



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

CARLOS DA SILVA DOS SANTOS

ESTUDOS DE CONFINAMENTO QUÂNTICO EM LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

São José do Rio Preto
2012

CARLOS DA SILVA DOS SANTOS

ESTUDOS DE CONFINAMENTO QUÂNTICO EM LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

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

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

São José do Rio Preto, dezembro de 2012

Santos, Carlos da Silva dos.

Estudos de confinamento quântico em ligações de hidrogênio / Carlos da Silva dos Santos. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2012.

55 f. : 11 il. ; 30 cm.

Orientador: Elso Drigo Filho

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Ligações de hidrogênio. 2. Confinamento quântico. 3. Potencial de Morse. I. Drigo Filho, Elso. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU - 530.145

CARLOS DA SILVA DOS SANTOS

ESTUDOS DE CONFINAMENTO QUÂNTICO EM LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elso Drigo Filho
Professor Titular
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck
Professor Doutor
Universidade de São Paulo – Ribeirão Preto/SP

Prof. Dr. Paulo Henrique Alves Guimarães
Professor Adjunto
Universidade Católica de Brasília – Taguatinga/DF

São José do Rio Preto, dezembro de 2012

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus pelo dom da vida e por permitir que eu chegasse até aqui.

A minha família, pelo carinho, amor, apoio e incentivo ao longo dessa jornada.

Aos meus amigos de infância por sempre terem me apoiado.

Ao meu grupo de pesquisa: Denise Caldas, Fabrício Ramos, Franciele Poloto, Gisele Bosso, Karina Paulino, Marcelo Tozo e Natália Fávoro pelas discussões e auxílios prestados nos momentos em que precisei de ajuda.

Às pessoas que conheci, em especial: Alexandre Nogueira (Jesus), Antônio Bento (Tibúrcio), Daniel Zago, Davi Rubinho, Flávio dos Anjos, Gabriel e Natália, Guilherme Volpe, Mirian Elisa, Vinícius Contessoto e Vinícius Martins (Goiás) pela amizade, pelas discussões, pela ajuda quando foi necessária e pelos momentos de descontração que também são importantes para viver.

Aos professores do departamento de Física do IBILCE com quem tive aula por contribuírem de forma direta para minha formação.

Aos professores Dr. João Ruggiero Neto e Dra. Regina Maria Ricotta por aceitarem o convite para participar da minha de qualificação permitindo que eu discutisse o meu trabalho, pelas sugestões e críticas feitas, pois ajudaram a melhorá-lo.

Ao professor Dr. Elso Drigo Filho pela orientação e respaldo na realização deste trabalho, pelos conselhos e ensinamentos.

Aos funcionários do departamento de Física do IBILCE por me ajudarem em todas as vezes que precisei.

Ao pessoal da limpeza por sempre deixarem a sala de trabalho, a mesa e computador limpos.

Ao Conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

E por último, mas não menos importante, muito pelo contrário, agradeço a minha companheira Ana Flávia Ximenes Mesquita, pelo carinho, amor, apoio e incentivo ao longo dessa jornada. Por ter conseguido suportar a dor causada pela saudade devido à distância que ficamos um do outro. Por ter me acalmado nos momentos de angústia e por persistir comigo na realização e conclusão desse curso e desse trabalho.

“O oposto de uma afirmação correta é uma afirmação falsa. Mas o oposto de uma verdade profunda pode ser outra verdade profunda”.

Niels Bohr

RESUMO

O efeito de confinamento quântico é proposto neste trabalho como a causa do deslocamento do espectro vibracional de grupos moleculares sob a formação de ligação de hidrogênio. Essa ligação deve impor uma barreira ao hidrogênio e impedir que ele tenha liberdade no seu movimento oscilatório. O objetivo é estudar as transições vibracionais dos grupos moleculares NH e OH quando estão livres (sem a formação da ligação de hidrogênio) e quando estão confinados (sob a formação da ligação de hidrogênio). As vibrações dos grupos unidos por ligações de hidrogênio têm caráter altamente direcional, portanto utiliza-se o potencial de Morse unidimensional para descrever os sistemas estudados. As autoenergias são obtidas via método variacional. As autofunções utilizadas nesse método são obtidas por meio da Mecânica Quântica Supersimétrica (MQS). Para chegar à energia emitida/absorvida pelo grupo, calcula-se a energia do estado fundamental ($n=0$) e de estados excitados ($n=1$, para NH e OH, e $n=2$, para o OH). A diferença entre os níveis fornece a energia cedida/recebida pelo grupo. Os resultados do caso livre e do caso confinado são comparados entre si e posteriormente com os dados experimentais. A partir dos resultados obtidos pode-se inferir que o confinamento quântico é suficiente para descrever o deslocamento do espectro observado.

Palavras-chave: Confinamento quântico. Ligações de hidrogênio. Mecânica quântica supersimétrica. Método variacional. Espectro vibracional.

ABSTRACT

The quantum confinement is proposed to describe the displacement of the vibrational spectrum of molecular groups in hydrogen bond. The specifically main point of this work is to study the vibrational transitions of molecular NH and OH groups when they are free (without the formation of hydrogen bonding) and when they are confined (when there is formation of hydrogen bonding). The one-dimensional Morse potential is used to describe the systems studied. The energy eigenvalues are obtained via variational method. The trial eigenfunctions used are obtained by of supersymmetric quantum mechanics (MQS) formalism. The energy emitted/absorbed is obtained by calculating the energy of the ground state ($n = 0$) and the excited states ($n = 1$ to NH and OH and $n = 2$ for OH). The difference between levels provides the energy emitted/absorbed by a specific group. The results of free case and confined case are compared with the experimental data. From the results obtained it can be inferred that the quantum confinement is sufficient to describe the shift of the spectrum.

Keywords: Quantum confinement. Hydrogen bond. Supersymmetric quantum mechanics. Variational method. Vibrational spectrum.

CAPÍTULO 1	8
INTRODUÇÃO	8
CAPÍTULO 2	12
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1 Ligação de hidrogênio	12
2.2 Formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica (MQS)	14
2.3 Método Variacional	20
CAPÍTULO 3	22
MODELO	22
CAPÍTULO 4	24
ABORDAGEM MATEMÁTICA	24
4.1 Resolução da equação de Schroedinger escrita para o potencial de Morse	24
4.2 Funções de onda para o caso sem confinamento	28
4.3 Funções de onda do caso confinado	29
4.4 Validade das funções de onda confinadas	32
CAPÍTULO 5	35
RESULTADOS	35
5.1 Dados e procedimentos adotados	35
5.2 Resultados para NH	36
5.2.1 Caso livre de confinamento	37
5.2.2 Caso confinado.....	38
5.2.2.1 <i>Resultados para ácidos nucleicos</i>	38
5.2.2.2 <i>Resultados para Proteínas</i>	40
5.3 Resultados para OH	44
5.3.1 Caso livre de confinamento	44
5.3.2 Caso confinado.....	44
5.3.2.1 <i>Resultados - Ácido trifluoroacético</i>	46
5.3.2.2 <i>Resultados - Ácido acético</i>	46
5.3.2.3 <i>Resultados - ácido fórmico</i>	47
CAPÍTULO 6	50
CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Macromoléculas como proteínas, ácidos nucleicos e ácidos carboxílicos, sintetizadas em sistemas biológicos, apresentam os grupos moleculares NH e OH em suas estruturas. Estes grupos têm a capacidade de interagir com outros grupos por meio de ligações de hidrogênio. Essa interação é fundamental para estabilizar estruturas de proteínas e ácidos nucleicos, além de possibilitarem a formação de dímeros em ácidos carboxílicos. No ácido desoxirribonucleico (DNA), por exemplo, a interação mantém a estrutura promovendo o elo entre os pares de bases complementares [1]. As ligações de hidrogênio também estão presentes em vários outros tipos de macromoléculas e sistemas, como clatratos e cristais líquidos [2].

A ligação de hidrogênio é uma interação doador-aceitador. Várias notações são utilizadas para descrevê-la, a notação a ser utilizada nesse trabalho é $X-H\cdots Y$, onde X é o átomo doador e Y é o aceitador. A ligação covalente é representada por X-H e a ligação de hidrogênio é representada por $H\cdots Y$. Átomos de alta eletronegatividade (doador) quando ligados covalentemente a um hidrogênio fazem com que este compartilhe parte de sua densidade eletrônica, de modo a criar um dipolo que pode interagir com outro dipolo ou carga elétrica (aceitador), porém uma interpretação puramente eletrostática não é suficiente para descrever o fenômeno, efeitos quânticos de transferência de carga também devem ser considerados [2].

Cada grupo molecular existente na natureza possui estados vibracionais, e energia de transições entre eles, bem característicos. A transição entre dois estados vibracionais pode ser mensurada experimentalmente por técnicas de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia Terahertz (THz). Essas técnicas são bem sensíveis a qualquer mudança que ocorra no espectro vibracional de um grupo molecular, permitindo também informar se tal grupo está ou não sob a formação de ligações de hidrogênio. Sabe-se que um grupo molecular está sob a formação de ligação de hidrogênio quando a energia transição entre dois estados vibracionais é alterada, sendo deslocada no espectro [2, 3].

Neste trabalho é proposto que o efeito de confinamento quântico é a principal causa do deslocamento do espectro vibracional de grupos moleculares envolvidos em ligações de hidrogênio.

No confinamento quântico o movimento de um átomo ou molécula fica restrito a uma dada região do espaço. O caso mais simples de confinamento é constituído por uma partícula sujeita a um poço de potencial quadrado infinito. Esse sistema é bem estudado teoricamente e experimentalmente em física de semicondutores, principalmente no estudo de quantum dots [4]. Esse caso pode ser estendido para duas e três dimensões, é facilmente resolvido e analisado em livros textos de mecânica quântica, como na referência [5]. Sistemas submetidos à alta pressão também podem ser estudados através de confinamento quântico [6, 7].

Nesse trabalho o confinamento é dado por uma barreira física. Na formação da ligação de hidrogênio o átomo aceitador da ligação funciona como barreira impedindo que o hidrogênio ligado ao átomo doador possa oscilar livremente. Nessa situação o hidrogênio ficará confinado entre os dois átomos e fará com que a energia de vibração, e conseqüentemente a energia de transição entre dois estados, seja alterada. Os grupos escolhidos para realizar esse estudo e verificar a proposta são o NH e o OH. Eles foram escolhidos por serem facilmente encontrados em várias macromoléculas e por apresentarem muitos estudos espectroscópicos.

As ligações de hidrogênio tem a característica de serem altamente direcionais, assim, as oscilações dos grupos moleculares são descritas pelo potencial de Morse [8] unidimensional. A equação de Schroedinger escrita para esse potencial apresenta solução analítica exata [9]. Neste trabalho, a álgebra da Mecânica Quântica Supersimétrica (MQS) é utilizada para resolver a equação de Schroedinger e obter as funções de onda e o espectro de energia dos grupos moleculares citados na situação livre de qualquer tipo de confinamento. A MQS também permite obter, com boa aproximação, a solução da equação de Schroedinger para potenciais que não apresentam solução analítica exata como o potencial de Lennard-Jones [10] e o potencial de Morse tridimensional [11], por exemplo.

As funções de onda obtidas para o caso livre (sem formação de ligação de hidrogênio) são utilizadas como ponto de partida para determinação das funções de onda do caso confinado (quando há formação de ligação de hidrogênio). As autofunções utilizadas no caso confinado são obtidas multiplicando as autofunções do caso livre por um termo de confinamento de dupla barreira, responsável por manter o hidrogênio aprisionado dentro de uma região do espaço bem determinada e pelo deslocamento do espectro vibracional observado.

Tendo em vista que as funções de onda do caso confinado não são solução direta da equação de Schroedinger faz-se necessária a utilização de um método aproximativo, neste trabalho adota-se o método variacional. Esse método fornece um limite superior para a energia do estado fundamental de um sistema [5], mas pode ser utilizado para obter energias de estados excitados desde que as funções de onda sejam confiáveis [10, 11], ou seja, a condição de ortogonalidade entre as funções de onda deve ser satisfeita. A utilização da MQS aliada ao método variacional tem sido bem tratada e testada na literatura [9-12].

As energias do estado fundamental e de estados vibracionais excitados são obtidas para os grupos NH e OH nas situações livre e confinada. A transição de energia entre dois estados em ambos os casos é calculada e os valores obtidos são comparados com dados experimentais obtidos por espectroscopia disponíveis na literatura com o intuito de confirmar e validar a hipótese proposta.

Existem outros modelos teóricos na literatura científica que também utilizam o potencial de Morse para descrever vibrações em ligações de hidrogênio [13-17]. Muitos grupos de pesquisa propõem que há acoplamento anarmônico entre os modos de vibração de alta frequência e os modos de baixa frequência [13-18] e esse tipo de abordagem há muito tempo vem sendo utilizada para a explicação do fenômeno em questão, pelo menos há 30 anos [14].

Marechal e Witkowski [18] criaram um modelo para descrever o espectro infravermelho de grupos X-H em ligações de hidrogênio. No modelo é proposto um mecanismo de acoplamento anarmônico dos modos de vibração da ligação de hidrogênio ($X-H \cdots Y$), também chamados de modos de baixa frequência, com os modos de vibração da ligação X-H, também chamados de modos de alta frequência. O operador hamiltoniano é escrito em coordenadas normais. Marechal e Levieil [13] utilizam o modelo descrito em [18], mas agora com o potencial de Morse para descrever os modos de vibração de baixa frequência.

Rekik e seus parceiros de pesquisa [14] utilizam um modelo semelhante ao desenvolvido por Marechal e Levieil [13], uma das diferenças consiste no fato deles descreverem o modo de alta frequência por meio de potencial de poço duplo. O hamiltoniano utilizado é escrito em coordenadas normais e é uma soma das contribuições de cada modo vibracional e um termo cruzado. Os parâmetros utilizados no potencial de Morse, como massa reduzida e frequência angular, devem ser próprios da ligação de hidrogênio estudada. Nesse estudo não há comparação com dados experimentais.

Noureddine e colaboradores [15, 16] utilizam um modelo desenvolvido por Blaise [19] para descrever as vibrações em ligações de hidrogênio em ácidos carboxílicos cíclicos, mas eles utilizam o potencial de Morse para descrever as vibrações do modo lento (de baixa frequência), que no trabalho são as vibrações da ligação covalente ($X-H$). A frequência angular utilizada é a da ligação de hidrogênio e não do grupo molecular estudado. O modo rápido de vibração é descrito por um potencial harmônico. Eles também propõem o acoplamento entre modos de vibração. O hamiltoniano nesse trabalho é escrito em coordenadas normais como uma soma das contribuições de cada modo de vibração, um fator de amortecimento e um potencial de acoplamento. Eles aplicam essa metodologia para descrever o espectro de emissão/absorção de cristais de ácido glutárico na forma de dímero [15] e para cristais de ácido 2-furóico também em forma de dímero [16].

Goryainov [17] desenvolveu um modelo para o estado do hidrogênio entre dois átomos de oxigênio ($O_1-H\cdots O_2$), o objetivo era encontrar uma solução analítica e aplicá-la para a descrição da frequência de vibração do grupo OH correlacionada com o comprimento da ligação de hidrogênio. Em tal modelo ele utiliza o chamado potencial de Morse de poço duplo para descrever o movimento de oscilação do hidrogênio. O potencial utilizado é a soma de dois potenciais:

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2 \\ V &= D_{e1}[1 - e^{-\beta_1(r_1-r_{01})}]^2 + D_{e2}[1 - e^{-\beta_2(r_2-r_{02})}]^2 - D_{e1} - D_{e2}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

onde D_{e1} e D_{e2} são as energias de ionização das ligações correspondentes, β_1 e β_2 estão ligados com a largura do poço de potencial, r_{01} e r_{02} são as distâncias de equilíbrio das ligações ($H-O_1$) e ($H-O_2$), r_1 e r_2 são determinados por vetores $\vec{r}_1 = \vec{r}(H) - \vec{r}(O_1)$ e $\vec{r}_2 = \vec{r}(H) - \vec{r}(O_2)$. Há a introdução de um parâmetro de ordem que depende da distância entre os dois oxigênios e r_1 e r_2 são reescritos em termos dele. As soluções são apresentadas ao longo do trabalho e uma expressão que relaciona o espectro de absorção/emissão com a distância entre os dois oxigênios é obtida. Essa expressão é utilizada para obter uma curva e comparar com os dados experimentais.

Neste trabalho, diferentemente dos outros modelos citados, não há a necessidade de utilizar nenhuma teoria de acoplamento, nem de fazer alterações ou introduzir novos parâmetros no potencial de Morse. Aqui, utilizam-se somente dados referentes à ligação covalente e o comprimento da ligação de hidrogênio, utilizando assim uma quantidade mínima de parâmetros e conceitos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Ligação de hidrogênio

As ligações de hidrogênio podem ser observadas nos estados sólido, líquido e gasoso da matéria.

Cientistas alemães, por volta do fim do século XIX e início do século XX, publicaram trabalhos descrevendo as interações do hidrogênio, mas os ingleses foram quem “batizaram” essa interação como ligação de hidrogênio. Esse tipo de ligação era descrita como associação, quando a interação é intermolecular, e quelação, quando a interação é intramolecular.

Linus Pauling atribui a M. L. Huggins o conceito de ligação de hidrogênio e independentemente a W. H. Rodebush e W. M. Latimer [2]. Em 1931, Pauling descreve essa interação no íon $[H:F:H]^-$ e utiliza o termo de ligação de hidrogênio [2]. Ninguém o havia utilizado ainda, embora o fenômeno já estivesse sendo estudado há algum tempo. Huggins utilizou, também em 1931, o termo ponte de hidrogênio (*hydrogen bridge*). Em 1939 Pauling publicou em seu livro, que tem como título *Nature of the chemical bonds*, um capítulo sobre as ligações de hidrogênio e introduziu de uma vez esse conceito na ciência.

A ligação de hidrogênio é uma interação em que um hidrogênio é atraído por dois átomos, fazendo a ligação entre eles [20]. A ligação é formada entre átomos de alta eletronegatividade e outro átomo eletronegativo, par de elétrons isolados ou orbitais π em átomos com múltiplas ligações [21]. A eletronegatividade do átomo X em uma ligação covalente X-H faz com que a densidade eletrônica do hidrogênio seja compartilhada, ela é deslocada em direção à X. Isso resulta em um dipolo que pode interagir com monopolo, dipolo ou par de elétrons isolados no átomo aceitador [2].

Uma interpretação puramente eletrostática não é suficiente para descrever o fenômeno, efeitos quânticos de transferência de carga devem ser considerados [2]. É uma ligação, em termos de estabilidade, que se situa entre uma ligação covalente e forças de van der Waals.

Há um grande esforço na comunidade científica para classificar as ligações de hidrogênio, trabalhos como os de Jeffrey [2], Gilli [21, 22] e Desiraju [20] apresentam modelos para classificar os vários tipos de ligações de hidrogênio existentes na natureza.

Segundo Jeffrey [2], as ligações podem ser classificadas, de maneira simples e sintética, como fortes, moderadas e fracas. É considerada forte quando o átomo doador da ligação possui um déficit em sua densidade de carga ($-\overset{+}{O}-H$, por exemplo) e/ou quando o átomo aceitador possui excesso da densidade de carga ($\overset{-}{O}-P$ e $\overset{-}{O}-C$, por exemplo). A ligação se assemelhará a uma ligação iônica nessa situação, por esse motivo também é chamada de ligação de hidrogênio iônica. Fazendo um pequeno parêntese, Gilli inclui como ligação de hidrogênio forte, além desses casos, ligações onde dois oxigênios estão conectados em um sistema de comprimento variável [22], como na estrutura apresentada na figura 2.1.

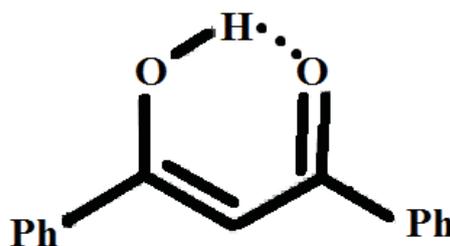


Figura 2.1: 1,3-difenil-1,3-propanodiol.

Nessa estrutura pode haver o fenômeno da ressonância, alterando as posições das ligações duplas e, conseqüentemente, a ligação hidrogênio. Isso faz esse tipo de sistema, mesmo não havendo excesso de carga elétrica no doador ou aceitador, ser considerado forte.

A ligação é considerada moderada quando os átomos que participam da ligação são eletricamente neutros. Esse tipo de ligação é essencial para manter a estrutura de sistemas biológicos [1,2]. A maioria das ligações de hidrogênio formada é deste tipo. Podem ser encontradas na água, ácidos carboxílicos, peptídeos, proteínas, nucleosídeos, nucleotídeos, ácidos nucléicos entre outras moléculas de interesse biológico.

A ligação é considerada fraca quando o hidrogênio está ligado a um átomo de baixa eletronegatividade, como o carbono, e/ou o átomo aceitador não possui pares isolados, mas possui elétrons no orbital π , como em uma ligação $C \equiv C$. As ligações $O-H \cdots \pi$, $N-H \cdots \pi$ e $C-H \cdots \pi$ são exemplos de ligações de hidrogênio fracas. Fazendo um novo parêntese, Desiraju [20] amplia a classificação de Jeffrey considerando como ligações de hidrogênio fracas, além das citadas, ligações formadas com doador altamente eletronegativo e aceitador de baixa

eletronegatividade e vice-versa. Segundo Desiraju, os metais podem ser pensados como átomos de baixa eletronegatividade, podendo também formar ligações de hidrogênio. Ligações como $C-H\cdots O$, $P-H\cdots O$, $O-H\cdots S$, $C-H\cdots F-C$, $M-H\cdots O$ e $O-H\cdots M$ (onde M é um metal) são exemplos de ligações de hidrogênio fracas segundo essa definição.

A ligação de hidrogênio apresenta propriedade direcional, sendo mais forte quando o ângulo entre as retas que unem $X-H$ e $Y\cdots H$ é de 180° , ou seja, quando X, H e Y são colineares. Existe também a ligação de hidrogênio de três centros. Ao invés de existir somente um aceitador, existem dois. O hidrogênio fica ligado a três átomos. Essa ligação é esquematizada na figura 2.2.

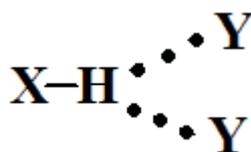


Figura 2.2: Ligação de hidrogênio de três centros.

As frequências vibracionais são alteradas devido à formação de ligação de hidrogênio. O movimento do hidrogênio, nessa situação, é restrito por duas ligações [2]. A frequência de estiramento da ligação $X-H$ é deslocada. Técnicas espectroscópicas como infravermelho e Raman são sensíveis a esse tipo de interação, permitem informar se um grupo molecular está ou não sob a formação de ligações de hidrogênio.

Outra característica das ligações de hidrogênio é o seu comprimento. Ele é menor do que uma simples soma de raios de van der Waals e maior do que a soma de raios covalentes dos átomos que participam da interação [23].

2.2 Formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica (MQS)

A supersimetria surgiu no contexto da física de partículas e de campos. Ela foi sugerida em 1966 por Miyazawa [24] e permite relacionar férmions e bósons. Como princípio a Supersimetria estabelece que para cada bóson existe um férmion com a mesma massa e números quânticos.

Esse conceito pode ser aplicado no estudo de sistemas quânticos e pode ser entendido como generalização do método de fatorização. A aplicação desse conceito deu origem a chamada Mecânica Quântica Supersimétrica (MQS), que foi introduzida por Witten [25].

Na MQS [9] existem dois operadores, Q e Q^\dagger , que devem satisfazer as seguintes relações de anti-comutação:

$$\{Q, Q^\dagger\} = QQ^\dagger + Q^\dagger Q = H_{SS}, \quad (2.2.1)$$

$$Q^2 = Q^{\dagger 2} = 0, \quad (2.2.2)$$

onde H_{SS} é chamado Hamiltoniano supersimétrico.

Os geradores Q e Q^\dagger também podem ser escritos como combinação de operadores bosônicos e fermiônicos da seguinte forma:

$$Q \propto A^+ b, \quad (2.2.3)$$

$$Q^\dagger \propto A^- b^+, \quad (2.2.4)$$

onde A^- e A^+ são os operadores bosônicos e b e b^+ são os operadores fermiônicos. Estes últimos ainda podem ser escritos por meio das matrizes de Pauli mantendo as relações de anti-comutação, ou seja:

$$b = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2.5)$$

$$b^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2.6)$$

Assim os operadores Q e Q^\dagger assumem a forma:

$$Q \propto \begin{pmatrix} 0 & A^+ \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2.7)$$

$$Q^\dagger \propto \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ A^- & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2.8)$$

As relações (2.2.7) e (2.2.8) permitem reescrever a relação de anti-comutação dada pela relação (2.2.1), e a partir dela obter a forma supersimetrizada de um dado hamiltoniano. Seguindo a álgebra, em particular a relação (2.2.1), o hamiltoniano supersimétrico agora é dado por:

$$H_{SS} = \begin{pmatrix} A^+ A^- & 0 \\ 0 & A^- A^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_+ & 0 \\ 0 & H_- \end{pmatrix}, \quad (2.2.9)$$

H_+ e H_- são chamados de hamiltonianos companheiros supersimétricos. Os operadores bosônicos A^- e A^+ são definidos como sendo:

$$A^\pm = \mp \frac{d}{dx} + w(x) \quad (2.2.10)$$

onde $w(x)$ é o chamado superpotencial.

Partindo do hamiltoniano do sistema de interesse, comumente chamado de hamiltoniano original (H_0), pode-se, se possível, fatorizá-lo da seguinte maneira:

$$H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \equiv A^+ A^- + E_0 \quad (2.2.11)$$

onde E_0 é o autovalor de energia mais baixo do hamiltoniano original.

Utilizando-se as relações (2.2.10) e (2.2.11) pode-se ver que:

$$w(x)^2 - \frac{d}{dx} w(x) + E_0 = V(x). \quad (2.2.12)$$

A relação (2.2.12) é uma equação diferencial de primeira ordem conhecida como equação de Riccati.

O que deve ser feito para fatorizar um dado hamiltoniano é procurar uma função, nesse caso o superpotencial, que satisfaça a relação (2.2.12). Nem sempre é possível encontrar uma solução analítica exata para essa equação e pode ocorrer também que, em alguns casos, mais de uma função seja solução.

A partir da definição dos operadores bosônicos, os hamiltonianos companheiros supersimétricos podem ser determinados. Dessa forma, é possível construir uma hierarquia de hamiltonianos. Essa hierarquia pode auxiliar na resolução da equação de Schroedinger. Como mencionado, partindo do hamiltoniano do sistema de interesse (H_0) que seja fatorizável, pode-se escrever, como na definição (2.2.11), a seguinte relação:

$$H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) = A_1^+ A_1^- + E_0^{(1)} \quad (2.2.13)$$

onde o índice 1 indica que os operadores estão sendo definidos para o primeiro termo da hierarquia. O companheiro supersimétrico $H_{1,-}$ pode ser obtido simplesmente invertendo-se os operadores bosônicos, de acordo com (2.2.9).

Pode-se prosseguir na hierarquia supondo que esse hamiltoniano $H_{1,-}$ também possa ser fatorizado, assim como feito com o hamiltoniano original, em termos de novos operadores, então:

$$H_{1,-} = -\frac{d^2}{dx^2} + V_1(x) = A_2^+ A_2^- - E_0^{(2)} = H_{2,+}. \quad (2.2.14)$$

O potencial também recebe índice porque ele pode ser, e em geral é, diferente do potencial original, na realidade o que se obtém nesse procedimento é um potencial efetivo. O autovalor de energia $E_0^{(2)}$ é autovalor do estado de energia mais baixo do hamiltoniano H_1 e, por construção, é igual ao autovalor de energia do primeiro estado excitado do hamiltoniano original.

Esse procedimento pode ser repetido várias vezes desde que cada hamiltoniano construído seja fatorizável. Isso permite construir e avançar na hierarquia. Lembrando que para cada membro da hierarquia há um superpotencial diferente, a relação (2.2.10) que mostra como são definidos os operadores deixa isso bem claro.

As energias podem ser relacionadas dentro da hierarquia da seguinte maneira:

$$E_0^{(3)} = E_1^{(2)} = E_2^{(1)}. \quad (2.2.15)$$

As autofunções para cada estado podem ser encontradas aplicando o operador bosônico A^- na própria função de onda do estado fundamental e essa operação deve ser nula, já que o operador A^- é um operador destruição.

$$A^- \psi_0(x) = 0. \quad (2.2.16)$$

Realizando a álgebra necessária encontra-se uma relação para a função de onda, dada por:

$$\psi_0 \propto \exp\left(-\int w(x) dx\right). \quad (2.2.17)$$

Assim como as energias dentro da hierarquia estão relacionadas entre si, as funções de onda também estão. Para relacionar as funções de onda dos estados fundamentais dos hamiltonianos construídos com a função de onda do hamiltoniano original utiliza-se o operador A^+ . Por exemplo, encontra-se a função de onda do estado fundamental para o hamiltoniano H_2 , para relacioná-la com a função de onda do primeiro estado excitado do hamiltoniano original aplicamos o operador A^+ direto na função de onda encontrada. Realiza-se esse procedimento da seguinte forma:

$$\psi_1^{(1)} = A_1^+ \psi_0^{(2)}. \quad (2.2.18)$$

Para relacionar a função de onda do hamiltoniano H_n com a função de onda do hamiltoniano original aplica-se operadores A^+ dessa maneira:

$$\psi_n^{(1)} = A_1^+ A_2^+ \dots A_n^+ \psi_0^{(n+1)}. \quad (2.2.19)$$

Outra ferramenta importante que a supersimetria aplicada à mecânica quântica oferece é a possibilidade de se construir operadores escada, mas isso só é possível para potenciais que

são invariantes em sua forma funcional (*shape invariance*) [9]. Esta condição é satisfeita quando os dois primeiros hamiltonianos da hierarquia H_+ e H_- são tomados e eles satisfizerem a seguinte condição:

$$R(a_1) = V_2(x; a_0) - V_1(x; a_1), \quad (2.2.20)$$

a_0 e a_1 representam, cada um, um conjunto de parâmetros e a_1 é escrito em função de a_0 sendo que essa relação deve ser independente da variável espacial. Uma forma de relacionar esses conjuntos de parâmetros é na forma de translação:

$$a_1 = a_0 + \eta, \quad (2.2.21)$$

onde η é o passo da translação.

Pode-se obter a solução para a equação de Schroedinger através desse método sem a necessidade de construir uma hierarquia de hamiltonianos [9]. A equação de Schroedinger escrita em termos de potencias que apresentam invariância na forma funcional tem solução exata [9].

Baseado em tudo isso, é necessário definir novos operadores que são chamados de operadores de translação, estes são dados como:

$$T^\pm(a_0) = \exp\left(\mp \eta \frac{\partial}{\partial a_0}\right). \quad (2.2.22)$$

Esses operadores agem somente em entidades que estão definidas no espaço de parâmetros.

Operadores criação e destruição são definidos por uma relação que envolva os operadores bosônicos definidos pela relação (2.2.10) e os operadores de translação. Eles são definidos da seguinte maneira:

$$B_+(a_0) = A^+(a_0)T^-(a_0) \quad (2.2.23)$$

$$B_-(a_0) = T^+(a_0)A^-(a_0) \quad (2.2.24)$$

onde a relação (2.2.23) é o operador criação e a relação (2.2.24) é o operador destruição.

O operador T pode não comutar com funções que dependam do parâmetro a . Ele age somente no espaço de parâmetros. Os operadores A^\pm podem não comutar com funções que dependa da variável espacial, eles agem somente nas variáveis espaciais.

A função de onda do estado fundamental pode ser encontrada realizando-se um procedimento semelhante ao que foi feito na relação (2.2.16), aplicamos o operador destruição na própria função de onda do estado fundamental e o resultado deve ser igual a zero. O que se obtém é algo semelhante à relação (2.2.17).

As funções de onda dos estados excitados podem ser encontradas aplicando-se sucessivamente o operador criação na função de onda do estado fundamental, dessa forma:

$$\psi_n = [B_+(a_0)]^n \psi_0(x; a_0). \quad (2.2.25)$$

A utilização de operadores escada também permite obter os autovalores de energia para cada estado, sendo possível relacionar os resíduos com o espectro de energia.

Segundo Gendenstein apud Fukui [26] pode-se definir uma sequência de hamiltonianos como:

$$\begin{aligned} H_0 &\equiv B_+(a_0)B_-(a_0) \\ H_1 &\equiv B_-(a_1)B_+(a_1) \equiv B_+(a_1)B_-(a_1) + R(a_1) \\ H_2 &\equiv B_-(a_2)B_+(a_2) + R(a_1) \equiv B_+(a_2)B_-(a_2) + R(a_1) + R(a_2) \quad . \\ &\vdots \\ H_n &\equiv B_-(a_n)B_+(a_n) + \sum_{k=1}^{n-1} R(a_k) \equiv B_+(a_n)B_-(a_n) + \sum_{k=1}^n R(a_k) \end{aligned} \quad (2.2.26)$$

Sabe-se que H_n e H_{n+1} são companheiros supersimétricos e possuem o mesmo espectro de energia exceto pelo estado fundamental de H_n . Pode-se perceber que os autovalores de energia estão relacionados com os resíduos, já que os operadores hamiltonianos são idênticos a menos de uma constante. Então, o espectro de energia pode ser dado por:

$$E_n = E_0 + \sum_{k=1}^n R(a_k) \quad (2.2.27)$$

onde E_0 , assim como em (2.2.11), é a autoenergia do estado fundamental do hamiltoniano original. Outra maneira de provar que a relação (2.2.27) é válida é por meio da seguinte relação de comutação:

$$[H_n, B_+^n] = \left(\sum_{k=1}^n R(a_k) \right) B_+^n. \quad (2.2.28)$$

Aplicando a relação acima na função de onda tem-se que:

$$HB_+^n \psi(x; a_0) - B_+^n H \psi(x; a_0) = \left(\sum_{k=1}^n R(a_k) \right) B_+^n \psi(x; a_0). \quad (2.2.29)$$

Sabe-se que para o estado fundamental o operador hamiltoniano tem autovalor igual a E_0 . Esta é uma constante e, como tal, comuta com o operador B_+^n . Dessa forma obtém-se que:

$$HB_+^n \psi(x; a_0) = \left(E_0 + \sum_{k=1}^n R(a_k) \right) B_+^n \psi(x; a_0). \quad (2.2.30)$$

Percebe-se que $B_+^n \psi(x; a_0)$ é uma autofunção de H com autovalor igual à dada pela relação (2.2.27).

O procedimento algébrico adotado até aqui é autoconsistente [9], permitindo obter as autofunções e autovalores de energia da equação de Schroedinger a partir das propriedades de supersimetria e invariância na forma funcional do potencial.

2.3 Método Variacional

O princípio variacional permite desenvolver um método aproximativo utilizado para determinar a energia em sistemas que não apresentam solução analítica exata da equação de Schroedinger. O método fornece um limite superior para a energia do estado fundamental de um sistema [5], podendo ser também utilizado para obter energias de estados excitados, conforme [10-12, 27, 28]. Neste último caso deve-se atentar para que as funções de onda sejam ortogonais.

Dado um operador hamiltoniano independente do tempo as autofunções (ϕ) podem ser escritas como uma série de autofunções ortonormais da energia (ψ_n), ou seja:

$$\phi = \sum_n c_n \psi_n, \quad (2.2.31)$$

sendo que ψ_n é assumido ser solução da equação de Schroedinger, ou seja, $H_n \psi_n = E_n \psi_n$. Considerando as autofunções normalizadas, o valor esperado de H para a função ϕ é dado por:

$$\langle H \rangle = \int \phi^* H \phi d\tau = \int \sum_m c_m^* \psi_m^* H \sum_n c_n \psi_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n E_n \int \psi_m \psi_n d\tau. \quad (2.2.32)$$

A condição de ortonormalidade implica que $\int \psi_m \psi_n d\tau$ será igual a um quando $n = m$ e igual a zero quando $n \neq m$, portanto a equação (2.3.2) torna-se:

$$\langle H \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2. \quad (2.2.33)$$

Subtraindo E_0 de ambos os lados da equação, sabendo que $|c_n|^2$ é um número positivo ou zero, o lado direito tem que ser maior ou igual a zero, assim tem-se a prova que energia encontrada é sempre maior ou igual a E_0 . Então podemos escrever:

$$E_0 \leq \langle H \rangle = \int \phi_n^* H \phi_n d\tau. \quad (2.2.34)$$

No caso em que ϕ não seja normalizada podemos reescrever (2.2.34) como:

$$E_0 \leq \langle H \rangle = \frac{\int \phi_n^* H \phi_n d\tau}{\int \phi_n^* \phi_n d\tau}. \quad (2.2.35)$$

Em termos gerais, o método consiste em entrar com uma função de onda teste, ϕ , na relação (2.2.35) e realizar o cálculo para obter a autoenergia. O resultado obtido para a autoenergia será mais próxima da energia real do sistema quanto mais próxima a função teste for da função real que descreve o sistema.

Em muitos casos, para refinar o resultado, a autofunção utilizada pode ser escrita em termos de um conjunto de parâmetros, denotado por $\{\mu\}$, conhecidos como parâmetros variacionais. Eles são escolhidos de tal forma que a energia do sistema seja minimizada, ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial \mu_1} E_0(\{\mu\}) = \frac{\partial}{\partial \mu_2} E_0(\{\mu\}) = \dots = \frac{\partial}{\partial \mu_n} E_0(\{\mu\}) = 0. \quad (2.2.36)$$

A utilização de parâmetros não é obrigatória, como dito, ela é feita somente para refinar os resultados.

CAPÍTULO 3

MODELO

Ao estudar a vibração da ligação covalente envolvida na ligação de hidrogênio algumas hipóteses são necessárias. Na ligação covalente X-H, considera-se os átomos X e Y fixos em um ponto do espaço, presos na macromolécula, e o hidrogênio oscila entre eles, ou seja, o hidrogênio oscila entre o átomo doador e o átomo aceitador. Um esquema desse sistema é representado na figura 3.1.

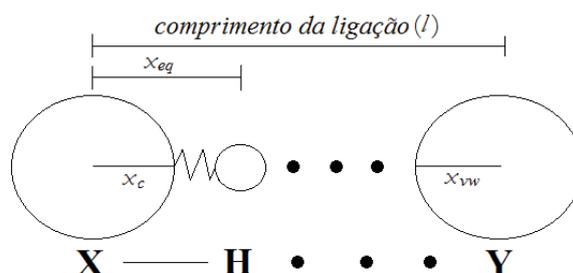


Figura 3.1: Esquema do modelo. Em que x_c é o raio covalente do átomo doador, x_{vw} é o raio de van der Waals do átomo aceitador e x_{eq} é o comprimento de ligação.

Pelo esquema apresentado na figura 3.1, a origem do sistema de coordenadas é adotado estar localizado no centro do átomo X. Todas as distâncias usadas são dadas e calculadas a partir desse ponto e são consideradas centro-a-centro.

O hidrogênio dentro da ligação de hidrogênio pode ser pensado como um ponto material, pode ser visto como um próton, tendo em vista que sua nuvem eletrônica é compartilhada com o átomo doador e o aceitador.

Na figura 3.1 a mola que liga X a H é somente representativa, não é uma mola física, isso permite que o H, considerado como ponto material, possa encostar na superfície de X e na superfície de Y. Basicamente, utiliza-se um tratamento de esfera rígida para os átomos X e Y.

Levando em consideração que ligações de hidrogênio são altamente direcionais, a letra x é empregada como variável para ressaltar que o modelo é unidimensional.

No modelo, o hidrogênio oscila em torno da posição de equilíbrio, desde uma distância mínima (x_{min}) até uma distância máxima ($x_{máx}$). A distância mínima é dada pelo raio covalente do átomo doador (x_c), pois na ligação X–H o hidrogênio não pode penetrar no átomo X. A distância máxima da oscilação é dada pelo comprimento da ligação de hidrogênio (l) subtraído do raio de van der Waals (x_{vw}) do átomo aceitador com que é feita a ligação, ou seja:

$$x_{max} = l_{ligação} - x_{vw}. \quad (2.2.37)$$

O raio de van der Waals no átomo aceitador é obtido a partir de uma medida do volume excluído pelo átomo, ou seja, nenhum outro átomo pode penetrar nessa região.

Os cálculos são realizados considerando-se uma partícula oscilando com a massa reduzida do sistema. Essa partícula é quem se movimenta entre o átomo doador e o átomo aceitador na ligação de hidrogênio.

Para descrever a energia vibracional do sistema utiliza-se o potencial de Morse [8] unidimensional. Esse potencial descreve bem o fenômeno e tem sido bastante utilizado para descrever oscilações de moléculas diatômicas [8,11, 17].

Para obter a energia absorvida/emitada, calcula-se a energia do estado fundamental ($n=0$) (para NH e OH), do primeiro estado excitado ($n=1$) (para NH e OH) e do segundo estado excitado ($n=2$) (para OH) e faz-se a diferença entre dois níveis adjacentes. Todos os cálculos para obter as autoenergias são realizados numericamente usando o método variacional.

Inicialmente, o resultado é obtido para o sistema livre de confinamento (sem ligação de hidrogênio) e, posteriormente, é estudado o sistema confinado (formando ligação de hidrogênio). É feita uma análise entre as transições realizadas pelo sistema com confinamento e as mesmas transições para o sistema livre de confinamento a fim de observar o deslocamento do espectro e se este pode ser verificado via espectroscopia. Por fim, é feita a comparação com resultados experimentais para validar o modelo.

É importante ressaltar que esse modelo é proposto para explicar as vibrações de ligações de hidrogênio moderadas e que, por ser um modelo unidimensional, não se aplica diretamente para análise de vibrações de ligações de hidrogênio de três centros. As ligações de hidrogênio fortes envolvem excessos de carga gerando interações adicionais que devem ser levados em consideração na construção do hamiltoniano do sistema.

CAPÍTULO 4

ABORDAGEM MATEMÁTICA

4.1 Resolução da equação de Schroedinger escrita para o potencial de Morse

O potencial de Morse [8] é dado por:

$$V_M = D_e \left[e^{-2\beta(x-x_{eq})} - 2e^{-\beta(x-x_{eq})} \right] \quad (4.1.1)$$

onde D_e é a energia de dissociação da molécula, β é um parâmetro relacionado com a largura do poço potencial e x_{eq} é a distância de equilíbrio internuclear (ver figura 4.1).

Graficamente:

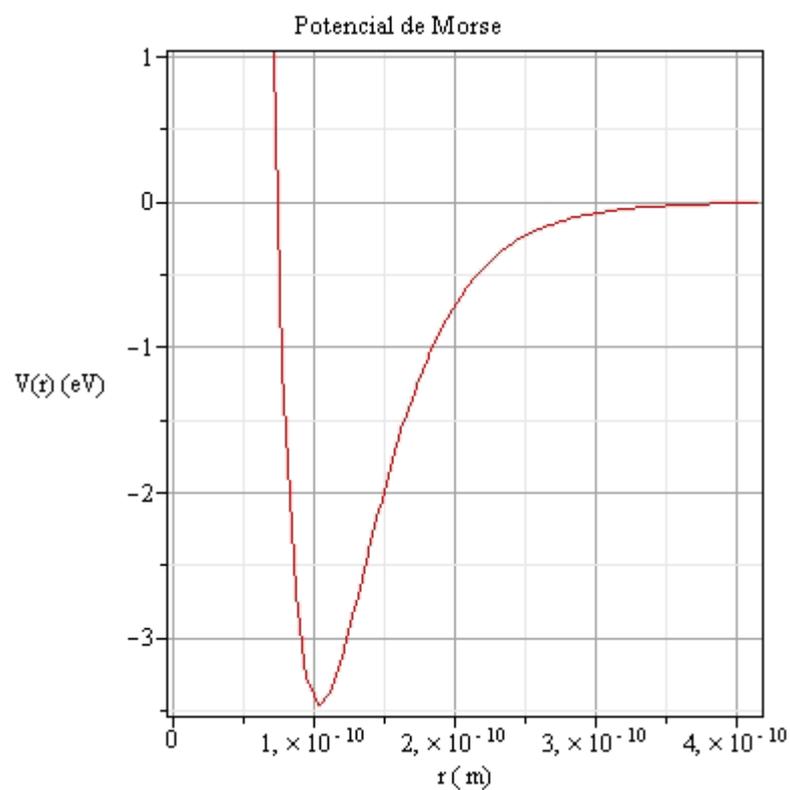


Figura 4.1: Gráfico representativo do potencial de Morse, com $D_e = 3,47$ eV, $\beta = 2,3168 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ e $x_{eq} = 1,0362 \text{ \AA}$.

O parâmetro β pode ser fixado por meio de uma aproximação harmônica, tratando a molécula como um oscilador de frequência ν , e o uso de resultados experimentais. Fazendo-se uma expansão do potencial em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio até a segunda ordem encontra-se que:

$$V(x) \approx V(x_{eq}) + \left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x=x_{eq}} (x - x_{eq}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V(x)}{dx^2} \right|_{x=x_{eq}} (x - x_{eq})^2 + \dots \quad (4.1.2)$$

A primeira derivada deve ser igual a zero, pois é um ponto de mínimo, pela aproximação, o valor da constante elástica k deve ser igual a segunda derivada do potencial em relação a posição. A segunda derivada do potencial de Morse é:

$$k = \left. \frac{d^2V(x)}{dx^2} \right|_{x=x_{eq}} = D_e \left(4\beta^2 e^{-2\beta(x-x_{eq})} - 2\beta^2 e^{-\beta(x-x_{eq})} \right) \Big|_{x=x_{eq}}, \quad (4.1.3)$$

quando $x = x_{eq}$, tem-se que:

$$k = 2\beta^2 D_e. \quad (4.1.4)$$

A frequência está ligada com a constante elástica por meio de:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (4.1.5)$$

onde μ é a massa reduzida do sistema. Isolando k em (4.1.5) e substituindo-o em (4.1.4) pode-se fixar o parâmetro a partir de valores conhecidos na literatura obtidos experimentalmente, ele é dado por:

$$\beta = \left(\frac{2\pi^2 \mu}{D_e} \right)^{1/2} \nu. \quad (4.1.6)$$

A equação de Schroedinger para uma molécula sujeita ao potencial de Morse, de acordo com o modelo apresentado, é escrita em coordenadas cartesianas unidimensional da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + D_e \left[e^{-2\beta(x-x_{eq})} - 2e^{-\beta(x-x_{eq})} \right] \psi(x) = E\psi(x). \quad (4.1.7)$$

Fazendo-se uma mudança de variáveis, $z = \beta x$, e após isso multiplicando-se ambos os lados da equação por $\frac{2\mu}{\beta^2 \hbar^2}$, a equação (4.1.7) pode ser reescrita como:

$$-\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + \xi^2 \left[e^{-2(z-z_{eq})} - 2e^{-(z-z_{eq})} \right] \psi(z) = \varepsilon\psi(z) \quad (4.1.8)$$

sendo que:

$$\begin{aligned}\xi^2 &= \frac{2\mu D_e}{\beta^2 \hbar^2} \\ \varepsilon &= \frac{2\mu E}{\beta^2 \hbar^2}\end{aligned}\tag{4.1.9}$$

O operador hamiltoniano, nesse caso, é dado por:

$$\hat{H}_M = -\frac{d^2}{dz^2} + \xi^2 \left[e^{-2(z-z_{eq})} - 2e^{-(z-z_{eq})} \right].\tag{4.1.10}$$

O hamiltoniano acima pode ser fatorizado via MQS, para tanto utiliza-se o seguinte superpotencial, semelhante ao sugerido por Drigo Filho e Ricotta [11]:

$$w_1(z) = -\xi \exp(-(z - z_{eq})) - \alpha.\tag{4.1.11}$$

Esse superpotencial é inserido na equação de Ricatti, apresentado na relação (2.2.12), e obtém-se que:

$$\xi^2 e^{-2(z-z_{eq})} + (2\alpha - 1)\xi e^{-(z-z_{eq})} + \alpha^2 = \xi^2 \left[e^{-2(z-z_{eq})} - 2e^{-(z-z_{eq})} \right] - E_0.\tag{4.1.12}$$

Comparando termo a termo na equação (4.1.12), tira-se que $\alpha = -\left(\xi - \frac{1}{2}\right)$ e que

$E_0 = -\alpha^2 = -\left(\xi - \frac{1}{2}\right)^2$. Esta é autoenergia para o estado fundamental do potencial de Morse.

Assim, o primeiro hamiltoniano, de acordo com a relação (2.2.9), é:

$$H_{1,+} = -\frac{d^2}{dz^2} + \xi^2 e^{-2(z-z_{eq})} + (2\alpha - 1)\xi e^{-(z-z_{eq})} + \alpha^2\tag{4.1.13}$$

e o seu companheiro supersimétrico, ainda segundo a relação (2.2.9), é obtido invertendo-se os operadores, ou seja, é dado por:

$$H_{1,-} = -\frac{d^2}{dx^2} + \xi^2 e^{-2(z-z_{eq})} + (2\alpha + 1)\xi e^{-(z-z_{eq})} + \alpha^2.\tag{4.1.14}$$

Para construir os operadores escada a condição de *shape invariance* deve ser satisfeita quando tomamos os dois primeiros hamiltonianos da hierarquia H_+ e H_- . Pela relação (2.2.20) pode-se verificar se a condição é satisfeita:

$$\begin{aligned}R(\alpha_1) &= V_2(z; \alpha_0) - V_1(z; \alpha_1) \\ &= \xi^2 e^{-2(z-z_{eq})} + (2\alpha_0 + 1)\xi e^{-(z-z_{eq})} + \alpha_0^2 - \\ &= \left(\xi^2 e^{-2(z-z_{eq})} + (2\alpha_1 - 1)\xi e^{-(z-z_{eq})} + \alpha_1^2 \right).\end{aligned}\tag{4.1.15}$$

$$R(\alpha_1) = (2\alpha_0 - 2\alpha_1 + 2)\xi e^{-(z-z_{eq})} + \alpha_0^2 - \alpha_1^2$$

$R(\alpha_1)$ deve ser independente da variável espacial, para isso acontecer $2\alpha_0 - 2\alpha_1 + 2$ deve ser igual a zero. Como consequência α_1 tem que ser igual à $\alpha_0 + 1$. Nesse caso o passo

de translação do parâmetro (η) é igual a uma unidade. Assim, a condição de *shape invariance* é satisfeita e $R(\alpha_1) = \alpha_0^2 - \alpha_1^2$.

Como discutido na seção 2.2, potenciais que obedecem a essa condição apresentam solução analítica exata para a equação de Schroedinger [9].

É necessário generalizar o resíduo, escrevendo-o em termo de um parâmetro geral. O parâmetro α pode ser reescrito de forma generalizada, como na relação (2.2.21), da seguinte maneira:

$$\alpha_k = \alpha_0 + k\eta \quad (4.1.16)$$

com $k = 1, 2, 3, \dots$

Com os termos α_0 e α_1 pode-se obter uma relação para qualquer valor de α e seu vizinho subsequente, assim o resíduo pode ser generalizado para qualquer α . Lembrando que o passo de translação η é igual a uma unidade pode-se reescrever o parâmetro α_0 como:

$$\alpha_0 \Rightarrow \alpha_{k-1} = \alpha_0 + (k-1) \quad (4.1.17)$$

e α_1 como :

$$\alpha_1 \Rightarrow \alpha_k = \alpha_0 + k \quad (4.1.18)$$

Com a generalização, $R(\alpha_1)$ passa a ser $R(\alpha_k)$ e é reescrito como:

$$R(\alpha_k) = \alpha_{k-1}^2 - \alpha_k^2. \quad (4.1.19)$$

Substituindo (4.1.17) e (4.1.18) em (4.1.19) e lembrando que $\alpha_0 = -\left(\xi - \frac{1}{2}\right)$, obtém-se o resíduo generalizado:

$$R(\alpha_k) = (\alpha_0 + (k-1))^2 - (\alpha_0 + k)^2 = 2\xi - 2k. \quad (4.1.20)$$

Com o resíduo dado e sabendo que $E_0 = -\left(\xi - \frac{1}{2}\right)^2$, o espectro de energia pode ser encontrado, de acordo com a relação (2.2.27):

$$E_n = -\left(\xi - \frac{1}{2}\right)^2 + \sum_{k=1}^n 2\xi - 2k \quad (4.1.21)$$

em que $n = 1, 2, 3, \dots$

O somatório $\sum_{k=1}^n 2\xi - 2k$, por causa de sua linearidade, pode ser reescrito como soma de dois

somatórios $\sum_{k=1}^n 2\xi - \sum_{k=1}^n 2k$, dessa forma observamos que o primeiro nada mais é do que uma constante multiplicada n vezes. O segundo, observando bem, é uma progressão aritmética

(P.A.) de razão 1. A soma dos n termos de uma P.A. é dada por $S_n = \frac{n(b_1 + b_n)}{2r}$, onde b_1 é o primeiro termo, b_n o enésimo termo da soma e r é a razão da P. A. Tomando tudo isso, a relação (4.1.21) é reescrita e uma forma fechada para o espectro de energia é obtida:

$$E_n = -\left(\xi - n - \frac{1}{2}\right)^2, \quad (4.1.22)$$

onde $n = 0, 1, 2, \dots$

O quadrado do valor da constante α está ligado a autoenergia, assim, o superpotencial dado em (4.1.11) também pode ser escrito para um caso geral. Todos os outros estados, além do fundamental, de uma molécula diatômica descrita pelo potencial de Morse podem ser encontrados. O superpotencial geral, para qualquer valor de n , é dado por:

$$w_n(z) = -\xi e^{-(z-z_{eq})} + \left(\xi - n - \frac{1}{2}\right). \quad (4.1.23)$$

Com os resultados obtidos, os operadores escada podem ser construídos, todas as condições do problema são satisfeitas e todo o aparato necessário para tal construção já foi obtido. Os operadores $A^\pm(\alpha_n)$ e $T^\pm(\alpha_n)$ são facilmente encontrados. O operador criação, de acordo com a relação (2.2.23), é constituído da seguinte forma:

$$\begin{aligned} B_+(\alpha_n) &= A^+(\alpha_n)T^-(\alpha_n) = \left(-\frac{d}{dz} + w_n(z)\right)e^{\frac{\partial}{\partial\alpha_n}} \\ &= \left(-\frac{d}{dz} - \xi e^{-(z-z_{eq})} + \left(\xi - n - \frac{1}{2}\right)\right)e^{\frac{\partial}{\partial\alpha_n}}, \end{aligned} \quad (4.1.24)$$

e o operador destruição, pela relação (2.2.24), é:

$$B_-(\alpha_n) = e^{-\frac{\partial}{\partial\alpha_n}} \left(\frac{d}{dz} - \xi e^{-(z-z_{eq})} + \left(\xi - n - \frac{1}{2}\right)\right). \quad (4.1.24)$$

4.2 Funções de onda para o caso sem confinamento

A função de onda do estado fundamental é encontrada, como já mencionado, aplicando o operador destruição na própria função e o resultado dessa operação deve ser zero, ou seja:

$$B_-(\alpha_0)\psi_0(z, \alpha_0) = 0$$

$$\psi_0(z) = N_0 \exp\left(-\xi e^{-(z-z_{eq})} - \left(\xi - \frac{1}{2}\right)z\right) \quad (4.2.1)$$

a equação acima permite determinar $\psi_0(z)$, em que N_0 é a constante de normalização.

A autofunção de qualquer estado excitado pode ser encontrada aplicando-se o operador criação na função de onda do estado fundamental de acordo com a relação (2.2.25).

A autofunção do primeiro estado excitado é dada por:

$$\psi_1(z) = B_+(\alpha_0)\psi_0 = \left(-\frac{d}{dz} + w_0(z)\right) e^{\frac{\partial}{\partial \alpha_0}} \psi_0(z), \quad (4.2.2)$$

ou seja:

$$\psi_1(z) = -2\left(\xi e^{-(z-z_{eq})} - \xi + 1\right) N_1 \exp\left(-\xi e^{-(z-z_{eq})} - \left(\xi - \frac{3}{2}\right)z\right). \quad (4.2.3)$$

A autofunção do segundo estado excitado é encontrada aplicando-se o operador criação duas vezes na função de onda do estado fundamental, ou uma vez na função de onda do primeiro estado excitado:

$$\begin{aligned} \psi_2(z) &= B_+(\alpha_1) B_+(\alpha_0) \psi_0 = B_+(\alpha_1) \psi_1 = \\ &= \left(-\frac{d}{dz} + w_1(z)\right) e^{\frac{\partial}{\partial \alpha_1}} \left(-\frac{d}{dz} + w_0(z)\right) e^{\frac{\partial}{\partial \alpha_0}} \psi_0(z, \alpha_0). \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Esta equação conduz a autofunção:

$$\begin{aligned} \psi_2(z) &= (4\xi^2 e^{-2(z-z_{eq})} - 8\xi^2 e^{-(z-z_{eq})} + 12\xi e^{-(z-z_{eq})} + \\ &+ 4\xi^2 - 14\xi + 12) N_2 \exp\left(-\xi e^{-(z-z_{eq})} - \left(\xi - \frac{5}{2}\right)z\right). \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

4.3 Funções de onda do caso confinado

As funções de onda encontradas e toda a álgebra realizada até agora são para sistemas livres de qualquer tipo de confinamento. Ao estudar um sistema confinado é necessário introduzir, de alguma forma, um termo de confinamento para restringir o movimento do sistema de interesse a uma dada região do espaço.

A álgebra da MQS permite introduzir um termo de confinamento no superpotencial [12, 27, 28]. Geralmente, para obtermos um superpotencial usado para descrever um sistema

confinado somamos um termo no superpotencial encontrado para o caso livre, o termo mais utilizado na literatura é $\frac{1}{z_{m\acute{a}x} - z}$ [12, 28], em que $z_{m\acute{a}x}$ é a distância máxima onde o sistema pode atingir. Matematicamente, esse superpotencial confinado é dado por:

$$w_{conf}(z) = w_{livre}(z) + \frac{1}{z_{m\acute{a}x} - z} . \quad (4.3.1)$$

Em modelos tridimensionais esférico, $z_{m\acute{a}x}$ é o raio máximo da esfera onde a partícula estudada estaria confinada. Adotando essa abordagem é possível obter um potencial efetivo confinado e uma função de onda também confinada.

Tomando o superpotencial confinado a função de onda confinada pode ser obtida realizando a álgebra apresentada na relação (2.2.17):

$$\psi(z) \propto e^{(-\int w_{conf}(z)dz)} = (z_{m\acute{a}x} - z)e^{-\int w_{livre}(z)dz} = (z_{m\acute{a}x} - z)\psi_{livre}(z) . \quad (4.3.2)$$

O termo de confinamento aparece multiplicando a função de onda encontrada para o caso livre, obrigando-a assumir valor nulo na extremidade da região de confinamento.

Silva e Drigo Filho [27] publicaram um artigo tratando do potencial de Morse tridimensional confinado. Nesse trabalho é proposto o confinamento por dupla barreira. Eles

introduzem o termo $\frac{1}{z_{m\acute{a}x} - z} - \frac{1}{z - z_{m\acute{i}n}}$ no superpotencial obtido para o caso livre, onde $z_{m\acute{a}x}$ é a distância máxima de vibração do grupo molecular e $z_{m\acute{i}n}$ é a distância mínima de vibração. Esse tipo de tratamento permite manter a região de mínimo do poço de potencial dentro da região confinada.

A introdução do termo citado acima no superpotencial inviabiliza a construção analítica, porém aproximada, dos operadores escada. Poder-se-ia tentar resolver aproximadamente o problema envolvendo confinamento pela hierarquia de hamiltonianos, mas a resolução por esse método se torna complexo e as funções de onda encontradas para os estados excitados podem vir a divergir na extremidade da região de confinamento. Para demonstrar isso, tomaríamos o superpotencial confinado ($w_{1,conf}$), construiríamos os operadores A_1^+ e A_1^- e a partir deles os hamiltonianos companheiros supersimétricos $H_{1,+}$ e $H_{1,-}$. Supondo que esse hamiltoniano possa ser novamente fatorizado encontraríamos um novo superpotencial ($w_{2,conf}$), a partir dele encontraríamos também a função de onda pela relação (2.2.17), denotada por $\psi_0^{(2)}$. O grande problema se dá quando se relaciona esta função com a do primeiro estado excitado do primeiro membro da hierarquia, realizando o procedimento dado pela relação (2.2.19). Ao aplicar o operador A^+ em $\psi_0^{(2)}$, o termo de confinamento

$\frac{1}{z_{m\acute{a}x} - z}$ multiplica a função de onda causando divergência quando a extremidade da região de confinamento for atingida ($z=z_{m\acute{a}x}$). Para contornar esse problema é proposto neste trabalho a introdução do termo de confinamento direto na função de onda do caso livre. Como o potencial de Morse admite solução analítica exata para sistemas unidimensionais, a introdução do termo de confinamento direto na função de onda deve ser suficiente para estudar os sistemas de interesse. O termo de confinamento a ser introduzido é $(z_{m\acute{a}x} - z)(z - z_{m\grave{m}n})$. A função de onda encontrada para o caso livre é multiplicada por esse termo, isso faz com que ela fique definida para a região do espaço determinada entre $z_{m\acute{a}x}$ e $z_{m\grave{m}n}$, e a obriga assumir valor nulo nos extremos da região de confinamento. Para o estado fundamental essa abordagem não traz nenhum tipo de problema conceitual. Como pode-se observar da relação (4.3.2) é equivalente a somar um termo no superpotencial e depois realizar a álgebra para obter a função de onda, e multiplicar a função de onda do caso livre pelo termo citado acima. Para os estados excitados a introdução desse termo não é equivalente ao procedimento descrito para o estado fundamental, mas como foi dito, contorna o problema de divergência da função nos extremos da região de confinamento.

Assim, as funções de onda adotadas para o caso confinado do potencial de Morse são:

$$\bar{\psi}_0 = \bar{N}_0 \exp\left(-\xi e^{-(z-z_{eq})} - \left(\xi - \frac{1}{2}\right)z\right)(z_{m\acute{a}x} - z)(z - z_{m\grave{m}n}) \quad (4.3.3)$$

para o estado fundamental, para o primeiro estado excitado a função de onda é:

$$\bar{\psi}_1 = -2\left(\xi e^{-(z-z_{eq})} - \xi + 1\right)\bar{N}_1 \exp\left(-\xi e^{-(z-z_{eq})} - \left(\xi - \frac{3}{2}\right)z\right)(z_{m\acute{a}x} - z)(z - z_{m\grave{m}n}), \quad (4.3.4)$$

e para o segundo estado excitado a função de onda torna-se:

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_2 = & (4\xi^2 e^{-2(z-z_{eq})} - 8\xi^2 e^{-(z-z_{eq})} + 12\xi e^{-(z-z_{eq})} + \\ & + 4\xi^2 - 14\xi + 12)\bar{N}_2 \exp\left(-\xi e^{-(z-z_{eq})} - \left(\xi - \frac{5}{2}\right)z\right)(z_{m\acute{a}x} - z)(z - z_{m\grave{m}n}). \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

A barra em cima da letra grega ($\bar{\psi}$) indica o caso confinado.

4.4 Validade das funções de onda confinadas

A viabilidade das funções de onda encontradas pode ser testada de forma a determinar a consistência em termos das características gerais do sistema estudado e até que ponto o confinamento pode alterá-las ou distorcê-las.

Para realizar o teste são utilizados os seguintes parâmetros: comprimento de ligação igual a 1 Å (10^{-10} m), energia de dissociação igual a 2 eV e número de onda vibracional harmônico igual a 3000 cm^{-1} . Esses valores foram escolhidos por serem próximos aos dos grupos NH e OH, o intuito é somente analisar o comportamento das funções de onda quando introduzido o confinamento. O parâmetro β , pela relação (4.1.6), vale $2,74 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, z_{eq} valerá 2,74 e ξ , pela relação (4.1.9), é igual a 10,75.

Para extrair as autoenergias utiliza-se o método variacional apresentado na seção 2.3. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Energias extraídas para cada estado e a transição entre eles. ϵ_0 , ϵ_1 e ϵ_2 representam as energias do estado fundamental, primeiro e segundo estado excitado, respectivamente. Δz representa a região de confinamento ($\Delta z = z_{\text{máx}} - z_{\text{mín}}$).

Δz (zeq)	ϵ_0	ϵ_1	ϵ_2	$\Delta \epsilon_{1 \rightarrow 0}$	$\Delta \epsilon_{2 \rightarrow 1}$
0,1	16,72505583	95,26214168	188,6776157	78,53708585	93,41547402
0,2	-81,32597508	-28,40275471	-2,356406943	52,92322037	26,04634777
0,4	-102,3946615	-74,3533593	-60,71021472	28,0413022	13,64314458
0,6	-104,5727793	-82,88959825	-63,75579015	21,68318105	19,13380810
0,8	-104,9570159	-84,82659715	-66,10262905	20,13041875	18,72396810
1,0	-105,0572429	-85,32510497	-67,33930627	19,73213793	17,98579870
1,6	-105,1135985	-85,5783257	-68,02011923	19,5352728	17,55820647
2,0	-105,1193824	-85,6018875	-68,07644441	19,5174949	17,52544309
2,4	-105,1214400	-85,61004708	-68,09517545	19,51139292	17,51487163
4,0	-105,1230956	-85,61647493	-68,10946629	19,50662067	17,50700864
∞	-105,1233403	-85,61740543	-68,11147067	19,50593487	17,50593476

Percebe-se que as autoenergias encontradas e apresentadas na tabela 4.1 se comportam de acordo com o esperado. A energia do primeiro estado excitado é sempre maior que a do estado fundamental e a energia do segundo estado excitado é sempre maior que a do primeiro. As autofunções do estado fundamental e do primeiro estado excitado não apresentaram qualquer problema em relação ao número de nós contidos no espaço definido pelo confinamento. Já a autofunção do segundo estado excitado apresenta problemas quando o espaço de confinamento é muito pequeno. Quando Δz é igual a 0,1 e 0,2 a autofunção do segundo estado excitado, que deveria ter dois nós, “perde” um dos nós (vide figura 4.2), o que a descaracteriza como uma boa função para o segundo estado excitado.

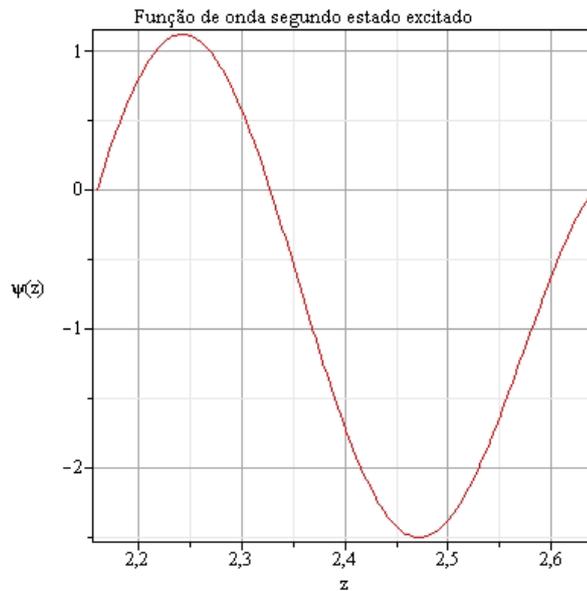


Figura 4.2: Função de onda do segundo estado excitado quando Δz igual a 0,2.

Em termos do número de nós, a partir de Δz igual a 0,4 a função de onda do segundo estado excitado volta a se comportar como esperado (vide figura 4.3), com dois nós dentro do intervalo definido.

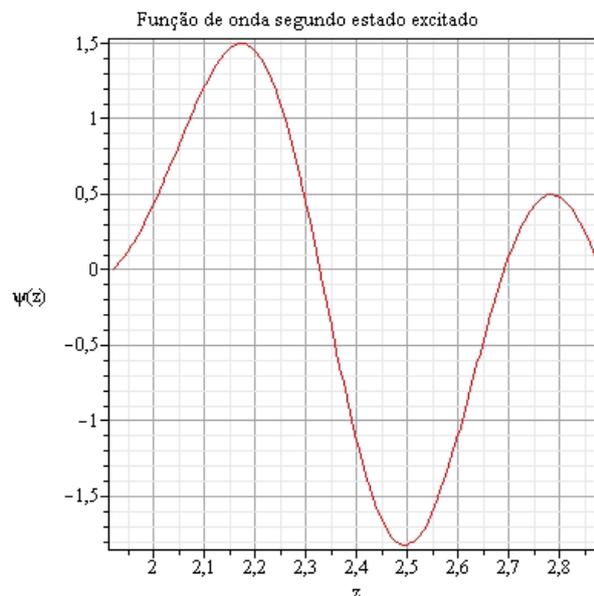


Figura 4.3: Função de onda do segundo estado excitado quando Δz igual a 0,4.

Quando a região de confinamento tende para o infinito as energias encontradas para o caso livre de confinamento devem ser recuperadas, os resultados devem ser iguais aos obtidos pelo uso da equação (4.1.22). Utilizando essa equação para encontrar a energias do estado fundamental, primeiro e segundo estados excitados obtém-se: $\varepsilon_0 = -105,1233403$,

$\varepsilon_1 = -85,61740552$ e $\varepsilon_2 = -68,1114707$. Esses resultados são iguais aos apresentados na tabela 4.1 quando Δz tende ao infinito, isso demonstra que as funções de onda encontradas para o caso confinado são confiáveis.

Outro teste interessante a ser feito é o cálculo da posição média. Em um oscilador quântico a posição média ($\langle z \rangle$), no estado fundamental, deve ser igual à própria posição de equilíbrio.

Como usual, o cálculo do $\langle z \rangle$ é feito por meio de:

$$\langle z \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(z) z \psi(z) dz}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(z) \psi(z) dz}. \quad (4.3.6)$$

A função de onda dada na relação (4.3.3) foi utilizada para realização desse cálculo e o resultado obtido para $\langle z \rangle$ quando Δz igual a 0,4 é igual a $1,01 \times 10^{-10}$ m. Para Δz muito grande (tendendo ao infinito) $\langle z \rangle$ é igual a $1,02 \times 10^{-10}$ m. Mais uma vez é demonstrado que a função de onda encontrada é confiável, o erro percentual nesse caso é muito pequeno, em torno de 1,5% em média.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1 Dados e procedimentos adotados

Os resultados são apresentados para os grupos NH e OH. Por clareza de apresentação, cada um desses sistemas são tratados em uma seção específica.

Os cálculos são realizados utilizando dados obtidos experimentalmente para as moléculas de NH e OH. Os parâmetros necessários aos cálculos são apresentados nas tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1: Parâmetros utilizados para os cálculos realizados.

	NH	OH
Comprimento de ligação (x_{eq})	1,0362 Å	0,9697 Å
Número de onda vibracional harmônico (ω)	3282 cm ⁻¹	3738 cm ⁻¹
Energia de dissociação (D_e)	3,47 eV	4,39 eV
Massa reduzida (μ)	1,5614x10 ⁻²⁷ kg	1,5746x10 ⁻²⁷ kg

Fonte: [29]

Tabela 5.2: Raios utilizados para os átomos de oxigênio e nitrogênio.

	N	O
Raio covalente (x_c)	0,71 Å	0,66 Å
Raio de van de Waals (x_{vw})	1,55 Å	1,52 Å

Fontes: [30] e [31]

Os procedimentos adotados para a realização dos cálculos são padronizados para cada tipo de sistema confinado e não confinado:

Para o caso livre de confinamento o roteiro a ser seguido consiste em:

1. Com os dados apresentados nas tabelas 5.1 e 5.2 são encontrados os valores para β e ξ utilizando as equações (4.1.6) e (4.1.9), respectivamente.
2. Os autovalores de energia são obtidos por meio da relação (4.1.22).
3. As energias originais do sistema são obtidas pela relação (4.1.9). As transições entre os estados são calculados. Todos os valores obtidos são apresentados em unidades espectroscópicas (cm⁻¹) para comparação com os dados

experimentais. A energia em cm^{-1} (inverso do comprimento de onda) é obtida sabendo-se que $E = hc / \lambda$.

Ao tratar o caso confinado, como não há solução analítica exata, é preciso usar o método variacional. Assim o procedimento adotado é:

1. Encontrar as distâncias de oscilação mínima (x_{\min}) e máxima (x_{\max}) de acordo com o modelo proposto no capítulo 3. Posteriormente é feita a mudança de variáveis, multiplicando o valor obtido por β .
2. Os autovalores de energia são obtidos, para cada estado, via método variacional, resolvendo a seguinte equação:

$$E_n = \frac{\int_{z_{\min}}^{z_{\max}} \bar{\psi}_n^* \left\{ -\frac{d^2}{dz^2} + \xi^2 \left[e^{-2(z-z_{eq})} - 2e^{-(z-z_{eq})} \right] \right\} \bar{\psi}_n dz}{\int_{z_{\min}}^{z_{\max}} \bar{\psi}_n^* \bar{\psi}_n dz} \quad (5.1.1)$$

As funções $\bar{\psi}_n(z)$ são as funções de onda do caso confinado, dadas nas relações (4.3.3), (4.3.4) e (4.3.5), não são utilizados parâmetros variacionais.

3. As energias originais do sistema são obtidas pela relação (4.1.9). As transições entre os estados são calculados. Todos os valores obtidos são apresentados em unidades espectroscópicas (cm^{-1}) para comparação com os dados experimentais.

Ao longo do texto o erro percentual é indicado, ele é dado por:

$$\text{erro}\% = \left| \frac{\Delta E_{\text{experimental}} - \Delta E_{\text{teórico}}}{\Delta E_{\text{experimental}}} \right| * 100\% \quad (5.1.2)$$

5.2 Resultados para NH

Os resultados para o grupo NH são apresentados para biomoléculas, tais como ácidos nucleicos e algumas proteínas. Para este grupo foi realizado um estudo da transição de energia do primeiro estado excitado para o estado fundamental, os resultados obtidos nesse caso estão em uma faixa do espectro eletromagnético de fácil acesso à espectroscopia. As energias são

obtidas primeiro para o caso livre e posteriormente para o caso confinado. Na seção em que o caso confinado é abordado é feita a comparação dos resultados obtidos com os dados experimentais.

5.2.1 Caso livre de confinamento

Adotando os procedimentos descritos para o caso livre de confinamento, o parâmetro β para a molécula NH é igual a $2,3168 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. O valor da constante elástica k para a ligação NH pode ser encontrado por meio do valor de β através da relação (4.1.3). O resultado obtido é de $5,97 \text{ N/cm}^{-1}$, que é exatamente igual ao apresentado na referência [32]. Isso demonstra que o parâmetro é confiável.

O valor da constante ξ , neste caso, é 17,0534.

As energias do estado fundamental e do primeiro estado excitado para o NH, bem como a transição entre eles são dadas na tabela 5.3. Esses resultados são para situação livre de qualquer tipo de confinamento, ou seja, sem ligação de hidrogênio.

Tabela 5.3: Autovalores de energia para o NH teóricos (obtidas direto da equação (5.1.1)), em unidades adimensionais e em cm^{-1} para o estado fundamental (E_0), primeiro estado excitado (E_1). ΔE representa a diferença entre os níveis de energia ($\Delta E = E_1 - E_0$).

	E_0	E_1	ΔE
(adimensional)	-274,01	-241,91	32,10
(cm^{-1})	-26367	-23278	3089

De acordo com a previsão do modelo o valor da transição de energia em 3089 cm^{-1} deve ser encontrado na espectroscopia.

Em estudos realizados por espectroscopia no infravermelho com polipeptídios é observada uma banda de absorção em 3090 cm^{-1} . Essa absorção tem sido descrita com frequência de vibração do grupo molecular NH [33], ela é extremamente próxima ao valor calculado e pode ser identificado como vibração do NH sem formação de ligação de hidrogênio.

5.2.2 Caso confinado

5.2.2.1 Resultados para ácidos nucleicos

Em ácidos nucleicos pode ser notada a presença de ligações de hidrogênio entre os pares de base que os constituem [2, 34, 35]. Isso faz dessa macromolécula um sistema interessante de ser estudado para verificar o efeito de confinamento quântico nas ligações de hidrogênio.

A análise é feita para adenina-timina (AT) (figura 5.1), presentes no DNA, e entre adenina-uracila (AU) (figura 5.2), presentes no RNA.

Os comprimentos das ligações de hidrogênio são expostos na tabela 5.4, eles são encontrados por difração de raios-X em cristais de DNA e RNA [35]. A difração de raios-X não permite saber a posição dos hidrogênios na rede, pois esse átomo é muito pequeno e por isso não difrata raios-X. Entretanto, a posição dos átomos de nitrogênio e oxigênio são obtidos na referência por meio da difração de raios-x [35].

Tabela 5.4: Comprimentos das ligações de hidrogênio entre os pares de base.

	AT	AU
(N...N)	2,927 Å	2,82 Å
(N...O)	2,861 Å	2,95 Å

Fonte: [35]

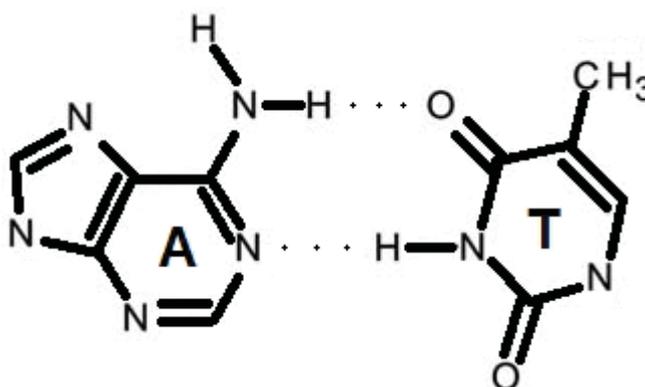


Figura 5.1: Representação das ligações de hidrogênio presentes no par adenina-timina encontrada no DNA.

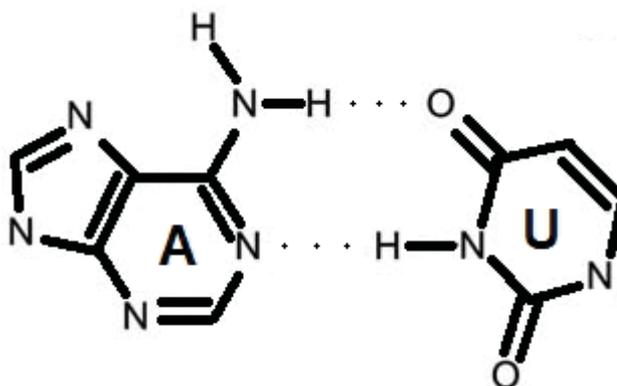


Figura 5.2: Representação das ligações de hidrogênio presentes no par adenina-uracila encontrada no RNA.

Os procedimentos para o caso confinado são realizados utilizando os dados apresentados na tabela 5.1, os valores dos parâmetros encontrados na seção do caso livre e as funções de onda (4.3.3) e (4.3.4), assim, obtém-se os seguintes valores para as energias dos estados fundamental e primeiro estado excitado indicados nas tabelas 5.5 (em unidades adimensionais e em unidades de cm^{-1})

Tabela 5.5: Níveis de energia nas ligações de hidrogênio em AT e AU.

		E_0	E_1	ΔE	$E_0 (\text{cm}^{-1})$	$E_1 (\text{cm}^{-1})$	$\Delta E (\text{cm}^{-1})$
AT	(N...N)	-272,54	-236,87	35,67	-26330	-23112	3218
	(N...O)	-273,73	-240,84	32,89	-26314	-23039	3275
AU	(N...N)	-273,45	-239,42	44,03	-26225	-22794	3431
	(N...O)	-273,62	-240,18	33,44	-26340	-23175	3165

Pode-se observar que há um deslocamento considerável nas energias de cada estado e também na transição entre eles (ΔE) quando comparadas com o caso livre de confinamento (tabela 5.3). Assim, os resultados indicam ser possível diferenciar por meio da espectroscopia, o pico de absorção/emissão do caso livre do pico de absorção/emissão do caso confinado.

As transições de energia apresentadas na tabela 5.5 devem ser encontradas na espectroscopia nas situações em que o grupo NH, dos pares de base citados, forma ligação de hidrogênio.

Szyc e seus colabores [34] realizaram estudos por espectroscopia vibracional em femtosegundo com oligômeros de DNA constituídos por uma sequência alternada de 23 pares de base adenina e timina. Nesse tipo de espectroscopia são utilizados dois pulsos com um atraso entre eles na faixa de femtosegundos. O primeiro excita a amostra (pulso bombeador) e o segundo é o pulso de prova. O DNA é analisado em seu trabalho sob a forma de filme fino em diferentes níveis de umidade relativa.

Nos gráficos apresentados no artigo de Szyc [34], observa-se vários picos de absorção. Existem três bem interessantes para este trabalho, um entre 3000 e 3100 cm^{-1} , e dois próximos a 3250 cm^{-1} , sendo um com energia menor e um com energia maior.

Ao longo do trabalho experimental [34] é muito discutido a existência de um pico em 3200 cm^{-1} , relativo a ligação de hidrogênio $\text{N}\cdots\text{N}$ no par AT, o valor está bem próximo a 3218 cm^{-1} encontrado teoricamente por meio do modelo aqui descrito. O erro percentual nessa situação é muito pequeno, apenas 0,56%. Também é dito existir um pico em 3350 cm^{-1} , mas em alguns gráficos é possível perceber que há um pico com energia menor do que esse valor, situado entre 3250 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} . Quantitativamente está bem próximo do valor encontrado de 3275 cm^{-1} encontrado para o par AT referente a ligação de hidrogênio $\text{N}\cdots\text{O}$ (tabela 5.5).

Quanto aos resultados experimentais, é também discutida a existência de um pico em 3075 cm^{-1} encontrado pela frequência de prova, ele é bem próximo do valor calculado para o caso livre, e pode ser associado como vibração do grupo NH livre de confinamento.

Em termos do par AU encontrado no RNA, Woutersen e Cristalli [36] realizaram estudos por espectroscopia no infravermelho. O objetivo deles era estimar a influência das ligações de hidrogênio na dinâmica vibracional. O estudo foi feito utilizando o deuteroclorofórmio como solvente para evitar que ligações de hidrogênio fossem feitas com o mesmo. No artigo publicado [36] há gráficos que mostram um pico de absorção em 3185 cm^{-1} , esse valor também é explicitado no texto várias vezes. Ele é próximo a 3165 cm^{-1} , um dos valores encontrados pelo modelo proposto, para a ligação $\text{N}\cdots\text{O}$ (tabela 5.5). O erro percentual nesse caso é de apenas 0,63%. Em um dos gráficos ainda pode ser observado um pico entre 3050 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , cuja origem pode ser atribuída à vibração do grupo NH livre de ligação de hidrogênio (livre de confinamento) (tabela 5.3).

5.2.2.2 Resultados para Proteínas

As proteínas tem sua estrutura estabilizada por meio de ligações de hidrogênio, tanto na estrutura secundária quanto na terciária. A estrutura secundária define o formato que elas assumem, α -hélice, folha- β ou um formato aleatório. As α -hélices são estruturas, como o próprio nome sugere, em formato helicoidal, elas se mantêm nesse formato graças às ligações

de hidrogênio formada entre os aminoácidos. A ligação é formada entre o oxigênio do grupo carbonila e o hidrogênio do grupo amina. Portanto, as proteínas consistem num bom sistema para verificar o efeito de confinamento quântico nas ligações de hidrogênio.

Na literatura, em livros muito utilizados em cursos de bioquímica, encontra-se a informação de que proteínas em α -hélice (figura 5.3) apresentam comprimentos de ligação de hidrogênio em torno de 2,80 Å [37]. Tendo em vista que esse comprimento não é dado com precisão e certeza os resultados apresentados aqui utiliza os valores de 2,75 Å, 2,80 Å e 2,85 Å. De posse das energias envolvidas, é possível encontrar o comprimento máximo e utilizar como limite superior no método variacional.

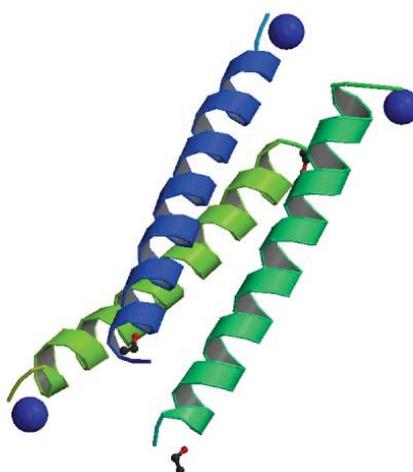


Figura 5.3: Formato de uma α -hélice. Retirada de RCSB PDB (www.pdb.org). PDB ID 1COS [38]

Os resultados encontrados para as energias, nas ligações de hidrogênio em proteínas, são resumidos na tabela 5.6 em unidades espectroscópicas conforme procedimento realizado anteriormente para ácidos nucleicos.

Tabela 5.6: Níveis de energia nas ligações de hidrogênio em α -hélice para diferentes valores de comprimento da ligação de hidrogênio.

	E_0 (cm ⁻¹)	E_1 (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)
2,75 Å	-26105	-22643	3461
2,80 Å	-26245	-22835	3410
2,85 Å	-26306	-23010	3296

A hemoglobina é uma metaloproteína constituída de quatro cadeias em α -hélices, essas cadeias são designadas pelas letras gregas α , β , e γ . Em adultos, a hemoglobina é constituída de duas cadeias α e duas cadeias β . Liu e seus colaboradores [39] realizaram estudos por espectroscopia no infravermelho para verificar uma alteração causada por β -talassemia. A talassemia causa formação anormal da hemoglobina, nesse caso uma produção deficiente na cadeia β [39].

O espectro infravermelho da hemoglobina sadia e da hemoglobina alterada pela doença é exposto em gráficos. Em um deles pode-se observar dois picos bem interessantes, um próximo a 3000 cm^{-1} e outro acima de 3250 cm^{-1} . No texto é dito que esses picos se encontram em 3050 cm^{-1} e 3290 cm^{-1} . Estes picos podem ser identificados como vibração do grupo NH nas situações livre de confinamento e confinada, respectivamente. O valor é próximo ao calculado de 3296 cm^{-1} , considerando o tamanho da ligação de hidrogênio como sendo $2,85\text{ \AA}$, o que representa um erro percentual de apenas $0,2\%$. Isso também mostra que o valor do comprimento da ligação de hidrogênio é bem próximo a $2,85\text{ \AA}$. Outras proteínas em α -hélice devem apresentar picos de absorção próximos a 3296 cm^{-1} .

A rodopsina é uma proteína que apresenta grande parte de sua estrutura em α -hélice e pode ser encontrada na retina dos olhos. Estudos por infravermelho com filmes de Langmuir-Blodgett de rodopsina bovina mostram que há um pico de absorção em 3295 cm^{-1} [40]. Esse resultado é praticamente igual ao teórico (apresentado na tabela 5.6) e também justifica o comprimento utilizado de $2,85\text{ \AA}$.

As células apresentam um mecanismo chamado de bomba de sódio-potássio (Na^+/K^+ -ATPase) que as permitem manter as concentrações de sódio e potássio em seu interior em níveis normais. A Na^+/K^+ -ATPase é uma proteína transmembrana que contém várias α -hélices, estima-se que 22% das ligações peptídicas são desse tipo [41]. Um estudo de absorção no infravermelho foi realizado para essa proteína por Fringelli e colaboradores [41]. O experimento foi realizado em meio aquoso de diferentes composições iônicas. Primeiro, utilizaram água deuterada (D_2O) com tris(hidroximetil)aminometano (Tris^+), depois trocaram o Tris^+ por K^+ e por último trocaram K^+ por Na^+ . Em uma tabela eles discriminam os picos de absorção obtidos nos experimentos. Nos três tipos de meio reacional há um pico localizado em 3285 cm^{-1} pertencente ao grupo NH. O resultado teórico obtido neste trabalho, nesse caso, apresenta erro de apenas $0,33\%$ em relação ao resultado experimental.

Outra proteína que apresenta estrutura em α -hélice e que há estudos espectroscópicos é a queratina. Essa proteína tem função estrutural e pode ser encontrada na epiderme humana, nos cabelos, unhas, penas, espinhos de porco espinho etc.

Baddiel [42] realizou estudos por espectroscopia no infravermelho com cabelos humanos e crina de cavalo a fim de observar o espectro da queratina. Os perfis das bandas de absorção para o cabelo humano com e sem cutícula e para a crina de cavalo foram observados e analisados. A cutícula é composta por uma mistura de α -hélice e folha- β [42].

Os resultados experimentais estão apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.7: Absorção da queratina, na região de interesse.

Cabelo normal	Cabelo livre de cutícula	Crina de cavalo
3300 cm^{-1}	3295 cm^{-1}	3293 cm^{-1}
3066 cm^{-1}	3062 cm^{-1}	-

Fonte: [42]

O cabelo normal, o cabelo livre de cutícula e a crina de cavalo apresentam picos de absorção bem próximos entre si e bem próximos ao valor teórico, obtido neste trabalho, de 3296 cm^{-1} . O erro nesse caso, para as três fontes de queratina, não passa de 0,12%. As bandas em 3066 cm^{-1} e em 3062 cm^{-1} dos cabelos humanos podem ser associadas, de acordo com o modelo proposto, às vibrações do NH sem a formação de ligação de hidrogênio, pois esses valores são próximos a 3089 cm^{-1} .

Parker [43] realizou estudos de espectroscopia no infravermelho para a queratina encontrada em penas de ganso. O experimento foi realizado primeiramente em contato com água deuterada. Posteriormente a amostra foi secada e submetida à espectroscopia novamente. No trabalho é apresentado um gráfico de absorção da queratina e pode-se observar que, tanto em água deuterada quanto na amostra seca, há um pico de absorção bem próximo a 3300 cm^{-1} e um bem próximo a 3100 cm^{-1} . O pico próximo a 3300 cm^{-1} pode ser associado como vibração do NH na situação confinada e o pico próximo a 3100 cm^{-1} pode ser identificado como vibração do grupo NH livre de confinamento.

Bradbury e Elliot [44] realizaram estudos de espectroscopia infravermelho com alguns peptídeos, poliamidas e proteínas fibrosas, dentre elas a queratina. O experimento foi realizado com pena da asa de cisne e crina de cavalo. Os resultados obtidos para os picos de absorção da queratina são apresentados em um gráfico, dele podem-se extrair as informações contidas na tabela 5.8.

Tabela 5.8: Absorção da queratina, encontrada em crina de cavalo e pena da asa de cisne, na região de interesse.

Queratina da crina de cavalo	Queratina da pena da asa de cisne
3290 cm^{-1}	3295 cm^{-1}
3070 cm^{-1}	3080 cm^{-1}

Fonte: [44]

Os valores experimentais, tanto para a crina de cavalo quanto para a pena da asa de cisne, são bastante próximos ao valor teórico, obtido neste trabalho, de 3296 cm^{-1} , o erro% nesse caso é de apenas 0,18%. Os valores em 3070 e 3080 cm^{-1} são compatíveis com as vibrações do NH sem confinamento.

5.3 Resultados para OH

No caso do OH analisa-se a transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental ($\Delta E_{1 \rightarrow 0}$) e a transição do segundo estado excitado para o primeiro ($\Delta E_{2 \rightarrow 1}$). Isso é feito assim, pois quando o confinamento é introduzido os valores obtidos para $\Delta E_{1 \rightarrow 0}$ estão em uma faixa do espectro menos estudada pela espectroscopia, resultados experimentais para $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ são mais acessíveis na literatura.

5.3.1 Caso livre de confinamento

De acordo com os procedimentos descritos, o valor do parâmetro β para o OH é igual a $2,3558 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. O valor da constante elástica é igual a $7,81 \text{ N/cm}^{-1}$, concordando com o apresentado na referência [32]. O valor de ξ para o OH é de 18,9424.

As energias do estado fundamental, do primeiro estado excitado e do segundo estado excitado para o OH são apresentadas na tabela abaixo, nela também são apresentados os valores das transições de energia entre os estados.

Tabela 5.9: Autovalores de energia para OH obtidas pela relação (5.1.1) em unidades adimensionais e em cm^{-1} .

	E_0	E_1	E_2	$\Delta E_{1 \rightarrow 0}$	$\Delta E_{2 \rightarrow 1}$
(adimensional)	-340,14	-304,25	-270,37	35,89	33,88
(cm^{-1})	-33560	-30019	-26676	3541	3343

5.3.2 Caso confinado

A análise das vibrações do grupo molecular OH é bem estudada em ácidos carboxílicos [45-48]. Dímeros de ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH_3COOH) e ácido trifluoroacético (CF_3COOH) são estudados neste trabalho. Os dímeros são mantidos por ligações de hidrogênio entre as hidroxilas (vide figura 5.4). Os comprimentos das ligações de hidrogênio são encontrados na literatura [2], obtidos por meio de difração de nêutrons.

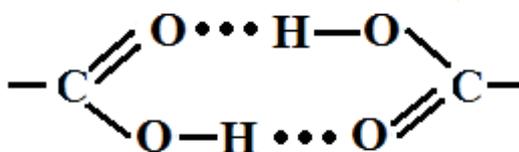


Figura 5.4: Representação das ligações de hidrogênio presentes na formação de dímeros de ácidos carboxílicos.

Através da difração de nêutrons, diferente da difração de raios-x, consegue-se obter as distâncias entre os hidrogênios e os outros átomos que compõem a rede cristalina. Portanto, as distâncias apresentadas nessa seção (tabela 5.10) são dadas do hidrogênio, ligado ao átomo doador, ao oxigênio do átomo aceitador da ligação (ver figura 5.5)

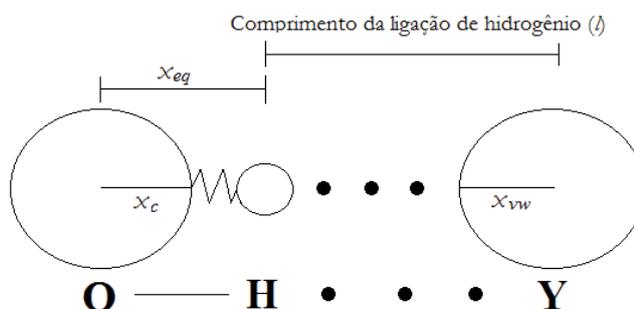


Figura 5.5: Esquema da ligação de hidrogênio para o grupo OH, evidenciando o comprimento da ligação de hidrogênio dado pela referência [2].

Pelo modelo, o zero do sistema de coordenadas é colocado no centro do átomo doador, dessa forma, a distância máxima de oscilação do hidrogênio passa a ter um termo a mais:

$$x_{\text{máx}} = x_{\text{eq}} + l - x_{\text{vw}} \quad (5.1.3)$$

Os valores de l estão indicados na tabela 5.10, x_{eq} e x_{vw} nas tabelas 5.1 e 5.2 respectivamente.

Tabela 5.10: Comprimento das ligações de hidrogênio em alguns ácidos carboxílicos.

	Ácido trifluoroacético	Ácido acético	Ácido fórmico
Comprimento da ligação (H...O)	1,658Å	1,642Å	1,660Å

Fonte: [2]

5.3.2.1 Resultados - Ácido trifluoroacético

Realizando os procedimentos para o caso confinado obteve-se para o ácido trifluoroacético as energias indicadas na tabela 5.11.

Tabela 5.11: Níveis de energia originais do sistema para o ácido trifluoroacético.

E_0 (cm ⁻¹)	E_1 (cm ⁻¹)	E_2 (cm ⁻¹)	$\Delta E_{1 \rightarrow 0}$ (cm ⁻¹)	$\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ (cm ⁻¹)
-32953	-29282	-26270	3671	2944

Pode-se observar que, assim como nos casos apresentados para o NH, há um deslocamento considerável nas energias de cada estado e também na transição entre eles ($\Delta E_{1 \rightarrow 0}$ e $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$) quando comparadas com o caso livre de confinamento (tabela 5.12). Novamente é possível diferenciar, por meio da espectroscopia, o pico de absorção/emissão do caso livre do pico de absorção/emissão do caso confinado.

No artigo publicado por Redington e Lin [45] é apresentado o estudo realizado por espectroscopia no infravermelho do ácido trifluoroacético isolado em matriz de neônio e argônio. O ácido foi analisado em sua forma monomérica, em dímeros cíclicos e também deuterado (CF₃COOD).

Em matriz de neônio o dímero de ácido trifluoroacético apresentou emissão/absorção em 2922 cm⁻¹. Esse valor é descrito no artigo como sendo vibração do grupo molecular OH, pois quando o ácido é deuterado ele não está mais presente. O resultado encontrado na espectroscopia concorda razoavelmente com o valor teórico obtido aqui. O erro percentual nesse é de apenas 0,75%.

Nas tabelas apresentadas por Redington e Lin, quando o ácido foi observado na forma monomérica em matriz de neônio, pode ser notado o valor de 3584 cm⁻¹ que pode ser identificado como vibração do grupo OH livre de confinamento (vide tabela 5.9)

5.3.2.2 Resultados - Ácido acético

Assim como feito para o ácido trifluoroacético, realizam-se os procedimentos para o caso confinado e obtém-se as energias apresentadas na tabela 5.12.

Tabela 5.12: Níveis de energia do sistema para o ácido acético preditos pelo modelo.

E_0 (cm ⁻¹)	E_1 (cm ⁻¹)	E_2 (cm ⁻¹)	$\Delta E_{1 \rightarrow 0}$ (cm ⁻¹)	$\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ (cm ⁻¹)
-32767	-29342	-26270	3425	3072

Para o CH₃COOH também pode-se observar um deslocamento considerável nas energias de cada estado e na transição entre eles quando comparados com o caso livre de confinamento.

Bratoz, Hadzi e Sheppard [46] realizaram estudos por espectroscopia no infravermelho para vários dímeros de ácidos carboxílicos, dentre eles o ácido acético. Eles realizaram o estudo em fase vapor, em solução de tetracloreto de carbono (CCl₄), em fase líquida e na forma de cristal.

No artigo publicado pelos pesquisadores há uma lista com os resultados obtidos onde pode-se observar as transições observadas para o ácido acético.

Em fase gasosa o ácido acético apresentou picos em 3571 cm⁻¹ e 3067 cm⁻¹. O primeiro pode ser atribuído a vibração do OH livre de ligação de hidrogênio e o segundo concorda com uma transição $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ do caso confinado. Em solução de tetracloreto de carbono o ácido acético apresentou picos em 3527 cm⁻¹ e 3100 cm⁻¹ e em fase líquida apresentou pico em 3080 cm⁻¹. Esses valores são bem próximos ao apresentado na tabela 5.12, obtida pelo método proposto.

5.3.2.3 Resultados - ácido fórmico

Seguindo os procedimentos descritos para o caso confinado obteve-se as energias para o ácido fórmico, descritos na tabela 5.13.

Tabela 5.13: Níveis de energia teóricos obtidos para o ácido fórmico.

E_0 (cm ⁻¹)	E_1 (cm ⁻¹)	E_2 (cm ⁻¹)	$\Delta E_{1 \rightarrow 0}$ (cm ⁻¹)	$\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ (cm ⁻¹)
-32973	-29277	-26342	3696	2935

Assim como nos casos analisados anteriormente, para o HCOOH é observado deslocamento considerável nas energias de cada estado e na transição entre eles quando comparados com o caso livre de confinamento.

Araña e colaboradores realizaram estudos de decomposição fotocatalítica do ácido fórmico acompanhando esse processo por espectroscopia no infravermelho [47]. A decomposição é realizada utilizando catalisadores de TiO_2 puros e dopados com cobre (Cu-TiO_2) e paládio (Pd-TiO_2). No artigo são apresentados gráficos de espectroscopia para cada catalisador utilizado. Quando a espectroscopia é realizada somente com o ácido fórmico na superfície do catalisador, sem a presença de aditivos, um pico de absorção próximo a 3698 cm^{-1} é evidenciado, sendo atribuído pelos autores ao grupo OH. É informado que durante a reação esse pico é deslocado para valores abaixo de 3668 cm^{-1} . É de se esperar que isso ocorra, pois durante a decomposição o grupo OH se dissocia, impedindo que o ácido fórmico forme ligações de hidrogênio e/ou enfraquece as ligações ainda formadas.

Chen et al [48] também realizaram estudos de decomposição fotocatalítica do ácido fórmico e acompanharam esse processo por espectroscopia no infravermelho. A decomposição é realizada utilizando catalisadores de dióxido de titânio (TiO_2). Em dois dos gráficos apresentados no artigo aparece um pico próximo a 3700 cm^{-1} e em um deles está marcado que esse pico é em 3697 cm^{-1} , identificado pelos autores como vibração do grupo OH. Essa assinatura concorda com o modelo proposto nesse trabalho, o valor teórico (tabela 5.13) é praticamente o mesmo encontrado no experimento.

Um pico em 2927 cm^{-1} aparece nos gráficos, ele é assinado como vibração do grupo molecular CH, mas está bem próximo do valor calculado de 2935 cm^{-1} ($\Delta E_{2 \rightarrow 1}$), talvez ele seja uma transição do OH e não do CH como descrito no artigo. Chen et al afirmam que o pico em 2927 cm^{-1} aparece quando há formação de dímeros de ácido fórmico na superfície do catalisador. Quando ocorre a fotocatalisação o ácido fórmico dissocia-se em um formiato (HCOO) e um hidrogênio, nessa situação é mostrado em uma tabela que o pico de absorção do grupo CH é centrado em 2869 cm^{-1} , o pico em 2927 cm^{-1} não é relatado, isso passa a ideia que esse pico não existe nessa situação e dessa forma não pode ser transição do CH. Sendo assim, o valor de 2927 cm^{-1} pode ser identificado como transição vibracional do OH. Essa assinatura também pode ser justificada observando-se na tabela 5.10 os comprimentos das ligações de hidrogênio em CF_3COOH e HCOOH , eles são muito próximos entre si, por isso é de se esperar também tenham transições $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ próximas entre si. A transição $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ do CF_3COOH está situada em 2922 cm^{-1} , bem próxima a transição $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ do HCOOH .

Na referência [46] é dito que transições $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ para o grupo OH são observadas na região entre 2900 e 3100 cm^{-1} e que podem ser sobrepostas por transições do grupo CH nessa região. Ainda na referência [46] pode-se observar para todos os ácidos estudados que

possuem o grupo CH em suas estruturas há um pico 2940 cm^{-1} ou bem próximo disto, esse pico é identificado na literatura como vibração do grupo citado.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A distorção criada pelo confinamento quântico, como foi demonstrado, é de considerável magnitude, e por isso o espectro vibracional do caso confinado pode ser facilmente identificado e separado do caso livre de confinamento. Na espectroscopia isso já é feito, pois sabia-se que grupos moleculares ao participarem de ligações de hidrogênio tem seu espectro vibracional deslocado, neste é identificado a causa de tal deslocamento.

Em todos os casos citados observou-se que o efeito de confinamento quântico, segundo o modelo e hipótese propostos, existe e pode ser relacionado como a principal causa do deslocamento do espectro vibracional dos grupos moleculares NH e OH quando há formação da ligação de hidrogênio.

Os resultados teóricos obtidos aqui concordam bem com os dados experimentais apresentados na literatura. Eles apontam para a validação do modelo descrito e utilizado nesse trabalho e comprovam que a ligação de hidrogênio restringe o movimento oscilatório do hidrogênio, confinando-o em uma região bem determinada entre o átomo doador e o átomo aceitador. Por meio dos resultados obtidos nota-se que o deslocamento causado no espectro depende do comprimento da ligação de hidrogênio, ou seja, depende do tamanho da região de confinamento.

As funções de onda propostas para o caso confinado, obtidas com auxílio da MQS, mostraram ser adequadas para a descrição do fenômeno. Com a inclusão do confinamento direto na função de onda do caso livre consegue-se contornar o problema de divergência que apareceria para os estados excitados se a álgebra fosse toda realizada com o termo de confinamento introduzido desde o início. Para sistemas unidimensionais essa abordagem mostra-se suficiente e apresenta bons resultados numéricos.

O caso sem confinamento permite obter solução exata da equação de Schroedinger escrita para o potencial de Morse e pode ser verificada nos resultados apresentados neste trabalho.

O método variacional introduz erros de aproximação. As próprias funções de onda encontradas e utilizadas não são soluções diretas da equação de Schroedinger. Esses erros

devem ser pequenos para os primeiros níveis de energia obtidos, mas tendem a crescer quando se trata de níveis mais altos. Neste trabalho, como pode ser percebido ao longo do capítulo 5, mesmo não utilizando parâmetros variacionais, esses erros mostraram ser pequenos e bem controlados.

O tratamento das vibrações de grupos moleculares quando participam de ligações de hidrogênio tem seu tratamento simplificado pelo modelo apresentado aqui, pois no decorrer do trabalho não foi necessário utilizar de teorias de acoplamento e nem fazer alterações ou introduzir novos parâmetros no potencial de Morse. Dessa forma, não foi necessária a utilização de pacotes computacionais altamente sofisticados e programas de química quântica para realizar os cálculos, somente dados referentes à ligação covalente e o comprimento da ligação de hidrogênio foram utilizados.

Acredita-se ainda que o modelo proposto aqui seja consistente para explicar e prever transições vibracionais em ligações de hidrogênio em outras macromoléculas além das que apresentam interesse biológico e são estudadas aqui. A aplicabilidade do modelo pode ser facilmente estendida para os outros grupos que podem participar desse tipo de ligação, como o FH e o CH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] YANG, M.; SZYC, L.; ELSAESSER, T. **Femtosecond Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of Adenine-Thymine Base Pairs in DNA Oligomers**. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, p. 1262-1267, 2011.

[2] JEFFREY, G. A., **An introduction to hydrogen bonding**, Oxford University Press, New York, 1997.

[3] STUART, B.; ANDO, J. D., **Biological applications of infrared spectroscopy**. JOHN WILEY & SONS, New York, 1997.

[4] REN, S. Y., **Quantum Confinement in Semiconductor Ge Quantum Dots**. *Solid State Communications*, v. 102, n. 6, p. 479-484, 1997.

[5] GRIFFITHS, D. J., **Mecânica Quântica**. 2ª edição, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2011.

[6] KANGARLU, A. et al. **High-pressure studies GaAs-Al_xGa_{1-x}As quantum wells at 300 and 80 K using photoreflectance spectroscopy**. *Physical Review B*, v. 38, n. 14, p. 9790-9796, 1988.

[7] VARSHNI, Y.P. **Accurate wavefunctions for the confined hydrogen atom at high pressures**. *Journal Physical B*, v. 30, p. 589-593, 1997.

[8] MORSE, P.M. **Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels**. *Physical Review*, v. 34, p. 57, 1929.

[9] DRIGO FILHO, E. **Supersimetria aplicada à mecânica quântica**. Editora UNESP, São Paulo, 2009.

[10] DE ARAÚJO, J. C. B.; BORGES, G. R. P.; DRIGO FILHO, E. **Supersimetria, método variacional e potencial de Lennard-Jones (12,6)**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p. 41- 44, 2006.

[11] DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, M. R. **Morse potential energy spectra through the variational method and supersymetry**. *Physical Letters A*, v. 296, p. 296-276, 2000.

[12] VARSHNI, Y. P. **SUSY Superpotentials for a Confined Hulthén Potential**. *Modern Physics Letters A*, v. 19, n. 37, p. 2757-2764, 2004.

[13] LEVIEL, J. L.; MARECHAL, Y. **Infrared Spectra of HBonded Systems: Anharmonicity of the HBond Vibrations in Cyclic Dimers**. *Journal of Chemical Physics*, v. 54, p. 1104-1107, 1971.

[14] REKIK, N.; OUJIA, B.; WÓJCIK, M. J. **Theoretical infrared spectral density of H-bonds in liquid and gas phases: Anharmonicities and dampings effects**. *Journal of Chemical Physics*, v. 352, p. 65-76, 2008.

[15] NOUREDDINE, I.; HOUCINE, G.; BRAHIM, O. **Theoretical study of hydrogen and deuterium bond in glutaric acid crystal dimer**. International Journal of Quantum Chemistry, v. 112, p. 1006-1015, 2012.

[16] HOUCINE, G.; NOUREDDINE, I.; BRAHIM, O. **Theoretical study of polarized infrared spectra of the hydrogen bond in 2-furoic acid crystal dimer**. International Journal of Quantum Chemistry, v. 112, p. 1373-1383, 2012.

[17] GORYAINOV, S. V. **A model of phase transitions in double-well Morse potential: Application to hydrogen bond**. Journal of physica B, v. 407, p. 4233-4237, 2012.

[18] MARECHAL, Y.; WITKOWSKI, A. **Infrared spectra of Hbonded systems**. Journal of chemical physics, v. 48, p. 3697-3705, 1968.

[19] BLAISE, P; WOJCIK, M. J.; ROUSSEAU, O. H. **Theoretical interpretation of the line shape of the gaseous acetic acid cyclic dimer**. Journal of chemical physics, v.122, p. 64306, 2005.

[20] DESIRAJU, G. R. **Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without borders**. Accounts of chemical research, v. 35, p. 565-573, 2002.

[21] GILLI, P.; GILLI, G. **Hydrogen bond models and theories: The dual hydrogen bond model and its consequences**. Journal of Molecular Structure, v. 972, p. 2-10, 2010.

[22] GILLI, G.; GILLI, P. **Towards an unified hydrogen-bond theory**. Journal of molecular structure, v. 552, p. 1-15, 2000.

[23] ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. 2^a ed. ACADEMIC PRESS INC, San Diego, 1991.

[24] MYIAZAWA, H. **Barion number changing currents**. Progress of Theoretical Physics, v. 36, p. 1266-1276, 1966.

[25] WITTEN, E. **Dinamical breaking of Supersymmetry**. Nuclear Physics B, v. 185, p. 513-554, 1981.

[26] FUKUI, T.; AIZAWA, N. **Shape-invariant potentials and an associated coherent state**. Physical Letters A, v. 180, p. 308-313, 1993.

[27] SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. **A new type f confinement for the Morse potential**. Chemical Physics Letters, v. 498, p. 198-202, 2010.

[28] DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, M. R. **Supersymmetric variational energies of 3d confined potentials**. Physical Letters A, v. 320, p. 95-102, 2003.

[29] JANOSCHEK, R. **Quantum Chemical B3LYP/cc-pvqz Computation of ground-state structures and properties of small molecules with atoms of $Z \leq 18$ (Hydrogen to argon)**. Pure and Applied Chemistry, v. 73, n. 9, p. 1521-1553, 2001.

- [30] CORDERO, B. et al. **Covalent radii revisited**. Dalton Transactions, 2832–2838, 2008.
- [31] BONDI, A. **van der Waals Volumes and Radii**. The Journal of Physical Chemistry, v. 68, n. 3, p. 441-451, 1964.
- [32] CRC handbook of chemistry and physics: a read-reference book of chemical and physical data /Editor-in-chief David R. Lide, associate editor H.P.R. Frederikse. - Boca Raton: CRC, c1997
- [33] BADGER, R. M.; RUBALCAVA, H. **The infrared association spectra of amides in solution and their relation to the spectra of polypeptides**. Proceeding of the National Academy of Science, v. 40, p. 12-17, 1954.
- [34] SZYC, L. et al. **Ultrafast dynamics of N–H and O–H stretching excitations in hydrated DNA oligomers**. Chemical Physics Letters, v. 357, p. 36-44, 2008.
- [35] SAENGER, W. **Principles of nucleic acid structure**. Springer Verlag, 1983, New York.
- [36] WOUTERSEN, S.; CRISTALLI, C. **Strong enhancement of vibrational relaxation by Watson-Crick base pairing**. Journal of Chemical Physics, v. 11, n. 121. p. 5381-5386, 2004.
- [37] VOET, D.; VOET, J. G., **Biochemistry**, 2^a ed, Wiley, New York, 1995.
- [38] Lovejoy, B., et al, **Crystal structure of a synthetic triple-stranded alpha-helical bundle**. Science, v. 259, p. 1288-1293, 1993.
- [39] LIU, K. et al. **Infrared Spectroscopic Identification of β -Thalassemia Clinical Chemistry**, v. 49, n. 7, p. 1125-1132, 2003.
- [40] PEPEA I.M. et al. **Langmuir–Blodgett films of rhodopsin: an infrared spectroscopic study**. Thin Solid Films, 327–329, 118–122, 1998.
- [41] FRINGELI, U. et al., **Polarized infrared absorption of Na^+/K^+ -ATPase studied by attenuated total reflection spectroscopy**. Biochimica et Biophysica Acta, v. 984, p. 301-312, 1989.
- [42] BADDIEL, C. B. **Structure and Reactions of Human Hair Keratin: An Analysis by Infrared Spectroscopy**. Journal Molecular Biology, v. 38, p. 181-199, 1968.
- [43] PARKER, K.D. **Infra-red dichroism of fibrous proteins**. Biochimica et Biophysica Acta, v. 17, p. 148–149, 1955.
- [44] BRADBURY, E. M.; ELLIOT, A. **Infra-red Spectra and Chain Arrangement in Some Polyamides, Polypeptides and Fibrous Proteins**. Polymer, v. 4, p. 47-59, 1963.
- [45] REDINGTON, L., LIN, K. C., **Infrared spectra of trifluoroacetic acid and trifluoroacetic anhydride**. Spectrochimica Acta, v. 27A, p. 2445-2460, 1971.

[46] BRATOZ, S., HADZI, D., SHEPPARD, N. **The infra-red absorption associated with the COOH and COOD groups in dimeric carboxylic acid – II: The region from 3700 to 1500 cm⁻¹.** Spectrochimica Acta, vol. 8, 249-261, 1956.

[47] ARAÑA, J. et al. **FTIR study of formic acid interaction with TiO₂ and TiO₂ doped with Pd and Cu in photocatalytic processes.** Applied surface science, v. 239, p. 60-71, 2004.

[48] CHEN, T. et al. **In Situ FT-IR Study of Photocatalytic Decomposition of Formic Acid to Hydrogen on Pt/TiO₂ Catalyst,** Chinese Journal of Catalysis, v. 29, p. 105-107, 2008.