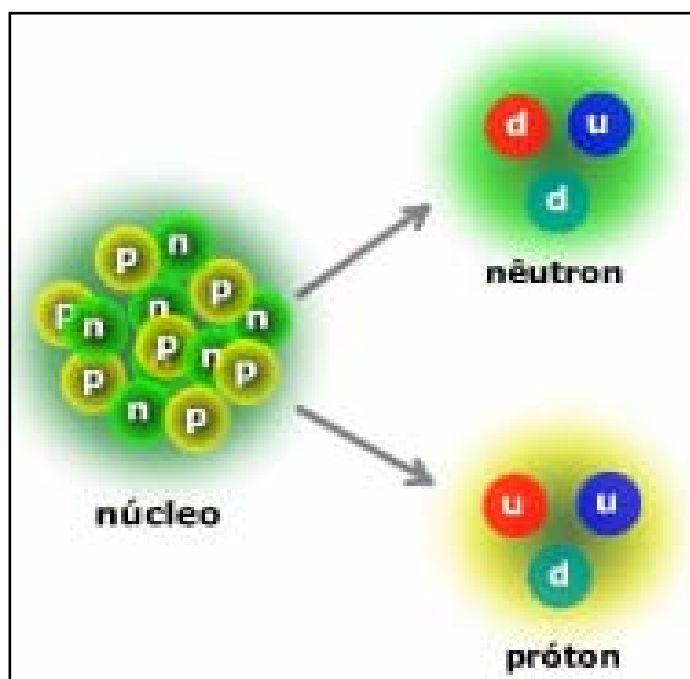


Figura 3. Modelo de Quarks para o próton e o nêutron*

*Extraído da ref. 8

Entre 1967 e 1973, usando o Acelerador Linear de Stanford (SLAC), J. I. Friedman, H. W. Kendall e R. E. Taylor acelerando elétrons com energia acima de 20 GeV para uma colisão com o próton, observaram que o espalhamento de elétrons indicava que os prótons eram constituídos por partículas com cargas do tipo $+2/3$ (u) e $-1/3$ (d) da carga eletrônica. Os três receberam o prêmio Nobel de Física em 1990 pela descoberta.

Uma grande importância do modelo de quarks é que ele nos permite obter todos os números quânticos e boa parte das propriedades dos hadrons, como por exemplo, momento magnético, paridade, entre outras. Outra característica relevante dos quarks, além das cargas fracionárias, é o fato de nunca terem sido isolados. No entanto todos já foram identificados através da análise das propriedades dos hadrons.

Segundo o modelo padrão, os quarks, assim como todas as partículas existentes, estão sujeitas a quatro tipos de forças de interação fundamentais: gravitacionais, fracas, eletromagnéticas e fortes. A interação forte, que ocorre nos hadrons, é explicada pela QCD. A QCD foi construída em total analogia com a eletrodinâmica quântica (QED). Assim, o análogo da QCD ao fóton da QED é o glúon. Em outras palavras, o glúon é o quantum do campo da QCD, da mesma forma que o fóton é o quantum do campo eletromagnético. O spin do glúon, semelhante ao do fóton, é igual a um. Segundo a QCD, os quarks interagem, trocando gluons entre si.

1.3 DECAIMENTO β^-

Os primeiros resultados experimentais envolvendo o decaimento β^- surgiram em meio de um certo mistério⁹. Experimentalmente o que aparecia nos detectores eram somente elétrons, e de forma surpreendente a energia cinética desses elétrons produzia um espectro contínuo, em vez de um espectro discreto, como era esperado a exemplo dos casos conhecidos do decaimento gama e do decaimento alfa.

Outro aspecto relevante no decaimento β^- é a conservação do momento angular orbital total, o que não ocorria, por exemplo, no decaimento do nêutron livre:

$$n \rightarrow p + e^- \quad (1)$$

Sendo os spins do nêutron, próton e elétron iguais a $\frac{1}{2}$, o momento angular total do nêutron tem valor inteiro, já o lado direito da equação acima tem

valor inteiro. Portanto algo faltava à reação acima que conservasse o momento angular total. Com o objetivo de manter a conservação de momento angular e energia, em 1931 W. Pauli postulou a existência de uma terceira partícula no estado final do decaimento β^- :

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu} \quad (2)$$

Este trabalho rendeu a Pauli o Prêmio Nobel de Física de 1945. Anos depois E. Fermi batizou esta partícula de neutrino, com as seguintes propriedades: carga nula, spin $\frac{1}{2}$ e massa de repouso aproximadamente igual a zero.

A hipótese do neutrino só foi confirmada em 1956, por Reines, Cowan e colaboradores, através da detecção simultânea do nêutron e do pósitron, na seguinte reação de absorção do antineutrino⁹:

$$\bar{\nu} + p \rightarrow n + e^+ \quad (3)$$

A existência de três corpos no estado final explicou também a continuidade do espectro dos elétrons.

Segundo o modelo de quarks, no decaimento β^- o nêutron se transforma num próton quando o quark de sabor “d” muda para o sabor “u” e emite uma partícula, chamada bóson w^- , que possui um tempo de vida muito curto e conseqüentemente logo decai pela emissão de um elétron e um antineutrino **(Figura 4)**.

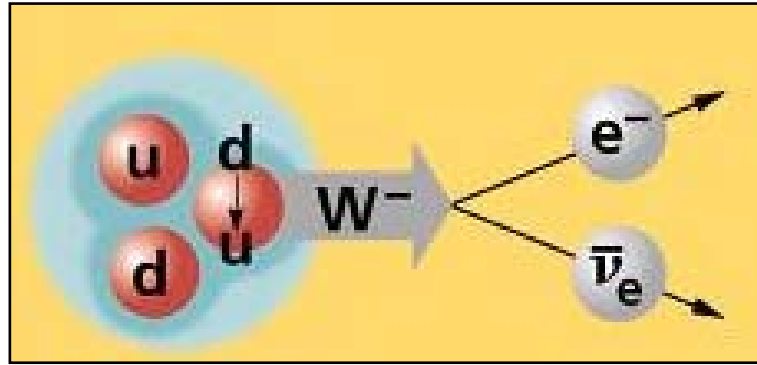


Figura 4. Decaimento β^- segundo o modelo de quarks*
*Extraído da ref.8

A identificação do bóson (W^-) no final de 1982 no CERN (Centre European de la Recherche Nucleaire) em Genebra ofereceu mais uma importante evidência experimental para o modelo de quarks.

1.4 MODELOS HADRÔNICOS MOLECULARES: NOSSAS PROPOSTAS CENTRAIS

As cargas fracionárias são uma importante característica observada nos quarks. Considerando esta propriedade, e a conservação da carga elétrica, o quark down pode ser escrito como:

$$d(-1/3e) = u(+2/3e) + e(-1e) \quad (4)$$

Esta nossa hipótese não contradiz qualquer fundamento básico da QCD e também foi considerada por Y. Nambu ⁴, afirmando que sendo o quark d mais pesado que o quark u, pode ocorrer a mesma reação que ocorre no decaimento β^- :

$$d \rightarrow u + e + \bar{\nu} \quad (5)$$

Considerando a hipótese proposta na eq. 4 ($d = u + e$), temos:

$$\text{próton} = uuu + e \quad (6)$$

$$\text{nêutron} = uuu + 2e \quad (7)$$

Sistemas similares a estes são as moléculas com simetria D_{3h} : H_3^+ , isoeletrônica com o nêutron, e H_3^{++} , isoeletrônica com o próton. A diferença, além das dimensões, é que nas moléculas de hidrogênio as cargas nucleares são inteiras, enquanto que naqueles hádrons elas são fracionárias do tipo $+2/3$. Os modelos moleculares aqui propostos para o próton (H_3^{++}) e o nêutron (H_3^+) descrevem o decaimento β^- como um processo de ionização:

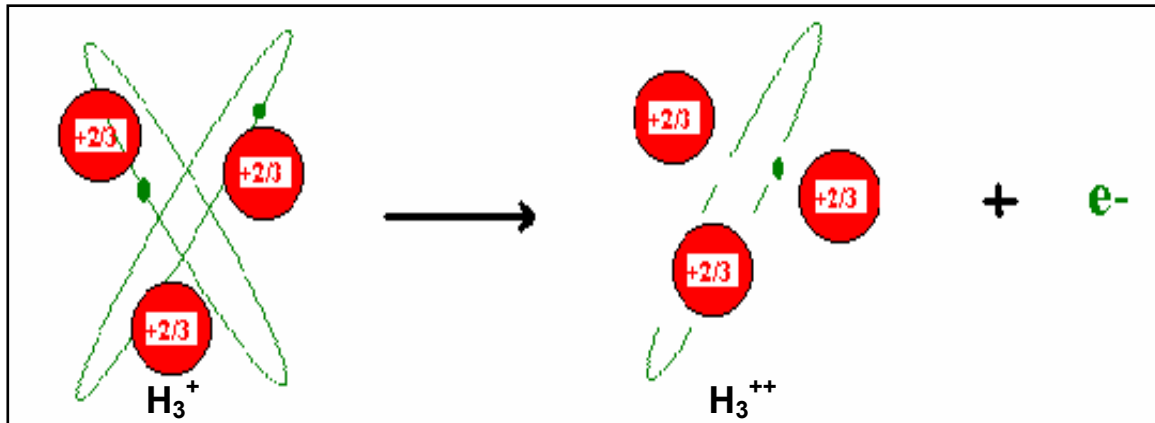


Figura 5. Decaimento β^- segundo o modelo molecular

Evidentemente uma segunda ionização (o que seria correspondente ao decaimento do próton) envolveria uma energia (muito) maior. Inclusive talvez nem fosse possível já que o sistema ficaria com apenas três centros positivos, levando a uma separação dos três centros, o que seria uma violação do confinamento de quarks. Estes sistemas explicam qualitativamente o decaimento β^- como um processo de ionização e também permitem importantes análises quantitativas como mostraremos no capítulo 3.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO TEÓRICO

2. PROCEDIMENTO TEÓRICO

Neste capítulo serão abordados os principais aspectos da metodologia aplicada no desenvolvimento do trabalho: a equação de Schrödinger, a aproximação de Born-Oppenheimer, o teorema Virial e questões relativas às funções de base.

2.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO

Propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares podem ser estudadas através de funções matemáticas que descrevem o comportamento dos elétrons em torno de núcleos atômicos. Este formalismo matemático baseia-se na resolução da equação de Schrödinger. A energia e muitas outras propriedades de um sistema qualquer no estado estacionário podem ser obtidas pela resolução dessa equação independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (8)$$

onde R e r representam, respectivamente, as coordenadas dos M núcleos e N elétrons, $\hat{H}$ o operador Hamiltoniano que contém operadores referentes aos termos de energia do sistema, E representa a energia total e Ψ a função de onda, solução da equação diferencial. $\hat{H}$ é dado pela soma das partes cinética e potencial.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (9)$$

Sua descrição completa não relativística é dada por:

$$\hat{H} = T_{elet}(r) + T_{nucl}(R) + V_{nucl-elet}(R, r) + V_{elet-elet}(r) + V_{nucl-nucl}(R) \quad (10)$$

Sendo T_{elet} o operador de energia cinética dos elétrons, T_{nucl} o operador de energia cinética dos núcleos e $V_{nucl-elet}$, $V_{elet-elet}$ e $V_{nucl-nucl}$ os operadores de energia

potencial de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.

$$\hat{T}_e = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \quad (11)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (12)$$

$$\hat{V}_{ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[- \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right) \right] \quad (13)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{i>j=1}^N \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) \right] \quad (14)$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{\substack{A,B=1 \\ A>B}}^M \left(\frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \right) \right] \quad (15)$$

Onde Z_A é a carga nuclear do núcleo A , r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A , R_{AB} a distância entre o núcleo A e o núcleo B e r_{ij} a distâncias entre os elétrons i e j .

Assim, os hamiltonianos dos sistemas quark-elétrons aqui propostos para o próton e o nêutron podem ser escritos como:

$$H(P) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 - \frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{A=1}^3 \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_{i=1}^3 \sum_{A=1}^3 \left(\frac{2/3}{r_{iA}} \right) + \sum_{A,B>A=1}^3 \left(\frac{(2/3)^2}{r_{AB}} \right) \right] \quad (16)$$

$$H(N) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 - \frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{A=1}^3 \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_{i=1}^2 \sum_{A=1}^3 \left(\frac{2/3}{r_{iA}} \right) + \sum_{A,B>A=1}^3 \left(\frac{(2/3)^2}{r_{AB}} \right) + \sum_{i,j>i=1}^2 \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \right] \quad (17)$$

2.2 APROXIMAÇÃO BORN-OPPENHEIMER

Poucos são os casos em que se conhece uma solução analítica exata para a equação de Schrödinger. Para o átomo de Hidrogênio, que apresenta apenas o acoplamento elétron-núcleo, a equação de Schrödinger apresenta solução exata. Tentativas para resolver a equação de Schrödinger em sistemas multi-eletrônicos levaram à proposição e construção de modelos físico-matemáticos simplificados que permitem o tratamento para estes sistemas contornando as dificuldades criadas pelos acoplamentos de variáveis¹⁰. Uma importante contribuição para resolução da equação de Schrödinger independente do tempo em sistemas moleculares foi dada em 1927 por M. Born e J.R. Oppenheimer¹¹ que criaram a aproximação Born-Oppenheimer, um tratamento matemático propiciando a resolução da equação de Schrödinger para o movimento eletrônico independente do movimento nuclear.

Os termos de energia de um espectro molecular são geralmente compostos de partes com várias ordens de magnitude, em que a maior contribuição vem do movimento eletrônico sobre os núcleos, em seguida vem a contribuição da vibração nuclear e finalmente a da rotação nuclear. A possibilidade de tal classificação é baseada nos valores comparativos de massas nucleares e eletrônicas¹¹. Born e W. Heisenberg, do ponto de vista da teoria quântica e com o auxílio da mecânica clássica, mostraram que os termos de energia aparecem em ordem crescente com respeito à razão $(m/M)^{1/2}$, onde m é a

massa eletrônica e M a média da massa nuclear. No entanto, utilizando este tratamento, a rotação e a vibração nuclear aparecem ambas na segunda ordem, contradizendo os resultados empíricos, que apresentavam números quânticos rotacionais pequenos. O problema foi resolvido por Born e Oppenheimer em um novo ponto de vista mecânico quântico, que utilizaram a razão $(m/M)^{1/4}$ para obter a ordem natural dos termos de energia. Born e Oppenheimer consideraram que, a cada momento ao longo do movimento nuclear, a distribuição eletrônica espacial dependerá apenas das posições instantâneas do núcleo, se ajustando às correspondentes posições nucleares, de modo a manter sempre mínima a energia molecular¹². Assim, a aproximação Born-Oppenheimer (ABO) separa o movimento nuclear do movimento eletrônico,

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{núcleos}}(\vec{R}) + \hat{H}_{\text{elétrons}}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (18)$$

Com esta separação, a função a função de onda pode ser fatorada em um produto do tipo:

$$\Psi(\hat{R}, \hat{r}) = K_{\text{núcleos}}(\vec{R}) M_{\text{elétrons}}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (19)$$

Em que M corresponde a uma função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger para um conjunto fixo de coordenadas nucleares. A equação eletrônica é resolvida utilizando uma aproximação para a interação entre os N elétrons do sistema, e K corresponde a uma função de onda associada basicamente como os movimentos nucleares, descrevendo os estados vibracionais, rotacionais e translacionais do núcleo. A separação de Born-Oppenheimer para o movimento eletrônico e nuclear tem sido fundamental como base de muitas aplicações de mecânica quântica em moléculas e sem dúvida tem produzido uma grande simplificação matemática na resolução da equação de Schrödinger para diversos sistemas moleculares.

De fato, esta aproximação é bastante apropriada e, portanto, muito utilizada em sistemas moleculares convencionais. Ela também será útil na descrição de nossos modelos moleculares para prótons e nêutrons, conforme mostraremos no capítulo 3.

2.3 TEOREMA VIRIAL

O teorema virial é uma ferramenta muito importante para se adquirir um profundo conhecimento dos sistemas físicos, como demonstrou V. Fock aplicando o teorema a um átomo não relativístico¹³. Este tratamento pode ser facilmente estendido também para moléculas não relativísticas, como demonstrou J. C. Slater em 1930 ao observar que o teorema virial é um princípio geral pouco usado no estudo de estrutura molecular¹⁴. No entanto, o teorema virial não está restrito apenas a sistemas não relativísticos, mas pode ser aplicado também ao estudo de átomos e moléculas relativísticas¹³.

Segundo P. O. Löwdin¹⁵ o teorema virial tem uma relação direta com a mecânica quântica moderna, e pode ser derivado de uma transformação de escala. Uma transformação da escala dá um melhor ajuste da função de onda ao domínio do espaço que realmente é ocupado pelo sistema considerado. Na prática, o procedimento de transformação de escala é uma ferramenta simples, mas de grande importância para melhorar a energia na solução da equação de Schrödinger para átomos e moléculas com muitos elétrons¹⁵. Assim, no tratamento dado ao átomo de Hélio, E. A. Hylleraas introduziu um procedimento de transformação de escala através do uso de um fator de escala como um parâmetro variável (citado em referência 15). Por sua vez, Fock forneceu uma simples derivação do teorema virial por métodos do princípio variacional (citado em referência 15) e Slater aplicou o teorema virial em sistemas moleculares considerando os núcleos fixos¹⁴. Na mecânica quântica não relativística, a energia total consiste em dois termos, a energia cinética e a energia potencial, sendo ambas, com a ajuda do teorema virial, serem obtidas apenas da energia total e da derivada dela em relação à distância internuclear (no caso de uma molécula).

O tratamento mecânico-quântico do teorema virial foi demonstrado por Slater¹⁴:

Em mecânica clássica, o teorema virial afirma que:

$$\overline{\sum_i m_i \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2} = - \overline{\sum_i x_i F x_i} \quad (20)$$

onde a barra denota o valor médio e F_x , é a componente x da força da partícula; o lado esquerdo da equação é $2T$, onde T é a energia cinética do sistema. Este teorema também vale em mecânica quântica. Consideremos a equação de Schrödinger para um sistema de N partículas:

$$\sum_i -\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + (V - E)\psi = 0 \quad (21)$$

Operando na equação 21 com:

$$x_i \psi^* \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (22)$$

Obtém-se:

$$\sum_i -\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} x_j \psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} + x_j \psi^* (V - E) \frac{\partial \psi}{\partial x_j} = 0 \quad (23)$$

De 21 tem-se:

$$x_j \psi^* (V - E) \frac{\partial \psi}{\partial x_j} = \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} \quad (24)$$

Substituindo 24 em 23, e somando sobre j , resulta em:

$$\sum_i -\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \sum_j x_j \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} \right) + \psi^* \left(\sum_j x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \psi = 0 \quad (25)$$

É possível integrarmos o primeiro termo na equação 25:

$$\begin{aligned} \psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\sum_j x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j}}{\psi^*} &= \sum \left(\psi^* \frac{\partial x_j}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} + \psi^* x_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_j} - x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} \right) = \\ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_i} &+ \sum_j \left(\psi^* x_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_j} - x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

Portanto:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\sum_j x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j}}{\psi^*} \right] = 2\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \sum_j x_j \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} \right) \quad (27)$$

ou

$$\sum_j x_j \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} \right) = -2\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\sum_j x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j}}{\psi^*} \right] \quad (28)$$

quando 28 é integrada em relação a x_i , o último termo desaparece, pois o termo ψ^{*2} é zero em $\pm \infty$.

Integrando 25, obtém-se:

$$2\sum_i -\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} d\tau = -\int \psi^* \left(\sum_j x_j - \frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \psi d\tau \quad (29)$$

Sabendo que:

$$Fx_j = - \frac{\partial V}{\partial x_j} \quad (30)$$

a equação 29 pode também ser escrita como :

$$2 \int \psi^* \left(\sum_i - \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi d\tau = - \int \psi^* \left(\sum_j x_j Fx_j \right) \psi d\tau \quad (31)$$

ou

$$2\bar{T} = - \overline{\sum_j x_j Fx_j} \quad (32)$$

Se a energia potencial surge inteiramente da interação das partículas carregadas, o termo:

$$\overline{\sum_j x_j Fx_j} \quad (33)$$

conduz a uma forma particularmente simples. O potencial V para, um dado sistema pode ser escrito como:

$$V = \sum_{m \neq n} V_{m \neq n} \quad (34)$$

Em que:

$$V_{mn} = \frac{Q_m Q_n}{r_{mn}} \quad (35)$$

onde que Q_m e Q_n são as cargas das partículas m e n, e r a distância uma da outra. Calcula-se agora a quantidade:

$$\sum x_j - \left(\frac{\partial V_{mn}}{\partial x_j} \right)$$

para um par de partículas.

Sabendo que:

$$r_{mn} = \sqrt{(x_m - x_n)^2 + (y_m - y_n)^2 + (Z_m - Z_n)^2} \quad (36)$$

Tem-se:

$$\frac{\partial r_{mn}}{\partial x_m} = \frac{(x_m - x_n)}{r_{mn}} \quad \text{e} \quad \frac{\partial r_{mn}}{\partial x_n} = -\frac{(x_m - x_n)}{r_{mn}} \quad (37)$$

Sabendo que:

$$\frac{\partial V}{\partial x_m} = \frac{\partial V}{\partial r_{mn}} \frac{\partial r_{mn}}{\partial x_m} \quad (38)$$

Obtém-se o resultado:

$$\sum x_j - \left(\frac{\partial V_{mn}}{\partial x_j} \right) = \frac{-E_m E_n}{r_{mn}^3} \{ (x_m - x_n)^2 + (y_m - y_n)^2 + (Z_m - Z_n)^2 \} = \frac{-Q_m Q_n}{r_{mn}} = -V_{mn} \quad (39)$$

Ou somando sobre todos os pares:

$$\sum x_j - \left(\frac{\partial V_{mn}}{\partial x_j} \right) = V \quad (40)$$

Para o caso particular de um sistema com partículas carregadas, a equação 32 transforma-se em:

$$2\bar{T} = -\bar{V} \quad (41)$$

Para uma molécula diatômica, o teorema virial pode ser colocado numa forma mais útil se a energia potencial do núcleo (energia eletrônica) for $E(R)$, e a força externa requerida para fixar o núcleo em uma distância R for:

$$\frac{\partial E(R)}{\partial R} \quad (42)$$

Se for empregada esta força no núcleo, o teorema virial:

$$2\bar{T} = -\sum_j x_j F x_j \quad (43)$$

Transforma-se em :

$$2\bar{T}' = -\bar{V}' - \frac{r \partial E(R)}{\partial R} \quad (44)$$

Em que $\bar{T}'$ é a energia cinética apenas dos elétrons e $\bar{V}'$ a energia potencial das forças eletrostáticas. Sabendo que o núcleo não possui

energia cinética para este caso, a energia E é igual a $\bar{T}' + \bar{V}'$. Usando esta relação, podemos resolver a equação 23 para T' e V' separadamente, obtendo:

$$\bar{T}' = -E - R \frac{\partial E}{\partial R} \quad (45)$$

$$\bar{V}' = 2E + R \frac{\partial E}{\partial R} \quad (46)$$

Considerando então, os núcleos fixos temos:

$$\bar{T}' = -E \quad (47)$$

e

$$\bar{V}' = 2E \quad (48)$$

Com o uso destas relações, a energia total dos sistemas aqui propostos para prótons e nêutrons pôde ser facilmente obtida apenas da energia potencial.

2.4 FUNÇÕES BASE

Além das metodologias apropriadas para se obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger, um bom cálculo teórico começa pela escolha adequada do conjunto de funções base. Para a representação da estrutura eletrônica de sistemas microscópicos podem ser usados diferentes modelos matemáticos. Um dos mais importantes utilizados é o modelo Hartree-Fock¹⁶. J.J. Roothaan¹⁷ foi responsável por uma importante contribuição neste modelo no que diz respeito à escolha das funções matemáticas utilizadas para representar os orbitais. Ele formulou a técnica conhecida como Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA). Os orbitais moleculares podiam ser obtidos a partir das combinações de M funções matemáticas que representavam os orbitais atômicos (ϕ).

$$\psi(i) \approx \sum_{j=1}^M c_{ij} \phi(j) \quad (49)$$

Os termos c_{ij} representam os coeficientes de combinação, e fornecem a contribuição do j-ésimo orbital atômico para o i-ésimo orbital molecular. Estes orbitais atômicos são obtidos através da combinação de K funções matemáticas também conhecidas por conjunto de funções de base (X):

$$\phi(i) = \sum_{j=1}^K d_{ij} X(j) \quad (50)$$

Todos os coeficientes desta combinação linear são parâmetros que podem ser otimizados com o objetivo de minimizar a energia do sistema. No entanto, não apenas os coeficientes da combinação linear são ajustáveis variacionalmente. Há outros parâmetros que também podem ser otimizados. Funções de Slater e Gaussianas por exemplo dependem dos parâmetros α e ζ respectivamente. Quando se coloca um conjunto de funções de base sobre um

átomo, os expoentes α e ζ (definidos em seguida) por exemplo podem ser otimizados de maneira tal que a energia do sistema onde foram otimizados seja mínima¹⁸. Da mesma forma que os expoentes são otimizados variacionalmente no ambiente atômico, podem também ser ajustados em sistemas moleculares e adequá-los a esse ambiente.

A escolha das funções matemáticas utilizadas como conjuntos de base e quantas funções de base devem ser utilizadas na representação do sistema químico a ser estudado, são questões que precisam ser resolvidas para o modelo Hartree-Fock-Roothaan ser utilizado de maneira adequada. Essas questões são discutidas, por exemplo, por E. R. Davidson e D. Feller¹⁹, que apresentam sugestões de escolha dos “melhores” conjuntos de bases. Estudos encontrados na literatura comprovam que três aspectos norteiam a escolha do tipo e número de funções de base¹⁹:

- A facilidade de ajuste com relação ao sistema em que está sendo utilizado, propiciando a obtenção de propriedades físicas compatíveis com os resultados experimentais;
- O número de funções de base a ser utilizado deve corresponder ao de uma série completa, ou tão próximo desta quanto possível;
- Aspecto computacional: a determinação de todas as integrais necessárias ao cálculo de qualquer propriedade do sistema.

2.4.1 FUNÇÕES HIDROGENÓIDES

São funções matemáticas que foram aplicadas na resolução das equações de Hartree-Fock principalmente por terem sido obtidas como solução exata da equação de Schrödinger para átomos monoelétrônicos e corresponderam a funções orbitais para esses átomos.

Em átomos monoelétrônicos as funções hidrogenóides em coordenadas polares é representada assim:

$$X_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (51)$$

em que:

- $$R_{nl}(r) = r^l e^{(-Zr/n)} \beta_{n+1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{n} \right) \quad (52)$$

- $Y_{lm}(\theta, \phi)$ correspondem aos harmônicos esféricos.
- β são os polinômios associados de Laguerre.
- n e l são os números quânticos e Z a carga nuclear.

2.4.2 FUNÇÕES DE SLATER

A representação matemática das funções de Slater é parecida com as funções hidrogenóides, porém substituindo-se a parte radial por:

$$R_n(r, \zeta) = N(r, \zeta) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (53)$$

em que o fator de normalização $N(n, \zeta)$ corresponde a:

$$N(n, \zeta) = \frac{(2/\zeta)^{(n+1/2)}}{[(2n)!]^{1/2}} \quad (54)$$

e ζ é um parâmetro que é ajustado, sendo função de algum critério predeterminado. Geralmente o critério de energia mínima é utilizado para determinar o seu valor.

Um aspecto importante que diferencia as funções hidrogenóides das de Slater, está no fato que as primeiras são funções ortogonais e, enquanto as funções de Slater são não-ortogonais. A utilização das funções de Slater (STO) em cálculos *ab initio* permite uma descrição melhor dos OM. No entanto, o custo computacional para a resolução das integrais de repulsão eletrônica é significativamente maior do que quando são utilizadas funções gaussianas.

2.4.3 FUNÇÕES GAUSSIANAS

As funções gaussianas são geralmente usadas como funções de base em cálculos de orbital molecular. Foram introduzidas em cálculos computacionais de OM em 1950 por S.F. Boys²⁰. Atualmente são bastante empregadas em cálculos *ab initio* devida sua relativa facilidade na resolução das integrais. Sua representação em termos de coordenadas cartesianas é:

$$G_{lmn}(x, y, z; \alpha) = N(l, m, n; \alpha) x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (55)$$

Em que:

- $N(l, m, n; \alpha)$ é a constante de normalização
- x, y e z são as coordenadas eletrônicas cartesianas
- l, m, n são conjuntos de números inteiros ou iguais a zero, caracterizam a simetria das funções de base.

Além do fator de normalização, pode ser observada uma diferença importante entre a função radial de Slater e a função radial Gaussiana. O termo exponencial, que na função gaussiana encontra-se elevado ao quadrado. Esta diferença parece ser pequena, mas na realidade introduz uma importante propriedade nas funções gaussianas: O produto de duas ou mais funções gaussianas resultará sempre em uma função também gaussiana²¹.

Ex:

O cálculo da integral de recobrimento entre as funções gaussianas $F(\alpha_i, r_A)$ e $F(\alpha_j, r_B)$ centradas nas coordenadas $A(A_x, A_y, A_z)$ e $B(B_x, B_y, B_z)$, e que têm como produto a função gaussiana $F(\alpha_K, r_C)$ centrada em $C(C_x, C_y, C_z)$, pode ser representado matematicamente por:

$$\iiint F(\alpha_i, r_A) \cdot F(\alpha_j, r_B) dx dy dz = K \iiint F(\alpha_K, r_C) dx dy dz \quad (56)$$

Com isso a integral pode ser fatorada assim:

$$\iiint F(\alpha_K, r_C) dx dy dz = \int F(\alpha_K, x_C) dx \int F(\alpha_K, y_C) dy \int F(\alpha_K, z_C) dz \quad (57)$$

E, portanto, agora cada uma das integrais nas respectivas coordenadas possuem uma solução conhecida. Esta propriedade descrita possibilita o cálculo analítico de integrais de energia para o método HF.

Devido à dificuldade de realização dos cálculos de integrais STO, de forma aproximada pode-se realizar um cálculo no qual se permanece como as bases conceituais às funções de Slater (STO), no entanto representadas por expansões fixas de funções gaussianas (GTO). Essas funções são chamadas de bases mínimas. Uma das mais utilizadas é a STO-3G (contém expansões de gaussianas de três termos para representar uma função STO).²⁰

Os expoentes alfa das funções gaussianas podem ser otimizados a partir de séries geométricas. K. J. Ruedenberg²² propôs que os expoentes otimizados de funções de base gaussianas em ambiente atômico poderiam ser representados por uma série geométrica. R. Custódio e J. D. Goddard (1993)²³ apresentam uma maneira simplificada de obter expoentes de funções base:

$$\alpha_{i+1}(k) = \frac{\alpha_i^2(k)}{\alpha_{i-1}(k)} \quad (58)$$

Em que: $\alpha_i(k)$ e $\alpha_{i-1}(k)$ são os menores expoente de um determinado tipo de função de base k, sendo $\alpha_i(k) > \alpha_{i-1}(k)$ e $\alpha_{i+1}(k)$ o expoente da função a ser adicionado. Caso seja necessário incluir mais termos para a função de simetria k, pode-se utilizar a mesma expressão empregando-se os dois menores expoentes desta espécie considerando-se também o expoente da função determinado previamente. Este processo pode, em princípio ser repetido indefinidamente e gerar um maior número de funções.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo analisaremos inicialmente o balanço de massa na hipótese proposta para representar o quark d como um sistema composto pelo quark u e um elétron. Em seguida será discutida a aplicação do teorema virial no cálculo da energia cinética dos sistemas formados por quarks e elétrons. Posteriormente apresentaremos os resultados dos cálculos de energias e de raios de distribuição de carga para os sistemas atômicos e moleculares aqui propostos.

3.1 BALANÇO DE MASSA NO SISTEMA ATÔMICO

Antes de investigarmos os sistemas moleculares propostos para o próton (H_3^{++}) e o nêutron (H_3^+) vamos realizar um estudo do balanço de massa da hipótese proposta $d = u + e$ (aqui denominado $H^{-1/3}$):

$$m_d = m_u + m_e + E_{lig} / c^2 \quad (59)$$

onde E_{Lig} / c^2 representa a massa associada a energia de ligação do elétron ao núcleo de carga $+2/3$. Os quarks possuem massas com valores estimados⁵ (Tabela 1). Considerando então as massas dos quarks down e up, 6,5 e 4,5 MeV respectivamente, temos:

$$E_{lig} / c^2 = 1,49 MeV$$

Esta energia é milhões de vezes maior que a energia de ligação do estado fundamental do sistema “atômico” formado por um elétron girando em torno do quark u (carga $+2/3$). A energia total calculada pelo modelo de Bohr, incluindo a correção da massa reduzida, é igual a -5,55 eV. Portanto, não se trata de um sistema quarkônico usual, desses que, mesmo sendo exóticos por possuírem núcleos de cargas fracionárias, têm raio de Bohr da ordem de Angstrom²⁴. Esta energia tão grande corresponde então a um sistema de

dimensões hadrônicas (usando $E \propto 1/r$ obtemos $r = 0,64$ fm), portanto coerente com as dimensões dos sistemas quark-eletron que pretendemos descrever.

3.2 SISTEMA ATÔMICO QUARK-ELÉTRON

Como o sistema atômico $H^{-1/3}$ é mais simples do que os modelos moleculares propostos (H_3^+ e H_3^{++}), investigaremos o comportamento dos expoentes das funções de base neste sistema “atômico” com o objetivo de posteriormente aplicar aos sistemas moleculares. É preciso destacar que não são encontrados na literatura conjuntos de funções base ajustados a sistemas em que a distribuição eletrônica ocorre em distâncias tão pequenas (10^{-5} Å). Sabe-se, no entanto, que funções que localizam a distribuição eletrônica em regiões mais próximas do núcleo possuem expoentes elevados. Este é um aspecto muito importante que devemos considerar para construir as funções base utilizadas em nossos cálculos. A. A. Frost ²⁵ comenta sobre a relação entre o parâmetro α das funções gaussianas com o inverso do quadrado da distância:

$$\alpha = \frac{1}{r^2} \quad (60)$$

Tomando como exemplo os expoentes da função base STO-3G do orbital “s” do hidrogênio e utilizando a equação acima obtém-se distâncias em torno de Angstrom, que são as distâncias típicas encontradas em sistemas atômicos e moleculares (**Tabela 3**).

Tabela 3. Expoentes do orbital s do hidrogênio.

Função de base	α	R (Å)
STO-3G	3,4252	0,54
	0,6239	1,27
	0,1688	2,43

Portanto, este critério é válido, mas não é um argumento para definir uma escala absoluta de distância versus expoente. É apenas uma análise dimensional que será útil como guia para construir bases otimizadas para os sistemas quark-elétrons aqui estudados. Assim, utilizando a equação 59 podemos calcular o expoente α das funções gaussianas que descrevem interações em distâncias de Fermi. Para $r = 0,64$ fm, o expoente determinado foi: $\alpha = 2,4074 \times 10^{10}$.

3.3 CORREÇÃO DA ENERGIA CINÉTICA PELO TEOREMA VIRIAL

Como esperado, a energia cinética Hartree-Fock não relativística para os sistemas quark-elétron propostos com dimensões da ordem de Fermi não são realistas. Segundo o Princípio da Incerteza de Heisenberg, neste sistema de dimensão da ordem de 10^{-13} cm, o elétron estaria com velocidade da ordem de 10^{14} cm/s, ou seja, maior que a velocidade da luz ($3 \cdot 10^8$ cm/s). No entanto, usando o teorema virial¹⁴ este problema pôde ser eliminado. Assim, com o uso programa GAUSSIAN 92²⁶ as energias HF dos sistemas quark-elétron propostos serão calculadas a partir das equações:

$$E(H^{-1/3}) = \frac{NE}{2} \quad (61)$$

$$E(H_3^{++}) = \frac{NE + NN}{2} \quad (62)$$

$$E(H_3^+) = \frac{NE + EE + NN}{2} \quad (63)$$

Onde “NE” é a energia de atração elétron núcleo, “NN” energia de repulsão nuclear e “EE” energia de repulsão eletrônica.

3.4 CÁLCULOS DE ENERGIAS DOS SISTEMAS “ATÔMICOS”

Realizando cálculos do tipo HF-SCF, obtivemos a energia de ligação do quark u com o elétron (**Tabela 4**), incluindo a correção de massa reduzida e calculando a energia cinética pelo teorema Virial.

Tabela 4. Energia HF calculada para o sistema quark-elétron

Energia HF (MeV)	Energia exata (MeV)
-1,03	-1,49

Tomando como base este cálculo da Tabela 4, outros expoentes foram considerados mostrando que, pela variação de α , é possível otimizar a energia eletrônica total HF do sistema quark-elétron (**Tabela 5**).

Tabela 5. Energia HF calculada com outros expoentes

α	Energia HF (MeV)	Energia Eletrônica total (MeV)
$2,4074 \times 10^{10}$	-1,03	-1,49
$3,4445 \times 10^{10}$	-1,24	
$4,1203 \times 10^{10}$	-1,36	
$4,7125 \times 10^{10}$	-1,47	

Portanto, pela **Tabela 5**, o expoente $4,7125 \times 10^{10}$ é o que forneceu o valor mais próximo da energia exata.

Usando a correlação entre os expoentes (equação 58), foi possível construir funções de base estendidas (**Tabela 6**).

Tabela 6. Energia HF calculada com função base estendida

α	Energia HF (MeV)	Energia exata (MeV)
$5,2740 \times 10^{10}$ $4,2786 \times 10^{10}$ $3,4710 \times 10^{10}$	-1,39	-1,49

Estes expoentes foram obtidos utilizando a equação 72 (secção 2.4.4) a partir dos expoentes da função base STO-3G do orbital “s” do hidrogênio. Os resultados obtidos para o sistema quark-elétron $H^{-1/3}$, além de demonstrar a validade da hipótese proposta, também destacam a importância da otimização dos expoentes que serão utilizados nos modelos moleculares.

3.5 BALANÇO DE MASSA NOS SISTEMAS MOLECULARES

Apenas uma parte muito pequena das massas dos hadrons é devida aos quarks que os constituem, sendo que a maior parte da massa observada nos prótons e nêutrons é consequência da energia de ligação do sistema. De acordo com o modelo de quarks proposto de por Gell-Mann e Zewig, podemos escrever para o nêutron:

$$M = m_u + 2m_d + E_{color}/c^2 \quad (64)$$

Onde $M(939,56 \text{ MeV})$, $m_u (4,5 \text{ MeV})$ e $m_d (6,5 \text{ MeV})$ são as massas do nêutron e dos quarks up e down respectivamente. E_{color} corresponde à energia de ligação devido à “interação de cor” entre os quarks. Considerando a hipótese proposta $d = u + e$, podemos reescrever 64 como:

$$M = 3m_u + 2m_e + E_n/c^2 + E_{color}/c^2 \quad (65)$$

Observa-se que no modelo padrão há dois quarks do tipo d e um do tipo u, enquanto no modelo proposto são três quarks do tipo u. Admitindo que a interação cor é a mesma para os quarks up e down, a energia de ligação (E_N/c^2) esperada entre os três quarks up e os dois elétrons pode ser obtida da equação 64. Esta energia corresponde a 2,98 MeV.

Similarmente, o modelo de quarks proposto por Gell-Mann e Zewig para o próton é:

$$M = 2m_u + m_d + E_{color}/c^2 \quad (66)$$

Onde M (938,27 MeV) é a massa do próton. De acordo com o nosso modelo esta equação pode ser reescrita como:

$$M = 3m_u + m_e + E_p/c^2 + E_{color}/c^2 \quad (67)$$

e a energia de ligação (E_p/c^2) esperada entre os três quarks u e o elétron obtida da equação 81, é de 1,49 MeV. Combinando as equações 65 e 66, a diferença de massa nêutron - próton (ΔM) pode ser determinada a partir da equação 68:

$$\Delta M_{nêutron-próton} = m_e + (E_N/c^2 - E_p/c^2) \quad (68)$$

E_n e E_p foram calculados e serão discutidos na próxima secção.

3.6 CÁLCULOS DOS SISTEMAS MOLECULARES DO TIPO H_3^+ e H_3^{++}

Nos cálculos das energias HF dos modelos propostos consideramos a ABO. No entanto, em sistemas moleculares do tipo quark-elétron, esta aproximação não é tão boa, visto que a massa do quark u (4,5 MeV) é de aproximadamente apenas nove vezes a massa do elétron ($\sim 0,5$ MeV). Usando teoria de Perturbação, as correções da ABO na energia podem ser estimadas, e são da ordem de 10^{-3} para moléculas e 10^{-1} para sistemas quark-elétron aqui considerados. Portanto, é claro que esta aproximação não satisfaz completamente nossos modelos. No entanto, o objetivo deste trabalho propriamente dito é obter indicações acerca da consistência dos modelos propostos, e não resultados de qualidade espectroscópica. Assim, usaremos a ABO, e com isso, negligenciaremos o movimento do quark relativo aos elétrons. Conseqüentemente os termos cinéticos da energia dos centros quarkônicos podem ser tratado separadamente. Assim, este procedimento permitirá realizar cálculos de orbitais moleculares usuais para os sistemas quarks-elétrons aqui considerados.

Inicialmente calculamos a energia de ligação eletrônica HF para os modelos moleculares utilizando o expoente otimizado $\alpha = 4,7125 \times 10^{10}$ obtido no sistema “atômico” quark-elétron na secção 3.4.

Tabela 7. Energia HF calculada com expoente obtido no sistema $H^{-1/3}$

Modelos	Raio (fm)	Raio Experimental* (fm)	Energia HF (MeV)	Energia Esperada (MeV)
Próton	0,30	0,87	-3,33	-1,49
Nêutron	0,10	0,34	-8,26	-2,98

*extraídos da ref.4

Observa-se que o expoente otimizado para o sistema “atômico” não descreve bem os sistemas moleculares hadrônicos. No entanto este cálculo foi bastante útil, pois a partir desses resultados foi possível obter expoentes ajustados aos modelos moleculares propostos. Dentre os mais variados expoentes obtidos, $\alpha = 0,6944 \times 10^{10}$ foi o que conduziu aos melhores resultados e

a boas curvas de energia potencial para as duas partículas, como mostrado nas figuras abaixo.

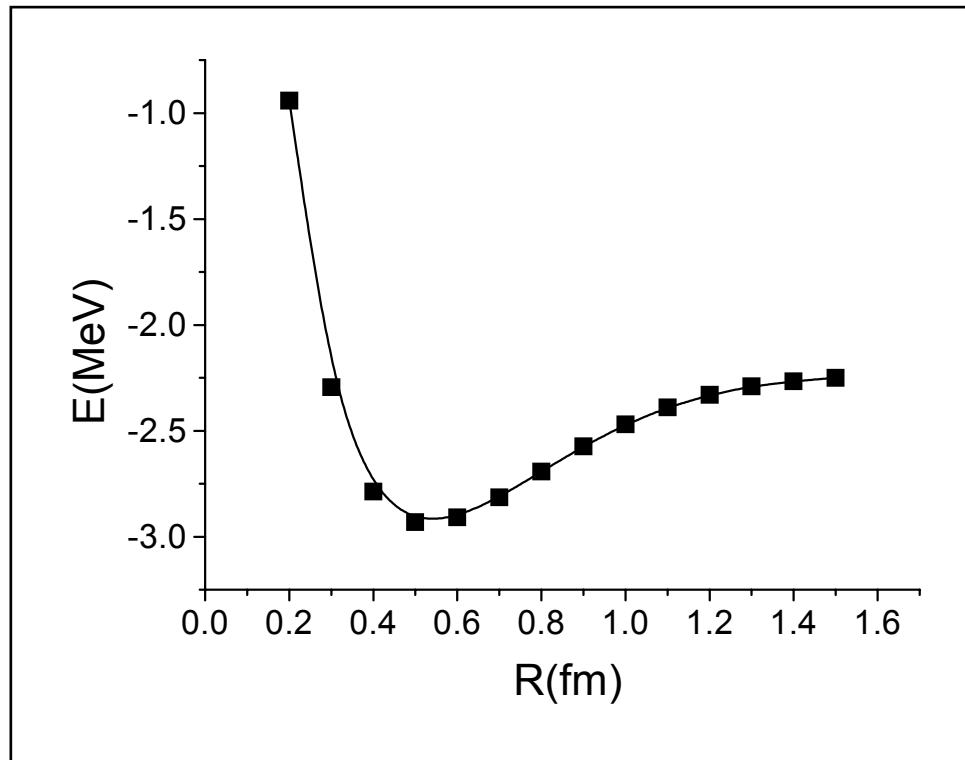


Figura 6. Energia eletrônica total HF *versus* Distância entre os três quarks na simetria D3h.

Este expoente resultou em um mínimo na curva de energia potencial do nêutron correspondente a 0,50 Fermi, bastante próximo do valor experimental do raio de distribuição de carga desta partícula⁵ ($R_{\text{exp}}=0,34$ fm), e também apresenta uma boa concordância entre o mínimo de energia eletrônica total calculada (-2,93 MeV) e a energia a obtida pelo balanço de massa para o nêutron (-2,98 MeV).

No caso do próton também foi possível construir a curva de energia potencial com o expoente $\alpha = 0,6944 \times 10^{10}$.

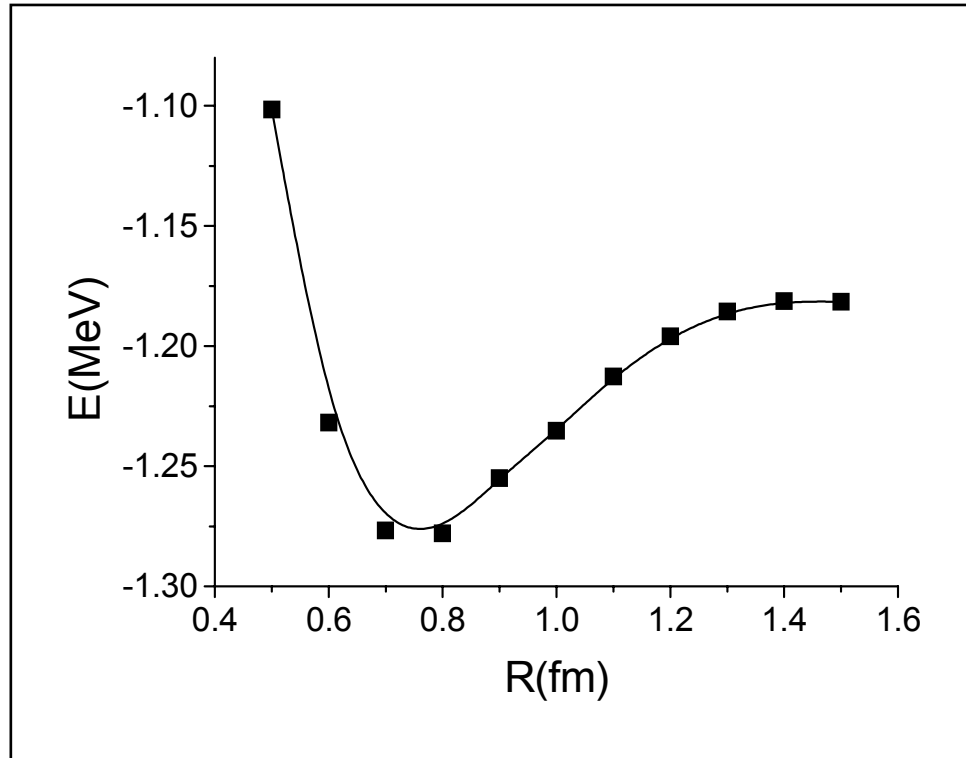


Figura 7. Energia eletrônica total HF *versus* Distância entre os três quarks na simetria D3h

Este expoente também descreveu bem o próton, resultando em um mínimo na curva de energia potencial de 0,80 fm, bastante próximo do valor experimental do raio de distribuição de carga desta partícula⁵ ($R_{\text{exp}}=0,87$ fm), e uma razoável concordância entre o mínimo de energia eletrônica total calculada (-1,23 MeV) e a energia obtida pelo balanço de massa (-1,49 MeV). Para efeito de comparação, a tabela 8 apresenta cálculos com outros expoentes e um cálculo com uma função de base estendida.

Tabela 8. Energia HF e raio de distribuição de carga calculada com outros expoentes para os modelos moleculares.

α	R_N (fm)	R_P (fm)	E_N (MeV)	E_P (MeV)	$\Delta M(N-P)$ (MeV)
$0,6944 \times 10^{10}$	0,50	0,80	2,93	1,28	2,16
$0,5917 \times 10^{10}$	0,60	0,80	2,70	1,18	2,03
$0,5102 \times 10^{10}$	0,60	0,90	2,51	1,10	1,93
$0,4444 \times 10^{10}$	0,70	0,90	2,34	1,02	1,83
$0,3906 \times 10^{10}$	0,70	1,00	2,20	0,96	1,75
$1,5194 \times 10^{10}$ $0,4285 \times 10^{10}$ $0,2820 \times 10^{10}$	0,50	1,00	2,66	1,14	2,02
$E_N(\text{esperada}) = 2,98 \text{ MeV}$ $E_P(\text{esperada}) = 1,49 \text{ MeV}$ $\Delta M^*_{N-P}(\text{experimental}) = 1,27 \text{ MeV}$ $R_P^*(\text{experimental}) = 0,87 \text{ fm}$ $R_N^*(\text{experimental}) = 0,34 \text{ fm}$ *Extraído da ref.5					

Observa-se nesta tabela uma razoável concordância entre as energias HF e os raios com os valores experimentais das duas partículas. Considerando as aproximações envolvidas nestes cálculos, há uma boa concordância também na diferença de massa entre o nêutron e o próton (valor experimental de 1,27 MeV versus teórico de 1,75 MeV).

Estes resultados sugerem fortemente e de forma inédita, que cálculos de Química Quântica também podem ser utilizados para descrever propriedades de hadrons.

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Embora as conclusões deste trabalho já tenham sido relatadas no capítulo anterior, apresentaremos aqui uma síntese dos resultados obtidos:

- Talvez, o principal avanço obtido com este trabalho tenha sido o de abrir a possibilidade de descrever hadrons, (até então conhecidos por estarem ligados através de forças fortes) através de forças eletromagnéticas e de métodos tradicionais de química quântica;
- Os modelos moleculares quark-elétron utilizados para descrever nêutrons e prótons levam, surpreendentemente, a curvas de energia potencial muito bem comportadas e semelhantes às conhecidas para descrever sistemas moleculares convencionais;
- Os grandes expoentes das funções de base gaussianas aqui construídos descrevem bem os modelos quark-elétrons propostos;
- A diferença de massa nêutron-próton calculada (1,7 MeV) se aproximou bastante do valor experimental (1,3 MeV), um resultado inédito e também surpreendente;

PERSPECTIVAS

- Visando melhorar os resultados, pretendemos incluir explicitamente os efeitos relativísticos;
- Pretendemos continuar estes estudos, considerando outros possíveis valores de massa para os quarks u e d ;
- Embora complexo, seria interessante estudar a possibilidade de realizar cálculos de muitos corpos para evitar ABO;
- Os resultados obtidos neste trabalho representam um significativo progresso para a compreensão da estrutura dos nêutrons e prótons. Assim, é também interesse nosso estender este trabalho a outros hadrons.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.LOPES, J.L. **A estrutura quântica da matéria (Do átomo pré-socrático às partículas elementares**, ERCA Editora e Gráfica.1993.

2.BRODY, D.E.; BRODY, A.R. **As setes maiores descobertas Científicas da História**. Cla.Das Letras.1997.

3.Disponível:<<http://www.fnal.gov/pub/presspass/vismedia/gallery/graphics.html>>. acesso em 18 de abril de 2001.

4.NAMBU, Y. **QUARKS “Frontiers in Elementary Particle Physics”**, World Scientific, Philadelphia, USA. 1985. English version by R. Yoshida.

5.HAGIWARA, K. et al. The Review of Particle Physics. **Phys. Rev. D.** v.66, 010001, 2002.

6.PAVÃO, A.C. Uma introdução ao modelo de quarks. **Química Nova.**, v. 8, p. 80-84, 1985.

7.Disponível em:<<http://www.if.ufrj.Br/teaching/nuclear/sizes-1.html>>. acesso em: 15 de junho de 2002.

8.Disponível:<http://www.aventuradasparticulas.ift.unesp.Br/chart_frame.html>. acesso em 15de agosto de 2001.

9.CHUNG, K.C. **Introdução à Física Nuclear**, ed. UERJ, Rio de Janeiro, BRASIL, 2001.

10. Gomide, L.C. Prêmio Nobel de Química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople. **Química Nova**, v. 22, p.293-298, 1999.

11.BORN, M.; OPPENHEIME, J. R. On the Qunatum Theory of Molecules. **Ann. Physik.**, 84, 458, 1927. English version by S.M.Blinder, Brian Sutcliffe e Wolf Geppert.

12.POOPLE, J.A.; BEVERIDGE. D.L. **Aproximate Molecular Orbital Theory**, ed. Mc Graw-Hill, New York, USA, 1970.

13.RUTKOWSKI, A.; SCHWARZ, W. H. E.; KOSLOWSKI, R. Relativistiv virial theorem for diatomic molecules. Application to H_2^+ . **Theoret. Chim. Acta**. v. 87, p. 75-87, 1993.

14.SLATER, J.C.; The Virial and Molecular Structure. **J. Chem. Phys.** v. 1, p. 687-691, 1933.

15.LÖWDIN, P.O. Scaling Problem, Virial Theorem, and Connected Relations in Quantum Mechanics. **J. Mol. Spec.** v. 3, p. 46-66, 1959.

16.HARTREE, D.R. **The calculation of atomic structures**. New York: Jonh Wiley & Sons, 1957.

17.ROOTHAAN, C.C. J. New developments in molecular orbital theory. **Rev. Mod. Phys.**, v. 23, n. 2, p. 69-89, 1951.

18.DAVIDSON, E.R.; FELLER. Basis Sets for *Ab initio* Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions. **Rev. Comput. Chem.** Chapter. 1. p. 1-43, 1990.

19.DAVIDSON, E.R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. **Chem. Rev.** v. 86(4), p. 681, 1986.

20.Boys, S.F. ; Proc. Roy. Soc. ,A201, 125, 1950.

21.SHAVITT, I. “**Methods in Computational Physics**”.vol.2, Academic Press, New York , USA, 1963.

22.BARDO, R.D; RUEDEMBERG, K. Even-tempered atomic orbitals. VI. Optimal orbital exponentsand optimal contrsctions of Gaussian primitives for hydrogen, carbon and oxygen in molecules. **J. Chem. Phys.** v. 60, p. 918, 1974.

23.CUSTODIO. R; GODDARD, J. D. Can the linear combination of atomic orbital coefficients (the weight function) be used to improve the wavefunction? **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 281, p. 75-87, 1993.

24. Francislê Nery de Souza, *Estrutura Eletrônica de Átomos com Cargas Nucleares Fracionárias*, Dissertação de Mestrado, DQF-UFPE, 1998, Orientador: A.C.Pavão.

25. Frost, A.A. Floating spherical Gaussian orbital model of molecular structure. I. Computational procedure. LiH as an example. **J. Chem. Phys.** v.47, p.3707-3713, 1967.

26. GAUSSIAN 92, Revision E. 1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andrés, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Defress, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh P. A., 1992.