



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

**Josimar Fernando da Silva**

**Interações íon-dipolo e vibracional dentro de  
cavidades esféricas via Método Variacional**

**São José do Rio Preto**

**2019**

**Josimar Fernando da Silva**

**Interações íon-dipolo e vibracional dentro de  
cavidades esféricas via Método Variacional**

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

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

**São José do Rio Preto  
2019**

Silva, Josimar Fernando da.  
Interações íon-dipolo e vibracional dentro de cavidades  
esféricas via método variacional / Josimar Fernando da Silva. –  
São José do Rio Preto, 2019  
80 f.: il., tabs.

Orientador: Elso Drigo Filho  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista (UNESP),  
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio  
Preto

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Hemoproteínas. 4.  
Interação íon-dipolo. 5. Método variacional. I. Título.

CDU – 577.3

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

**Josimar Fernando da Silva**

**Interações íon-dipolo e vibracional dentro de  
cavidades esféricas via Método Variacional**

Tese apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Biofísica Mole-  
cular, 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.

Financiadora: CAPES

**Comissão Examinadora**

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

Prof. Dr. Keizo Yukimitu  
UNESP – Ilha Solteira – SP

Prof. Dr. Nelson Augusto Alves  
USP – Ribeirão Preto – SP

Prof. Dr. José Geraldo Nery  
UNESP – São José do Rio Preto – SP

Prof. Dr. Marcelo de Freitas Lima  
UNESP – São José do Rio Preto – SP

São José do Rio Preto, 25 de Janeiro de 2019.

*Dedico este trabalho a todos que de alguma  
forma colaboraram nesta longa caminhada  
dentro do IBILCE.*

# Agradecimentos

Agradeço à minha família por todo o apoio, compreensão e amor, à minha esposa Aline pela paciência, amor e carinho. Ao meu orientador Elso Drigo Filho por ter sido como um pai, me orientando e me criticando da melhor maneira possível. Agradeço aos amigos de pós-graduação por terem agido com muito companheirismo e também agradeço à todos os amigos deste Instituto pois cada conversa com cada um me proporcionou ganhar vários tipos de experiências. Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular e todos os funcionários do IBILCE/UNESP por fazerem desta instituição um ótimo lugar para se estudar e fazer ciência. Meus sinceros agradecimentos aos docentes que me lecionaram (formal ou informalmente) por todo o esforço e dedicação ao tentarem disseminar o conhecimento. Não posso esquecer dos novos amigos de trabalho do Instituto Federal de São Paulo - câmpus Votuporanga que deram uma força nessa fase final do doutorado.

Gostaria de agradecer aos membros da banca da defesa da tese de doutorado, professores Keizo Yukimitu, Nelson Augusto Alves, José Geraldo Nery e Marcelo de Freitas Lima, pela disponibilidade em ler o texto aqui apresentado. Além disso, tenho a certeza que suas sugestões e críticas serão fundamentais para a melhoria deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, a qual agradeço. Agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de pesquisa, sob o processo nº 2017/01757-9, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

*“Acostuma-te à lama que te espera!  
O Homem, que, nesta terra miserável,  
Mora, entre feras, sente inevitável  
Necessidade de também ser fera.”*

*Augusto dos Anjos*

# Resumo

As interações que ocorrem dentro de hemoproteínas são importantes para os sistemas biológicos e constituem termos de forte interesse para compreensão de sistemas vivos. Desta forma, é importante conhecer as interações vibracionais e eletrostáticas neste sistema. Neste trabalho foi feito um estudo sobre a interação entre o íon ferro(II) e o monóxido de carbono confinados em cavidades esféricas que mimetizam volumes de cavidades proteicas e um estudo do potencial de Morse confinado para o monóxido de carbono. Dessa forma, descrevemos como os autovalores de energia no estado fundamental para os potenciais da interação íon-dipolo e Morse se comportam no confinamento para um dos possíveis ligantes da mioglobina e da hemoglobina. Para o potencial de Morse desdobramos os cálculos para as seguintes moléculas diatômicas: nitrogênio, lítio e hidreto de sódio. Foi calculada, via Método Variacional, a energia para o sistema íon-dipolo confinado e potencial de Morse confinado. A função de onda teste sugerida foi inspirada na Mecânica Quântica Supersimétrica. Por fim, verificou-se como a energia de interação entre o íon e o dipolo se comporta com a mudança de permissividade do meio e como é o comportamento vibracional das moléculas de CO, N<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub> e NaH.

**Palavras-chave:** Interação íon-dipolo. Potencial de Morse. Sistema confinado. Método variacional.



# Abstract

The interactions that occur within hemeproteins were important for biological systems and they were terms of strong interest for understanding living systems. In this way, it is important to know the vibrational and electrostatic interactions in this system. In this work a study is made on the interaction between iron ion and carbon monoxide confined in spherical cavities that mimic volumes of protein cavities and a study of the confined Morse potential for carbon monoxide. In this way, we describe how the eigenvalues of energy in the ground state for the potentials of ion-dipole interaction and Morse behave in the confinement regime for one of the possible ligands of myoglobin and hemoglobin. For the Morse potential, we perform the calculations for the following diatomic molecules: nitrogen, lithium and sodium hydride. The energy for the confined ion-dipole system is calculated using the Variational Method. The suggested trial wavefunction is inspired by Supersymmetric Quantum Mechanics. Finally, it is verified how the energy of interaction between the ion and the dipole behaves in a change permittivity and how is the vibrational behavior of molecules of CO, N<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub> and NaH.

**Keywords:** Ion dipole interaction. Morse potential. Confined system. Variational method.

# Lista de Figuras

2.1	Representação do grupo hemo de uma mioglobina (a) e de uma subunidade beta de uma hemoglobina (b). . . . .	22
2.2	Representação das quatro subunidades da hemoglobina no estado tenso: $\alpha 1, \alpha 2, \beta 1, \beta 2$ . . . . .	22
2.3	Representação da cavidade com o grupo prostético hemo de uma oximioglobina (PDB ID 1MBO). . . . .	23
2.4	Representação do rearranjo das cadeias polipeptídicas próximas ao grupo hemo quando uma molécula de $O_2$ interage com o íon ferroso no grupo hemo . . . . .	24
2.5	Representação da cavidade do sítio ligante de uma globina, o resíduo de histidina <i>His93</i> deixa o anel porfirínico ancorado no centro da cavidade. Na esquerda (a) temos uma cavidade aberta sem a molécula ligante e na direita (b) temos a cavidade fechada com a molécula CO ligando ao íon Fe(II) no centro do anel porfirínico. . . . .	24
2.6	Representação da molécula CO confinada em uma cavidade. . . . .	25
5.1	Representação da interação entre uma carga carregada $q$ ( $q = Ze$ ) a uma distância $r$ do centro de massa de um dipolo de distância interatômica $l$ . As cargas polares do dipolo são $+q_A$ e $[Pleaseinsertintopreamble]q_A$ , $\theta$ é o ângulo entre o eixo sobre o qual a distância $r$ é medida e o dipolo caracterizado pela a distância interatômica $l$ . . . . .	32
5.2	Gráfico comparativo entre os potenciais $V_{ex}$ , equação (5.1) (curva sólida e preta), e $V_o$ , equação (5.2) (curva tracejada e amarela). Usamos a permissividade do meio igual à do vácuo. . . . .	33

7.1	Representação da comparação entre o potencial original $V_o$ , da equação (5.4) (curva sólida), e o potencial aproximado $V_{ap}$ da equação (5.13) (curva tracejada) para o caso em que $r_c = 11,723$ u.a. No potencial original $V_o$ , nos pontos $r_{exc}$ e $r_c$ estão localizados as barreiras de potencial infinito. O raio do volume excluído usado é de 4,629828672 u.a., o valor da permissividade usada é o da água a temperatura de 308 K que é 74,828, o momento de dipolo do CO é 0,04799846 u.a. e a carga total na superfície do íon ferroso é +2. . . . .	41
7.2	Representação da comparação entre os autovalores de energia apresentados nas Tabelas 7.1, 7.2 e 7.3. . . . .	47
7.3	Representação dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de CO para diferentes tamanhos de cavidades. . . . .	48
7.4	Representação dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de $N_2$ para diferentes tamanhos de cavidades. Em unidades atômicas. . . . .	49
7.5	Representação dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de NaH para diferentes tamanhos de cavidades. Em unidades atômicas. . . . .	50
7.6	Representação dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de $Li_2$ para diferentes tamanhos de cavidades. Em unidades atômicas. . . . .	50

# Lista de Tabelas

7.1	Autovalores de energias, em unidades atômicas, calculados via método variacional para cada volume. A permissividade $\epsilon$ usada é igual a permissividade relativa do vácuo. Também é indicado o raio ( $r_c$ ) correspondente a cada volume e o parâmetro variacional ( $\beta$ ) encontrado. . . . .	43
7.2	Autovalores de energias, em unidades atômicas, para cavidades com permissividade igual a da água estruturada. . . . .	44
7.3	Autovalores de energias, em unidades atômicas, calculados via método variacional para cada volume, onde $r_c$ é o raio confinante da cavidade, $\beta$ é o parâmetro variacional e a permissividade $\epsilon$ é igual a permissividade do água à 308 K. O parâmetro variacional ( $\beta$ ) encontrado é indicado. . . . .	45
7.4	Parâmetros do potencial de Morse para os cálculos dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de CO, N <sub>2</sub> , NaH e Li <sub>2</sub> . . . . .	48

# Lista de Abreviaturas e Siglas

OLEDs	<i>organic light-emitting diodes</i> (diodos orgânicos emissores de luz)
His93	Histidina 93
PDB	<i>Protein Data Bank</i>
MP2	<i>Moller-Plesset second order correlation energy correction</i> (Método perturbativo de Moller-Plesset de segunda ordem)

# Lista de Símbolos

$\hbar$	Constante de Planck dividido por $2\pi$
$m$	Massa reduzida dos componentes da interação
$\nabla^2$	Operador laplaciano
$V_{ef}$	Potencial efetivo que descreve o sistema
$E$	Autovalor de energia
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
$\bar{E}_{ap}$	Valor médio da energia via método variacional
$\bar{E}_{ex}$	Energia exata do sistema
$\beta$	Parâmetro variacional para o potencial íon-dipolo confinado
$H_0$	Hamiltoniano do sistema
$E_0$	Autovalor de energia para o estado fundamental
$\phi_0$	Função de onda do sistema no estado fundamental
$W(r)$	Superpotencial do sistema
$r_c$	Raio confinante de uma cavidade
$r_{exc}$	Raio do volume excluído
$W_{con}(r)$	Superpotencial para o sistema confinado
$W_{ap}(r)$	Superpotencial aproximado para descrever o sistema
$W_{ncon}(r)$	Superpotencial para o sistema sem confinamento
$V_{ex}$	Potencial original e exato
$q$	carga do íon
$q_A$	Carga polar do dipolo
$l$	Distância interatômica dos átomos do dipolo
$\epsilon$	Permissividade elétrica relativa do meio
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo
$V_o$	Potencial original e aproximado

$Z$	carga total na superfície do íon
$e$	Carga de um elétron
$u$	Momento de dipolo
$\ell$	número quântico associado ao momento angular
$V_{ap}$	Potencial aproximado a partir da superálgebra
$\infty$	Infinito
$V_M(r)$	Potencial de Morse
$D_e$	Profundidade da curva potencial na posição de equilíbrio
$r_e$	Posição de equilíbrio da ligação
$a$	Parâmetro relacionado à frequência vibracional da molécula
$x_e$	Parâmetro adimensional relacionado com a posição de equilíbrio
$\gamma$	Parâmetro variacional para o potencial de Morse confinado
$x_c$	Parâmetro adimensional relacionado com a posição da parede confinante à direita de $r_e$
$x_{exc}$	Parâmetro adimensional relacionado com a posição da parede confinante à esquerda de $r_e$
$u.a.$	Unidades atômicas

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>HEMOGLOBINA E MIOGLOBINA: FUNÇÃO E ESTRUTURA</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>MÉTODO VARIACIONAL</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>FATORIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER VIA MECÂNICA QUÂNTICA SUPERSIMÉTRICA</b>	<b>28</b>
<b>5</b>	<b>INTERAÇÃO ÍON-DIPOLO CONFINADO: ESTUDO DA INTERAÇÃO <math>Fe^{2+}</math>-CO DENTRO DE CAVIDADES ESFÉRICAS</b>	<b>31</b>
<b>6</b>	<b>POTENCIAL DE MORSE CONFINADO</b>	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>40</b>
<b>7.1</b>	<b>Testes de verificação da metodologia proposta</b>	<b>40</b>
<b>7.2</b>	<b>Potencial íon-dipolo confinado</b>	<b>42</b>
<b>7.3</b>	<b>Potencial de Morse confinado</b>	<b>46</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>52</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>55</b>
	<b>APÊNDICE A – Script usado no cálculo da interação íon dipolo confinados</b>	<b>64</b>
	<b>APÊNDICE B – Script usado no cálculo do potencial de Morse confinado</b>	<b>68</b>





# Capítulo 1

## Introdução

O efeito do confinamento em sistemas atômicos e moleculares estão sendo aplicados em vários campos, como o desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [1], no desenvolvimento de novos adsorventes de carbono [2] e no estudo termodinâmico do enovelamento de proteínas [3]. Outro aspecto a ser considerado é o interesse da comunidade científica no comportamento anômalo de sistemas atômicos e moleculares sob confinamento. Esses comportamentos incomuns podem ser aplicados a novas tecnologias. Em vários estudos experimentais recentes [2, 4, 5], moléculas sujeitas ao confinamento foram analisadas sob diferentes pontos de vista. Na referência [4], Zerr A. *et al.* decompõem hidrocarbonetos sob alta pressão e alta temperatura obtendo moléculas de hidrogênio e diamantes. A referência [5], Mao W. L. *et al* apresentam resultados envolvendo a dissociação de moléculas de H<sub>2</sub>O sob alta pressão usando raios-X para formar uma mistura sólida de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. No trabalho experimental da referência [2], Gallego N. C. *et al* confinam hidrogênio em nanoporos de carbono e os resultados obtidos podem ser usados como um guia para o desenvolvimento de novos adsorventes de carbono.

Artigos teóricos também foram importantes no estudo de sistemas confinados. Na referência [6] é apresentado um dos primeiros estudos sobre sistemas moleculares confinados, usando o método variacional, a energia da órbita do íon molecular de hidrogênio confinado é calculada para diferentes excentricidades de caixas elípticas impenetráveis. O autor desse trabalho pioneiro usou dois parâmetros variacionais na função de onda teste. Na referência [7], os autores estudam alguns níveis de energia do átomo de H confinado e das moléculas de H<sub>2</sub><sup>+</sup> e HeH<sup>2+</sup> confinadas, onde a equação de Schrödinger foi resolvida usando funções de onda escritas em termos de uma série de funções. No cálculo da energia para diferentes volumes de confinamento, eles estudam a estrutura hiperfina do átomo de H confinado e da molécula de H<sub>2</sub><sup>+</sup> confinada. O

estudo da energia eletrônica, da polarizabilidade, da pressão e do momento de quadrupolo da molécula de  $H_2^+$  confinado e da molécula de hidrogênio neutra confinada para diferentes excentricidades de confinamento é feito na referência [8]. O método variacional é usado para obter os autovalores de energia e a função de onda teste usada na abordagem da molécula de  $H_2^+$  confinada é a mesma apresentada na referência [6]. Os resultados indicam que quanto menor o tamanho da caixa, menores os valores da polarizabilidade [8] e o momento quadrupolo [8]. O estudo feito sobre a molécula de  $H_2^+$  confinada na referência [9] usa o método variacional com uma função de onda mais simples do que aquelas das referências anteriores e obtêm resultados que indicam em alguns casos, segundo princípio variacional, serem melhores que a literatura [6–8].

Diferentes métodos matemáticos têm sido utilizados para abordar o confinamento, a fim de expandir o tratamento matemático no estudo de tal sistema. Em [10], os autores usam o método de iteração assintótica para obter a solução exata dos níveis de energia de átomos de hidrogênio confinados. Na referência [8] são calculados, utilizando o método variacional, os níveis de energia eletrônica de um elétron, de um átomo de H e das moléculas de  $H_2^+$  e  $HeH^{2+}$ , todas sob confinamento. A função de onda teste usada pelos autores possui três parâmetros variacionais e mostra-se adaptável a sistemas moleculares e atômicos. A energia do estado fundamental do orbital molecular da molécula de  $H_2$  para diferentes excentricidades de cavidades, bem como algumas propriedades vibracionais dessa molécula, também é analisada por esses autores [11]. Na referência [12], o método de perturbação é usado para calcular a energia do átomo de He sob confinamento. Na referência [13] a energia da molécula de  $H_2^+$  confinada é calculada com uma abordagem variacional usando o método de Monte Carlo e a função de onda usada no cálculo contém quatro parâmetros variacionais.

Percebe-se que o estudo de sistemas confinados além de relevante é um tema que gera debate na literatura [14, 15]. Neste trabalho usamos essa abordagem de sistemas confinantes para estudar casos de interesse biológico e tecnológico. Um dos sistemas confinantes de interesse biológico é o estudo da interação entre o íon ferroso e o monóxido de carbono ( $Fe^{2+}-CO$ ) dentro de uma cavidade, assim mimetizando a interação que ocorre dentro de hemoproteínas (hemoglobina e mioglobina). No estudo de vibrações moleculares dentro de cavidades é usado o potencial de Morse confinado. Nesse caso, o estudo apresenta interesse tecnológico, pois as moléculas de CO,  $N_2$ ,  $Li_2$  e NaH podem ser aplicadas em estudos de novos materiais, por exemplo [16–18].

Na literatura [19–23] vemos que a interação  $Fe^{2+}-CO$  ocorre em cavidades de algumas proteínas globulares como as hemoproteínas. Neste trabalho focamos nas cavidades de hemoglobina e mioglobina. Essa ligação entre o ferro(II) e a molécula CO pode ser discutida fora contexto biológico, na literatura há tanto estudos teóricos

[24, 25] como experimentais [26, 27] enfocando esse tipo de ligação.

O mecanismo de rearranjo das cadeias polipeptídicas de hemoproteínas são amplamente estudadas [20, 23, 28, 29]. Além da interação específica entre o íon ferroso e o monóxido de carbono, existem outros estudos sobre a interação entre Fe(II) e outras pequenas moléculas [20–22, 30, 31], como o NO e o O<sub>2</sub>. Outro tipo de enfoque aborda a interação entre o sítio ligante de hemoproteínas e pequenos ligantes [28, 29, 31].

No âmbito experimental, essa interação entre o ferro(II) e o monóxido de carbono é analisada em vários aspectos [23, 32, 33] como, por exemplo, estudo de cinética via dispersão óptico rotatório [32], a detecção de suas vibrações de deslocamento usando espectroscopia de ressonância Raman [33] e a obtenção das frequências vibracionais entre o CO e o grupo hemo por espectroscopia no infravermelho [23].

A interação entre o ferro(II) e o monóxido de carbono é bastante discutida no contexto teórico-computacional [19, 20, 24, 25, 29, 34, 35]. Comumente, esses estudos teóricos são feitos via teoria da densidade funcional [20, 24, 36], cálculos semi-empíricos [19, 34] e por dinâmica molecular [29, 35, 37].

Na referência [38] são discutidos o desenvolvimento e a engenharia de proteínas transportadoras de O<sub>2</sub>. A referência [39] traz uma revisão sobre o desenvolvimento e engenharia de metaloenzimas artificiais que são transportadoras de oxigênio, ambos são avanços em direção ao sangue sintético. O estudo da interação entre o íon de ferro do grupo hemo e o dipolo monóxido de carbono pode auxiliar para o avanço desses estudos.

A comunidade científica estuda a interação Fe<sup>2+</sup>–CO com intuito de entender o mecanismo dos sítios ligantes da hemoglobina [19, 20, 29, 33] e da mioglobina [19, 20].

Neste trabalho, o estudo da interação entre o íon Fe<sup>2+</sup> e o dipolo CO dentro da cavidade é feito a partir do uso da equação de Schrödinger com solução obtida através do método variacional [40–42] auxiliado pela Mecânica Quântica Supersimétrica [43–46].

Outro caso abordado usando a mesma metodologia é o potencial de Morse confinado. Para entender o comportamento vibracional do monóxido de carbono, fazemos os cálculos dos autovalores de energia usando o Potencial de Morse para diferentes regimes confinantes. Este estudo do potencial de Morse confinado é feito do mesmo modo para outras moléculas como as moléculas de lítio, de nitrogênio e o hidreto de sódio. Esses cálculos são uma complementação ao trabalho que existe na literatura, onde é abordado somente a molécula de hidrogênio confinada [45] e contribuem para a

validação da metodologica proposta.

No capítulo seguinte, temos uma breve descrição das globinas de interesse deste trabalho: Hemoglobina e Mioglobina. No terceiro capítulo, há uma explicação do método numérico usado, o Método Variacional. No quarto capítulo, discutimos sobre a fatorização da equação de Schrödinger para um potencial não confinado e um confinado. No quinto capítulo, estudamos o caso da interação entre o íon ferroso e o monóxido de Carbono. Em seguida, apresentamos no sexto capítulo o potencial de Morse confinado. O sétimo capítulo está separado em duas seções, uma mostrando os resultados obtidos para o caso do potencial de íon-dipolo confinado para diferentes permissividades do meio e outra seção com os resultados para o potencial de Morse confinado. Por fim, no último capítulo concluímos com os resultados obtidos.

## Capítulo 2

# Hemoglobina e mioglobina: Função e estrutura

A hemoglobina e a mioglobina são proteínas globulares. Uma de suas principais características é a presença do grupo prostético hemo em seus respectivos sítios ligante. Esse grupo hemo é composto por um íon ferroso ( $\text{Fe(II)}$ ) que está centralizado no anel porfirínico (Figura 2.1) [47, 48]. Por sua vez, o anel porfirínico contém quatro grupos pirrólicos ligados por pontes meteno. Os átomos de nitrogênio do anel porfirínico e o nitrogênio da cadeia lateral de uma histidina (His93) coordenam o íon ferroso no centro do grupo hemo, assim o gás ligante forma a sexta ligação ao  $\text{Fe}^{2+}$  [47]. Essa cadeia lateral de histidina faz com que o grupo hemo fique ancorado no sítio ligante.

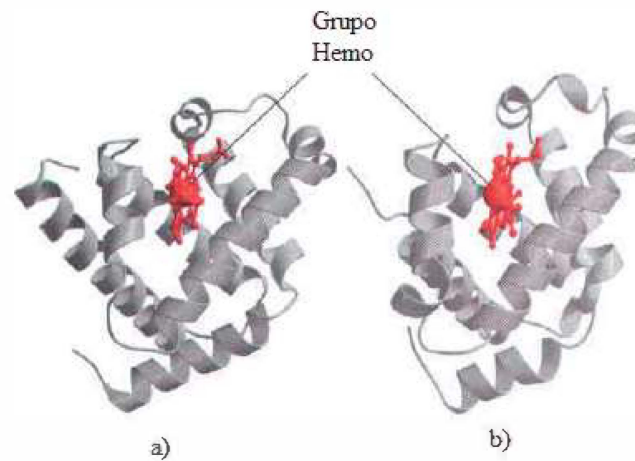
Apesar da hemoglobina e a mioglobina apresentarem cadeias polipeptídicas semelhantes, ambas se diferenciam na estrutura e em suas respectivas funções. Enquanto a mioglobina é um monômero que apresenta somente um grupo hemo no seu sítio ligante, a hemoglobina apresenta quatro subunidades, sendo assim um tetrâmero, e apresenta quatro grupos hemo, um em cada sítio ligante da respectiva subunidade (Figura 2.2). As funções principais dessas globinas são o transporte (hemoglobina e mioglobina) e o armazenamento de gases (mioglobina) [47, 48].

Mioglobina e hemoglobina são umas das proteínas mais estudadas na literatura [19–21, 23, 32, 33, 37]. Elas foram as primeiras proteínas a terem sua estrutura tridimensional determinada [49]. Essas duas proteínas ilustram um dos aspectos centrais de processos bioquímicos que é a reversibilidade de uma ligação entre um ligante e uma proteína [48].

As globinas abordadas neste trabalho possuem cadeias polipeptídicas do-

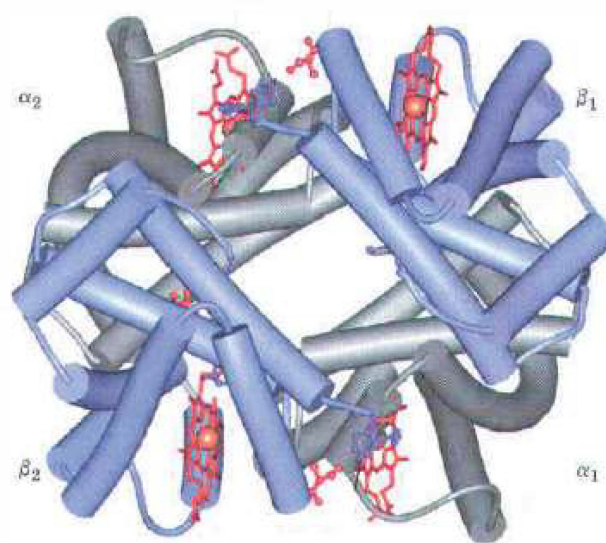
bradas e compactadas de tal maneira que apresentam formato esférico ou globular. Essa compactação ocorre devido a alguns tipos de interações que ocorrem em suas estruturas [48]. Dentre essas interações temos: as interações de hidrogênio entre as

Figura 2.1: Representação do grupo hemo de uma mioglobina (a) e de uma subunidade beta de uma hemoglobina (b).



Fonte: Referência [48].

Figura 2.2: Representação das quatro subunidades da hemoglobina no estado tenso:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ .



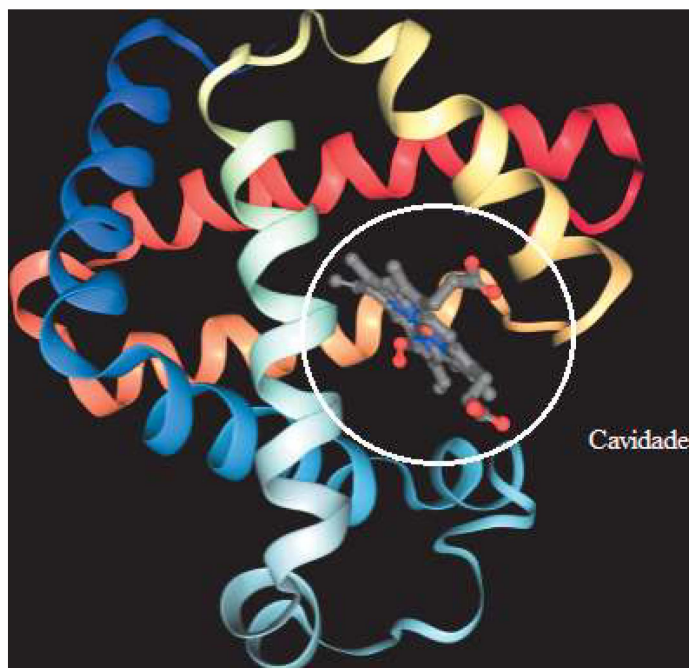
Fonte: Referência [48].

cadeias laterais de resíduos pertencentes a cadeias polipeptídicas adjacentes, as interações iônicas entre as cadeias laterais carregadas e as interações hidrofóbicas (onde as cadeias laterais hidrofóbicas se associam no interior da estrutura globular, evitando o seu contato com moléculas de água).

Essas proteínas globulares apresentam cavidades [50–52]. Os sítios de ligação das globinas se localizam no interior de cavidades (Figura 2.3). Os volumes dessas cavidades em mioglobinas estão entre 202,5 e 674,8 u.a. [50] e em hemoglobinas têm entre 674,8 e 6748,3 u.a. de volume interno [51, 52]. Aqui, assumimos que as cavidades em proteínas globulares têm simetria esférica e os raios dessas cavidades confinantes para esses tamanhos de volumes estão entre, aproximadamente, 4 e 11 u.a. [50–52].

Moléculas como CO, O<sub>2</sub> e NO ligam-se, reversivelmente, ao Fe(II) dos grupos hemo dessas globinas [20, 22]. Quando essas moléculas se ligam ao sítio ligante da globina há um deslocamento do íon ferroso em relação ao anel porfirínico e consequentemente ocorre um rearranjo das cadeias polipeptídicas da estrutura da globina (Figura 2.4). Na hemoglobina, este rearranjo faz com que a sua estrutura quaternária mude de conformação passando do estado tenso para o estado relaxado [47, 48].

Figura 2.3: Representação da cavidade com o grupo prostético hemo de uma oximioglobina (PDB ID 1MBO).



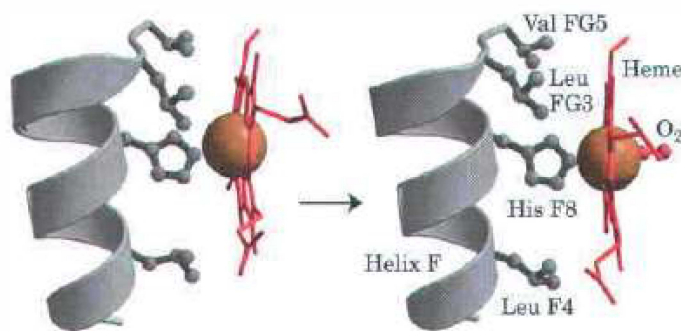
Fonte: PDB ID 1MBO.



Nossa hipótese é que esse rearranjo das cadeias polipeptídicas que ocorre quando uma molécula interage com o íon ferroso do grupo hemo, tanto na mioglobina quanto na hemoglobina, caracterizam um sistema confinado. Assim, a cavidade onde ocorre essa interação íon-dipolo (quando o ligante é o CO) é considerada como uma cavidade confinante (Figura 2.5).

Aqui, sugerimos que um dos fatores que confere estabilidade a ligação entre o íon Fe(II) e o monóxido de carbono é o efeito do confinamento da cavidade. Apesar de haver outros tipos de interação no interior de cavidades proteicas, como ligação de

Figura 2.4: Representação do rearranjo das cadeias polipeptídicas próximas ao grupo hemo quando uma molécula de O<sub>2</sub> interage com o íon ferroso no grupo hemo.



Fonte: Referência [48]

Figura 2.5: Representação da cavidade do sítio ligante de uma globina, o resíduo de histidina *His93* deixa o anel porfirínico ancorado no centro da cavidade. Na esquerda (a) temos uma cavidade aberta sem a molécula ligante e na direita (b) temos a cavidade fechada com a molécula CO ligando ao íon Fe(II) no centro do anel porfirínico.

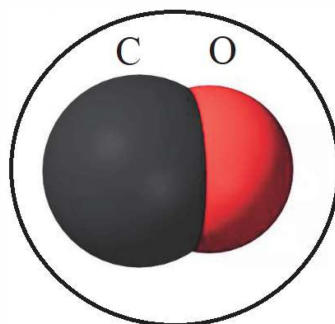


Fonte: Referência [48]

Hidrogênio entre o sistema  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$  e alguns resíduos de aminoácidos [19, 20, 22, 29, 34, 53], propomos que a interação entre o íon e o dipolo dentro de cavidades confinantes contribui com uma parte significativa da energia observada em interações dentro de cavidades de proteínas globulares. Os resultados indicados na referência [54] apontam para que os orbitais que apresentam a interação entre o íon  $\text{Fe(II)}$  do grupo hemo e o monóxido de carbono tem energias maiores que os outros orbitais que apresentam as interações entre os resíduos de aminoácidos da hemoproteína e os orbitais do  $\text{Fe}^{2+}$  ou do CO.

Outra hipótese levantada é que o autovalor de energia vibracional no estado fundamental do monóxido de carbono que está dentro da cavidade confinante aumenta com o decréscimo da distância das paredes confinantes (Figura (2.6)). Verificamos para quais distâncias entre as paredes o autovalor de energia vibracional apresenta o efeito do confinamento.

Figura 2.6: Monóxido de carbono confinado dentro de uma cavidade.



Fonte: Elaborada pelo autor.

# Capítulo 3

## Método Variacional

Os potenciais estudados neste trabalho são do tipo potenciais de força central, assim a equação de Schrödinger que descreve o sistema é dada por[40–42]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(r, \theta, \phi) + V_{ef}(r)\Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi), \quad (3.1)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $m$  é a massa reduzida dos componentes da interação,  $\Psi(r, \theta, \phi)$  é a função de onda,  $\nabla^2$  é o operador laplaciano,  $V_{ef}$  é o potencial efetivo que descreve o sistema, definido nos capítulos 5 e 6, e  $E$  é o autovalor de energia.

Para o cálculo da energia de potenciais de força central usamos a parte radial da equação de Schrödinger, pois a parte angular  $(\theta, \phi)$  é descrito pelos harmônicos esféricos que são bem conhecidos na literatura [40–42]. Assim, a equação de Schrödinger tridimensional independente do tempo usada neste trabalho é dada por [40–42]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\Psi(r)\right) + V_{ef}(r)\Psi(r) = E\Psi(r), \quad (3.2)$$

Reescrevendo a equação de Schrödinger (3.2) e mudando a função de onda original  $\Psi(r)$  por  $\frac{\phi(r)}{r}$  obtém-se:

$$-\frac{d^2}{dr^2}\phi(r) + \overline{V_{ef}}(r)\phi(r) = \bar{E}\phi(r), \quad (3.3)$$

onde  $\overline{V_{ef}}(r) = \frac{2mV_{ef}(r)}{\hbar^2}$  e  $\bar{E} = \frac{2mE}{\hbar^2}$ .

Nem sempre é possível, obter solução analítica/exata da equação (3.2). Nesses casos é necessário usar métodos aproximativos, como o Método Variacional [40–42]. Seguindo esse caminho, é preciso introduzir uma função de onda teste ( $\phi_{trial}(r)$ ) que

descreva a interação íon-dipolo confinados em cavidades esféricas impenetráveis para posteriormente, determinar os autovalores de energia.

Para a obtenção dos autovalores de energia aproximados via método variacional [40–42] calcula-se o valor médio da energia ( $\bar{E}_{ap}$ ):

$$\bar{E}_{ap} = \frac{\int \phi_{trial}^*(r) \hat{H} \phi_{trial}(r) dV}{\int \phi_{trial}^*(r) \phi_{trial}(r) dV}. \quad (3.4)$$

O princípio variacional [40–42] impõe que  $\bar{E}_{ap} \geq \bar{E}_{ex}$ , onde  $\bar{E}_{ex}$  está relacionada com a energia exata.  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano que é obtido da equação (3.3):

$$\hat{H} = -\frac{d^2}{dr^2} + \bar{V}_{ef}(r). \quad (3.5)$$

Da equação 3.4, vemos que a energia dada pelo método variacional sempre é maior ou igual à energia exata do sistema estudado. Este método aproximativo permite o uso de parâmetros variacionais para obtermos um resultado mais refinado. Neste sentido, usamos um parâmetro variacional na função de onda ( $\phi_{trial}(r)$ ). O refino do resultado se dá pela minimização da energia  $\bar{E}_{ap}$  em função de um parâmetro livre, ou seja:

$$\frac{d\bar{E}_{ap}}{d\beta} = 0, \quad (3.6)$$

onde  $\beta$  é o parâmetro variacional.

O êxito dos resultados obtidos via método variacional está associado ao uso de uma função de onda que descreva adequadamente o sistema. Assim, encontrar uma função de onda adequada é um dos principais desafios deste método [8, 9, 11, 43, 46, 55–59]. Na literatura temos várias maneiras para obter essa função de onda teste. A função de onda a ser usada depende do tipo de sistema estudado. Por exemplo, para o caso do estudo de pequenas moléculas alguns autores preferem usar uma combinação linear de orbitais atômicos [9]. Em contrapartida, outros autores preferem o uso da combinação linear de orbitais moleculares de moléculas mais simples [56]. Outro método para obtenção da função de onda teste, que é o método adotado neste trabalho, é usando a Supersimetria aplicada na Mecânica Quântica [9, 43, 46, 55, 57–59].

## Capítulo 4

# Fatorização da equação de Schrödinger via Mecânica Quântica Supersimétrica

A Supersimetria aplicada à Mecânica Quântica pode ser considerada como uma generalização do método de fatorização [43, 44]. Este método tem sido muito utilizado no estudo de sistemas quânticos, sendo usado principalmente na solução da equação de Schrödinger [9, 43, 45, 46, 55, 57–64]. A fatorização da equação de Schrödinger (3.2) via superálgebra pode ser aplicada em diferentes situações, desde casos em que é possível uma solução exata [61–63, 65] até para casos de potenciais que exigem uma solução aproximada [9, 57, 60, 64].

Quando temos um potencial que não pode ser fatorizado, é possível encontrar um potencial efetivo que seja similar ao original. No caso em que a solução do estado fundamental pode ser encontrada, podemos escrever a equação de Schrödinger na forma fatorizada [44, 57, 62]:

$$\begin{aligned}(H_0 - E_0)\phi_0(r) &= -\frac{d^2}{dr^2}\phi_0(r) + V_{ef}(r)\phi_0(r) - E_0\phi_0(r) \\ &= \left(-\frac{d}{dr} + W(r)\right)\left(\frac{d}{dr} + W(r)\right)\phi_0(r),\end{aligned}\tag{4.1}$$

onde, por conveniência, adotamos somente neste capítulo,  $\hbar = 2m = 1$  e o  $W(r)$  é o superpotencial. Seguindo essa notação, podemos reescrever essa equação (4.1) como:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + V_{ef}(r) - E_0\right)\phi_0(r) = \left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{dW(r)}{dr} + W^2(r)\right)\phi_0(r). \quad (4.2)$$

Reescrevendo a equação (4.2), temos a seguinte equação de Riccati:

$$-\frac{dW(r)}{dr} + W^2(r) = V_{ef}(r) - E_0. \quad (4.3)$$

Uma vez identificado o superpotencial, determinado pela equação (4.3), podemos obter a função de onda teste pela condição [43, 44]:

$$\left(-\frac{d}{dr} + W(r)\right)\phi_0(r) = 0, \quad (4.4)$$

ou seja,

$$\phi_0(r) \propto e^{-\int W(r)dr}, \quad (4.5)$$

Dessa maneira, observamos que com a solução da equação de Riccati (4.3) obtemos a função de onda do estado fundamental para o caso estudado.

Lembrando que o potencial de interesse deste trabalho não possui solução exata, um caminho é procurar um superpotencial aproximado ( $W_{ap}(r)$ ) que gere uma autofunção teste aproximada a ser usada no método variacional. Esse método se mostra eficiente para o estudo de diversos potenciais, como o potencial de Morse livre [46] e confinado [45, 59] e o potencial de Lennard-Jones sem confinamento [66].

Uma vantagem de usar a superálgebra é o fato de podermos comparar o potencial original ( $V(r)$ ) com o potencial aproximado ( $V_{ap}(r)$ ) obtido a partir do superpotencial aproximado:

$$V_{ap}(r) = -\frac{dW(r)}{dr} + W^2(r). \quad (4.6)$$

Seguindo o procedimento adotado para o potencial de Morse [45] é necessário fazer uma adaptação no superpotencial para deixar o sistema sob confinamento e limitar a distância que os corpos do problema podem chegar. Essa adaptação se faz

com a introdução de dois termos confinantes no superpotencial. Um termo delimita a distância mínima entre os corpos que estão interagindo, que denominamos como raio do volume excluído ( $r_{exc}$ ). O outro termo confinante delimita o tamanho da cavidade que está ocorrendo a interação, denominamos este termo como raio confinante ( $r_c$ ). Assim, o superpotencial com confinamento é escrito como:

$$W_{con}(r) = W_{ap}(r) + \frac{1}{r_c - r} - \frac{1}{r - r_{exc}}, \quad (4.7)$$

onde  $r_{exc}$  mimetiza o volume excluído e  $r_c$  mimetiza o raio de confinamento. Os termos confinantes restringem o potencial original confinando-o em uma região espacial. Isso ocorre uma vez que o termo adicional produz uma barreira de potencial infinito em  $r_{exc}$  e em  $r_c$  no potencial  $V(r)$ .

Verificando que o volume excluído é uma região inacessível, podemos considerar que o termo correspondente ao volume excluído deve ser usado no caso não confinado. Assim, reescrevemos a equação (4.7) como:

$$W_{con}(r) = W_{ncon}(r) + \frac{1}{r_c - r}, \quad (4.8)$$

onde  $W_{ncon}(r) = W_{ap}(r) - \frac{1}{r - r_{exc}}$ .

Para um detalhamento maior da fatorização da equação de Schrödinger, disponibilizamos no apêndice C um artigo de revisão que fizemos sobre o método de fatorização [65]. No apêndice C, usamos a superálgebra para a construção dos operadores-escada, onde obtemos os autovalores de energia e as autofunções de dois potenciais: a partícula em uma caixa unidimensional e o potencial de Rosen-Morse unidimensional.

## Capítulo 5

# Interação íon dipolo confinado: estudo da interação $\text{Fe}^{2+} - \text{CO}$ dentro de cavidades esféricas

A interação íon-dipolo é uma interação entre um íon e uma molécula polar [67]. Na Figura 5.1 mostramos de forma esquemática um íon ( $q$ ) a uma distância  $r$  do centro de massa da molécula polar que tem momento de dipolo  $u$ . O ângulo representa o ângulo entre a distância  $r$  (reta definida pela distância entre o íon e o centro de massa do dipolo) e a distância interatômica  $l$  da molécula polar que caracteriza o dipolo. A energia de interação deste sistema é dada pela soma das interações Coulombianas entre o íon  $q$  e cada um dos átomos que compõe a molécula polar ( $+q_A$  e  $-q_A$ ). Nessas condições, a interação íon-dipolo  $V_{ex}(r, \theta)$  é dada por [67]:

$$V_{ex}(r, \theta) = -\frac{qq_A}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left( \frac{1}{r - \frac{l\cos\theta}{2}} - \frac{1}{r + \frac{l\cos\theta}{2}} \right), \quad (5.1)$$

onde  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo e  $\epsilon$  é a constante de permissividade relativa do meio.

Considerando que no potencial (5.1) a distância entre o átomo carregado e o centro de massa da molécula polar seja muito maior que a distância internuclear da molécula, ou seja,  $r \gg l$ , reescrevemos a equação (5.1) como na referência [67]:



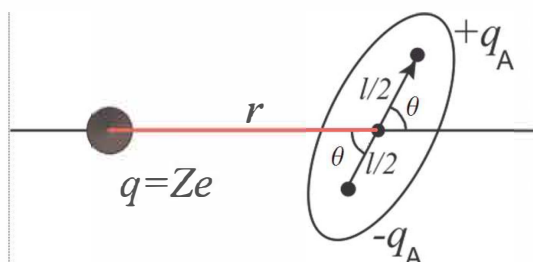
$$\begin{aligned}
V_o(r, \theta) &= -\frac{qq_A}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left( \frac{l\cos\theta}{r^2} \right) \\
&= -\frac{(Ze)u \cos\theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2},
\end{aligned} \tag{5.2}$$

onde a carga  $q = Ze$ ,  $Z$  é a carga total na superfície do íon,  $e$  é a carga de um elétron e o momento de dipolo é representado por  $u = q_A l$ , sendo que  $q_A$  é o módulo da carga de uma das extremidades do dipolo.

A fim de verificar em qual região podemos aproximar o potencial da equação (5.1) para o potencial (5.2) no caso da interação  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$  temos que analisar para quais distâncias de  $r$  podemos considerar que ela é muito maior do que  $l$ . Para isso, usamos  $\theta$  igual à zero, pois a interação é fortemente direcionada, a carga total na superfície ( $Z$ ) do  $\text{Fe}^{2+}$  é igual a 2, o momento de dipolo do monóxido de carbono é 0.04799846 u.a. [68], consideramos que o meio é o vácuo, assim  $\epsilon = 1$  e  $l$  é a distância entre o carbono e o oxigênio que é 2.2847 u.a. [33]. Na Figura 5.2 mostramos um teste com os potenciais com e sem a aproximação, analogamente, ao teste feito na referência [67], porém, para o caso de interesse aqui, a interação  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$ . Usamos os potenciais (5.1) e (5.2) e verificamos em qual região espacial eles apresentam pouca discrepância entre seus valores. As distâncias interatômicas que usamos são as mesmas usadas na referência [33].

Comparando as curvas de energias potenciais obtidas das equações (5.1) e (5.2) apresentadas na Figura 5.2, observamos que a discrepância entre as curvas se tornam relativamente pequena (da ordem de  $10^{-3}$  u.a.) a partir da distância de 4 u.a.

Figura 5.1: Representação da interação entre uma carga carregada  $q$  ( $q = Ze$ ) a uma distância  $r$  do centro de massa de um dipolo de distância interatômica  $l$ . As cargas polares do dipolo são  $+q_A$  e  $-q_A$ ,  $\theta$  é o ângulo entre o eixo sobre o qual a distância  $r$  é medida e o dipolo caracterizado pela a distância interatômica  $l$ .



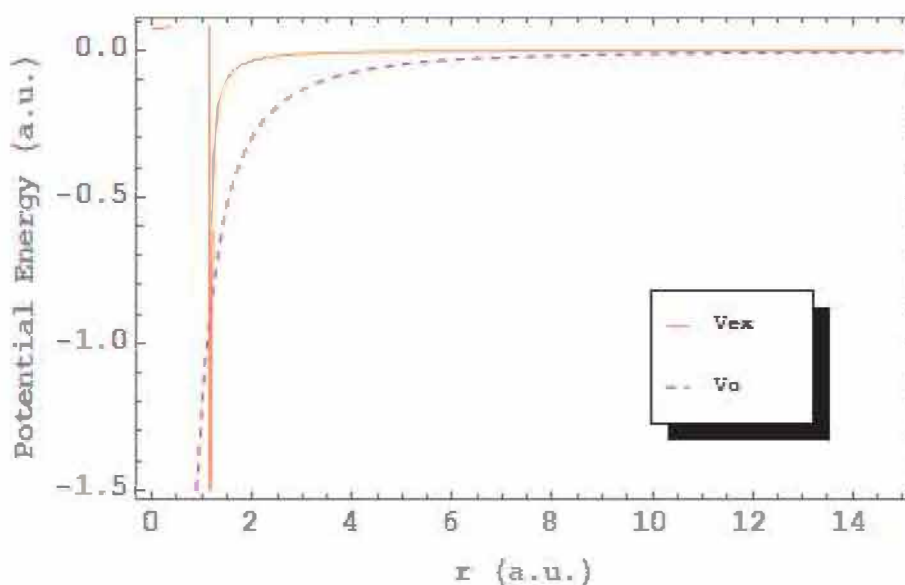
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como assumimos que as cavidades em proteínas globulares têm entre 202.5 e 6748.3 u.a. de volume interno [50–52], e essas cavidades têm simetria esférica, os raios confinantes das mesmas para esses tamanhos de volumes estão entre, aproximadamente, 4 e 11 u.a. [50–52]. Dessa maneira, como apresentado na Figura 5.2 é possível usar a forma simplificada do potencial, dada pela equação (5.2), como uma boa aproximação para o problema da interação  $\text{Fe}^{2+}$ –CO dentro de cavidades confinantes. Pois, os valores de raios confinantes que apresentam discrepâncias da ordem de  $10^{-1}$ , ou seja, os raios menores que 4 u.a. não são de interesse deste estudo.

Outro fator que é considerado neste sistema é o volume excluído entre o íon e o dipolo. O uso desse volume se deve ao fato de não ser possível que o íon e o dipolo estejam a uma distância menor que seus respectivos raios atômicos. Sendo assim, essa característica do problema é representada como um potencial infinito nessa distância mínima entre o íon e o dipolo. Essa distância mínima é representada pelo raio do volume excluído,  $r_{exc}$ .

Tomando como base a estrutura geométrica apresentada na Figura 5.1, percebemos que o ângulo  $\theta$  é o ângulo entre o dipolo e a direção de reta que une o íon e o centro do dipolo. Uma vez que a interação entre o íon  $\text{Fe}(\text{II})$  e o dipolo CO é fortemente direcionada [20] fixamos esse ângulo  $\theta$  como zero. Dessa forma, o potencial que usamos

Figura 5.2: Gráfico comparativo entre os potenciais  $V_{ex}$ , equação (5.1) (curva sólida e preta), e  $V_o$ , equação (5.2) (curva tracejada e amarela). Usamos a permissividade do meio igual à do vácuo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

para descrever a interação  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$  confinada é:

$$V_o(r) = \begin{cases} -\frac{(Ze)u}{4\pi\epsilon_0 r^2}, & r_{exc} < r < r_c \\ \infty, & r < r_{exc} \text{ ou } r > r_c \end{cases}, \quad (5.3)$$

sendo o  $r_{exc}$  o raio referente ao volume excluído e  $r_c$  o raio da cavidade confinante do sistema.

Como se trata de um potencial tridimensional, temos que adicionar ao potencial  $V_o(r)$  um termo de barreira que é proporcional à  $\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$ , onde  $\ell$  representa o número quântico relacionado ao momento angular. Assim, podemos definir o potencial efetivo  $V_{ef}(r)$  dentro da cavidade como:

$$V_{ef}(r) = \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{(Ze)u}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (5.4)$$

Consideramos que as cavidades confinantes são impenetráveis. O ferro(II) do anel porfirínico (Figura 2.5) está fixo no centro dessa cavidade, em um sistema cartesiano consideramos que esse anel porfirínico está no plano  $xz$  e o ligante  $\text{CO}$  está no eixo  $y$ . Assim, a massa reduzida do hamiltoniano da equação (3.5) se refere apenas ao dipolo  $\text{CO}$ . Então, para a região  $0 < r < r_c$ , o operador hamiltoniano da interação íon-dipolo para o caso de nosso interesse é escrito como:

$$H = -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{(Ze)u}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right). \quad (5.5)$$

Usando o potencial efetivo da equação (5.4) na equação de Schrödinger (3.3), temos:

$$-\frac{d^2}{dr^2}\phi(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{(Ze)u}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \phi(r) = \bar{E}\phi(r), \quad (5.6)$$

Redefinindo a constante e reescrevendo a equação de Schrödinger (5.6) obtemos:

$$-\frac{d^2}{dr^2}\phi(r) + \frac{\lambda\phi(r)}{r^2} = \bar{E}\phi(r), \quad (5.7)$$

onde  $\lambda = \frac{2m}{\hbar^2} \left( \ell(\ell + 1) - \frac{(Ze)u}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \right)$ .

A função de onda teste para o estado fundamental,  $\phi_{|Fe^{2+}CO|_0}(r)$ , é obtida usando a superálgebra [9, 45, 59]. Primeiramente, sugerimos para o caso não confinado o seguinte superpotencial:

$$W_{|Fe^{2+}CO|_{\text{in conf}}}(r) = \beta - \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r - r_{exc}}, \quad (5.8)$$

onde  $\beta$  é um parâmetro variacional.

Usando o superpotencial (5.8) na equação (4.6) obtemos o potencial aproximado:

$$V_{ap|_{\text{in conf}}}(r) = \left( \beta - \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r - r_{exc}} \right)^2 - \left( \frac{\beta}{r^2} + \frac{1}{(r - r_{exc})^2} \right). \quad (5.9)$$

A fim de verificar o quão bem o potencial aproximado descreve o potencial original, fazemos uma comparação entre o potencial aproximado dado na equação (5.9) com o potencial original da interação  $Fe^{2+}CO$  (equação (5.4)) na primeira seção do capítulo Resultados.

Para obtermos a função de onda teste para o estado fundamental para o caso não confinado usamos o superpotencial dado na equação (5.8) na expressão (4.5), assim temos:

$$\phi_{|Fe^{2+}CO|_0}(r) \propto (r - r_{exc})r^\beta e^{-\beta r}, \quad (5.10)$$

Para obtermos a energia via método variacional (3.4) usamos a função de onda teste (5.10) e o operador hamiltoniano dada na equação (5.5). Adotando as unidades atômicas:

$$\bar{E}_{ap} = \frac{\int_{r_{exc}}^{\infty} (r - r_{exc}) r^{\beta} e^{-\beta r} \left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda}{r^2} \right) (r - r_{exc}) r^{\beta} e^{-\beta r} r^2 dr}{\int_{r_{exc}}^{\infty} ((r - r_{exc}) r^{\beta} e^{-\beta r})^2 r^2 dr}, \quad (5.11)$$

onde  $\beta$  é usado como um parâmetro variacional. Por fim, usamos as equações (5.11) e (3.6) para calcularmos e minimizarmos a energia da interação entre o íon ferroso e o monóxido de carbono sem o efeito do confinamento.

Da mesma maneira que é feito na equação (4.7), sugerimos um superpotencial para o sistema confinado:

$$W_{|Fe^{2+}CO|_{conf}}(r) = \beta - \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r - r_{exc}} + \frac{1}{r_c - r}. \quad (5.12)$$

Usando o superpotencial (5.12) na equação (4.6) obtemos o potencial aproximado:

$$V_{|ap|_{conf}}(r) = \left( \beta - \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r - r_{exc}} + \frac{1}{r_c - r} \right)^2 - \frac{\beta}{r^2} - \frac{1}{(r - r_{exc})^2} - \frac{1}{(r_c - r)^2}. \quad (5.13)$$

Usando a equação (5.12) na equação (4.5) temos a função de onda teste para o estado fundamental do caso confinado que é dada por:

$$\phi_{|Fe^{2+}CO|_{conf_0}}(r) \propto (r - r_{exc})(r_c - r) r^{\beta} e^{-\beta r}. \quad (5.14)$$

Assim como feito para o caso não confinado (equação (5.11)), para obtermos a energia via método variacional (3.4) usamos a função de onda teste (5.14) e o operador hamiltoniano dada na equação (5.5). Adotando as unidades atômicas temos:

$$\bar{E}_{ap} = \frac{\int_{r_{exc}}^{r_c} \phi_{|Fe^{2+}CO|_{conf_0}}(r) \left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda}{r^2} \right) \phi_{|Fe^{2+}CO|_{conf_0}}(r) r^2 dr}{\int_{r_{exc}}^{r_c} \left( \phi_{|Fe^{2+}CO|_{conf_0}}(r) \right)^2 r^2 dr}, \quad (5.15)$$

Por fim, usamos as equações (5.15) e (3.6) para calcularmos e minimizarmos a energia da interação entre o íon ferroso e o monóxido de carbono confinados em diferentes volumes de cavidades.

# Capítulo 6

## Potencial de Morse confinado

Com o intuito de colaborar na descrição das transições vibracionais dentro de cavidades, neste trabalho, buscamos obter os níveis de energia vibracionais de uma molécula confinada. O potencial que descreve a interação entre os átomos que compõem uma molécula diatômica tem a característica de aumentar quando os núcleos estão deslocados de suas respectivas posições de equilíbrio ( $r_e$ ) [69]. Para pequenos deslocamentos dos núcleos em relação a posição de equilíbrio, podemos descrever essa interação vibracional por um potencial harmônico [69].

Uma descrição mais realista da interação vibracional de moléculas é feita por um potencial anarmônico [69]. Um dos potenciais mais usados para descrever, de maneira aproximada, essa anarmocidade é o potencial de Morse [70]. Para uma molécula diatômica, o potencial de Morse é descrito por [70]:

$$V_M(r) = D_e [e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}], \quad (6.1)$$

onde  $D_e$  é a profundidade da curva do potencial na posição de equilíbrio  $r_e$ ,  $a$  é um parâmetro relacionado à frequência vibracional da molécula diatômica.

Reescrevendo a equação de Schrödinger tridimensional (3.3) para o potencial de Morse (6.1) em termos de uma nova variável  $x$ , onde  $x = ar$ , temos:

$$-\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + \lambda^2 [e^{-2(x-x_e)} - 2e^{-(x-x_e)}] \phi(x) = \tilde{E}\phi(x), \quad (6.2)$$

onde as constantes introduzidas são  $\lambda^2 = \frac{2mD_e}{\hbar^2 a^2}$ ,  $x_e = ar_e$  e  $\tilde{E} = \frac{2mE}{\hbar^2 a^2}$ .

Assim, o operador Hamiltoniano para um sistema descrito pelo potencial de Morse adicionado pelo termo do potencial de barreira associado ao número quântico

relacionado ao momento angular ( $\ell$ ) [45] é escrito como:

$$\hat{H}_M = -\frac{d^2}{dx^2} + \lambda^2 [e^{-2(x-x_e)} - 2e^{-(x-x_e)}] + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2}, \quad (6.3)$$

O problema envolvendo o potencial de Morse não confinado tem sido tratado com o uso do método variacional associado a Supersimetria [71]. Neste caso, o superpotencial sugerido é:

$$W_{M_{n \text{ conf}}}(x) = -\lambda e^{-(x-x_e)} - \frac{\ell+1}{x} + \gamma, \quad (6.4)$$

onde  $\gamma$  é usado como um parâmetro variacional. Se o superpotencial para o sistema não confinado é conhecido, podemos obter o superpotencial para o sistema confinado usando a prescrição dada na equação (4.8) [45].

De modo semelhante ao que foi feito para o potencial íon-dipolo confinado, os dois termos que caracterizam o confinamento do potencial de Morse definem a distância da parede do lado "esquerdo" em relação a posição de equilíbrio ( $r_e$ ) que é  $r_{exc}$  e a distância a "direita" da posição de equilíbrio  $r_e$  dado por  $r_c$ . Logo, o superpotencial para o estudo do caso confinado é dado por:

$$W_{M_{\text{conf}}}(x) = -\lambda e^{-(x-x_e)} - \frac{\ell+1}{x} + \gamma + \frac{1}{x_c - x} - \frac{1}{x - x_{exc}}, \quad (6.5)$$

onde as constantes  $x_c$  e  $x_{exc}$  são definidas como  $x_c = ar_c$  e  $x_{exc} = ar_{exc}$ .

Seguindo a prescrição para o caso confinado introduzida aqui, o potencial de Morse é escrito como:

$$V_{M_0}(x) = \begin{cases} \lambda^2 [e^{-2(x-x_e)} - 2e^{-(x-x_e)}] + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2}, & x_{exc} < x < x_c \\ \infty, & x < x_{exc} \text{ ou } x > x_c \end{cases}, \quad (6.6)$$

Usando o superpotencial da equação (6.5), obtemos o potencial aproximado para este sistema:

$$V_{ap}(x) = \left[ -\lambda e^{-(x-x_e)} - \frac{\ell+1}{x} + \gamma + \frac{1}{x_c-x} - \frac{1}{x-x_{exc}} \right]^2 - \lambda e^{-(x-x_e)} - \frac{\ell+1}{x^2} - \frac{1}{(x_c-x)^2} - \frac{1}{(x-x_{exc})^2}. \quad (6.7)$$

Com as equações (6.6) e (6.7) pode-se fazer uma comparação para verificar o quão bem o sistema é descrito a partir do superpotencial sugerido (equação (6.5)). Essa comparação é feita na referência [45] para o caso da molécula de H<sub>2</sub>.

De acordo com a equação (4.5), quando o superpotencial para sistema confinado (equação (6.5)) é conhecido, a função de onda teste para o caso do estado fundamental usada no método variacional é encontrada:

$$\phi_{M_\gamma}(x) \propto x^{\ell+1}(x_c-x)(x-x_{exc})e^{-\lambda e^{-(x-x_e)}-\gamma x}. \quad (6.8)$$

Na maneira em que o problema foi desenvolvido, a função de onda teste sugerida (6.8) depende apenas de um parâmetro variacional,  $\gamma$ . Assim, o autovalor de energia obtido via método variacional é encontrado através da minimização do valor esperado da energia em relação a esse parâmetro. Seguindo o método variacional a expressão do valor médio do hamiltoniano para o sistema é dada por:

$$\langle H \rangle = \frac{\int_{x_{exc}}^{x_c} \phi_{M_\gamma}^*(x) \left[ -\frac{d^2}{dx^2} + \lambda^2 (e^{-(x-x_e)} - 2e^{-(x-x_e)})^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} \right] \phi_{M_\gamma}(x) dx}{\int_{x_{exc}}^{x_c} \phi_{M_\gamma}^*(x) \phi_{M_\gamma}(x) dx}. \quad (6.9)$$

O melhor valor obtido usando a função de onda teste (equação (6.8)) é dado pela minimização de  $\langle H \rangle$  em função do parâmetro variacional  $\gamma$ , ou seja:

$$\frac{d\langle H \rangle}{d\gamma} = 0 \quad (6.10)$$



# Capítulo 7

## Resultados

Esse capítulo de Resultados é separado em três seções. Na primeira seção são mostrados dois testes para verificar se o método sugerido neste trabalho pode ser usado para cálculos do autovalor de energia da interação íon-dipolo em ambiente confinado. Um dos testes é uma comparação entre o potencial original da interação  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$  (equação (5.4)) e o potencial aproximado (equação (5.13)), para analisar o quão bem é descrito o sistema  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$  confinado pelo superpotencial dado pela equação (5.12). O outro teste é feito pela comparação dos resultados obtidos pela metodologia desse trabalho com resultados obtidos via teoria de perturbação de Möller, com o uso do programa *Gaussian09*.

Na seção seguinte, apresentamos os autovalores de energia para o caso do estado fundamental da interação  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$  confinado em 3 meios de diferentes permissividades (vácuo, água à 308 K e água estruturada). Com intuito de verificar para quais tamanhos de cavidades os autovalores de energia da interação íon-dipolo são da ordem da energia térmica, fazemos essa comparação para cada permissividade.

Na terceira seção estão os autovalores de energia para o caso do estado fundamental do potencial de Morse confinado. São apresentados os resultados das moléculas CO, N<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub> e NaH. Discutimos o efeito do confinamento em cada molécula.

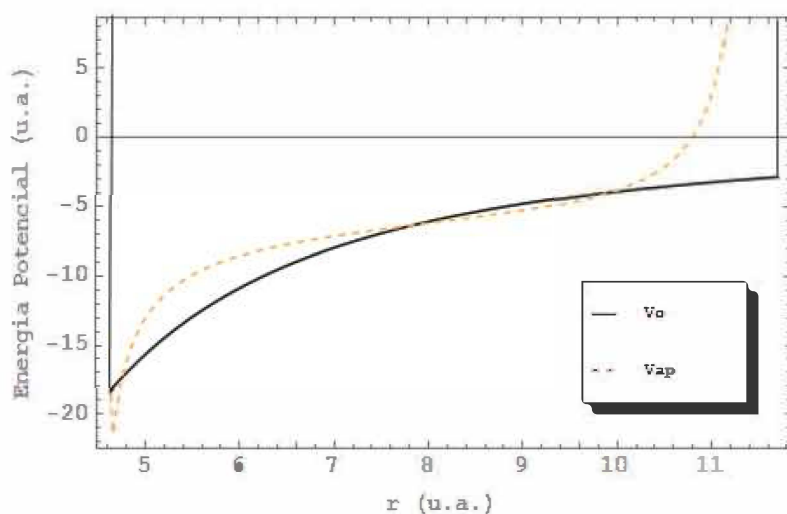
### 7.1 Testes de verificação da metodologia proposta

Primeiramente, fazemos dois testes para verificar se o método proposto neste trabalho é adequado. No primeiro teste, verificamos se o potencial aproximado (5.13) obtido via superálgebra é semelhante ao potencial efetivo da equação (5.4). Para tal, temos na Figura 7.1 uma comparação entre esses dois potenciais para uma cavidade

com raio confinante igual a 11,723 u.a.,  $\ell = 0$  e o valor da permissividade usada foi a da água. Observando a Figura 7.1 percebemos que o comportamento de ambos potenciais se assemelha, indicando assim que o superpotencial sugerido na equação (5.12) fornece um bom potencial aproximado do problema original.

Todos os cálculos são feitos via *Wolfram Mathematica*, o *script* de comando para os cálculos da interação íon-dipolo confinados está no apêndice A enquanto o *script* de comando para o estudo do potencial de Morse confinado está no apêndice B. Todas as unidades adotadas neste trabalho estão em unidades atômicas. Os cálculos da energia são feitos considerando que na interação entre o íon ferroso e o dipolo CO o íon  $\text{Fe}^{2+}$  está ancorado no centro da cavidade (2.5). Objetivamos neste trabalho estudar a interação íon-dipolo que ocorre dentro de cavidades proteicas, sendo assim, desconsideramos as interações do resíduo de histidina *His93* e dos outros componentes do anel porfirínico. Assim, usamos a massa reduzida da molécula de CO na equação (5.13), ou seja,  $m = 12499,5 u.a.$  [72]. A carga total na superfície do íon ferroso é +2 e o momento de dipolo da molécula de monóxido de carbono é igual a 0,04799846 u.a.

Figura 7.1: Representação da comparação entre o potencial original  $V_o$ , da equação (5.4) (curva sólida), e o potencial aproximado  $V_{ap}$  da equação (5.13) (curva tracejada) para o caso em que  $r_c = 11,723$  u.a. No potencial original  $V_o$ , nos pontos  $r_{exc}$  e  $r_c$  estão localizados as barreiras de potencial infinito. O raio do volume excluído usado é de 4,629828672 u.a., o valor da permissividade usada é o da água a temperatura de 308 K que é 74,828, o momento de dipolo do CO é 0,04799846 u.a. e a carga total na superfície do íon ferroso é +2.



Fonte: Elaborada pelo autor.

[68].

Em seguida, fazemos outro teste que é uma comparação entre os resultados obtidos com a função de onda proposta neste trabalho (equação (5.10)) usando o método variacional (equações (5.11) e (3.6)) com os valores obtido usando um pacote de *software* de química computacional, o *Gaussian09*. Esses cálculos via *Gaussian09* foram realizados pela colaboração do Dr. Ícaro Putinhon Caruso, o nível de teoria e o conjunto de base que melhor descreve a interação íon-dipolo confinado é a perturbação de Möller-Plesset de segunda ordem (MP2) [73] e o conjunto de base 6 – 31g(d) [73].

Nessas condições, consideramos que a interação entre o íon ferroso e o monóxido de carbono sem a cavidade confinante. Entretanto, consideramos o efeito do volume excluído e usamos a permissividade do vácuo nos cálculos realizados. Neste caso, o volume excluído é considerado como a soma das distâncias de equilíbrio entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e o centro de massa do dipolo  $\text{CO}$  [33], ou seja,  $r_{exc} = 4,629828672$  u.a. No cálculo via MP2 usamos as mesmas distâncias de equilíbrio [33]. O autovalor de energia obtido via método variacional é de  $-0,0495721$  hartrees e a energia obtida via MP2 (usando o *Gaussian09*) é  $-0,047655102$  hartrees. Comparando os resultados temos uma discrepância de  $2.10^{-3}$  hartrees.

Em complemento é importante destacar que o método variacional sempre oferece um resultado maior ou igual a solução exata do problema. Desta forma, o resultado obtido via método variacional (que é menor que aquele obtido pelo *Gaussian09*) é melhor que o resultado via MP2 com o conjunto de base 6 – 31g(d). Dessa forma, consideramos o método aplicado aqui eficiente para obter resultados quantitativos. Após validar o método, fazemos os cálculos de interesse deste trabalho.

## 7.2 Potencial íon-dipolo confinado

Após os testes, fizemos os cálculos dos autovalores de energia da interação do  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$  para três tipos de meios dentro da cavidade: vácuo, água estruturada e água à temperatura de 296 K. Usamos estes três tipos de meio, pois dependendo do tamanho e da característica da cavidade [48, 74] não é possível haver moléculas de água dentro da mesma e em alguns casos para cavidades que não são hidrofóbicas há a possibilidade de formação de uma camada de hidratação [75]. Neste caso, o volume excluído para o caso de cavidades confinantes é feito considerando que o íon ferroso e o monóxido de carbono estão um em seguida do outro e o raio do volume excluído ( $r_{exc}$ ) é igual a soma das distâncias de equilíbrio entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e o centro de massa do dipolo  $\text{CO}$ , ou seja, adotamos nesse trabalho que  $r_{exc} = 4,629828672$  u.a.[33]. Para o cálculo

dos volumes usados, consideramos o volume da cavidade como o volume de uma esfera de raio  $r_c$  menos o volume de uma esfera de raio  $r_{exc}$ .

De início, adotamos o vácuo como o meio dentro da cavidade confinante. Assim, a permissividade relativa ( $\epsilon$ ) da equação (5.5) é igual a 1. Como aproximação inicial, consideramos as cavidades confinantes como impenetráveis e o momento angular igual a zero,  $\ell = 0$ . Como as proteínas são globulares, aproximamos a forma da cavidade para uma esfera, onde o raio da esfera é representado por  $r_c$ .

Na tabela 7.1 são mostrados os valores das energias obtidas via equações (5.15) e (3.6) para diferentes volumes de cavidade, onde essas cavidades possuem volumes variando entre 101,23 u.a. e 6748,32 u.a. e mimetizam os volumes das cavidades proteicas [50–52]. Neste caso, consideramos que o meio onde está ocorrendo a interação é o vácuo.

Percebemos que nas cavidades com volumes entre 101,23 e 202,45 u.a., temos a maior diferença de autovalores de energia para o estado fundamental que é aproximadamente  $5,48 \cdot 10^{-4}$  hartree. Enquanto para as cavidades com  $r_c$  entre 5,2845 e 6,3853 u.a. a energia varia na ordem de  $10^{-4}$  u.a. e cavidades com raios confinantes entre 7,4975 e 11,9589 u.a. tem uma diferença de energia da ordem de  $10^{-6}$  hartree.

Para compararmos os autovalores de energia da Tabela 7.1, vemos que a energia térmica,  $k_B T$ , em  $T = 308$  K é  $9,75501 \cdot 10^{-4}$  hartree. Usamos a temperatura de 308 K por ser uma temperatura próxima ao sangue humano. Sendo assim, a energia térmica não é suficiente para separar o íon ferroso do monóxido de carbono quando o meio que está ocorrendo essa interação é o vácuo.

Tabela 7.1: Autovalores de energias, em unidades atômicas, calculados via método variacional para cada volume. A permissividade  $\epsilon$  usada é igual a permissividade relativa do vácuo. Também é indicado o raio ( $r_c$ ) correspondente a cada volume e o parâmetro variacional ( $\beta$ ) encontrado.

Volume (u.a.)	$r_c$ (u.a.)	Energia (u.a.)	$\beta$
101,23	4,9787	-0,0491842	2,57257
202,45	5,2845	-0,0497321	6,01147
337,42	5,6441	-0,0496304	7,66219
1090,54	6,3853	-0,0495867	8,55981
1349,67	7,4975	-0,0495766	8,92879
2024,50	8,3518	-0,0495746	9,04930
3374,17	9,6719	-0,0495733	9,15029
6748,33	11,9589	-0,0495726	9,23597

Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de analisar o comportamento da energia dessa interação para outro meio, fazemos os mesmos cálculos da tabela 7.1, porém com a permissividade adimittindo a existência de uma camada de hidratação. Consideramos que as moléculas de água dessa camada de hidratação estão estruturadas de tal maneira que seu comportamento é próximo ao gelo. Neste caso, usamos um meio com valor de permissividade relativa do gelo que é igual a 3,17 [76].

Temos na Tabela 7.2 os valores das energias obtidas via equações (5.13) e (3.6), considerando que o meio dentro das cavidades é composto por uma camada de hidratação, porém, as moléculas que compõem essa camada se comportam como as moléculas que compõem o gelo. Os cálculos são feitos para diferentes volumes de cavidade, e esses volumes variam entre 283,34 u.a. e 6748,32 u.a.

Na Tabela 7.2 notamos um comportamento similar ao da tabela 7.1, uma pequena variação no tamanho do raio confinante, na região entre 4,9787 e 5,2845 u.a., há uma variação de aproximadamente  $1,5 \cdot 10^{-3}$  hartree. Enquanto para as cavidades com  $r_c$  entre 5,2845 e 6,3853 u.a. a energia varia na ordem de  $10^{-5}$  u.a. e cavidades com raios confinantes entre 9,6719 e 11,9589 u.a. apresentam uma diferença de energia da ordem de  $10^{-7}$  hartree.

Comparando os autovalores de energia da Tabela 7.2 com a energia térmica em  $T = 308$  K (ou seja,  $9,75501 \cdot 10^{-4}$  hartree), vemos que a energia térmica não é suficiente para a separar o íon ferroso e o monóxido de carbono em um ambiente com uma camada de hidratação que se comporta como uma camada de gelo.

Por fim, fazemos os mesmos cálculos com a permissividade da água. Apesar das cavidades serem hidrofóbicas, há estudos que indicam a existência de algumas

Tabela 7.2: Autovalores de energias, em unidades atômicas, calculados via método variacional para cada volume, onde  $r_c$  é o raio confinante da cavidade,  $\beta$  é o parâmetro variacional e a permissividade  $\epsilon$  é igual a permissividade relativa da água estruturada. Também é indicado o parâmetro variacional ( $\beta$ ) encontrado.

Volume (u.a.)	$r_c$ (u.a.)	Energia (u.a.)	$\beta$
101,23	4,9787	-0,0132298	1,00112
202,45	5,2845	-0,0147604	2,52921
337,42	5,6441	-0,0147903	4,15882
1090,54	6,3853	-0,0147450	5,33938
1349,67	7,4975	-0,0147333	5,77518
2024,50	8,3518	-0,0147310	5,90769
3374,17	9,6719	-0,0147297	6,01555
6748,33	11,9589	-0,0147290	6,10467

Fonte: Elaborada pelo autor.

moléculas de água dentro das cavidades [48]. Dessa maneira, usamos a permissividade relativa da água (à temperatura de 308 K) que é igual a 74,828 [77].

Temos na Tabela 7.3 os valores das energias obtidas via equações (5.13) e (3.6), considerando que o meio dentro das cavidades é composto por água à 308 K. Os cálculos são feitos para diferentes volumes de cavidade que variam entre 283,34 u.a. e 6748.32 u.a.

Na Tabela 7.3 notamos que os resultados apresentam um comportamento diferente ao das tabelas 7.1 e 7.2, uma pequena variação no tamanho do raio confinante, na região entre 4,9787 e 5,2845 u.a., há uma variação de aproximadamente  $2,0 \cdot 10^{-3}$  hartree. Enquanto para as cavidades com  $r_c$  maiores ou iguais a 5,6441 u.a. a energia para o estado fundamental é da ordem de  $k_B T$  para  $T = 308K$ . A diferença entre os autovalores para  $r_c$  igual a 5,6441 e 6,3853 u.a. é de  $1,905 \cdot 10^{-4}$ . Porém, a cavidade com  $r_c = 6,3853$  tem um autovalor de energia que é, aproximadamente, 85 % maior do que o autovalor da cavidade com  $r_c = 5,6441$ . Contudo para cavidades com raios confinantes entre 7,4975 e 11,9589 u.a. apresentam uma diferença de energia da ordem de  $10^{-6}$  hartree. O efeito do confinamento é evidente para esse valor de permissividade.

A energia térmica em  $T = 308$  K ( $9,75501 \cdot 10^{-4}$  hartree) é suficiente para desfazer a interação entre o íon ferroso e o monóxido de carbono se dissociar em um ambiente composto por água à 308 K quando essa interação ocorrer em cavidades com raios confinantes entre, aproximadamente 5,6441 e 11,9589 u.a. Entretanto, para cavidades menores que 5,6441 u.a. a energia térmica não é suficiente para interromper essa interação entre o íon ferroso e o monóxido de carbono.

Tabela 7.3: Autovalores de energias, em unidades atômicas, calculados via método variacional para cada volume, onde  $r_c$  é o raio confinante da cavidade,  $\beta$  é o parâmetro variacional e a permissividade  $\epsilon$  é igual a permissividade do água à 308 K. O parâmetro variacional ( $\beta$ ) encontrado é indicado.

Volume (u.a.)	$r_c$ (u.a.)	Energia (u.a.)	$\beta$
101,23	4,9787	0,00258565	0,297924
202,45	5,2845	0,00027378	0,35596
337,42	5,6441	-0,00022801	0,460167
1090,54	6,3853	-0,00041851	0,754788
1349,67	7,4975	-0,00044085	1,22335
2024,50	8,3518	-0,00043979	1,45338
3374,17	9,6719	-0,00043835	1,63191
6748,33	11,9589	-0,00043753	1,75737

Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de facilitar a comparação das três tabelas (Tabelas 7.1, 7.2 e 7.3), fizemos um gráfico 7.2. Percebemos que quanto menor a permissividade relativa mais negativo é o autovalor de energia.

Por fim, notamos que para ambiente de alto confinamento ( $r_c = 4,9787$  u.a.) o valor da energia dessa interação é de  $0,00258565$  hartree quando a permissividade é a água a  $T = 308$  K, e para os outros dois valores de permissividades usados os autovalores são negativos. Apesar de que em todos os casos o regime alto confinamento faz com que o autovalor de energia tenha o mais alto valor, esse efeito é mais evidente para caso da permissividade da água na temperatura do sangue humano. Esse resultado permite construir um modelo para o CO dentro de cavidades proteicas. Nesse modelo a cavidade não teria outras moléculas em seu interior, isto é, haveria vácuo e a estabilidade da ligação seria maior (7.2). Ao findar o confinamento, moléculas de água entrariam na cavidade diminuindo a energia de ligação até o ponto em que a energia térmica seria suficiente para desfazer a ligação íon-dipolo permitindo o ligante ser solto da hemoproteína.

### 7.3 Potencial de Morse confinado

O potencial de Morse confinado para o caso da molécula de  $H_2$  é discutido na literatura [45]. Observa-se que para confinamentos (distância entre as paredes) maiores que  $2,0 r_e$  a molécula confinada tem comportamento análogo a molécula livre. Neste trabalho, vamos ampliar o uso dessa metodologia estudando outras moléculas diatômicas.

Os sistemas moleculares abordados neste trabalho são as moléculas de monóxido de carbono (CO), nitrogênio ( $N_2$ ), de lítio ( $Li_2$ ) e o hidreto de sódio (NaH). O monóxido de carbono é a molécula de nosso interesse devido a sua interação dentro de cavidades de hemoproteínas. A molécula de  $N_2$  tem grande importância biológica e tecnológica, fazendo o sistema agrícola ter maior produtividade de maneira sustentável [16]. Um estudo detalhado sobre o confinamento da molécula de  $N_2$ , além da possível aplicação agrícola, pode auxiliar nos estudos sobre novos materiais [78].

O interesse da comunidade científica em estudos sobre o lítio é devido a sua aplicação em cerâmicas [79] e baterias [80]. A molécula de lítio ( $Li_2$ ) confinada é alvo de estudos devido ao comportamento anômalo sob efeito do confinamento, tal comportamento pode nortear novos estudos sobre reações químicas em ambientes confinados [17].

O hidreto de sódio pode ser usado para a alquilação de monossacarídeos

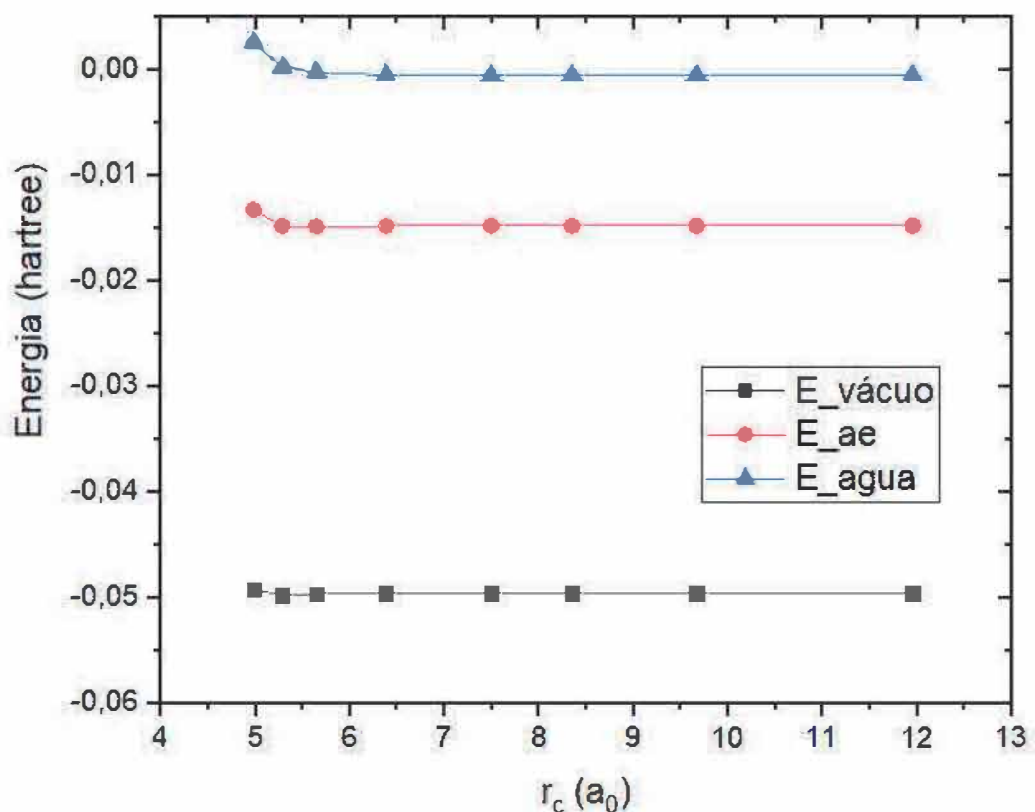
[81]. Além da alquilação, a análise do confinamento da molécula de NaH pode auxiliar no avanço de tecnologias de síntese orgânica [81].

Para fazer os cálculos dos autovalores de energia vibracional para as quatro moléculas temos que usar os parâmetros de Morse disponíveis na literatura [82]. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 7.4 [82].

O confinamento para o potencial de Morse é tratado unidimensionalmente [45] e é definido pela distância das paredes ( $r_c$  e  $r_{exc}$ ) em relação a posição de equilíbrio  $r_e$ , ou seja, para  $\Delta r = 4 a_0$  significa que  $r_c$  está  $2 a_0$  a "direita" da posição de equilíbrio  $r_e$  e  $r_{exc}$  está  $2 a_0$  a "esquerda" da posição de equilíbrio. Nos cálculos dos autovalores de energia fixamos o valor de  $l = 0$  para todas moléculas abordadas aqui.

Apesar de que nos cálculos na equação (6.9) usamos as grandezas adimensionais  $x$  e  $x_e$ , nas Figuras 7.3, 7.4, 7.5 e 7.6 o parâmetro que define o confinamento é  $\Delta r$ ,

Figura 7.2: Representação da comparação entre os autovalores das Tabelas 7.1, 7.2 e 7.3.



Fonte: Elaborada pelo autor.



que é definido como a distância entre as paredes da cavidade confinante e representa o tamanho da cavidade que é dada em unidades atômicas.

Para o caso do monóxido de carbono, calculamos os autovalores para sete diferentes distâncias ( $\Delta r$ ) entre as paredes, esses autovalores obtidos pela minimização da equação (6.9) em relação ao parâmetro variacional  $\gamma$  estão no gráfico apresentado na Figura 7.3.

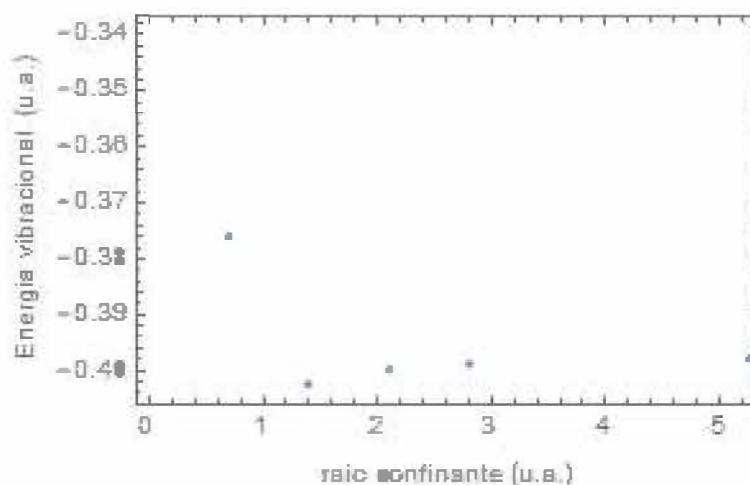
Notamos que na Figura 7.3 o efeito do confinamento nos autovalores de energia é mais evidente para regimes confinantes com  $\Delta r$  entre, aproximadamente, 0,35 até 1,40  $a_0$ . O autovalor para cavidade de  $\Delta r = 0,70a_0$  é, aproximadamente, 45,7 % mais negativo que o autovalor da cavidade com  $\Delta r = 0,35a_0$ . A cavidade de  $\Delta r = 1,40a_0$  mostra autovalor de energia mais baixo. Por fim, as cavidades com  $\Delta r$  maior que 2,10  $a_0$  mostram pouca variação nos valores de energia, ou seja, um

Tabela 7.4: Parâmetros do potencial de Morse [82] para os cálculos dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de CO, N<sub>2</sub>, NaH e Li<sub>2</sub>.

Molecule	$D_e$ (u.a.)	$\omega_e$ (u.a.)	$a(a_0^{-1})$	$r_e$ (u.a.)
CO	0,412531	0,0098863819	1,21686	2,132177833
N <sub>2</sub>	0,364006	0,010746436	1,42308	2,074352218
NaH	0,072901	0,005358706	0,58879	3,569692392
Li <sub>2</sub>	0,039276	0,001601187	0,45440	5,051804485

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 7.3: Representação dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de CO para diferentes tamanhos de cavidades.



Fonte: Elaborada pelo autor.

indicativo que cavidades com  $\Delta r$  maiores que  $2,10 a_0$  o efeito do confinamento nos autovalores de energia vibracional é muito pequeno.

Os autovalores de energia obtidos via minimização da equação (6.9) em relação ao parâmetro  $\gamma$  para as moléculas de  $N_2$ ,  $NaH$  e  $Li_2$  são mostrados nos gráficos apresentados nas figuras 7.4, 7.5 e 7.6. Nestes gráficos são mostrados os comportamentos das energias para diferentes regimes de confinamento.

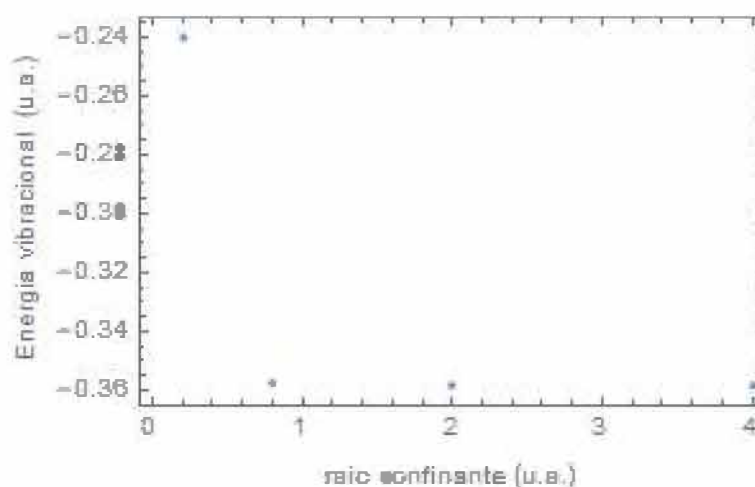
Observamos na Figura 7.4 que os autovalores de energia da molécula de  $N_2$  indicam que a mesma é mais estável entre os 3 casos estudados, e o confinamento faz com que o estado fundamental varie, aproximadamente, 0,11 hartree.

No gráfico 7.5, percebemos que o hidreto de sódio tem o maior aumento percentual de energia quando o confinamento é drástico ( $\Delta r = 0,2a_0$ ), se comparado com a cavidade de  $\Delta r = 4,0a_0$  o autovalor de energia aumenta, aproximadamente, 96 por cento.

A molécula de lítio apresenta na Figura 7.6 os menores valores de  $E$  para os casos onde  $\Delta r > 0,8a_0$ , isso indica que a molécula de Lítio é a menos estável dos três casos abordados.

Analisando os autovalores de energia, nas figuras 7.4, 7.5 e 7.6, para regimes confinantes com  $\Delta r = 0,2a_0$  e  $\Delta r = 0,4a_0$ , os autovalores de energia variam de formas diferentes, enquanto na molécula heteronuclear de  $NaH$  tem uma variação percentual

Figura 7.4: Representação dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de  $N_2$  para diferentes tamanhos de cavidades. Em unidades atômicas.

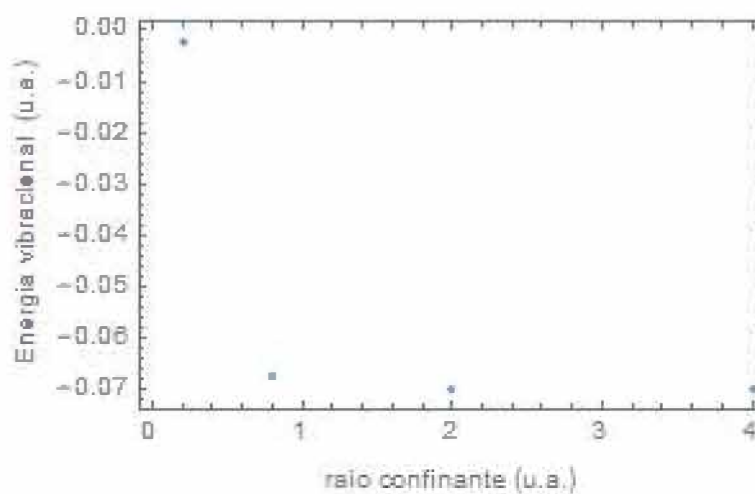


Fonte: Elaborada pelo autor.

alta (aproximadamente, 96,77 %). As moléculas homonucleares apresentam uma variação mais moderada quando comparadas com NaH (para  $N_2$  temos uma variação de, aproximadamente, 32,9 % e para  $Li_2$  temos uma variação de, aproximadamente, 48,2 %).

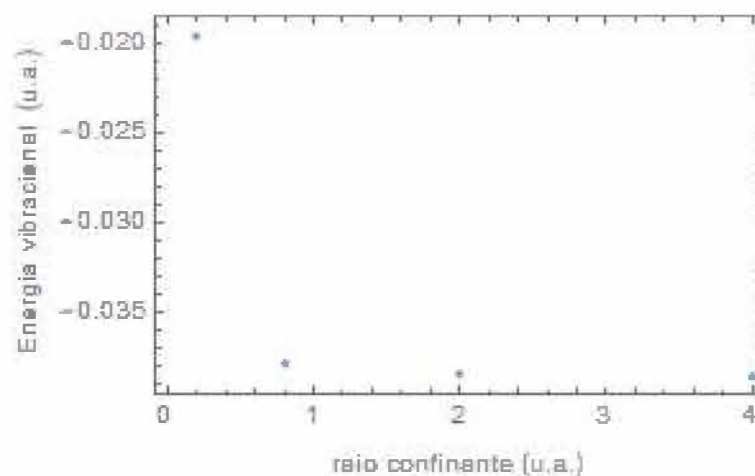
Comparando os autovalores de energia com regimes  $\Delta r = 2,0a_0$  e  $\Delta r =$

Figura 7.5: Representação dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de NaH para diferentes tamanhos de cavidades. Em unidades atômicas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 7.6: Representação dos autovalores de energia no estado fundamental das moléculas de  $Li_2$  para diferentes tamanhos de cavidades. Em unidades atômicas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

$4,0a_0$ , nota-se que a variação entre os autovalores é pequena, o que indica que a parede da cavidade ( $r_c$ ) causa pouco efeito na interação o que indica que a molécula tem o comportamento semelhante ao caso da molécula livre para os casos em que  $\Delta r > 2,0 a_0$ . Esse resultado também é encontrado para a molécula de  $H_2$  [45].

# Capítulo 8

## Conclusões

Com os resultados apresentados neste trabalho, nota-se que o formalismo usado pode ser adaptado para estudar a interação íon-dipolo e o potencial de Morse dentro de cavidades proteicas. No estudo do potencial íon-dipolo confinado, apesar das aproximações usadas, a metodologia proposta se mostra eficaz em representar o mecanismo dessa interação, pois nos testes feitos mostram que tanto usando o MP2 do *Gaussian09* quanto o método gráfico apresentado na Figura 7.1 a metodologia é adequada para o estudo da interação entre um íon e um dipolo confinados em cavidades esféricas. Na Figura 7.2 percebemos que quanto maior a cavidade, mais próximo de zero é a energia da interação  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$ . Ou seja, a energia dessa interação é diminuída para cavidades grandes, facilitando a dissociação da mesma. Verificamos que a energia térmica ( $E \approx 9,8 \cdot 10^{-4}$  hartree) é suficiente para a dissociação dessa interação entre o íon Fe e o dipolo CO somente quando o meio é a água e os raios das cavidades confinantes devem ser maiores que, aproximadamente, 5 u.a ( $E \approx -2 \cdot 10^{-4}$  hartree). Em contrapartida, para os outros dois valores de permissividades a energia térmica não seria suficiente para desfazer a interação  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$  quando confinados ( $E_{\text{vacuo}} \approx 4,9 \cdot 10^{-2}$  e  $E_{\text{ag.estruturada}} \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$ ).

Com os dados obtidos verificamos que para cavidades com  $r_c$  entre 4,9 e 5,7 u.a. os volumes correspondem aos volumes de cavidades de mioglobina [83], enquanto as cavidades com  $r_c$  entre, aproximadamente, 5,28 e 11,96 u.a. mimetizam as cavidades de hemoglobina [51, 52]. Verificando as tabelas 7.1, 7.2 e 7.3 temos autovalores de energia com comportamento anômalo para o conjunto de raios confinantes que mimetizam as cavidades de mioglobina. Apesar dos valores anômalos o confinamento em si confere estabilidade à ligação que pode ser desfeita quando esse confinamento é desfeito. Os resultados indicam que para armazenar o ligante [47, 48] a energia da interação deve ser alta o suficiente para não ser desfeita por outros tipos de energia como, por exemplo,

a energia térmica e o ligante, no caso o CO, possa interagir com outras partes da macromolécula. Por outro lado, cavidades com volumes que mimetizam cavidades da hemoglobina podem apresentar um autovalor de energia para o estado fundamental mais baixo, pois a função da hemoglobina é o transporte de ligantes [47, 48], assim as ligações nas cavidades de hemoglobinas devem ser dissociadas mais facilmente do que nas cavidades de mioglobinas.

O modelo que construímos aqui para a interação  $\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$  dentro da cavidade de uma hemoproteína sugere que dentro da cavidade não há outros tipos de moléculas quando o ligante está alojado no seu respectivo sítio. Assim, conferindo maior estabilidade na ligação. Quando o confinamento começa a ser desfeito, moléculas de águas entrariam no interior da cavidade diminuindo a energia de ligação até o ponto em que a energia térmica seria suficiente para desfazer a ligação entre o íon e o dipolo permanente. Dessa forma, permitindo o dipolo se desprender do sítio ligante de uma hemoproteína.

Estudos com o perfil de descrever cada tipo de interação que ocorre em biomoléculas são fundamentais para o desenvolvimento e engenharia de proteínas [38]. Assim, esse estudo, focado na interação íon-dipolo que ocorre no interior de cavidades esféricas, busca melhorar nossa compreensão do sistema e, por conseguinte, auxiliar nos avanços da engenharia de proteínas.

Em relação ao estudo do potencial de Morse confinado, os resultados numéricos obtidos para os autovalores de energia (Figuras 7.3, 7.4, 7.5 e 7.6) são razoáveis quando comparamos os sistemas confinados entre paredes de distância  $\Delta r > 4 a_0$  com os resultados para o caso livre tendendo aos valores de  $D_e$  apresentados na literatura [82]. Em outras palavras, os autovalores com  $\Delta r$  maiores que  $4 a_0$  se aproximam dos valores de energia da profundidade do poço ( $D_e$ ). Analisando os resultados nas Figuras 7.3, 7.4, 7.5 e 7.6, é possível notar que a energia aumenta com a diminuição da distância entre as paredes. Este aspecto pode ser entendido como um resultado direto do confinamento. Na Figura 7.3, vemos que o efeito do confinamento dos autovalores de energia vibracional para o ligante CO são pronunciados apenas em regimes de confinamento extremo ( $\Delta r = 0,35 a_0$ ).

É importante dar ênfase que a inclusão dos termos  $\frac{1}{x_c-x}$  e  $\frac{1}{x-x_{exc}}$  se mostra adequada para dar a característica confinante ao sistema abordado. Estes resultados reforçam que a abordagem apresentada inicialmente para o  $\text{H}_2$  [45] e pode ser adotada para outros sistemas confinados como um procedimento efetivo.

Concluimos, de forma geral, que a análise quantitativa, via método variacional, pode ser realizada devido à escolha de uma função teste baseada em resultados

anteriores usando o formalismo supersimétrico. Essa constatação é válida nos casos estudados tanto para interação íon-dipolo como para vibrações moleculares dentro de cavidades.

# Referências Bibliográficas

- 1 ZHANG, L. Z. et al. Molecular orbital confinement of a schiff base molecule in the nanoporous channels of MCM-41 host. *Chemical Physics Letters*, Elsevier BV, v. 358, n. 3-4, p. 278–283, may 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261402006061>.
- 2 GALLEGO, N. C. et al. Hydrogen confinement in carbon nanopores: Extreme densification at ambient temperature. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 35, p. 13794–13797, 2011. PMID: 21819066. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja202432x>.
- 3 RATHORE, N.; KNOTTS, T. A.; PABLO, J. J. de. Confinement effects on the thermodynamics of protein folding: Monte carlo simulations. *Biophysical Journal*, v. 90, n. 5, p. 1767 – 1773, 2006. ISSN 0006-3495. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006349506723633>.
- 4 ZERR, A. et al. Decomposition of alkanes at high pressures and temperatures. *High Pressure Research*, Taylor & Francis, v. 26, n. 1, p. 23–32, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08957950600608931>.
- 5 MAO, W. L. et al. X-ray - Induced Dissociation of H<sub>2</sub>O and formation of an O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub> alloy at high pressure. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 314, n. 5799, p. 636–638, 2006. ISSN 0036-8075. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/content/314/5799/636>.
- 6 COTTRELL, T. L. Molecular energy at high pressure. *Trans. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 47, p. 337–342, 1951. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9514700337>.
- 7 LEY-KOO, E.; CRUZ, S. A. The hydrogen atom and the H<sub>2</sub><sup>+</sup> and HeH<sup>++</sup> molecular ions inside prolate spheroidal boxes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 74, n. 8, p. 4603–4610, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.441649>.
- 8 CRUZ, S. A.; COLÍN-RODRÍGUEZ, R. Spheroidal confinement of a single electron and of the hydrogen atom, the H<sub>2</sub><sup>+</sup> and HeH<sup>++</sup> molecular ions with arbitrary nuclear positions along the major axis. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 109, n. 13, p. 3041–3054, nov. 2009. ISSN 1097-461X. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/qua.22257/abstract>.
- 9 SILVA, J. F. da; SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. The effect of confinement on the electronic energy and polarizability of a hydrogen molecular ion. *International*



*Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 116, n. 7, p. 497–503, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.25084>).

10 CIFTCI, H.; HALL, R. L.; SAAD, N. Study of a confined hydrogen-like atom by the asymptotic iteration method. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 109, n. 5, p. 931–937. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.21905>).

11 COLÍN-RODRÍGUEZ, R.; CRUZ, S. A. The hydrogen molecule inside prolate spheroidal boxes: full nuclear position optimization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 43, n. 23, p. 235102, 2010. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-4075/43/i=23/a=235102>).

12 MONTGOMERY, H.; AQUINO, N.; FLORES-RIVEROS, A. The ground state energy of a helium atom under strong confinement. *Physics Letters A*, v. 374, n. 19, p. 2044 – 2047, 2010. ISSN 0375-9601. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960110002549>).

13 SARSA, A.; SECH, C. L. Quantum confinement study of the  $H_2^+$  ion with the monte carlo approach. respective role of electron and nuclei confinement. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 45, n. 20, p. 205101, 2012. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-4075/45/i=20/a=205101>).

14 CRUZ, S. A.; OLIVARES-PILÓN, H. Comment on “the effect of confinement on the electronic energy and polarizability of a hydrogen molecular ion” by Josimar Fernando da Silva, Fabricio Ramos Silva and Elso Drigo Filho, *Int. J. Quantum Chem.* 2016, 116, 497–503. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 116, n. 24, p. 1891–1893. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.25298>).

15 SILVA, J. Fernando da; SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. Response to: “comment on ‘the effect of confinement on the electronic energy and polarizability of a hydrogen molecular ion’”. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 116, n. 24, p. 1894–1897. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.25297>).

16 GILLER, K. E.; CADISCH, G. Future benefits from biological nitrogen fixation: An ecological approach to agriculture. In: \_\_\_\_\_. *Management of Biological Nitrogen Fixation for the Development of More Productive and Sustainable Agricultural Systems: Extended versions of papers presented at the Symposium on Biological Nitrogen Fixation for Sustainable Agriculture at the 15th Congress of Soil Science, Acapulco, Mexico, 1994*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. p. 255–277. ISBN 978-94-011-0053-3. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-94-011-0053-3\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0053-3_13)).

17 SAKO, T.; CERNUSAK, I.; DIERCKSEN, G. H. F. Confined quantum systems: structure of the electronic ground state and of the three lowest excited electronic  $^1\Sigma_g^+$  states of the lithium molecule. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 37, n. 5, p. 1091, 2004. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-4075/37/i=5/a=012>).

18 KLOSTERMEIER, W.; FRANCK, E. U. Liquid mixtures of sodium and sodium hydride at high pressures and temperatures. *Berichte der Bunsengesellschaft für*

- physikalische Chemie*, Wiley, v. 86, n. 7, p. 606–612, jul 1982. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19820860706>).
- 19 WALEH, A.; LOEW, G. H. Quantum mechanical studies of the photodissociation of carbonylheme complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 104, n. 9, p. 2346–2351, maio 1982. ISSN 0002-7863. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00373a002>).
- 20 SPIRO, T. G.; SOLDATOVA, A. V.; BALAKRISHNAN, G. CO, NO and O<sub>2</sub> as vibrational probes of heme protein interactions. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 257, n. 2, p. 511–527, jan. 2013. ISSN 0010-8545. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854512001269>).
- 21 WEBER, C. et al. Renormalization of myoglobin–ligand binding energetics by quantum many-body effects. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 111, n. 16, p. 5790–5795, abr. 2014. ISSN 0027-8424, 1091-6490. Disponível em: <http://www.pnas.org/content/111/16/5790>).
- 22 SHIMIZU, T. et al. Gaseous O<sub>2</sub>, NO, and CO in Signal Transduction: Structure and Function Relationships of Heme-Based Gas Sensors and Heme-Redox Sensors. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 13, p. 6491–6533, jul. 2015. ISSN 0009-2665. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00018>).
- 23 SOLOMON, L. A.; KRONENBERG, J. B.; FRY, H. C. Control of Heme Coordination and Catalytic Activity by Conformational Changes in Peptide–Amphiphile Assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 25, p. 8497–8507, jun. 2017. ISSN 0002-7863. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.7b01588>).
- 24 GONZÁLEZ-BLANCO, O.; BRANCHADELL, V. Density functional study of the Fe–CO bond dissociation energies of Fe(CO)<sub>5</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 2, p. 778–783, dez. 1998. ISSN 0021-9606. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.478045>).
- 25 SOSA, R. M.; GARDIOL, P.; BELTRAME, G. Theoretical study of transition-element carbonyls MCO and carbenes MCH<sub>2</sub> (M=Ti, Fe, Ni) in the ground and first electronic excited states by DFT methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 69, n. 3, p. 371–386, jan. 1998. ISSN 1097-461X. Disponível em: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)69:3<371::AID-QUA15>3.0.CO;2-5/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)69:3<371::AID-QUA15>3.0.CO;2-5/abstract)).
- 26 VILLALTA, P. W.; LEOPOLD, D. G. A study of FeCO– and the 3Σ– and 5Σ– states of FeCO by negative ion photoelectron spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 10, p. 7730–7742, maio 1993. ISSN 0021-9606. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.464580>).
- 27 SCHULTZ, R. H.; CRELLIN, K. C.; ARMENTROUT, P. B. Sequential bond energies of iron carbonyl Fe(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 1-5): systematic effects on collision-induced dissociation measurements. *Journal of the American Chemical Society*, v. 113, n. 23, p. 8590–8601, nov. 1991. ISSN 0002-7863. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00023a003>).

- 28 SUN, Y. et al. Investigations of Heme Ligation and Ligand Switching in Cytochromes P450 and P420. *Biochemistry*, v. 52, n. 34, p. 5941–5951, ago. 2013. ISSN 0006-2960. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/bi400541v>.
- 29 MARTIN, C. E. et al. Understanding the kinetics of ligand binding to globins with molecular dynamics simulations: the necessity of multiple state models. *Drug Discovery Today: Technologies*, v. 17, n. Supplement C, p. 22–27, out. 2015. ISSN 1740-6749. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1740674915000414>.
- 30 JAIN, R.; CHAN, M. K. Mechanisms of ligand discrimination by heme proteins. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, v. 8, n. 1-2, p. 1–11, jan. 2003. ISSN 0949-8257, 1432-1327. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00775-002-0405-8>.
- 31 CAPECE, L. et al. Small ligand–globin interactions: Reviewing lessons derived from computer simulation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*, v. 1834, n. 9, p. 1722–1738, set. 2013. ISSN 1570-9639. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S157096391300109X>.
- 32 SHAPIRO, D. B. et al. Nanosecond optical rotatory dispersion spectroscopy: application to photolyzed hemoglobin-CO kinetics. *Biophysical Journal*, v. 68, n. 1, p. 326–334, jan. 1995. ISSN 0006-3495. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006349595801918>.
- 33 TSUBAKI, M.; SRIVASTAVA, R. B.; YU, N. T. Resonance Raman investigation of carbon monoxide bonding in (carbon monoxy)hemoglobin and -myoglobin: detection of iron-carbon monoxide stretching and iron-carbon-oxygen bending vibrations and influence of the quaternary structure change. *Biochemistry*, v. 21, n. 6, p. 1132–1140, mar. 1982. ISSN 0006-2960. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/bi00535a004>.
- 34 KUSHKULEY, B.; STAVROV, S. S. Theoretical study of the distal-side steric and electrostatic effects on the vibrational characteristics of the FeCO unit of the carbonylheme proteins and their models. *Biophysical Journal*, v. 70, n. 3, p. 1214–1229, mar. 1996. ISSN 0006-3495. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006349596796807>.
- 35 BRUNORI, M.; BOURGEOIS, D.; VALLONE, B. The structural dynamics of myoglobin. *Journal of Structural Biology*, v. 147, n. 3, p. 223–234, set. 2004. ISSN 1047-8477. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1047847704001017>.
- 36 CASTRO, M.; SALAHUB, D. R.; FOURNIER, R. A density functional study of FeCO, FeCO–, and FeCO+. *The Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 11, p. 8233–8239, jun. 1994. ISSN 0021-9606. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.466766>.
- 37 MOUAWAD, L.; MARÉCHAL, J.-D.; PERAHIA, D. Internal cavities and ligand passageways in human hemoglobin characterized by molecular dynamics simulations. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*,

- v. 1724, n. 3, p. 385–393, ago. 2005. ISSN 0304-4165. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304416505001583>).
- 38 KODER, R. L. et al. Design and engineering of an O<sub>2</sub> transport protein. *Nature*, v. 458, n. 7236, p. nature07841, mar. 2009. ISSN 1476-4687. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature07841>).
- 39 NASTRI, F. et al. "Design and engineering of artificial oxygen-activating metalloenzymes". *The Royal Society of Chemistry*, v. 45, n. 18, p. 5020–5054. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00923E>).
- 40 MERZBACHER, E. *Quantum Mechanics*. 3 edition. ed. New York: Wiley, 1997. ISBN 9780471887027.
- 41 SCHIFF, L. I. *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, 1968. ISBN 978-0070856431. Disponível em: <https://www.amazon.com/Quantum-Mechanics-Schiff-L-I/dp/0070856435?SubscriptionId=AKIAIOBINVZYXZQZ2U3A&tag=chimbori05-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=0070856435>).
- 42 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2nd edition. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2004. ISBN 9780131118928.
- 43 COOPER, F.; KHARE, A.; SUKHATME, U. Supersymmetry and quantum mechanics. *Physics Reports*, v. 251, n. 5, p. 267–385, jan. 1995. ISSN 0370-1573. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037015739400080M>).
- 44 DRIGO FILHO, E. *Supersimetria aplicada à mecânica quântica: estudo da equação de Schrödinger*. [S.l.]: SciELO - Editora UNESP, 2009. Google-Books-ID: mtt4CQAAQBAJ. ISBN 9788539304523.
- 45 SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. A new type of confinement for the Morse potential. *Chemical Physics Letters*, v. 498, n. 1, p. 198–202, set. 2010. ISSN 0009-2614. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261410011218>).
- 46 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Morse potential energy spectra through the variational method and supersymmetry. *Physics Letters A*, v. 269, n. 5, p. 269–276, maio 2000. ISSN 0375-9601. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037596010000267X>).
- 47 VOET, J. G. V. D. *Biochemistry, Binder Ready Version*. JOHN WILEY & SONS INC, 2010. ISBN 0470917458. Disponível em: [https://www.ebook.de/de/product/16567692/donald\\\_voet\\\_judith\\\_g\\\_voet\\\_biochemistry\\\_binder\\\_ready\\\_version.html](https://www.ebook.de/de/product/16567692/donald\_voet\_judith\_g\_voet\_biochemistry\_binder\_ready\_version.html)).
- 48 NELSON, M. M. C. D. L. *Lehninger Principles of Biochemistry*. WORTH PUBL INC, 2012. ISBN 1429234148. Disponível em: [https://www.ebook.de/de/product/19376827/david\\\_l\\\_nelson\\\_michael\\\_m\\\_cox\\\_lehninger\\\_principles\\\_of\\\_biochemistry.html](https://www.ebook.de/de/product/19376827/david\_l\_nelson\_michael\_m\_cox\_lehninger\_principles\_of\_biochemistry.html)).

- 49 PERUTZ, M. F. et al. Structure of hæmoglobin: a three-dimensional fourier synthesis at 5.5-Å. resolution, obtained by x-ray analysis. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 185, n. 4711, p. 416, 1960. Disponível em: <http://www.physics.muni.cz/biophys/Literature/perutz1960.pdf>.
- 50 SONAVANE, S.; CHAKRABARTI, P. Cavities and atomic packing in protein structures and interfaces. *PLoS computational biology*, Public Library of Science, v. 4, n. 9, p. e1000188, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1000188>.
- 51 MILANI, M. et al. Heme-Ligand Tunneling in Group I Truncated Hemoglobins. *Journal of Biological Chemistry*, v. 279, n. 20, p. 21520–21525, maio 2004. ISSN 0021-9258, 1083-351X. Disponível em: <http://www.jbc.org/content/279/20/21520>.
- 52 LIANG, J.; WOODWARD, C.; EDELSBRUNNER, H. Anatomy of protein pockets and cavities: Measurement of binding site geometry and implications for ligand design. *Protein Science*, v. 7, n. 9, p. 1884–1897, set. 1998. ISSN 1469-896X. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pro.5560070905/abstract>.
- 53 LIN, Y.-W.; WANG, J. Structure and function of heme proteins in non-native states: A mini-review. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 129, n. Supplement C, p. 162–171, dez. 2013. ISSN 0162-0134. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013413001785>.
- 54 TOKITA, Y.; NAKATSUJI, H. Ground and Excited States of Hemoglobin CO and Horseradish Peroxidase CO: SAC/SAC-CI Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 16, p. 3281–3289, abr. 1997. ISSN 1520-6106. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp963805v>.
- 55 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Supersymmetric variational energies of 3d confined potentials. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 320, n. 2-3, p. 95–102, 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960103016906>.
- 56 COLÍN-RODRÍGUEZ, R.; CRUZ, S. A. The hydrogen molecule inside prolate spheroidal boxes: full nuclear position optimization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 43, n. 23, p. 235102, 2010. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-4075/43/23/235102/meta>.
- 57 BORGES, G. R. P.; DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Variational supersymmetric approach to evaluate Fokker–Planck probability. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 389, n. 18, p. 3892–3899, set. 2010. ISSN 0378-4371. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437110004577>.
- 58 ARAUJO, J. C. B. d.; BORGES, G. R. P.; DRIGO FILHO, E. Supersymmetry, variational method and Lennard-Jones (12,6) potential. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p. 41–44, jan. 2006. ISSN 1806-1117. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_abstract&pid=S1806-11172006000100006&lng=en&nrm=iso&tlng=es](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1806-11172006000100006&lng=en&nrm=iso&tlng=es).

- 59 SANTOS, C. d. S. dos; DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Quantum confinement in hydrogen bond. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 115, n. 12, p. 765–770, jun. 2015. ISSN 1097-461X. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/qua.24894/abstract>).
- 60 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Supersymmetry, variational method and hult en potential. *Modern Physics Letters A*, v. 10, n. 22, p. 1613–1618, jul. 1995. ISSN 0217-7323. Disponível em: <http://www-worldscientific-com.ez87.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1142/S0217732395001733>).
- 61 ALVES, N. A.; DRIGO FILHO, E. The factorisation method and supersymmetry. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 21, n. 15, p. 3215, 1988. ISSN 0305-4470. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/21/i=15/a=010>).
- 62 DUTT, R.; KHARE, A.; SUKHATME, U. P. Supersymmetry, shape invariance, and exactly solvable potentials. *American Journal of Physics*, v. 56, n. 2, p. 163–168, fev. 1988. ISSN 0002-9505. Disponível em: <http://aapt-scitation-org.ez87.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1119/1.15697>).
- 63 SUKUMAR, C. V. Supersymmetric quantum mechanics of one-dimensional systems. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 18, n. 15, p. 2917, 1985. ISSN 0305-4470. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/18/i=15/a=020>).
- 64 JIA, C.-S. et al. Shape invariance and the supersymmetry WKB approximation for a diatomic molecule potential. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 33, n. 39, p. 6993, 2000. ISSN 0305-4470. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/33/i=39/a=313>).
- 65 BATAEL, H. de O. et al. Operadores-escada generalizados para sistemas quânticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, FapUNIFESP (SciELO), v. 40, n. 2, sep 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2017-0189>).
- 66 BORGES, G. R. P.; DRIGO FILHO, E. Supersymmetry, variational method and the Lennard–Jones (12, 6) potential. *International Journal of Modern Physics A*, World Scientific, v. 16, n. 27, p. 4401–4407, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S0217751X0100547X>).
- 67 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. Elsevier LTD, Oxford, 2011. ISBN 0123919274. Disponível em: [https://www.ebook.de/de/product/15567698/jacob\\\_n\\\_israelachvili\\\_intermolecular\\\_and\\\_surface\\\_forces.html](https://www.ebook.de/de/product/15567698/jacob\_n\_israelachvili\_intermolecular\_and\_surface\_forces.html)).
- 68 SIDGWICK, N. V. Appendix. a table of dipole moments. *Trans. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 30, p. B00i–Blxxxvi, 1934. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/TF93430BB00I>).
- 69 ATKINS, R. S. F. P. W. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 2010. ISBN 0199541426. Disponível em: [https://www.ebook.de/de/product/13022620/peter\\\_w\\\_atkins\\\_ronald\\\_s\\\_friedman\\\_molecular\\\_quantum\\\_mechanics.html](https://www.ebook.de/de/product/13022620/peter\_w\_atkins\_ronald\_s\_friedman\_molecular\_quantum\_mechanics.html)).

- 70 MORSE, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Physical Review*, v. 34, n. 1, p. 57, 1929. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.57>).
- 71 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Supersymmetry, variational method and hult en potential. *Modern Physics Letters A*, v. 10, n. 22, p. 1613–1618, jul. 1995. ISSN 0217-7323. Disponível em: <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217732395001733>).
- 72 MEIJA, J. et al. Atomic weights of the elements 2013 (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, De Gruyter, v. 88, n. 3, p. 265–291, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>).
- 73 FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, revision A. 1. *Gaussian Inc. Wallingford CT*, v. 27, p. 34, 2009.
- 74 BORON, I. et al. Ligand uptake in mycobacterium tuberculosis truncated hemoglobins is controlled by both internal tunnels and active site water molecules. *F1000Research*, v. 4, jul. 2015. ISSN 2046-1402. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4591903/>).
- 75 STAVROV, S. S. Structure of A 0, A 1 and A 3 conformational substates of carbonmonoxy myoglobin. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, v. 3, n. 3, p. 261–264, jan. 2014. ISSN 2212-8794. Disponível em: <https://content.iospress.com/articles/biomedical-spectroscopy-and-imaging/bsi073>).
- 76 BOHLEBER, P.; WAGNER, N.; EISEN, O. Permittivity of ice at radio frequencies: Part ii. artificial and natural polycrystalline ice. *Cold Regions Science and Technology*, Elsevier, v. 83, p. 13–19, 2012. ISSN 0165-232X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165232X12001103>).
- 77 MALMBERG, C.; MARYOTT, A. Dielectric constant of water from 0<sup>0</sup> to 100<sup>0</sup>C. *J Res Nat Bureau Stand*, v. 56, p. 1–8, 1956. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/56e2/8470a5bd92aeb83b20d6c39bef47ab6d55fc.pdf>).
- 78 RASMUSSEN, C. J. et al. Cavitation in metastable liquid nitrogen confined to nanoscale pores. *Langmuir*, v. 26, n. 12, p. 10147–10157, 2010. PMID: 20210340. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la100268q>).
- 79 JOHNSON, C. Tritium behavior in lithium ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, v. 270, n. 1, p. 212 – 220, 1999. ISSN 0022-3115. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311598009052>).
- 80 SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 9, p. 2419 – 2430, 2010. ISSN 0378-7753. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309020564>).
- 81 BRIMACOMBE, J. Alkylation of monosaccharides using sodium hydride. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. (Ed.). *General Carbohydrate Method*. Academic Press, 1972. p. 376 – 378. ISBN 978-0-12-746206-6. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780127462066500758>).

82 VARSHNI, Y. Approximations for the inner branch of potential curves of diatomic molecules. *Canadian journal of chemistry*, NRC Research Press, v. 66, n. 4, p. 763–766, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1139/v88-132>).

83 BRUNORI, M.; GIBSON, Q. H. Cavities and packing defects in the structural dynamics of myoglobin. *EMBO reports*, EMBO Press, v. 2, n. 8, p. 674–679, 2001. ISSN 1469-221X. Disponível em: <http://embor.embopress.org/content/2/8/674>).



# Apêndice A

## *Script* usado no cálculo da interação íon-dipolo confinados

Disponibilizamos o *script* usado no *software Mathematica* para a realização dos cálculos da energia de interação entre  $\text{Fe}^{2+}$ –CO confinados em cavidades esféricas para o caso do raio confinante igual a aproximadamente,  $11,9589 a_0$  e a permissividade do meio é a água.

```

Clear["Global`*"]
|apaga

(*Determinando a função de onda do problema*)

W = a -  $\frac{a}{r} + \frac{1}{rc - r} + \frac{1}{rm - r}$ 
a -  $\frac{a}{r} + \frac{1}{-r + rc} + \frac{1}{-r + rm}$ 

Veff = W^2 - D[W, r]
|derivada
-  $\frac{a}{r^2} - \frac{1}{(-r + rc)^2} - \frac{1}{(-r + rm)^2} + \left(a - \frac{a}{r} + \frac{1}{-r + rc} + \frac{1}{-r + rm}\right)^2$ 

ψ = e∫-W dr
e-a r + a Log[r] (r - rc) (r - rm)

(*Definindo o valor dos parâmetros*)

(*raios de confinamento,
rmin é a distância entre o fe e c + metade da distância do C-O*)
|notar

rm = 4.629828672
4.62983

rc = 11.9589
11.9589

(*onde m1 é a massa do carbono e m2 é a massa
do oxigenio em massa de eletron fonte:http://ciaaw.org*)

m1 = 21874.1
21874.1

m2 = 29165.5
29165.5

(*m é a massa reduzida do dipolo*)

m =  $\frac{m1 * m2}{m1 + m2}$ 
12499.5

(*momento do dipolo CO*)

uco = 0.04799846
0.0479985

(*carga líquida do ion Fe*)

Z = 2
2

```

2 | *confined\_agua\_1 parameters\_hip1\_rc=11.9\_with rmin\_modf\_final\_correto\_cruel\_msm.nb*

```

e = 1
1

(*permissividade do meio: podemos usar tanto a água, gelo ou vácuo*)

(*epsilon = 1*)

(*epsilon=3.17*)

In[1]:= epsilon = 74.828
Out[1]= 74.828

(*numero quantico relacionado com o momento angular*)

l = 0
0

(*constante de planck*)

hbar = 1
1

cte =  $\frac{Z * e * uco}{epsilon}$ 
0.0161214

(*Definindo o Hamiltoniano do sistema*)

Vo =  $\frac{2 * m}{hbar^2} * \left( 1 (1 + 1) - \frac{Z * e * uco}{epsilon} \right) * \frac{1}{r^2}$ 
-  $\frac{403.019}{r^2}$ 

Hamil = -D[D[ψ, r], r] + Vo * ψ
[·] [derivada]

- 2 e-a r+a Log[r] - 2 e-a r+a Log[r]  $\left( -a + \frac{a}{r} \right) (-11.9589 + r) -$ 
2 e-a r+a Log[r]  $\left( -a + \frac{a}{r} \right) (-4.62983 + r) -$ 
e-a r+a Log[r]  $\left( -a + \frac{a}{r} \right)^2 (-11.9589 + r) (-4.62983 + r) -$ 
 $\frac{403.019 e^{-a r+a \text{Log}[r]} (-11.9589 + r) (-4.62983 + r)}{r^2} +$ 
 $\frac{a e^{-a r+a \text{Log}[r]} (-11.9589 + r) (-4.62983 + r)}{r^2}$ 

(*Cálculo da energia variacional*)

```

**FindMinimum** $\left[\frac{\text{NIntegrate}[\psi * \text{Hamil} * r^2, \{r, \text{rm}, \text{rc}\}]}{\text{NIntegrate}[\psi * \psi * r^2, \{r, \text{rm}, \text{rc}\}]}, \{a\}\right]$   
 encuentra o mínimo

NIntegrate::inumr: The integrand

$$e^{-a r+a \text{Log}[r]} \left( -2 e^{-a r+a \text{Log}[r]} - 2 e^{-a r+a \text{Log}[r]} \left( -a + \frac{a}{r} \right) (-11.9589 + r) - 2 e^{-a r+a \text{Log}[r]} \left( -a + \frac{a}{r} \right) (-4.62983 + r) - e^{-a r+a \text{Log}[r]} \left( -a + \frac{a}{r} \right)^2 (-11.9589 + r) (-4.62983 + r) - \frac{403.019 e^{-a r+a \text{Log}[r]} (-11.9589 + r) (-4.62983 + r)}{r^2} + \frac{a e^{-a r+a \text{Log}[r]} (-11.9589 + r) (-4.62983 + r)}{r^2} \right) (-11.9589 + r) (-4.62983 + r) r^2 \text{ has evaluated}$$

to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries {{4.62983, 11.9589}}. >>

NIntegrate::inumr:

The integrand  $e^{-2 a r+2 a \text{Log}[r]} (-11.9589 + r)^2 (-4.62983 + r)^2 r^2$  has evaluated to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries {{4.62983, 11.9589}}. >>

NIntegrate::inumr: The integrand

$$e^{-a r+a \text{Log}[r]} \left( -2 e^{-a r+a \text{Log}[r]} - 2 e^{-a r+a \text{Log}[r]} \left( -a + \frac{a}{r} \right) (-11.9589 + r) - 2 e^{-a r+a \text{Log}[r]} \left( -a + \frac{a}{r} \right) (-4.62983 + r) - e^{-a r+a \text{Log}[r]} \left( -a + \frac{a}{r} \right)^2 (-11.9589 + r) (-4.62983 + r) - \frac{403.019 e^{-a r+a \text{Log}[r]} (-11.9589 + r) (-4.62983 + r)}{r^2} + \frac{a e^{-a r+a \text{Log}[r]} (-11.9589 + r) (-4.62983 + r)}{r^2} \right) (-11.9589 + r) (-4.62983 + r) r^2 \text{ has evaluated}$$

to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries {{4.62983, 11.9589}}. >>

General::stop: Further output of NIntegrate::inumr will be suppressed during this calculation. >>

FindMinimum::lstol:

The line search decreased the step size to within the tolerance specified by AccuracyGoal and PrecisionGoal but was unable to find a sufficient decrease in the function. You may need more than MachinePrecision digits of working precision to meet these tolerances. >>

{-10.9379, {a -> 1.75737}}

$$\mathbf{E1} = \frac{-10.937858972642628}{2 * m}$$

-0.000437532

## Apêndice B

### *Script* usado no cálculo do potencial de Morse confinado

Disponibilizamos o *script* usado no *software Mathematica* para a realização dos cálculos do potencial de Morse confinado para a molécula de CO em uma cavidade que a distância entre as paredes é de, aproximadamente,  $0,35 a_0$ .

```

Clear["Global`*"]
|apaga

(*Massa dos átomos da molécula em unidades atômicas*)

mC = 21874.1
21874.1

mO = 29165.5
29165.5

(*massa reduzida da molécula*)


$$\mu = \frac{mC * mO}{mC + mO}$$

12499.5

(*Valor da profundidade do poço do potencial de Morse*)

Dct = 0.412531
0.412531

(*parâmetro relacionado a frequencia vibracional em u.a.*)

a = 1.2168590287151555`
1.21686

(*parâmetro de Morse em u.a.*)

we = 0.0098863819
0.00988638

(*h cortado em u.a.*)

hbar = 1
1


$$\lambda = \sqrt{\frac{2 * \mu * Dct}{(a^2) * (hbar^2)}}$$

83.4544

(*posição de equilíbrio*)

re = 2.1321778329
2.13218

xe = a * re
2.59456

(*r_exc seria a parede a "esquerda" de r_e*)

rmin = 0.9
0.9

```

2 | morse conf num dr=2 para CO.nb

$$x_{\max} = 1.1 * \frac{x_e}{a}$$

2.3454

(\*r\_c seria a parede a "direita" de r\_e\*)

$$r_{\max1} = x_{\max} / a$$

1.92742

$$x_{\min} = \frac{x_e}{a} * r_{\min}$$

1.91896

$$r_{\min1} = x_{\min} / a$$

1.57698

(\*delta r que é a distância entre as paredes\*)

$$\text{deltr} = r_{\max1} - r_{\min1}$$

0.35044

(\*superpotencial sugerido para o caso confinado\*)

$$W = -\lambda * e^{-(x-x_e)} - \frac{(1+1)}{x} + \gamma + \frac{1}{x_{\max} - x} - \frac{1}{x - x_{\min}}$$

$$-83.4544 e^{2.59456-x} + \frac{1}{2.3454 - x} - \frac{1}{-1.91896 + x} - \frac{1+1}{x} + \gamma$$

(\*potencial obtido superpotencial W\*)

$$V_{\text{ef}} = (W)^2 - \partial_x W$$

$$-83.4544 e^{2.59456-x} - \frac{1}{(2.3454 - x)^2} - \frac{1}{(-1.91896 + x)^2} - \frac{1+1}{x^2} + \left( -83.4544 e^{2.59456-x} + \frac{1}{2.3454 - x} - \frac{1}{-1.91896 + x} - \frac{1+1}{x} + \gamma \right)^2$$

(\*potencial de Morse\*)

$$V_0 = (\lambda^2) * (e^{-2*(x-x_e)} - 2 * e^{-(x-x_e)})$$

$$6964.64 (-2 e^{2.59456-x} + e^{-2(-2.59456+x)})$$

$$f_u = \int W dx$$

$$1117.51 e^{-1 \cdot x} + x \gamma - 1 \cdot \text{Log}[-2.3454 + x] - 1 \cdot \text{Log}[-1.91896 + x] - \text{Log}[x] - 1 \text{Log}[x]$$

(\*função de onda teste sugerida\*)

$$\psi = e^{-f_u}$$

$$e^{-1117.51 e^{-1 \cdot x} - x \gamma + 1 \text{Log}[x]} (-2.3454 + x)^1 \cdot (-1.91896 + x)^1 \cdot x$$

$$\psi_1 = \psi$$

$$e^{-1117.51 e^{-1 \cdot x} - x \gamma + 1 \text{Log}[x]} (-2.3454 + x)^1 \cdot (-1.91896 + x)^1 \cdot x$$

$$1 = 0$$

0

$$\xi = \partial_x (\partial_x \psi_1)$$

$$\begin{aligned} & 2 \cdot e^{-1117.51 e^{-1} \cdot x - x \gamma} (-2.3454 + x)^1 \cdot + 2 \cdot e^{-1117.51 e^{-1} \cdot x - x \gamma} (-1.91896 + x)^1 \cdot + \\ & 2 \cdot e^{-1117.51 e^{-1} \cdot x - x \gamma} x - 1117.51 e^{-1117.51 e^{-1} \cdot x - 1. x - x \gamma} (-2.3454 + x)^1 \cdot (-1.91896 + x)^1 \cdot x + \\ & 2 e^{-1117.51 e^{-1} \cdot x - x \gamma} (-2.3454 + x)^1 \cdot (-1.91896 + x)^1 \cdot (1117.51 e^{-1} \cdot x - \gamma) + \\ & 2 \cdot e^{-1117.51 e^{-1} \cdot x - x \gamma} (-2.3454 + x)^1 \cdot x (1117.51 e^{-1} \cdot x - \gamma) + \\ & 2 \cdot e^{-1117.51 e^{-1} \cdot x - x \gamma} (-1.91896 + x)^1 \cdot x (1117.51 e^{-1} \cdot x - \gamma) + \\ & e^{-1117.51 e^{-1} \cdot x - x \gamma} (-2.3454 + x)^1 \cdot (-1.91896 + x)^1 \cdot x (1117.51 e^{-1} \cdot x - \gamma)^2 \end{aligned}$$

(\*cálculo do parâmetro relacionado com a energia e  
minimização da mesma em relação ao parâmetro variacional  $\gamma$ \*)

$$\text{NMinimize}\left[\frac{\text{NIntegrate}[\psi_1 * (-\xi + V_0 * \psi_1), \{x, x_{\min}, x_{\max}\}]}{\text{NIntegrate}[\psi_1 * \psi_1, \{x, x_{\min}, x_{\max}\}]}, \{\gamma\}\right]$$

NIntegrate::inumr:

The integrand  $e^{-1117.51 e^{-1} \cdot x - x \gamma} \ll 3 \gg (-2. e^{-1117.51 e^{\text{Times}[\ll 2 \gg] - x} \gamma} (-2.3454 + x)^1 - 2. e^{-1117.51 e^{\text{Times}[\ll 2 \gg] - x} \gamma} (-1.91896 + x)^1 - 2. e^{-1117.51 e^{\text{Times}[\ll 2 \gg] - x} \gamma} x + 1117.51 \ll 3 \gg x + \ll 1 \gg - 2. e^{-1117.51 e^{\ll 1 \gg - x} \gamma} (-2.3454 + x)^1 \cdot x (1117.51 e^{-1} \cdot x - \gamma) - 2. e^{-1117.51 e^{\text{Times}[\ll 2 \gg] - x} \gamma} (-1.91896 + x)^1 \cdot x (1117.51 e^{-1} \cdot x - \gamma) - e^{-1117.51 e^{\text{Times}[\ll 2 \gg] - x} \gamma} (-2.3454 + x)^1 \cdot (-1.91896 + x)^1 \cdot x (1117.51 e^{\text{Times}[\ll 2 \gg] - x} \gamma - \gamma)^2)$  has evaluated to

non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries {{1.91896, 2.3454}}. >>

NIntegrate::inumr:

The integrand  $e^{-2235.02 e^{-1} \cdot x - 2 x \gamma} (-2.3454 + x)^2 \cdot (-1.91896 + x)^2 \cdot x^2$  has evaluated to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries {{1.91896, 2.3454}}. >>

NIntegrate::inumr:

The integrand  $e^{-2235.02 e^{-1} \cdot x - 2 x \gamma} (-2.3454 + x)^2 \cdot (-1.91896 + x)^2 \cdot x^2$  has evaluated to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries {{1.91896, 2.3454}}. >>

General::stop: Further output of NIntegrate::inumr will be suppressed during this calculation. >>

Power::infy: Infinite expression  $\frac{1}{0}$  encountered. >>

Infinity::indet: Indeterminate expression 0. ComplexInfinity encountered. >>

Power::infy: Infinite expression  $\frac{1}{0}$  encountered. >>

Infinity::indet: Indeterminate expression 0. ComplexInfinity encountered. >>

NMinimize::nnum: The function value Indeterminate is not a number at  $\{\gamma\} = \{106.636\}$ . >>

{-4356.03,  $\{\gamma \rightarrow 70.7206\}}$ }

(\*cálculo da energia\*)

$$E_m = -4356.032414393714 \cdot (a^2) / (2 \cdot \mu)$$

-0.258018



## Apêndice C

# Artigo “Operadores-escada generalizados para sistemas quânticos”

Disponibilizamos o artigo de revisão “Operadores-escada generalizados para sistemas quânticos” que aborda o método de fatorização da equação de Schrödinger.

# Operadores-escada generalizados para sistemas quânticos

## Ladder operators for quantum systems

Hugo de Oliveira Batael<sup>1</sup>, Josimar Fernando da Silva\*<sup>1</sup>, Alexandre Nogueira da Silva<sup>1</sup>, Saiara Fabiana Menezes dos Santos<sup>1</sup>, Elso Drigo Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Câmpus São José do Rio Preto, São José do Rio Preto, SP, Brasil.

Recebido em 14 de Junho, 2017. Revisado em 16 de Agosto, 2017. Aceito em 19 de Agosto, 2017.

A superálgebra vem sendo aplicada na resolução de diversos problemas quânticos. Ela permite, por exemplo, obter soluções para potenciais exatamente solúveis e ampliar a construção de operadores de criação e destruição. Neste trabalho, o método de construção dos operadores-escada generalizados é revisado e usado para obter os autovalores de energia e as autofunções de dois potenciais, a partícula em uma caixa unidimensional e o potencial de Rosen-Morse unidimensional.

**Palavras-chave:** supersimetria; mecânica quântica; *shape invariance*; operadores-escada generalizados; partícula em uma caixa; potencial de Rosen-Morse.

Supersymmetry has been applied to obtain the solution of several kinds of quantum problems. For example, it allows us to solve the Schrödinger equation and to introduce the creation and annihilation operators. In this work, the method to obtain the generalized ladder operators is revised and it is used to determine the energy eigenvalues and the eigenfunctions for two potentials, a particle in a box and the one-dimensional Rosen-Morse potential.

**Keywords:** supersymmetry; quantum mechanics; shape invariance; ladder operators; particle in a box; Rosen-Morse potential.

## 1. Introdução

Em estudos envolvendo sistemas descritos pela Mecânica Quântica, podemos fazer uso do formalismo da supersimetria para a resolução da equação de Schrödinger [1,2]. Em comparação à resolução direta da equação de Schrödinger independente do tempo, este formalismo permite, por exemplo, uma simplificação dos cálculos e atacar outros tipos de problemas, como aqueles envolvendo potenciais parcialmente solúveis [3–6]. Assim, essa abordagem tem motivado muitos estudos e estendido a compreensão sobre diversos sistemas quânticos (vide, por exemplo, Ref. [3–20]).

O tratamento envolvendo a supersimetria em Mecânica Quântica pode ser visto como generalização do método de fatorização [1,2]. Neste sentido, são introduzidos os operadores que fatorizam a equação de Schrödinger. Assim, ao invés de resolver uma equação diferencial de segunda ordem, é preciso resolver uma equação diferencial de primeira ordem, conhecida como equação de Riccati [21].

O formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica pode ser aplicado em diversos contextos. Em especial, ele é útil para estudar potenciais exatamente solúveis [1–3,7–16] e parcialmente solúveis [1–6,18]. Em potenciais exatamente solúveis, o formalismo oferece duas vias de solução: através da Hierarquia de Hamiltonianos [1–3,7,

11] e usando a chamada *Shape Invariance* do potencial [1,2,9,10,12–16].

Em potenciais para os quais não é possível determinar soluções analíticas exatas, a superálgebra ainda é útil como suporte nos métodos aproximativos, tais como perturbativo [1], aproximação WKB [13] e variacional [2,3,18]. Recentemente, a superálgebra tem sido empregada para auxiliar a solução da equação de Fokker-Planck [18,20] e para a obtenção de funções de onda teste (*ansatz*) para o estudo de interações intermoleculares [17,19].

Problemas que envolvem sistemas quânticos em que os potenciais tratados são invariantes na sua forma funcional por transformações de supersimetria (*shape invariant*) podem ser resolvidos via superálgebra usando os operadores-escada generalizados [9,12] que atuam simultaneamente na coordenada espacial e no parâmetro da *shape invariance*.

É oportuno lembrar que a construção de operadores-escada permite determinar estados coerentes [22–25] para os sistemas estudados. Em termos didáticos, os estados coerentes são discutidos na referência [26], enquanto a aplicação deste formalismo pode ser vista, por exemplo, nas referências [27] e [28]. Esses estados encontram aplicação em diferentes contextos, sendo particularmente importantes em óptica quântica [29,30].

Neste trabalho é feito uma revisão do formalismo que leva a construção dos operadores de criação e des-

\*Endereço de correspondência: josimarfsilva@sjrp.unesp.br.

truição para potenciais *shape invariant*, incluindo detalhes algébricos normalmente omitidos nos textos técnicos que tratam do assunto. Depois, são usados os operadores-escada generalizados para obter os autovalores de energia e as autofunções para dois exemplos particulares, a partícula em uma caixa unidimensional e o potencial de Rosen-Morse unidimensional. A partícula em uma caixa constitui um exemplo peculiar, pois não exibe uma invariância explícita, sendo necessária uma discussão mais aprofundada desse caso. O potencial de Rosen-Morse, por seu turno, embora tenha solução conhecida, não conta ainda com a descrição dos operadores-escada indicada aqui.

Embora o formalismo apresentado aqui se concentre em problemas unidimensionais, ele pode ser diretamente estendido para sistemas com mais dimensões.

Na próxima seção, a metodologia adotada é apresentada. Em seguida, a metodologia é aplicada ao problema da partícula em uma caixa [2, 12, 31]. Depois, um caso particular do potencial de Rosen-Morse unidimensional ( $V(x) \propto -\text{sech}^2(x)$ ) [7, 10] é estudado. Por fim, na última seção, são indicadas as conclusões a cerca do formalismo adotado.

## 2. Metodologia

Consideremos um sistema quântico descrito por um potencial e cujo Hamiltoniano associado pode ser fatorizado em termos de dois operadores de primeira ordem [2]:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) = A^+ A^- + E_0, \quad (1)$$

nessa expressão  $H$  é o Hamiltoniano do sistema,  $A^+$  e  $A^-$  são chamados de operadores bosônicos e  $E_0$  é o autovalor do nível mais baixo de energia do Hamiltoniano  $H$ . Por simplificação adotamos  $\hbar = 2m = 1$ .

Os operadores bosônicos são definidos como:

$$A^+ = -\frac{d}{dx} + W(x, a) \quad (2)$$

e

$$A^- = \frac{d}{dx} + W(x, a), \quad (3)$$

sendo  $W(x, a)$  chamado de superpotencial, dado em função da variável de posição e de um conjunto de parâmetros ( $a$ ) presentes no potencial. Por razões didáticas e de apresentação, os exemplos tratados nesse trabalho possui apenas um parâmetro,  $a$ . Substituindo as equações (2) e (3) na equação(1), obtemos uma equação de Ricatti [21] para o superpotencial  $W(x, a)$ :

$$W^2(x, a) - \frac{dW(x, a)}{dx} = V(x) - E_0. \quad (4)$$

Conhecendo o superpotencial, os companheiros supersimétricos são construídos através dos operadores bosônicos definidos nas equações (2) e (3):

$$H_0 = A^+ A^- = -\frac{d^2}{dx^2} + W^2 - \frac{dW}{dx} = -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) = H - E_0 \quad (5)$$

e

$$H_1 = A^- A^+ = -\frac{d^2}{dx^2} + W^2 + \frac{dW}{dx} = -\frac{d^2}{dx^2} + V_1(x). \quad (6)$$

Os Hamiltonianos  $H_0$  e  $H_1$  possuem o mesmo espectro de energia, com exceção do estado fundamental de  $H_0$ , para o qual não há correspondência no espectro de  $H_1$  [2].

Notamos na equação (5) que  $H_0$  é definido como Hamiltoniano original ( $H$ ) subtraído da energia do estado fundamental ( $E_0$ ). Desse modo, a função de onda para o estado fundamental,  $\psi_0$ , é obtida pela equação de autovalor, dada por:

$$H_0 \psi_0(x, a_0) = (H - E_0) \psi_0(x, a_0) = A^+ A^- \psi_0(x, a_0) = 0. \quad (7)$$

Para que a expressão (7) seja satisfeita é suficiente que o operador de destruição aplicado à autofunção seja igual à zero, ou seja,  $A^- \psi_0(x, a_0) = 0$ . Dessa forma, a função de onda para o estado fundamental, a menos da constante de normalização, é dada por:

$$\psi_0(x, a_0) \propto \exp\left(-\int_x W(\bar{x}, a_0) d\bar{x}\right). \quad (8)$$

Seguindo na construção dos operadores-escada ou de criação e destruição é necessário que o potencial a ser estudado seja *shape invariant* [1, 2], ou seja, satisfaça a seguinte condição:

$$R(a_0) = H_1 - H_0 = V_1(x, a_0) - V_0(x, a_1). \quad (9)$$

Nesse caso, a diferença entre os potenciais  $V_1(x, a_0)$  e  $V_0(x, a_1)$  não depende da coordenada espacial, ou seja, o resíduo  $R(a_0)$  depende apenas do parâmetro  $a_0$ .

A invariância na forma funcional (*shape invariance*) pode envolver diferentes transformações nos parâmetros [32], entre elas, a translação, cujos parâmetros são relacionados da seguinte forma:

$$a_n = a_0 + \eta n, \quad (10)$$

onde  $\eta$  é o parâmetro de translação e o parâmetro  $a_n$  é obtido transladando  $a_0$   $n$  vezes.

Para os potenciais que são *shape invariant* e cujos parâmetros estão relacionados por translação é possível definir os operadores-escada [2, 12] como:

$$B_+(a_0) = A^+(a_0) T^+(a_0) = A^+ \exp\left(\eta \frac{\partial}{\partial a_0}\right) \quad (11)$$

e

$$B_-(a_0) = T^-(a_0) A^-(a_0) = \exp\left(-\eta \frac{\partial}{\partial a_0}\right) A^-, \quad (12)$$

onde  $A^+$  e  $A^-$  são os operadores bosônicos, equações (2) e (3), e  $T^+(a_0)$  e  $T^-(a_0)$  são os operadores de translação no parâmetro.

Os operadores-escada  $B_{\pm}$ , correspondem a uma generalização dos operadores criação e destruição [2]. Neste sentido, a função de onda para o estado fundamental  $\psi_0$  é obtida aplicando o operador destruição ao estado fundamental:

$$B_-(a_0)\psi_0(x, a_0) = T^-(a_0)A^-(a_0)\psi_0(x, a_0) = 0. \quad (13)$$

Dessa forma, é suficiente que  $A^-(a_0)\psi_0(x, a_0) = 0$  o que conduz a um resultado similar ao obtido na equação (8):

$$\psi_0(x, a_0) \propto \exp\left(-\int_x W(\bar{x}, a_0)d\bar{x}\right). \quad (14)$$

Na sequência, é importante identificar a seguinte relação entre os resíduos  $R(a_n)$  e os operadores de translação [2]:

$$R(a_n) = T^+(a_0)R(a_{n-1})T^-(a_0), \quad (15)$$

ou ainda,

$$R(a_n)B_+(a_0) = B_+(a_0)R(a_{n-1}). \quad (16)$$

A relação da equação (16) é verificada devido à independência de  $R(a_n)$  em relação à variável espacial, o que implica que os operadores bosônicos e  $R(a_n)$  comutem entre si.

O próximo passo do processo é a obtenção da relação de comutação entre  $H_0$  e o operador  $B_+^n(a_0)$ , para isso inicialmente temos,

$$\begin{aligned} [H_0, B_+^n(a_0)] &= [B_+(a_0)B_-(a_0), B_+^n(a_0)] \\ &= B_+(a_0)B_-(a_0)B_+^n(a_0) \\ &\quad - B_+^n(a_0)B_+(a_0)B_-(a_0). \end{aligned} \quad (17)$$

Lembrando que o Hamiltoniano da equação (7) pode ser escrito em termos dos operadores  $B_+(a_0)$  e  $B_-(a_0)$  da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} H_0 &= B_+(a_0)B_-(a_0) \\ &= A^+(a_0)T^+(a_0)T^-(a_0)A^-(a_0) \\ &= A^+(a_0)A^-(a_0), \end{aligned} \quad (18)$$

a relação de comutação da equação (17) pode ser reescrita por:

$$\begin{aligned} [H_0, B_+^n(a_0)] &= B_+(a_0) [B_-(a_0)B_+(a_0)B_+^{n-1}(a_0) \\ &\quad - B_+^{n-1}(a_0)B_+(a_0)B_-(a_0)] \\ &= B_+(a_0) [H_1B_+^{n-1}(a_0) - B_+^{n-1}(a_0)H_0]. \end{aligned} \quad (19)$$

Usando a definição:

$$[H_0, B_+^{n-1}(a_0)] = H_0B_+^{n-1}(a_0) - B_+^{n-1}(a_0)H_0, \quad (20)$$

a equação (19) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} [H_0, B_+^n(a_0)] &= B_+(a_0) [H_1B_+^{n-1}(a_0) \\ &\quad - H_0B_+^{n-1}(a_0) + [H_0, B_+^{n-1}(a_0)]]. \end{aligned} \quad (21)$$

No lado direito da equação (21) os termos  $H_1B_+^{n-1}(a_0) - H_0B_+^{n-1}(a_0)$  remetem a relação entre os Hamiltonianos encontrada na equação (9), deste modo, obtemos:

$$\begin{aligned} [H_0, B_+^n(a_0)] &= B_+(a_0)[R(a_0)B_+^{n-1}(a_0) \\ &\quad + [H_0, B_+^{n-1}(a_0)]]. \end{aligned} \quad (22)$$

A partir da equação (16), a equação (22) pode ser escrita da seguinte maneira

$$[H_0, B_+^n(a_0)] = R(a_1)B_+^n(a_0) + B_+(a_0) [H_0, B_+^{n-1}(a_0)]. \quad (23)$$

Repetindo um procedimento similar ao adotado para chegar a equação (23), a relação de comutação  $[H_0, B_+^{n-1}(a_0)]$  é dada por:

$$\begin{aligned} [H_0, B_+^{n-1}(a_0)] &= R(a_1)B_+^{n-1}(a_0) \\ &\quad + B_+(a_0) [H_0, B_+^{n-2}(a_0)]. \end{aligned} \quad (24)$$

Substituindo a equação (24) na equação (23), temos:

$$\begin{aligned} [H_0, B_+^n(a_0)] &= R(a_1)B_+^n(a_0) \\ &\quad + R(a_2)B_+^n(a_0) + B_+^2(a_0) [H_0, B_+^{n-2}(a_0)]. \end{aligned} \quad (25)$$

Este procedimento pode ser repetido  $n$  vezes até que o comutador do lado direito da equação (25) seja igual a zero, isto é,  $[H_0, B_+^{n-n}(a_0)] = 0$ . Sendo assim, obtemos:

$$[H_0, B_+^n(a_0)] = \left[ \sum_{i=0}^n R(a_i) \right] B_+^n(a_0). \quad (26)$$

Aplicando o comutador na função de onda para o estado fundamental e notando que para esse estado  $H_0\psi_0(a_0, x) = 0$ , temos:

$$H_0B_+^n(a_0)\psi_0(a_0, x) = \left[ \sum_{i=0}^n R(a_i) \right] B_+^n(a_0)\psi_0(a_0, x). \quad (27)$$

Percebe-se que a equação (27) é uma equação de autovalor para o operador  $H_0$ , onde  $B_+^n(a_0)\psi_0(a_0, x)$  e  $\sum_{i=0}^n R(a_i)$  são as autofunções e os autovalores de energia, respectivamente. Desse modo, temos que as autofunções e os autovalores de energia do Hamiltoniano original são dados por:

$$E_n = E_0 + \sum_{i=0}^n R(a_i) \quad (28)$$

e

$$\psi_n(a_0, x) = B_+^n(a_0)\psi_0(a_0, x), \quad (29)$$

onde  $E_0$  é a constante subtraída do Hamiltoniano original para definir  $H_0$  (equação (5)) e corresponde ao autovalor do estado fundamental do problema tratado.

### 3. Partícula numa caixa unidimensional

O formalismo desenvolvido na seção anterior pode ser aplicado a qualquer potencial quântico que seja *shape invariant*. Um caso trivial é o oscilador harmônico onde o parâmetro de translação é nulo [12].

Um exemplo mais elaborado do uso do método dos operadores-escada para determinar as soluções da equação de Schrödinger é o sistema composto por uma partícula confinada numa caixa unidimensional [12]. O potencial que descreve esse sistema é dado por:

$$V_{PC}(x) = \begin{cases} \infty, & x < -\frac{\pi}{2} \\ 0, & -\frac{\pi}{2} < x < \frac{\pi}{2} \\ \infty, & x > \frac{\pi}{2} \end{cases}, \quad (30)$$

sendo que os extremos do poço de potencial estão localizados em  $-\frac{\pi}{2}$  e  $\frac{\pi}{2}$ . Esses valores foram escolhidos por simplicidade de cálculo.

Para esse sistema, o Hamiltoniano dentro da caixa é dado por:

$$H_{PC} = -\frac{d^2}{dx^2}, \quad (31)$$

onde  $H_{PC}$  é o Hamiltoniano original.

Para a construção da hierarquia de Hamiltonianos, é necessária a fatorização do Hamiltoniano original [11]. Assim, obtemos o primeiro termo constituinte da hierarquia,

$$H_0 = H_{PC} - E_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x), \quad (32)$$

sendo  $E_0$  o autovalor do estado fundamental do problema.

Neste caso, o superpotencial obtido de modo à fatorizar o Hamiltoniano  $H_0$  é conhecido [11, 12] e dado por:

$$W(x) = tg(x). \quad (33)$$

Com este superpotencial, os operadores bosônicos são

$$A^\pm = \mp \frac{d}{dx} + tg(x). \quad (34)$$

A partir das equações (33) e (34) a fatorização do Hamiltoniano é escrita como:

$$H_0 = H_{PC} - E_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + tg^2(x) - sec^2(x). \quad (35)$$

Utilizando na expressão (35) e a relação trigonométrica  $tg^2(x) - sec^2(x) = -1$ , obtemos que:

$$H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} - 1, \quad (36)$$

o que permite a obtenção do autovalor de energia do estado fundamental do sistema,  $E_0 = 1$ .

A fim de verificar se esse potencial é *shape invariant* obtemos o companheiro supersimétrico de  $H_0$  que é dado por:

$$H_1 = -\frac{d^2}{dx^2} - V_1(x) = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{\cos^2(x)} - 1. \quad (37)$$

Este problema é especialmente interessante, pois, em uma primeira análise, as formas obtidas para os companheiros supersimétricos,  $H_0$  e  $H_1$ , indicam que este potencial não é *shape invariant*, uma vez que  $V_0 = -1$  e  $V_1 = \frac{2}{\cos^2(x)} - 1$ . Entretanto, uma análise mais profunda permite identificar uma invariância escondida [12] neste caso.

Construindo a forma geral do superpotencial na hierarquia de hamiltonianos [11, 12] obtemos:

$$W_n(x) = n tg(x), \quad (38)$$

onde  $n$  é um número natural diferente de zero, ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). A hierarquia fornece o enésimo termo da superfamília de potências e que  $E_n^1 = n^2$ ,

$$V_n - E_0^{(n)} = \frac{n(n-1)}{\cos^2(x)} - n^2. \quad (39)$$

Para identificar a *shape invariance* escondida neste problema é necessário explicitar a dependência dos potenciais com os parâmetros dos problemas. Assim, reescrevendo a hierarquia em termos de um parâmetro  $a_0$ , obtemos um caso particular do potencial de Infeld-Hull do tipo E como discutido nas referências [12, 33]:

$$W(x, a_0) = a_0 tg(x). \quad (40)$$

A fatorização com o superpotencial da equação (40) leva ao Hamiltoniano:

$$H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} - V_0(x) = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{a_0(a_0-1)}{\cos^2(x)} - a_0^2. \quad (41)$$

O companheiro supersimétrico de  $H_0$ , é escrito então:

$$H_1 = -\frac{d^2}{dx^2} - V_1(x) = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{a_0(a_0+1)}{\cos^2(x)} - a_0^2. \quad (42)$$

É importante notar que fazendo  $a_0 = 1$  no hamiltoniano da expressão (41), o hamiltoniano original (equação (36)) é recuperado.

Após a obtenção dos companheiros supersimétricos, o próximo passo é usar a expressão (9) para verificar a *shape invariance* do potencial. Nesse caso, temos que:

$$R(a_1) = \left[ \frac{a_0(a_0 + 1)}{\cos^2(x)} - a_0^2 \right] - \left[ \frac{a_1(a_1 - 1)}{\cos^2(x)} - a_1^2 \right]. \quad (43)$$

Para que  $R(a_1)$  seja independente de  $x$ , a seguinte relação precisa ser observada,

$$a_1 = a_0 + 1. \quad (44)$$

Assim, da relação (10) obtemos que  $\eta = 1$ . Deste modo, o resíduo obtido vale:

$$R(a_1) = a_1^2 - a_0^2 = 2a_0 + 1. \quad (45)$$

Generalizando o resíduo (equação (45)), fazendo  $a_k = a_0 + \eta k$ , encontramos:

$$\begin{aligned} R(a_k) &= a_k^2 - a_{k-1}^2 \\ &= (a_0 + k)^2 - [a_0 + (k-1)]^2 \\ &= 2a_0 + 2k - 1, \end{aligned} \quad (46)$$

onde  $\eta = 1$ . Em seguida, podemos determinar os níveis de energia usando a equação (28):

$$E_n = E_0 + \sum_{k=1}^n R(a_k) = 1 + \sum_{k=1}^n (2a_0 + 2k - 1) = n^2 + 2a_0n + 1, \quad (47)$$

com  $a_0 = 1$  como identificado anteriormente. Esses autovalores são os mesmos obtidos por outros métodos [2]. Na sequência, obtemos os operadores-escada de acordo como foi apresentado nas equações (11) e (12):

$$B_+(a_0) = \left[ -\frac{d}{dx} + tg(x) \right] \exp\left(\eta \frac{\partial}{\partial a_0}\right) \quad (48)$$

e

$$B_-(a_0) = \exp\left(-\eta \frac{\partial}{\partial a_0}\right) \left[ \frac{d}{dx} + tg(x) \right], \quad (49)$$

as autofunções para este potencial podem ser obtidas usando os operadores das equações (48) e (49).

Utilizando o operador  $B_-(a_0)$  (equação (49)) na função do estado fundamental, obtemos:

$$B_-(a_0)\psi_{PC_0}(x, a_0) = 0, \quad (50)$$

o que permite encontrar a autofunção para o estado fundamental de uma partícula confinada em uma caixa unidimensional ( $\psi_{PC_0}(x, a_0)$ ):

$$\psi_{PC_0}(x, a_0) = N_0 \exp\left[-\int_x^{a_0} tg(\bar{x}) d\bar{x}\right] = N_0 \cos^{a_0}(x), \quad (51)$$

sendo  $N_0$  a constante de normalização.

Para o caso em que  $a_0 = 1$ , temos:

$$\psi_{PC_0}(x) = N_0 \cos(x). \quad (52)$$

Para o primeiro estado excitado e  $a_0 = 1$ , a seguinte autofunção é encontrada:

$$\psi_{PC_1}(x) = N_1 \cos(2x), \quad (53)$$

onde  $N_1$  é a constante de normalização para este estado.

Por fim, usando as equações (29), (48) e (51) obtemos a função de onda para o  $n$ -ésimo estado excitado:

$$\begin{aligned} \psi_{PC_n}(x, a_0) &\propto \left[ \left( -\frac{d}{dx} + tg(x) \right) \right. \\ &\times \exp\left(\eta \frac{\partial}{\partial a_0}\right) \left. \right]^n \cos^{a_0}(x)|_{a_0=1}, \end{aligned} \quad (54)$$

e os autovalores de energia são dados pela equação (47),

$$E_n = n^2 + (2a_0n + 1)|_{a_0=1}. \quad (55)$$

#### 4. Potencial de Rosen-Morse

Usando o formalismo descrito anteriormente é possível determinar os operadores-escada para qualquer potencial *shape invariant*. Outro exemplo ilustrativo do formalismo introduzido e ainda não explorado na literatura é o potencial de Rosen-Morse [34]:

$$V_{RM}(\alpha y) = -V_a \operatorname{sech}^2(\alpha y) + V_b \tanh(\alpha y), \quad (56)$$

onde  $\alpha$ ,  $V_a$  e  $V_b$  são constantes. O potencial unidimensional de Rosen-Morse estudado aqui, se restringe a um caso particular em que:  $V_b = 0$  e  $\alpha y = x$ . Dessa maneira, reescrevemos a equação (56) como:

$$V_{RM}(x) = -V_a \operatorname{sech}^2(x). \quad (57)$$

O Hamiltoniano para este caso pode ser escrito de forma conveniente como:

$$H_{RM} = -\frac{d^2}{dx^2} + V_{RM}(x) = -\frac{d^2}{dx^2} - V_a \operatorname{sech}^2(x) \quad (58)$$

Fatorizando o Hamiltoniano (equação (58)) da mesma maneira feita na equação (1) temos que definir os operadores bosônicos, ou seja, obter um superpotencial  $W_0(x)$  que fatorize  $H_0$ . Um superpotencial viável é:

$$W_0(x) = \beta_0 \tanh(x), \quad (59)$$

onde  $\beta_0$  é uma constante. Assim, os operadores bosônicos para este caso são definidos como:

$$A^\pm = \mp \frac{d}{dx} + \beta_0 \tanh(x). \quad (60)$$

A fatorização deste caso é escrita como:

$$H_{RM} - E_0 = A^+ A^- = -\frac{d^2}{dx^2} + \beta_0^2 \tanh^2(x) - \beta_0^2 \operatorname{sech}^2(x). \quad (61)$$

Usando a relação  $sech^2(x) + tanh^2(x) = 1$ , a equação 61 pode ser expressa de uma maneira conveniente por:

$$H_0 = H_{RM} - E_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + \beta_0^2(1 - sech^2(x)) - \beta_0^2 sech^2(x). \quad (62)$$

Para determinar a constante é preciso igualar a equação (62) com o Hamiltoniano original (equação (58)), isto é,

$$-\frac{d^2}{dx^2} - V_a sech^2(x) - E_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + \beta_0^2(1 - sech^2(x)) - \beta_0^2 sech^2(x). \quad (63)$$

A equação (63) é verdadeira quando:

$$\beta_0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4V_a}}{2} \text{ onde } V_a > 0 \quad (64)$$

e

$$E_0 = -\beta_0^2. \quad (65)$$

É oportuno observar que  $\beta_0$  foi escolhido de forma que  $\beta_0 > 0$  para todo  $V_a > 0$ . Essa condição é importante, pois possibilita a existência de estados ligados e que as funções de onda obtidas adiante sejam normalizáveis.

Observa-se que o potencial  $V_0(x)$  nesse caso, é definido como:

$$V_0(x) = \beta_0^2(1 - sech^2(x)) - \beta_0^2 sech^2(x). \quad (66)$$

Seguindo a metodologia apresentada, é necessário verificar se esse potencial é *shape invariant*. Assim, usando a equação (6) determinamos o companheiro supersimétrico de  $H_0$ :

$$\begin{aligned} H_1 &= A^- A^+ \\ &= -\frac{d^2}{dx^2} + \beta_1^2 tanh^2(x) + \beta_1^2 sech^2(x) \\ &= -\frac{d^2}{dx^2} + \beta_1^2(1 - sech^2(x)) + \beta_1^2 sech^2(x). \end{aligned} \quad (67)$$

Comparando a equação (66) com a equação (67) percebe-se que o superpotencial associado com  $H_1$  pode ser escrito como:

$$W_1(x) = \beta_1 tanh(x), \quad (68)$$

onde  $\beta_1$  é uma constante a ser determinada. Usando essa função, o potencial  $V_1(x)$  é definido como:

$$V_1(x) = \beta_1^2[1 - sech^2(x)] + \beta_1^2 sech^2(x). \quad (69)$$

Usando as equações (66) e (69) verificamos que o potencial original é *shape invariant* (equação (9)) se:

$$\begin{aligned} R(\beta_1) &= \beta_0^2[1 - sech^2(x)] + \beta_0^2 sech^2(x) \\ &- \beta_1^2[1 - sech^2(x)] - \beta_1^2 sech^2(x), \end{aligned} \quad (70)$$

para  $R(\beta_1)$  ser independente da variável espacial o parâmetro  $\beta_1$  tem que ser escrito como:

$$\beta_1 = \beta_0 - 1 \quad (71)$$

Fazendo uma relação entre a equação (10) e a equação (71) nota-se que o parâmetro de translação  $\eta$  é  $-1$ . Portanto, o resíduo  $R(\beta_1)$  é:

$$R(a_1) = \beta_0^2 - \beta_1^2 = 2\beta_1 + 1. \quad (72)$$

No geral, o resíduo (equação (72)) é generalizado de maneira análoga a equação (10) o que implica em  $\beta_k = \beta_0 + \eta k$ , onde  $\eta = -1$ . Assim,  $R(\beta_k)$  pode ser redefinido:

$$\begin{aligned} R(\beta_k) &= \beta_{k-1}^2 - \beta_k^2 = [\beta_0 - (k-1)]^2 - (\beta_0 - k)^2 \\ &= 2(\beta_0 - k) + 1, \end{aligned} \quad (73)$$

Usando as equações (28), (65) e (73), calculamos os níveis de energia para o potencial de Rosen-Morse estudado:

$$\begin{aligned} E_n &= -\beta_0^2 + \sum_{k=1}^n [2(\beta_0 - k) + 1] \\ &= -\beta_0^2 + (2\beta_0 + 1)n - n(n+1) \\ &= -(\beta_0 - n)^2, \end{aligned} \quad (74)$$

onde  $\beta_0$  é definido pela equação (64). Esses autovalores de energia são os mesmos encontrados por outros métodos [7, 8].

Em seguida, se obtém os operadores de criação e de destruição das definições dadas pelas equações (11) e (12), respectivamente, com o superpotencial indicado pela equação (59). Para o presente problema esses operadores são dados por:

$$B_+(\beta_0) = \left[ -\frac{d}{dx} + \beta_0 tanh(x) \right] exp \left( \eta \frac{\partial}{\partial \beta_0} \right) \quad (75)$$

e

$$B_-(\beta_0) = exp \left( -\eta \frac{\partial}{\partial \beta_0} \right) \left[ \frac{d}{dx} + \beta_0 tanh(x) \right], \quad (76)$$

As autofunções para o potencial original, equação (57), podem ser encontrados usando os operadores de criação (equação (75)) e destruição (equação (76)). Utilizando o operador  $B_-(\beta_0)$  aplicado à autofunção do estado fundamental, deve-se observar que:

$$B_-(\beta_0)\psi_{RM_0}(x, \beta_0) = 0, \quad (77)$$

o que permite determinar a autofunção para o estado fundamental do potencial de Rosen-Morse, ( $\psi_{RM_0}(x, \beta_0)$ ):

$$\psi_{RM_0}(x, \beta_0) = N_0 cosh^{-\beta_0}(x), \quad (78)$$

Batael e cols.

e2305-7

onde  $N_0$  é a constante de normalização e  $\beta_0$  é dado na equação (64).

$$\psi_{RM_1}(x, \beta_0) = N_1 \sinh(x) \cosh^{-(\beta_0+2)}(x), \quad (79)$$

onde  $N_1$  é a constante de normalização para este estado.

Por fim, usando as equações (29), (75) e (78) obtemos a função de onda para o enésimo estado excitado:

$$\psi_{RM_n}(x, \beta_0) \propto \left[ \left( -\frac{d}{dx} + \beta_0 \tanh(x) \right) \times \exp \left( \eta \frac{\partial}{\partial \beta_0} \right) \right]^n \cosh^{-\beta_0}(x) \Big|_{\beta_0 = \frac{-1 + \sqrt{1+4V_a}}{2}}, \quad (80)$$

onde  $V_a > 0$  e os autovalores de energia (equação (74)) são dados por:

$$E_n = -(\beta_0 - n)^2 \Big|_{\beta_0 = \frac{-1 + \sqrt{1+4V_a}}{2}}. \quad (81)$$

## 5. Conclusões

Neste trabalho foram introduzidos os operadores-escada generalizados, originários da aplicação do formalismo da Supersimetria em Mecânica Quântica. O formalismo foi introduzido com detalhes algébricos e usado para obtenção das autofunções e dos autovalores de energia, para a partícula em uma caixa e um caso particular do potencial de Rosen-Morse.

Para os dois casos estudados a *shape invariance* foi identificada, o que viabilizou a construção dos operadores-escada generalizados. No caso da partícula numa caixa, diferentemente do que ocorre para o potencial de Rosen-Morse, a *shape invariance* não se deu de forma direta. Ela só pode ser identificada após a introdução de um parâmetro fixado a posteriori, o que foi indicado com uma invariância escondida.

Os resultados apresentados mostram uma maneira alternativa de construção dos operadores-escada em Mecânica Quântica. Uma vez que quase todos os potenciais exatamente solúveis são *shape invariant* a abordagem proposta generaliza o tratamento via operadores-escada para um número maior de problemas. Alguns desses problemas já foram tratados na literatura [2, 12], como o caso da partícula em uma caixa. Entretanto, até onde podemos perceber, o caso particular do potencial de Rosen-Morse estudado aqui ainda não havia sido discutido através dessa abordagem até o presente trabalho.

Os resultados obtidos aqui podem ser usados em diferentes contextos, em especial, na construção de estados coerentes, o que amplia o interesse pela abordagem apresentada. O formalismo discutido também pode ser visto como um método alternativo de obtenção da solução da equação Schrödinger.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro parcial ao projeto.

## Referências

- [1] F. Cooper, A. Khare and U. Sukhatme, Phys. Rep. **251**, 267 (1995).
- [2] E. Drigo Filho, *Supersimetria Aplicada à Mecânica Quântica: Estudo da Equação de Schrödinger* (Editora UNESP, São Paulo, 2009).
- [3] E. Drigo Filho and R.M. Ricotta, Mod. Phys. Lett. A **10**, 1613 (1995).
- [4] E. Drigo Filho and R.M. Ricotta, Phys. Lett. A **269**, 269 (2000).
- [5] D. Mikulski, J. Konarski, K. Eder, M. Molski and S. Kabaciński, J. Math. Chem. **53**, 2018 (2015).
- [6] J.C.B. Araujo, G.R.P. Borges and E. Drigo Filho, Rev. Bras. Ens. Fis. **28**, 41 (2006).
- [7] C.V. Sukumar, J. Phys. A: Math. Gen. **18**, 2917 (1985).
- [8] R. Dutt, A. Khare and U.P. Sukhatme, Am. J. Phys. **56**, 163 (1988).
- [9] N.A. Alves and E. Drigo Filho, J. Phys. A: Math. Gen. **21**, 3215 (1988).
- [10] G. Levai, J. Phys. A: Math. Gen. **22**, 689 (1989).
- [11] E. Drigo Filho, Rev. Bras. Ens. Fis. **20**, 258 (1990).
- [12] E. Drigo Filho and M.R. Ricotta, J. Phys. A: Math. Gen. **37**, 10057 (2004).
- [13] C.S. Jia, J.Y. Wang, S. He, and L.T. Sun, J. Phys. A: Math. Gen. **33**, 6993 (2000).
- [14] S.W. Qian, B.W. Huang and Z.Y. Gu, New J. Phys. **4**, 13 (2002).
- [15] B. Bagchi, A. Banerjee, C. Quesne and V.M. Tkachuk, J. Phys. A: Math. Gen. **38**, 2929 (2005).
- [16] A. Ganguly and L.M. Nieto, J. Phys. A: Math. Theor. **40**, 7265 (2007).
- [17] C.S. dos Santos, E. Drigo Filho and R.M. Ricotta, Int. J. Quantum Chem. **115**, 765 (2015).
- [18] G.R.P. Borges, E. Drigo Filho and R.M. Ricotta, Physica A **389**, 3892 (2010).
- [19] F.R. Silva and E. Drigo Filho, Chem. Phys. Lett. **498**, 198 (2010).
- [20] F. Polotto, M.T. Araujo and E. Drigo Filho, J. Phys. A: Math. Theor. **43**, 15207 (2010).
- [21] S. Bittanti, A.J. Laub and J.C. Willems, *The Riccati Equation* (Springer - Verlag, New York, 2012).
- [22] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1997).
- [23] R. Dick, *Advanced Quantum Mechanics - Materials and Photons* (Springer - Verlag, New York, 2012).
- [24] A.A. Raduta, *Nuclear Structure with Coherent States* (Springer International Publishing, Switzerland, 2015).
- [25] R. Borrelli and M.F. Gelin, Chem. Phys. **481**, 91 (2016).
- [26] I. Silva, Rev. Bras. Ens. Fis. **37**, 4204 (2015).
- [27] M. Novaes, Rev. Bras. Ens. Fis. **24**, 437 (2002).
- [28] C. Valverde, A.N. Castro, E.P. Santos e B. Baseia, Rev. Bras. Ens. Fis. **37**, 2311 (2015).



- [29] W.M. Zhang, D.H. Feng and R. Gilmore, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 867 (1990).
- [30] P.L. Knight and L. Allen, *Concepts of Quantum Optics* (Pergamon, Oxford, 2013).
- [31] D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2004).
- [32] A.B. Balantekin, *Phys. Rev. A* **57**, 4188 (1998).
- [33] L. Infeld and T.E. Hull, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 21 (1951).
- [34] A.N. Ikot and L.E. Akpabio, *App. Phys. Res.* **2**, 202 (2010).