



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Raimundo Pereira da Silva

Explorando interações dipolo-dipolo em sistemas confinados: Uma abordagem variacional

São José do Rio Preto
2023

Raimundo Pereira da Silva

Explorando interações dipolo-dipolo em sistemas confinados: Uma abordagem variacional

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

Financiadora: CAPES
Processo: 88887.606561/2021-00

Orientador:

Prof. Dr. Elso Drigo Filho

São José do Rio Preto
2023

S586e

Silva, Raimundo Pereira da

Explorando interações dipolo-dipolo em sistemas confinados: uma abordagem variacional / Raimundo Pereira da Silva. -- São José do Rio Preto, 2024

51 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Elso Drigo Filho

1. Biofísica Molecular. 2. Interação dipolo-dipolo. 3. Mecânica quântica supersimétrica. 4. Método variacional. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Raimundo Pereira da Silva

Explorando interações dipolo-dipolo em sistemas confinados: Uma abordagem variacional

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

Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. Josimar Fernando da Silva
IFSP - Votuporanga - SP

Profa. Dra. Marcela M. de Freitas
Lima
UNESP - São José do Rio Preto - SP

**São José do Rio Preto
31 de Agosto de 2023**

Dedico este trabalho aos meus pais e a todas as pessoas e situações que me fizeram evoluir até chegar nesse momento. Dedico ainda, a todos os Silvas que não puderam ser.

"Look again at that dot. That's here. That's home. That's us. On it everyone you love, everyone you know, everyone you ever heard of, every human being who ever was, lived out their lives. The aggregate of our joy and suffering, thousands of confident religions, ideologies, and economic doctrines, every hunter and forager, every hero and coward, every creator and destroyer of civilization, every king and peasant, every young couple in love, every mother and father, hopeful child, inventor and explorer, every teacher of morals, every corrupt politician, every "superstar", every "supreme leader", every saint and sinner in the history of our species lived here - on a mote of dust suspended in a sunbeam."

(SAGAN; DRUYAN, 2011, p.6)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, por todo o suporte dado a mim durante todos esses anos de minha existência.

Ao meu orientador, Dr. Elso Drigo Filho, por sua orientação e por sempre se utilizar das melhores palavras possíveis ao me guiar durante o processo de desenvolvimento do presente trabalho.

Aos membros da banca examinadora pelo tempo dedicado na leitura e avaliação do presente trabalho.

A todos os meus amigos que estiveram ao meu lado durante essa jornada que se cumpre em mais um passo no dia de hoje.

Agradeço também à CAPES pelo suporte financeiro, o que tornou possível a realização desse projeto.

Agradeço ainda, a todos que me influenciaram de forma direta ou indireta, a chegar onde estou hoje. A todos vocês, meu muitíssimo obrigado.

Por fim, agradeço ao IBILCE, por todas as oportunidades e vivências que tive durante todos esses anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Interações dipolo-dipolo são forças intermoleculares que ocorrem entre moléculas polares quando o momento dipolo de duas moléculas interagem entre si. Tais interações são focos de estudos dadas sua relevância em sistemas biológicos como a estabilização da tripla hélice do colágeno, uma proteína estrutural com papel fundamental em tecidos do corpo humano como pele, cartilagens e ossos. Ou mesmo quando se estuda o confinamento espacial de algumas moléculas onde se observa o momento dipolo de tais moléculas sendo notavelmente afetado quando colocadas em confinamento, tendo um comportamento distinto para cada uma das moléculas estudadas. No presente trabalho, estuda-se o comportamento de duas moléculas com funções no sistema biológico, sendo elas, a molécula de $CO-CO$ e a molécula $HCl-HCl$, em que ambas são tratadas para os casos livre e em confinamento dentro de cavidades esféricas que mimetizam volumes de cavidades proteicas, variando-se o raio de confinamento entre 4,9787 a 1050,00 unidades atômicas (*u.a.*). O sistema foi estudado por meio da resolução da equação de Schrödinger, cuja função de onda teste foi obtida com uso do formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica e por fim, realizado o cálculo e minimização dos autovalores de energia do estado fundamental de ambos sistemas estudado com auxílio do método variacional. Na interação $CO-CO$, a minimização dos autovalores de energia permitiu obter um autovalor de energia estável de $-8,60133 \times 10^{-7}$ u.a. quando o sistema deixa o confinamento. Por fim, para o cálculo dos autovalores de energia da interação da molécula $HCl-HCl$, foi feita uma modificação na ordem do potencial utilizado e consequente minimização dos autovalores de energia obtidos, mostrando um autovalor de energia de -0,0035661 u.a. para ambos os casos. Além disso, o resultado obtido é corroborado com os vistos na literatura, em que se encontra o autovalor de energia para esse sistema na faixa de -0,003023 u.a.

Palavras-chave: Confinamento, Interações dipolo-dipolo, Mecânica Quântica Supersimétrica, Método variacional.

Abstract

Dipole-dipole interactions are intermolecular forces that occur between polar molecules when the dipole moment of two molecules interacts with each other. Such interactions are the focus of studies given their relevance in biological systems, such as the stabilization of the collagen triple helix, a structural protein with a fundamental role in human body tissues such as skin, cartilage, and bones. Even when studying the spatial confinement of certain molecules, the dipole moment of these molecules is notably affected when placed in confinement, exhibiting distinct behavior for each of the molecules studied. In this work, the behavior of two molecules with functions in the biological system is studied, namely the *CO-CO* molecule and the *HCl-HCl* molecule. Both are treated for both free and confined cases within spherical cavities that mimic protein cavity volumes, varying the confinement radius between 4,9787 and 1050,00 atomic units (*a.u.*). The system was studied by solving the Schr"odinger equation, with the test wave function obtained using the formalism of Super Symmetric Quantum Mechanics. Finally, the calculation and minimization of the energy eigenvalues of the ground state of both systems were performed using the variational method. In the *CO-CO* interaction, the minimization of energy eigenvalues allowed obtaining a stable energy eigenvalue of $-8,60133 \times 10^{-7}$ a.u. when the system leaves confinement. Finally, for the calculation of the energy eigenvalues of the *HCl-HCl* molecule interaction, a modification in the order of the potential was made, resulting in a minimized energy eigenvalue of -0,0035661 a.u. for both cases. Additionally, the obtained result is consistent with literature findings, where the energy eigenvalue for this system falls within the range of -0,003023 a.u..

Keywords: Confinement, Dipole-dipole interactions, Supersymmetric Quantum Mechanics, Variational method.

Sumário

1	Introdução	7
2	Método Variacional	11
3	Fatorização Supersimétrica e sua aplicação na solução da Equação de Schrödinger	15
4	Estudo das Interações dipolo-dipolo	19
4.1	Interação dipolo-dipolo na molécula de CO-CO.....	20
4.1.1	Caso confinado da interação CO-CO	21
4.1.2	Caso livre da interação CO-CO.....	22
4.2	Interação dipolo-dipolo na molécula de HCl-HCl.....	24
4.2.1	Caso confinado da interação HCl-HCl	24
4.2.2	Caso livre da interação HCl-HCl.....	26
5	Resultados e Discussões	27
5.1	Interação dipolo-dipolo da molécula de CO-CO.....	27
5.2	Interação dipolo-dipolo da molécula de HCl-HCl.....	29
6	Conclusões	31
	REFERÊNCIAS	33
	A Script utilizado no estudo da interação CO-CO em confinamento	36
	B Script utilizado no estudo da interação HCl-HCl em confinamento	39

Capítulo 1

Introdução

Interações dipolo-dipolo são interações que ocorrem entre moléculas polares, ou seja, moléculas que têm uma distribuição assimétrica de suas densidades eletrônicas e pode ser entendida como uma força atrativa que surge devido à atração eletrostática entre os dipolos elétricos das moléculas (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2013).

A importância das interações dipolo-dipolo se dá desde sua função na estabilização da tripla hélice do colágeno, uma proteína estrutural com papel fundamental em tecidos do corpo humano como pele, cartilagens e ossos (IMPROTA; BERISIO; VITAGLIANO, 2008).

Figura 1.1: Representação da tripla hélice do colágeno.



Fonte: (BERISIO et al., 2002)

Outra utilização dessas interações é mostrada em (CHOŁUJ; BARTKOWIAK, 2016), em que se é estudado o confinamento espacial de algumas moléculas - e do monóxido de carbono em particular - com uso do tamanho de suas ligações químicas onde se conclui que o momento dipolo de tais moléculas é notavelmente afetado quando colocadas em confinamento, tendo um comportamento distinto em todo o sistema para cada uma das moléculas estudadas.

Na atualidade, as moléculas abordadas nesse trabalho, nomeadamente, a molécula de monóxido de carbono, CO, e a molécula de ácido clorídrico, *HCl-HCl*, continuam sendo de grande interesse de estudo pela comunidade científica. O monóxido de carbono no estado gasoso é uma molécula incolor e altamente tóxica e nos últimos anos teve somada à sua já conhecida atividade vasoativa, uma atuação gastroprotetora contra danos induzidos causados por etanol (MAGIEROWSKA et al., 2015). Além disso, há estudos demonstrando seus benefícios como agente profilático e homeostático na recuperação de pacientes que passaram por transplante de órgãos, auxiliando ainda no tratamento de moléstias como a malária, hipertensão e doenças inflamatórias quando administrado em baixas concentrações (MOTTERLINI; OTTERBEIN, 2010; TAKAGI; UCHIYAMA; NAITO, 2015). Outro fato relevante é sua produção industrial para utilização na síntese de diversos compostos, como o ácido acético, os policarbonatos, o anidrido acético e as policetonas (GEORGE, 2000).

Tem-se ainda, que quando a molécula de CO é estudada em sistemas que mimetizam proteínas globulares como por exemplo, a Mioglobina, seu comportamento energético torna-se dependente da temperatura, o que torna o monóxido de carbono ou outras moléculas também pequenas como potenciais sensores de tensão em proteínas com cavidades internas hidrofóbicas, conforme demonstrado em (LEHLE et al., 2005).

O ácido clorídrico em fase de gás apresenta coloração amarelada e odor penetrante, sendo um ácido altamente corrosivo (HANUM; BANI; WIRANI, 2017). Dentre as aplicações do ácido clorídrico no sistema biológico, se destaca sua atividade no trato intestinal em que o ambiente ácido causa a alteração da densidade eletrônica líquida das proteínas e consequente aumento da repulsão eletrostática e ruptura de algumas ligações

de hidrogênio dada a queda brusca da acidez levando as proteínas a desnaturarem-se e então, perderem suas funções (GONÇALVES, 2021).

Ademais, por ser um ácido altamente corrosivo, comumente faz-se sua aplicação no desenvolvimento de novas tecnologias industriais como em (HANUM; BANI; WIRANI, 2017), em que é realizado um tratamento químico com ácido clorídrico por sua característica higroscópica, diminuindo a umidade do carvão e por conseguinte, ativando a adsorção do chumbo em baterias.

Nesta dissertação, se pretende estudar e calcular o autovalor de energia do estado fundamental de um sistema quântico em que ocorre uma interação dipolo-dipolo em regimes de confinamento e livre, sob ação de um potencial de força central que por definição, são potenciais em que a interação depende apenas da distância r entre os corpos direcionada ao longo da reta que conecta o centro de massa de ambos (THORNTON; MARION, 2011).

Diferentemente da abordagem convencional vista na literatura para resolução da equação de Schödinger (JUNIOR, 2019)(SCHIFF, 1949)(GRIFFITHS; SCHROETER, 2018), utiliza-se aqui, a fatorização fornecida pela mecânica quântica supersimétrica com uso dos operadores bosônicos de criação e destruição (FILHO, 2009).

A mecânica quântica supersimétrica é a aplicação da supersimetria, ou seja, uma simetria que relaciona partículas bosônicas com partículas fermiônicas com mecânica quântica. Criada inicialmente por Witten, essa teoria foi desenvolvida para explicar a quebra dinâmica da supersimetria (STRAPASSON, 2001). Partículas bosônicas são partículas que têm spin igual a 1 e obedecem à estatística de Bose-Einstein, e por não obedecerem nenhum tipo de exclusão como o princípio de exclusão de Pauling podem formar condensados e são representados por partículas como os fótons. Partículas fermiônicas são partículas que têm spin $\frac{1}{2}$, seguem à estatística de Fermi-Dirac e obedecem ao princípio de exclusão de Pauling, ou seja, dois férmions não podem ocupar dois estados idênticos, sendo representadas por partículas como elétrons, neutrões e prótons.

Acrescenta-se ainda, o fato de tal formalismo ser utilizado na resolução de problemas clássicos como a partícula em uma caixa unidimensional (BATAEL et al., 2017), assim

como problemas como o potencial de Morse generalizado (PERA et al., 2022). Este último, disposto no apêndice C.

Por fim, o trabalho está organizado como se segue. No capítulo 2 é descrita a teoria do método variacional. No capítulo 3 é apresentado o formalismo da mecânica quântica supersimétrica com algumas de suas características abordadas de forma detalhada. No capítulo 4, o potencial para interações dipolo-dipolo é resolvido via mecânica quântica supersimétrica com uso do método variacional para o cálculo dos autovalores de energia. No capítulo 5 é mostrado os resultados obtidos além da discussão dos dados com o intuito de compará-los com os resultados encontrados na literatura. No capítulo 6 é apresentado alguns comentários finais e conclusões do trabalho. Por fim, nos apêndices é disponibilizada a dedução do potencial estudado além dos *Scripts* utilizados no cálculo dos autovalores de energia.

Capítulo 2

Método Variacional

Exceto para as partículas hidrogenóides, é possível obter uma solução analítica para a equação de Schrödinger, principalmente quando se estuda sistemas complexos. Desta forma, o método variacional se apresenta como uma ferramenta importante para o cálculo de autovalores de energia aproximados para o estado fundamental de um sistema (BORGHI, 2018; GRIFFITHS; SCHROETER, 2018).

A fim de compreender o método variacional, considere inicialmente uma função de onda, Ψ , que pode ser definida em um espaço de funções:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_E A_E U_E(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Em que A_E é definida como sendo a constante de normalização da função de onda e $U_E(\vec{r})$ é definida como sendo a função de onda que descreve o sistema dependente da coordenada radial.

Para impor que a probabilidade, associada à função de onda $\psi(\vec{r})$, de encontrar num dado local dentro de um volume total, V , seja igual a 1, calcula-se a integral a seguir, em coordenadas esféricas para a parte radial:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) dV = \int \sum_m A_m^* U_m^*(\vec{r}) \sum_n A_n U_n(\vec{r}) dV \quad (2.2)$$

$$= \sum_m \sum_n A_m^* A_n \int U_m^*(\vec{r}) U_n(\vec{r}) r^2 dr = \sum_{m,n} A_m^* A_n \delta_{mn} = \sum_n |A_n|^2 = |A_0|^2 + |A_1|^2 + \dots = 1 \quad (2.3)$$

Em que $A_m^* U_m^*(\vec{r})$ é definida como sendo o complexo conjugado da função de onda para o caso geral.

Dessa forma, m e n são índices que representam a energia discreta do sistema e δ_{mn} é o delta de Kronecker:

$$\delta_{m,n} = \begin{cases} 0 & , \text{ para } m \neq n \\ 1 & , \text{ para } m = n \end{cases} \quad (2.4)$$

Com o uso da equação 2.2, calcula-se o valor médio do Hamiltoniano com uso das funções de onda:

$$\langle H \rangle = \int \psi^*(\vec{r}) H \psi(\vec{r}) r^2 dr = \int \sum_m A_m^* U_m^*(\vec{r}) H \sum_n A_n U_n(\vec{r}) r^2 dr \quad (2.5)$$

$$= \sum_m A_m^* U_m^*(\vec{r}) H \sum_n A_n U_n(\vec{r}) r^2 dr = \sum_{m,n} A_m^* A_n \int U_m^*(\vec{r}) H U_n(\vec{r}) r^2 dr \quad (2.6)$$

A relação entre o Hamiltoniano e o autovalor de energia, $H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$, aplicada ao cálculo do valor médio do operador Hamiltoniano, mostrado na equação 2.6, tem-se:

$$\langle H \rangle = \sum_m \sum_n A_m^* A_n \int U_m^*(\vec{r}) H U_n(\vec{r}) r^2 dr = \sum_m \sum_n A_m^* A_n \int U_m^*(\vec{r}) E_n U_n(\vec{r}) r^2 dr \quad (2.7)$$

Com o autovalor de energia posto para fora da integral, do lado direito da equação 2.7, tem-se:

$$\langle H \rangle = \sum_m \sum_n E_n A_m^* A_n \int U_m^*(\vec{r}) U_n(\vec{r}) r^2 dr \quad (2.8)$$

Podendo a integral do lado direito na equação 2.8 ser substituída por um delta de Kronecker, descrito pela equação 2.4, em seguida rearranjando, com $m=n$, tem-se:

$$\langle H \rangle = \sum_m \sum_n E_n A_m^* A_n \int U_m^*(\vec{r}) U_n(\vec{r}) = \sum_n E_n A_n A_n \delta_{m,n} \quad (2.9)$$

$$\langle H \rangle = E_n \sum_n |A_n|^2 \quad (2.10)$$

Por definição, o menor autovalor de energia de um sistema é o autovalor do estado fundamental. Assim sendo, com a substituição do autovalor de energia, E_n , na equação 2.10, que representa todos os estados de energia possíveis do sistema estudado por E_0 , referente ao autovalor de energia do estado fundamental, substitui-se a somatória dos autovalores de energia por E_0 e assim, o sinal de igualdade é substituído por um sinal de desigualdade, pois o autovalor de energia do estado fundamental será sempre menor ou igual ao encontrado. Isso posto, pela equação 2.10, tem-se:

$$\langle H \rangle \geq E_0 \sum_n |A_n|^2 \quad (2.11)$$

Não obstante, substituindo as equações 2.2 e 2.5 na equação 2.11 e isolando o termo E_0 , obtém-se a equação para a energia do estado fundamental do sistema, via método variacional, como sendo:

$$E_0 \leq \frac{\int \psi_\beta^*(\vec{r}) H \psi_\beta(\vec{r}) r^2 dr}{\int |\psi_\beta(\vec{r})|^2 r^2 dr} \quad (2.12)$$

Dessa forma, a função de onda utilizada é dependente de um conjunto de parâmetros variacionais, β , e que, para a obtenção de resultados mais próximos aos observados no sistema físico real estudado, as funções são derivadas em função dos parâmetros variacionais, sendo escolhidos de maneira a minimizar a energia do sistema. Logo, para a minimização, em que β é o parâmetro variacional, tem-se:

$$\frac{\partial E_0(\beta)}{\partial \beta_0} = \frac{\partial E_1(\beta)}{\partial \beta_1} = \frac{\partial E_2(\beta)}{\partial \beta_2} = \dots = \frac{\partial E_N(\beta)}{\partial \beta_N} \quad (2.13)$$

Por fim, se observa que a obtenção de uma função de onda teste adequada é um dos principais objetivos desse método, podendo ser feita de diversas maneiras. Neste trabalho, a metodologia para a obtenção se dará via Mecânica Quântica Supersimétrica.

Capítulo 3

Fatorização Supersimétrica e sua aplicação na solução da Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger é uma das equações fundamentais da mecânica quântica para o caso não relativístico (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018). Proposta pela primeira vez em 1926, pelo físico austríaco Erwin Schrödinger, tem sua representação independente do tempo, em coordenadas esféricas, para a parte radial, mostrada abaixo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \frac{\Psi(r)}{r} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (3.1)$$

Dessa forma, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , m é a massa reduzida dos componentes da interação e E é o autovalor de energia. O segundo termo do lado esquerdo da equação é composto do potencial original $V(r)$ somado ao termo de barreira de potencial proporcional a $\frac{l(l+1)}{r^2}$, em que l é o número quântico do momento angular. Esse termo é adicionado porque o sistema é tridimensional.

Como se nota, tal equação é descrita como uma equação diferencial de segunda ordem. Uma abordagem interessante para resolvê-la é aplicando a fatorização supersimétrica via operadores bosônicos.

Considerando inicialmente o Hamiltoniano para o caso do estado fundamental ($l = n-1 = 0$),

com n sendo o número quântico principal. Além disso, por praticidade, adotaremos $\hbar = 2m = 1$, assim sendo, tem-se:

$$H_0 \Psi_0 = \left(-\frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right) \Psi_0(r) \equiv A^+ A^- + E_0 \quad (3.2)$$

Sendo que E_0 representa o autovalor do nível de menor energia do Hamiltoniano, H_0 , pois o operador $A^+ A^-$ tem autovalor de energia para o estado fundamental como sendo igual a zero. Logo, é necessário somar E_0 para obter o nível de energia do sistema correto (FILHO, 2009).

Definindo os operadores bosônicos de construção e destruição, respectivamente, em termos do superpotencial (BATAEL et al., 2017), tem-se:

$$A^+ = \left(-\frac{d}{dr} + W(r) \right) \quad (3.3)$$

$$A^- = \left(\frac{d}{dr} + W(r) \right) \quad (3.4)$$

Fazendo a fatorização do Hamiltoniano, tem-se:

$$H_0 = A^+ A^- = \left(-\frac{d}{dr} + W(r) \right) \left(\frac{d}{dr} + W(r) \right) = \quad (3.5)$$

$$= -\frac{d^2}{dr^2} - \frac{d}{dr} W(r) + W(r) \frac{d}{dr} + W^2(r) \quad (3.6)$$

O segundo termo do lado esquerdo da equação 3.6 é resolvido via "regra da cadeia", pois se está trabalhando com a aplicação de operadores e, portanto, haverá um termo referente à função de onda, Ψ_0 , multiplicando o superpotencial, $W(r)$. Sendo assim, igualando a relação dada pela equação 3.2 com a relação obtida em 3.6, tem-se:

$$-\frac{d^2}{dr^2} + V(r) = -\frac{d^2}{dr^2} - W(r) \frac{d}{dr} - \frac{d}{dr} W(r) + W(r) \frac{d}{dr} + W^2(r) + E_0 \quad (3.7)$$

Simplificando a equação 3.7 e reescrevendo a derivada do superpotencial em relação a r , da seguinte forma:

$$-\frac{d}{dr}W(r) = -W'(r) \quad (3.8)$$

Rearranjando a equação 3.7, tem-se:

$$V(r) = W^2(r) - W'(r) + E_0 \quad (3.9)$$

A equação 3.9 é chamada de equação de Ricatti. Pode-se observar, assim, que a fatorização permite reescrever a equação de Schrödinger como um conjunto de equações diferenciais de primeira ordem, tornando sua resolução mais fácil (SILVA, 2014).

Além disso, como o potencial estudado não tem solução exata, procura-se um superpotencial aproximado para poder encontrar a função de onda teste do estado fundamental. Com isso em mente, aplicando o operador destruição aplicado à função de onda (FILHO, 2009), tem-se, então:

$$\left(\frac{d}{dr} + W(r)\right)\Psi_0 = 0 \quad (3.10)$$

Aplicando a distributiva, tem-se:

$$\frac{d}{dr}\Psi_0 + W(r)\Psi_0 = 0 \quad (3.11)$$

Rearranjando a equação e integrando:

$$\frac{d}{dr}\Psi_0 = -W(r)\Psi_0 \rightarrow \int \frac{d\Psi_0}{\Psi_0} = - \int W(r)dr \quad (3.12)$$

Resolvendo, tem-se a função de onda para o estado fundamental, Ψ_0 , dada por:

$$\Psi_0 \propto \exp^{-\int W(r)dr} \quad (3.13)$$

Desta forma, nota-se uma relação entre o superpotencial e a função de onda que

descreve o sistema em questão. Portanto, ao resolver a equação de Ricatti, torna-se possível obter uma função de onda para o estado fundamental do sistema.

O presente trabalho aborda, ainda, casos em que a interação molecular ocorre em sistemas de confinamento. Para isso, adiciona-se dois termos ao superpotencial do caso não confinado (SILVA, 2014; SILVA, 2019). O primeiro termo, dado pela Equação 3.14, cria uma barreira de potencial infinita no potencial original quando $r \rightarrow R$, aprisionando o sistema. Nas equações 3.14 e 3.15, R mimetiza o raio de confinamento do sistema e r_{min} mimetiza o raio de volume excluído, respectivamente.

$$\frac{1}{R - r} \quad (3.14)$$

Já o segundo termo, descrito pela Equação 3.15, limita a distância mínima entre as moléculas interagentes do sistema.

$$\frac{1}{r - r_{min}} \quad (3.15)$$

Como o termo referente ao volume excluído é uma região inacessível, ele também é adicionado ao caso livre (SILVA, 2019). Com isso, o superpotencial para o caso confinado (W_{conf}) é definido como a soma entre o superpotencial não confinado (W_{nconf}) e o termo de aprisionamento dado pela Equação 3.14, conforme apresentado na Equação 3.16:

$$W_{conf} = W_{nconf} + \frac{1}{R - r}, \quad (3.16)$$

Por sua vez, o superpotencial para o caso não confinado é descrito como a soma entre o superpotencial aproximado e o termo de volume excluído, conforme apresentado na Equação 3.17:

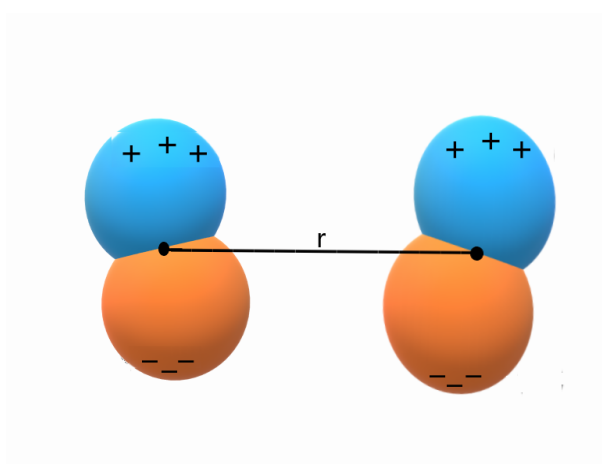
$$W_{nconf} = W_{aproximado} - \frac{1}{r - r_{min}}. \quad (3.17)$$

Capítulo 4

Estudo das Interações dipolo-dipolo

Interações dipolo-dipolo são forças intermoleculares que surgem devido a interação que ocorre entre duas moléculas polares, ou seja, moléculas que tem um momento dipolar permanente. Quando moléculas polares se aproximam, seus dipolos podem se alinhar, fazendo com que a densidade eletrônica de uma molécula se aproxime da densidade eletrônica de outra molécula, aumentando a atração entre elas (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2013), como mostrado na figura 4.1.

Figura 4.1: Representação da interação dipolo-dipolo entre duas moléculas.



Fonte: Elaborado pelo autor

A energia de interação do sistema mostrado na figura 4.1 pode ser descrito pela equação 4.1 (ISRAELACHVILI, 2011; GRIFFITHS; SCHROETER, 2018). Dito isso, o potencial para a parte radial que descreve essa interação (YAMAMOTO, 2008; ISRA-

ELACHVILI, 2011) é dado por:

$$V(r) = \frac{-2}{4\pi\epsilon} \left[\frac{\mu_1\mu_2}{r^3} \right] \quad (4.1)$$

Em que μ_1 e μ_2 representam o momento dipolo das moléculas interagentes, ϵ representa a constante de permissividade do meio - aqui, o meio é a água - em relação ao vácuo e r representa a distância entre os centros de massa das moléculas.

4.1 Interação dipolo-dipolo na molécula de CO-CO

O monóxido de carbono é uma molécula polar, com um dipolo elétrico permanente, ou seja, há uma distribuição assimétrica da densidade eletrônica na molécula, com um átomo de carbono tendo sua densidade eletrônica levemente diminuída e um átomo de oxigênio com sua densidade eletrônica tendo um pequeno aumento (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2013). Logo, quando duas moléculas de CO se aproximam, os dipolos elétricos de cada molécula interagem entre si, ocorrendo uma interação conhecida como dipolo-dipolo e pode ser descrita pelo potencial dado na equação 4.1. Com o intuito de calcular os autovalores de energia para o estado fundamental dessa interação, considera-se inicialmente a equação de Schrödinger mostrada na equação 4.2:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \Psi(r) + \left(V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (4.2)$$

Rearranjando, tem-se:

$$-\frac{d^2}{dr^2} \Psi(r) + V_{ef}(r) \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (4.3)$$

Em que $V_{ef}(r) = \frac{2mV(r)}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}$, sendo que l é o momento angular do sistema, $V(r) = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon r^3}$ é o potencial aplicado ao sistema que descreve a interação e V_{ef} é o potencial efetivo do sistema.

Além disso, como o potencial que está sendo aplicado ao sistema é um potencial de força central (THORNTON; MARION, 2011), utiliza-se a massa reduzida, m ,

$$m = \frac{m1m2}{m1 + m2} \quad (4.4)$$

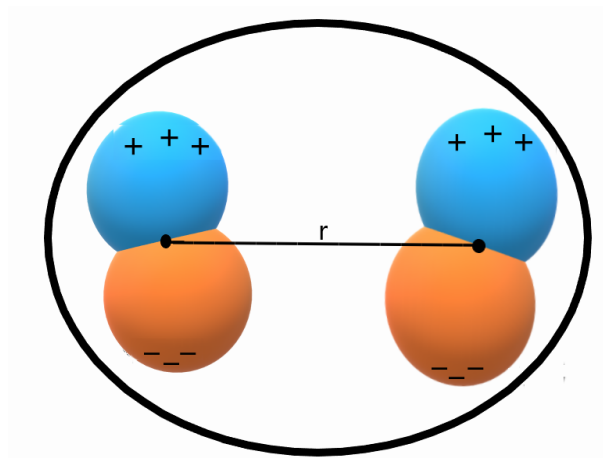
Em que $m1$ se refere à massa do carbono da primeira molécula e $m2$ se refere à massa do oxigênio da segunda molécula e assim, a massa reduzida da molécula é calculada em massa de elétron no valor de 12499,5 unidades atômicas($u.a.$), referente a molécula da interação CO-CO (MEJIA et al., 2016). Importante ressaltar que poderíamos ter a ordem das massas das moléculas invertidas, desde que haja a interação entre o carbono de uma e o oxigênio da outra.

Abaixo, o sistema é abordado em duas partes, a primeira referente ao caso confinado e a segunda referente ao caso livre.

4.1.1 Caso confinado da interação CO-CO

O confinamento do sistema é feito considerando a simetria de cavidades esféricas com seus raios confinantes variando entre 4,9787 a 1050,00 $u.a.$ e as cavidades confinantes mimetizando proteínas globulares tendo entre 516,94 a 4849048261,00 $u.a.$ de volumes internos (SONAVANE; CHAKRABARTI, 2008; MILANI et al., 2004), e mantém-se o raio de distância mínima entre as moléculas e seus respectivos volumes.

Figura 4.2: Representação da interação dipolo-dipolo num sistema de confinamento em que os raios sofrem variação.



Fonte: Elaborado pelo autor

Além disso, como há restrições geométricas nesse caso, o potencial para a molécula

CO-CO torna-se:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon r^3} & , \text{ para } r_{\min} \leq r \leq r_{\text{conf}} \\ \infty & , \text{ para } r < r_{\min} \quad \text{ou } r > r_{\text{conf}} \end{cases} \quad (4.5)$$

Em seguida, sugere-se um superpotencial para o sistema confinado e com uso da equação 2.12 é feito o cálculo do potencial aproximado:

$$V(r) = \left(\beta - \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r - r_{\min}} + \frac{1}{R - r} \right)^2 - \frac{\beta}{r^2} - \frac{1}{(r - r_{\min})^2} - \frac{1}{(R - r)^2} \quad (4.6)$$

e obtida a função de onda teste com uso da equação 3.13:

$$\Psi_{|CO-CO|_0}(r) \propto \exp^{-\int W(r)dr} \quad (4.7)$$

Em seguida, utiliza-se a função de onda teste obtida, além do operador Hamiltoniano descrito pela equação 2.12, faz-se a integração com os limites variando do raio mínimo, $r_{\min}$, responsável pela distância mínima entre as moléculas até o raio de confinamento, R , devido a esse caso a molécula estar em sistema de confinamento, tem-se então:

$$E_{0_{conf}} \leq \frac{\int_{r_{\min}}^R \psi_{\beta}^*(\vec{r}) \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda(r)}{r^3} \right) \psi_{\beta}(\vec{r}) r^2 dr}{\int_{r_{\min}}^R |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 r^2 dr} \quad (4.8)$$

Por fim, com uso das equações 4.8 e 2.13, é feito cálculo e minimização da energia do sistema.

4.1.2 Caso livre da interação CO-CO

No caso livre, considera-se que as moléculas de CO estão se movendo livremente pelo espaço, não sendo influenciadas por restrições geométricas ou interações com outras moléculas. Além disso, é colocado um raio de distância mínima entre as moléculas e tal

raio, r_{min} , é responsável por um volume excluído entre os átomos da interação CO-CO, como mostrado na equação 3.15.

Para a região $r_{min} < r < \infty$, a molécula está livre, logo o potencial aplicado mostrado na equação 4.1 é o mesmo em todo o espaço e o operador hamiltoniano da interação estudada pode ser escrito com uso da equação 4.3, como:

$$H = -\frac{d^2}{dr^2} + V_{ef}(r) \quad (4.9)$$

Sendo o potencial efetivo também definido pela equação 4.3.

Sugerindo um superpotencial para o caso não confinado descrito pela equação 3.17, tem-se:

$$W_{nconf} = \beta - \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r - r_{min}} \quad (4.10)$$

A fim de encontrar um superpotencial aproximado para calcular uma função de onda teste adequada ao sistema, aplica-se no superpotencial mostrado acima, a equação de Ricatti dada na equação 3.9, logo tem-se:

$$V(r) = \left(\beta - \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r - r_{min}} \right)^2 - \left(\frac{\beta}{r^2} + \frac{1}{(r - r_{min})^2} \right) \quad (4.11)$$

Em seguida, a função de onda teste para o estado fundamental que descreve o sistema, $\psi_{|CO-CO|_0}$, é encontrada com uso da equação 3.13 (SILVA, 2014; FILHO, 2009),

$$\Psi_{|CO-CO|_0}(r) \propto \exp^{-\int W(r)dr} \quad (4.12)$$

O cálculo dos autovalores de energia, é feito via método variacional dado pela equação 2.12, com uso do operador Hamiltoniano mostrado na equação 4.9 e usando a função de onda teste obtida por meio da equação 4.12 e fazendo a integração com os limites variando do raio mínimo, r_{min} , responsável pela distância mínima entre as moléculas até o infinito, pois a molécula está livre, tem-se então:

$$E_{0conf} \leq \frac{\int_{r_{min}}^{\infty} \psi_{\beta}^*(\vec{r}) \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda(r)}{r^3} \right) \psi_{\beta}(\vec{r}) r^2 dr}{\int_{r_{min}}^{\infty} |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 r^2 dr} \quad (4.13)$$

Em que $\lambda = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{4\pi\epsilon} + l(l+1)r$, sendo l o momento angular do sistema. Como o autovalor de energia desejado é o estado fundamental do sistema, o número quântico principal, n , tem valor 1, e consequentemente, pela relação $l=n-1$, o valor do momento angular para o estado fundamental é zero.

Por fim, calcula-se o autovalor de energia do estado fundamental pela equação 4.13 e o valor obtido é minimizado com uso da equação 2.13 a fim de se obter um resultado mais próximo ao observado no sistema físico real.

4.2 Interação dipolo-dipolo na molécula de HCl-HCl

O ácido clorídrico é uma molécula polar que possui um momento dipolo permanente devido à distribuição não uniforme da densidade de cargas elétricas em que a maior densidade eletrônica dessa distribuição fica concentrada na extremidade da molécula em que está o cloro e a parte positiva fica por conta do hidrogênio (ATKINS; ATKINS; PAULA, 2014; MCQUARRIE; SIMON, 1997). O estudo desse sistema interagente será feito de forma análoga ao caso da interação *CO-CO*.

4.2.1 Caso confinado da interação HCl-HCl

O confinamento do sistema é feito em cavidades de simetria esférica com seus raios confinantes variando entre 4,9787 a 1050,00 *u.a.* em que as cavidades confinantes mimetizam proteínas globulares tendo entre 516,94 a 4849048261,00 **u.a.** de volumes internos (SONAVANE; CHAKRABARTI, 2008; MILANI et al., 2004; SILVA, 2019), e mantém-se o raio de distância mínima entre as moléculas e seus respectivos volumes.

Além disso, como há restrições geométricas nesse caso, o potencial para a molécula *HCl-HCl* torna-se:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon r^2} & , \text{ para } r_{\min} \leq r \leq r_{\text{conf}} \\ \infty & , \text{ para } r < r_{\min} \quad \text{ou } r > r_{\text{conf}} \end{cases} \quad (4.14)$$

Em seguida, observado o que foi feito na equação 4.14, é utilizado o superpotencial para o sistema confinado e com uso da equação 3.9 é feito o cálculo do potencial aproximado:

$$V(r) = \left(\beta - \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r - r_{\min}} + \frac{1}{R - r} \right)^2 - \frac{\beta}{r^2} - \frac{1}{(r - r_{\min})^2} - \frac{1}{(R - r)^2} \quad (4.15)$$

e obtida a função de onda teste com uso da equação 3.13:

$$\Psi_{|HCl-HCl|_0}(r) \propto \exp^{-\int W(r)dr} \quad (4.16)$$

Então, utiliza-se a função de onda teste obtida e o operador hamiltoniano do sistema, integra-se com os limites variando do raio mínimo, $r_{\min}$, responsável pela distância mínima entre as moléculas até o raio de confinamento, R , devido a esse caso a molécula estar restrita, logo:

$$E_{0_{conf}} \leq \frac{\int_{r_{\min}}^R \psi_{\beta}^*(\vec{r}) \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda(r)}{r^2} \right) \psi_{\beta}(\vec{r}) r^2 dr}{\int_{r_{\min}}^R |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 r^2 dr} \quad (4.17)$$

Em que $\lambda = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{4\pi\epsilon} + l(l+1)$, sendo l o momento angular do sistema. Como o autovalor de energia desejado é o estado fundamental do sistema, o número quântico principal, n , tem valor 1, consequentemente pela relação $l=n-1$, o valor do momento angular para o estado fundamental é zero. Diferentemente do caso $CO-CO$, no caso da interação $HCl-HCl$ é feito um ajuste diminuindo uma ordem de grandeza da variável radial no denominador, tornando o potencial na forma:

$$V(r) = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{4\pi\epsilon r^2} \quad (4.18)$$

Tal modificação é feita com o intuito de descrever melhor a interação abordada nessa seção. Além disso modificações do tipo já foram realizadas em outros casos de interações dipolo-dipolo entre moléculas como em (GARY L BERTRAND, DAVID JOHNS, JOEL GUESS, JOEL GUESS, 2023) em que é mostrado aproximações para os casos onde há múltiplas moléculas carregadas no sistema. Dito isto, foi decidido por realizar a aproximação para o caso estudado, com intuito de se obter uma melhor descrição do sistema com o observado experimentalmente e teoricamente em (VOTAVA; AHLRICHS; GEIGER, 1983). Apesar da modificação no potencial, ele continua sendo um potencial de força central (THORNTON; MARION, 2011)

Por fim, com uso das equações 4.17 e 2.13, é feito cálculo e minimização da energia do sistema.

4.2.2 Caso livre da interação HCl-HCl

No caso livre, introduz-se novamente um superpotencial para moldar a função de onda teste (SILVA, 2014; SILVA, 2019). Com o método variacional, são determinados os autovalores de energia com base na minimização de energia, com o intuito de haver consonância com experimentos (VOTAVA; AHLRICHS; GEIGER, 1983).

$$W_{nconf} = \beta - \frac{\beta}{r} - \frac{1}{r - r_{min}} \quad (4.19)$$

Em seguida, a função de onda é obtida via integração do superpotencial, como visto na equação 4.20

$$\Psi_{|HCl-HCl|_0}(r) \propto \exp^{-\int W(r)dr} \quad (4.20)$$

Com isso, o cálculo do autovalor de energia é feito pela equação abaixo:

$$E_{0conf} \leq \frac{\int_{r_{min}}^{\infty} \psi_{\beta}^*(\vec{r}) \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda(r)}{r^2} \right) \psi_{\beta}(\vec{r}) r^2 dr}{\int_{r_{min}}^{\infty} |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 r^2 dr} \quad (4.21)$$

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos serão discutidos em duas seções distintas. Na primeira parte, mostra-se os autovalores de energia para o estado fundamental da interação dipolo-dipolo da molécula *CO-CO* tanto no caso livre quanto no caso de confinamento. Além de uma comparação com a energia térmica e discussão sobre o comportamento do sistema. Na segunda seção, de forma análoga, serão mostrados os autovalores de energia para a interação dipolo-dipolo da molécula *HCl-HCl* obtidos para cada raio de confinamento e para o caso livre, além disso, também é feita uma comparação com a energia térmica.

5.1 Interação dipolo-dipolo da molécula de CO-CO

O cálculo dos autovalores de energia da interação para o caso confinado foi realizado considerando a estrutura do monóxido de carbono tendo formato linear e o raio de volume excluído com o tamanho da distância entre as moléculas de *CO*. Além disso, para o confinamento foi considerada o volume de uma esfera com raio de confinamento R menos o volume de uma esfera com raio mínimo responsável pelo volume excluído, r_{min} .

Em seguida, com uso das equações 4.3, 4.8 e 2.13 referentes ao cálculo dos autovalores de energia para a molécula de carbono no caso livre, confinado e a minimização dos valores obtidos, respectivamente, calculou-se os autovalores de energia para o estado fundamental e os valores obtidos estão dispostos na tabela 5.1, mostrada abaixo:

Tabela 5.1: Autovalores de energias para a interação $CO-CO$ em unidades atômicas calculados via método variacional para diferentes volumes. Tendo o raio de confinamento, r_{conf} , correspondente a cada volume de cavidade e o parâmetro variacional, β , encontrado para cada autovalor de energia.

Raio de confinamento (u.a.)	Volume confinante (u.a.)	Energia (u.a.)	β
4,9787	516,94	0,0000372582	0,501823
5,2845	618,16	0,00002822	0,489504
6,3853	1090,52	0,0000118422	0,455161
7,8197	2002,9	$4,47695 \times 10^{-6}$	0,425401
9,4875	3577,21	$1,45002 \times 10^{-6}$	0,403582
11,9589	7164,11	$-4,54535 \times 10^{-8}$	0,387129
100,00	4209558,94	$-8,62107 \times 10^{-7}$	0,461892
250,00	65449846,95	$-8,61249 \times 10^{-7}$	0,469561
1050,00	4849048261,00	$-8,60432 \times 10^{-7}$	0,473224
∞	∞	$-8,60133 \times 10^{-7}$	0,474339

Com os dados mostrados acima, se nota que conforme o volume de confinamento do sistema aumenta, o autovalor de energia começa a decair concomitante ao parâmetro variacional, o que não é algo tão comum.

Além disso, quando o volume de confinamento é calculado entre os valores de raio variando de 9,4875 e 11,9589 *u.a.* há uma mudança no comportamento da interação e a molécula sofre a maior diferença nos valores de energia dentre todos os volumes e passa a ter valor negativo.

Tem-se que devido à minimização do autovalor de energia do sistema, encontra-se um poço de potencial que normaliza as interações ocorrentes no sistema, o que causa a estabilização da energia final. Como visto ainda na tabela 5.1, temos autovalores de energia na ordem de 10^{-6} e 10^{-8} dado o fato de o programa utilizado para minimização dos autovalores de energia calcular tanto valores correspondentes a mínimos locais quanto mínimos globais dentro do sistema. Sendo assim, os valores ditos aqui são referentes a mínimos locais e quando o sistema tende ao infinito, sua estabilização ocorre e assim, temos a normalização da energia do sistema via um autovalor de energia representado por um mínimo global na ordem de 10^{-7} .

Outro resultado importante ocorre quando comparados os autovalores de energia dispostos na tabela 5.2 com o valor da energia térmica, $k_B T = 9,75501 \cdot 10^{-4} \text{hartree}$ (SILVA, 2019), em que se nota a energia térmica superior a todos os autovalores de

energia estudados, sendo capaz de dissociar todas as interações $CO-CO$, corroborando o fato de interações dipolo-dipolo serem interações fracas (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2013).

É importante ressaltar que a energia térmica escolhida se refere a temperatura de $T=309,15K$ presente num corpo humano saudável (CAMARGO; FURLAN, 2011; LAGANÁ; FARO; ARAÚJO, 1992).

5.2 Interação dipolo-dipolo da molécula de $HCl-HCl$

O cálculo dos autovalores de energia da interação para o caso confinado foi realizado considerando a estrutura do ácido clorídrico tendo um momento dipolar devido à sua assimetria na distribuição da densidade de cargas e o raio de volume excluído com o tamanho da distância entre as moléculas de HCl com o intuito de evitar que elas interajam com outros íons no meio (SILVA, 2014). Além disso, para o confinamento foi considerada o volume de uma esfera com raio de confinamento R menos o volume de uma esfera com raio mínimo responsável pelo volume excluído, r_{min} .

Em seguida, com uso das equações 4.21, 4.17 e 2.13 referentes ao cálculo dos autovalores de energia para a molécula de ácido clorídrico no caso livre, confinado e a minimização dos valores obtidos, respectivamente, calculou-se os autovalores de energia para o estado fundamental e os valores obtidos estão dispostos na tabela 5.2, mostrada abaixo:

Com os dados mostrados acima, se nota que mesmo com o volume de confinamento do sistema aumentando, o autovalor de energia se mantém estável independente da alteração no confinamento, tendo apenas uma pequena variação na ordem de 10^{-5} entre seus valores.

Ainda sobre os resultados obtidos para a interação $HCl-HCl$, os autovalores encontrados são próximos dos valores experimentais encontrados na literatura (VOTAVA; AHLRICHS; GEIGER, 1983) em que se observa um autovalor de energia experimental como sendo igual a $-0,003023u.a.$, o que demonstra significativa aproximação do modelo teórico ao resultado experimental.

Tabela 5.2: Autovalores de energias para a interação $HCl-HCl$ em unidades atômicas calculados via método variacional para diferentes volumes. Tendo o raio de confinamento, r_{conf} , correspondente a cada volume de cavidade e o parâmetro variacional, β , encontrado para cada autovalor de energia.

Raio de confinamento (u.a.)	Volume confinante (u.a.)	Energia (u.a.)	β
4,9787	516,94	-0,00358269	2,2431
5,2845	618,16	-0,00358001	2,37621
6,3853	1090,52	-0,00357167	2,65214
7,8197	2002,9	-0,00356786	2,80824
9,4875	3577,21	-0,00356647	2,8968
11,9589	7164,11	-0,00356585	2,9645
100,00	4209558,94	-0,00356598	3,11748
250,00	65449846,95	-0,00356605	3,12661
1050,00	4849048261,00	-0,00356609	3,13111
∞	∞	-0,0035661	3,1325

Além disso, mesmo quando a molécula está saindo do confinamento e entrando no caso livre, a falta de confinamento não influencia de forma tão direta, visto ainda que, mesmo no caso livre há a possibilidade de interação da molécula com outros íons do meio, dada a facilidade que a molécula de HCl conseguir realizar interações de hidrogênio (SAMANTA et al., 2014; PINE; HOWARD, 1986), o que ajuda na estabilização da molécula.

Outro resultado importante ocorre quando comparados os autovalores de energia dispostos na tabela 5.1 com o valor da energia térmica, $k_B T = 9,75501 \cdot 10^{-4} \text{hartree}$ (SILVA, 2019), em que assim como no caso da seção anterior, tem-se a energia térmica superior a todos os autovalores de energia obtidos, sendo assim, capaz de dissociar todas as interações $HCl-HCl$.

Ressalta-se novamente que a energia térmica escolhida se refere a temperatura de $T=309,15K$ presente em um corpo humano saudável (CAMARGO; FURLAN, 2011; LAGANÁ; FARO; ARAÚJO, 1992).

Capítulo 6

Conclusões

Com base nos resultados apresentados no presente trabalho, além de aplicações vistas na literatura (SILVA, 2019; BATAEL et al., 2017; PERA et al., 2022), pode-se observar que o formalismo da mecânica quântica supersimétrica se mostra como uma eficaz ferramenta para a obtenção da função de onda teste usada na resolução da equação de Schrödinger, possibilitando a modelagem e resolução de potenciais aplicáveis a sistemas quânticos de interesse tecnológico seja em condições de confinamento ou livre. Além disso, o método variacional se mostrou como uma ferramenta robusta no cálculo e minimização dos autovalores de energia obtidos para o estado fundamental.

Com os dados obtidos para o caso da interação $CO-CO$, verifica-se que a energia de interação ocorrente decai conforme o volume de confinamento aumenta, tendo sua maior variação para os valores de raio entre 9,4875 e 11,9589 $u.a.$, indicando haver o início da mudança no regime de confinamento e consequente estabilização da energia de interação molecular ao alcançar o caso livre de fato. Como tal interação é fraca, a energia térmica do sistema é suficiente para quebrar a ligação entre as moléculas em todos os volumes de cavidades e também no caso livre. Os cálculos mostram ainda que a estabilidade do sistema estudado é alcançada devido a ele se encontrar num poço de potencial, o que faz sua energia tender a um valor estável.

Para o segundo caso, os autovalores de energia da do sistema interagente contendo a molécula de $HCl-HCl$ mostram que mesmo o volume de confinamento do sistema aumentando, ele ainda continua estável em todos os casos e não há mudança significativa

entre os autovalores de energia para ambos os regimes estudados, em confinamento e livre, onde a diferença de energia dos valores obtidos se dá na ordem de $10^{-5}u.a.$ demonstrando a estabilidade da molécula. Outro fato relevante a ser considerado é que o confinamento não influencia de forma tão incisiva nos autovalores e consequente estabilização do sistema, dado o fato de ela conseguir realizar interações de hidrogênio com grande facilidade.

Além disso, o ajuste feito no potencial do sistema permitiu a obtenção de autovalores de energia com notável aproximação, sendo corroborado com os observados experimentalmente descritos na literatura (VOTAVA; AHLRICHS; GEIGER, 1983).

Ademais, assim como no caso anterior, a energia térmica é maior que os autovalores de energia para todos os volumes de confinamento e também para o caso livre, o que a torna capaz de dissociar as ligações ocorrentes no sistema.

Por fim, seria interessante no futuro estudar a parte angular dessas interações a fim de obter uma modelagem ainda mais completo do sistema.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. *Atkins' physical chemistry*. [S.l.]: Oxford university press, 2014.

ATKINS, P.; PAULA, J. D.; FRIEDMAN, R. *Physical chemistry: quanta, matter, and change*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2013.

BATAEL, H. d. O. et al. Operadores-escada generalizados para sistemas quânticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 40, 2017.

BERISIO, R. et al. Crystal structure of the collagen triple helix model [(pro-pro-gly) 10] 3. *Protein science*, Wiley Online Library, v. 11, n. 2, p. 262–270, 2002.

BORGHI, R. The variational method in quantum mechanics: an elementary introduction. *European Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 39, n. 3, p. 035410, 2018.

CAMARGO, M. G. de; FURLAN, M. M. D. P. Resposta fisiológica do corpo às temperaturas elevadas: exercício, extremos de temperatura e doenças térmicas. *Saúde e Pesquisa*, v. 4, n. 2, 2011.

CHOŁUJ, M.; BARTKOWIAK, W. Ground-state dipole moment of the spatially confined carbon monoxide and boron fluoride molecules. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 663, p. 84–89, 2016.

FILHO, E. D. *Supersimetria aplicada à mecânica quântica: estudo da equação de Schrödinger*. [S.l.]: Editora Unesp, 2009.

GARY L BERTRAND, DAVID JOHNS, JOEL GUESS, JOEL GUESS. *Dipole-Dipole Interactions*. 2023. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/@go/page/1658>.

GEORGE, C. Carbon monoxide. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Online Library, 2000.

GONÇALVES, T. M. O ácido clorídrico (hcl) no estômago: propondo uma aula prática simples e de baixo custo para a simulação de aspectos fisiológicos da digestão na disciplina de biologia. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 8, p. e20210816980–e20210816980, 2021.

GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. *Introduction to quantum mechanics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2018.

- HANUM, F.; BANI, O.; WIRANI, L. Characterization of activated carbon from rice husk by hcl activation and its application for lead (pb) removal in car battery wastewater. In: IOP PUBLISHING. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.], 2017. v. 180, n. 1, p. 012151.
- IMPROTA, R.; BERISIO, R.; VITAGLIANO, L. Contribution of dipole–dipole interactions to the stability of the collagen triple helix. *Protein Science*, Wiley Online Library, v. 17, n. 5, p. 955–961, 2008.
- ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces*. [S.l.]: Academic press, 2011.
- JUNIOR, A. A. Diferentes métodos de resolução da equação de schrödinger independente do tempo. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2019.
- LAGANÁ, M. T. C.; FARO, A. C. M.; ARAÚJO, T. L. A problemática da temperatura corporal enquanto um procedimento de enfermagem: conceitos e mecanismos reguladores. *Revista da Escola de Enfermagem da USP*, SciELO Brasil, v. 26, p. 173–186, 1992.
- LEHLE, H. et al. Probing electric fields in protein cavities by using the vibrational stark effect of carbon monoxide. *Biophysical journal*, Elsevier, v. 88, n. 3, p. 1978–1990, 2005.
- MAGIEROWSKA, K. et al. Carbon monoxide (co) released from tricarbonyldichlororuthenium (ii) dimer (corm-2) in gastroprotection against experimental ethanol-induced gastric damage. *PLoS One*, Public Library of Science San Francisco, CA USA, v. 10, n. 10, p. e0140493, 2015.
- MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Physical chemistry: a molecular approach*. [S.l.]: University science books Sausalito, CA, 1997. v. 1.
- MEJIA, J. et al. Atomic weights of the elements 2013. *Pure Appl Chem*, v. 88, p. 265–291, 2016.
- MILANI, M. et al. Heme-ligand tunneling in group i truncated hemoglobins. *Journal of Biological Chemistry*, ASBMB, v. 279, n. 20, p. 21520–21525, 2004.
- MOTTERLINI, R.; OTTERBEIN, L. E. The therapeutic potential of carbon monoxide. *Nature reviews Drug discovery*, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 9, p. 728–743, 2010.
- PERA, L. A. M. et al. Solução de um potencial exponencial via superálgebra. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 44, 2022.
- PINE, A.; HOWARD, B. Hydrogen bond energies of the hf and hcl dimers from absolute infrared intensities. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 84, n. 2, p. 590–596, 1986.
- SAGAN, C.; DRUYAN, A. *Pale blue dot: A vision of the human future in space*. [S.l.]: Ballantine books, 2011, p.6.

SAMANTA, A. K. et al. Experimental and theoretical investigations of energy transfer and hydrogen-bond breaking in small water and hcl clusters. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 47, n. 8, p. 2700–2709, 2014.

SCHIFF, L. I. *A Textbook of Quantum Mechanics*. [S.l.]: McGraw-Hill Book Company, 1949.

SILVA, F. R. Confinamento das moléculas h₂ e o₂ como modelo para o estudo da ligação ligante-sítio ativo em macromoléculas biológicas. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2014.

SILVA, J. F. d. Interações íon-dipolo e vibracional dentro de cavidades esféricas via método variacional. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2019.

SONAVANE, S.; CHAKRABARTI, P. Cavities and atomic packing in protein structures and interfaces. *PLoS Computational Biology*, Public Library of Science San Francisco, USA, v. 4, n. 9, p. e1000188, 2008.

STRAPASSON, J. L. Mecânica quântica supersimétrica. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2001.

TAKAGI, T.; UCHIYAMA, K.; NAITO, Y. The therapeutic potential of carbon monoxide for inflammatory bowel disease. *Digestion*, Karger Publishers, v. 91, n. 1, p. 13–18, 2015.

THORNTON, S. T.; MARION, J. B. *Dinâmica clássica de partículas e sistemas*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.

VOTAVA, C.; AHLRICHS, R.; GEIGER, A. The hcl–hcl interaction: From quantum mechanical calculations to properties of the liquid. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 78, n. 11, p. 6841–6848, 1983.

YAMAMOTO, M. charge-charge, charge-dipole, dipole-charge, dipole-dipole interaction. *Dept. of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto*, 2008.

Apêndice A

Script utilizado no estudo da interação CO-CO em confinamento

Abaixo é mostrado o *Script* desenvolvido no *Software Mathematica V.12.0*, para obtenção dos autovalores de energia da interação dipolo-dipolo da molécula CO-CO para os casos da molécula livre e confinada em uma cavidade esférica.

```

In[1]:= Clear ["Global"]

In[2]:= (*massa dos atomos em unidades - fonte:http://ciaaw.org*)
        (*Onde mC é a massa do carbono e mO é a massa do oxigenio*)

In[3]:= mC = 21874.1
Out[3]= 21874.1

In[4]:= mO = 29165.5
Out[4]= 29165.5

In[5]:= (*Massa reduzida da molécula m(μ)*)

In[6]:= m = (mC * mO) / (mC + mO)
Out[6]= 12499.5

In[7]:= (*momento de dipolo do CO*)

In[8]:= mdCO = 0.04799846
Out[8]= 0.0479985

In[9]:= (*Permissividade do meio - água - em unidade atômica*)

In[10]:= (*6.107571 - permissividade à 296K de temperatura*)

In[11]:= epsilon = 6.1075
Out[11]= 6.1075

In[12]:= (*Valores do momento dipolo ao quadrado dividido por epsilon*)

In[13]:= mdCOquadrado = (mdCO) ^2 / (epsilon)
Out[13]= 0.000377217

In[14]:= (*Definindo onstante de planck em unidade atomica, momento angular e valor de pi*)

In[15]:= hbar = 1
Out[15]= 1

In[16]:= l = 0
Out[16]= 0

In[17]:= pi = 3.1415
Out[17]= 3.1415

In[18]:= (*raios de confinamento e distância mínima*)

In[19]:= (*rmin é a medida da distância entre os átomos de C de uma molécula e O da outra -
        1.21 Angstrom x 1.889726*)

In[20]:= rmin = 2.28656
Out[20]= 2.28656

In[21]:= rconf = Infinity
Out[21]= ∞

```

In[22]:= (*definindo o superpotencial, potencial efetivo e função de onda*)

In[23]:= (*adicionar a constante de polarizabilidade da molécula correta, C0*)

$$\text{In[24]:= } W = \left(\beta - (\beta / r) + \left(\frac{1}{(r_{\text{conf}} - r)} \right) - \left(\frac{1}{(r - r_{\text{min}})} \right) \right)$$

$$\text{Out[24]= } \beta - \frac{1}{-2.28656 + r} - \frac{\beta}{r}$$

In[25]:= Vef = W^2 - D[W, r]

$$\text{Out[25]= } \left(\beta - \frac{1}{-2.28656 + r} - \frac{\beta}{r} \right)^2 - \frac{1}{(-2.28656 + r)^2} - \frac{\beta}{r^2}$$

In[26]:= fonda = Exp[Integrate[-W, r]]

$$\text{Out[26]= } e^{-\beta r + \beta \log[r]} (-2.28656 + r)$$

In[27]:= V0 = (2 * m / hbar^2) * (2 / 4 * pi) * (mdCOquadrado) * (-1 / r^3)

$$\text{Out[27]= } -\frac{14.8122}{r^3}$$

In[28]:= (*definindo o hamiltoniano do sistema*)

In[29]:= H = -D[D[fonda, r], r] + V0 * fonda

$$\text{Out[29]= } -2 e^{-\beta r + \beta \log[r]} \left(-\beta + \frac{\beta}{r} \right) - e^{-\beta r + \beta \log[r]} \left(-\beta + \frac{\beta}{r} \right)^2 (-2.28656 + r) - \frac{14.8122 e^{-\beta r + \beta \log[r]} (-2.28656 + r)}{r^3} + \frac{\beta e^{-\beta r + \beta \log[r]} (-2.28656 + r)}{r^2}$$

In[30]:= FindMinimum[$\left\{ \frac{\text{NIntegrate}[fonda * H * r^2, \{r, r_{\text{min}}, r_{\text{conf}}\}]}{\text{NIntegrate}[fonda * fonda * r^2, \{r, r_{\text{min}}, r_{\text{conf}}\}]}, \beta > 0 \ \&\& \ \beta < 100 \right\}, \{\beta, 0.1\}$]

*** NIntegrate: The integrand

$$e^{-\beta r + \beta \log[r]} \left(-2 e^{-\beta r + \beta \log[r]} \left(-\beta + \frac{\beta}{r} \right) - e^{-\beta r + \beta \log[r]} \left(-\beta + \frac{\beta}{r} \right)^2 (-2.28656 + r) - \frac{14.8122 e^{-\beta r + \beta \log[r]} (-2.28656 + r)}{r^3} + \frac{\beta e^{-\beta r + \beta \log[r]} (-2.28656 + r)}{r^2} \right) (-2.28656 + r) r^2$$

has evaluated to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries $\{\{\infty, 2.28656\}\}$.

*** NIntegrate: The integrand $e^{-2\beta r + 2\beta \log[r]} (-2.28656 + r)^2 r^2$ has evaluated to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries $\{\{\infty, 2.28656\}\}$.

*** NIntegrate: The integrand $e^{-2\beta r + 2\beta \log[r]} (-2.28656 + r)^2 r^2$ has evaluated to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries $\{\{\infty, 2.28656\}\}$.

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

$$\text{Out[30]= } \{-0.0215024, \{\beta \rightarrow 0.474339\}\}$$

In[33]:= Energia = -0.021502439782340392 / (2 * m)

$$\text{Out[33]= } -8.60133 \times 10^{-7}$$

Apêndice B

Script utilizado no estudo da interação HCl-HCl em confinamento

Abaixo é mostrado o *Script* desenvolvido no *Software Mathematica V.12.0*, para obtenção dos autovalores de energia da interação dipolo-dipolo da molécula HCl-HCl para os casos da molécula livre e confinada em uma cavidade esférica.

```

In[6]:= Clear ["Global"]

In[7]:= (*massa dos atomos em unidades de massa de eletron - fonte: http://ciaaw.org*)
        (*Onde mH é a massa do Hidrogênio e mCl é a massa do Cloro*)

In[8]:= mH = 1837.1
Out[8]:= 1837.1

In[9]:= mCl = 64 618
Out[9]:= 64 618

In[10]:= (*Massa reduzida da molécula m( $\mu$ *)
In[11]:= m = (mH * mCl) / (mH + mCl)
Out[11]:= 1786.31

In[12]:= (*momento de dipolo do HCl*)
        mdHCl = 0.4131039
Out[12]:= 0.413104

In[13]:= (*Permissividade do meio - água - em unidade atômica*)

In[14]:= epsilon = 6.1073
Out[14]:= 6.1073

In[15]:= (*Valores do momento dipolo ao quadrado dividido por epsilon*)
In[16]:= mdHClquadrado = (mdHCl) ^2 / (epsilon)
Out[16]:= 0.0279428

In[17]:= (*Definindo onstante de planck em unidade atomica e valor de pi*)
In[18]:= hbar = 1
Out[18]:= 1

In[19]:= pi = 3.1415
Out[19]:= 3.1415

In[20]:= (*raios de confinamento e distância mínima*)

In[21]:= (*rmin é a medida da distância entre os átomos de H de uma molécula e Cl da outra -
        1.28Angstrom x 1.889726*)

In[22]:= rmin = 2.4188
Out[22]:= 2.4188

In[23]:= rconf = Infinity
Out[23]:=  $\infty$ 

In[24]:= (*definindo o superpotencial, potencial efetivo e função de onda*)

```

$$\text{In}[25]:= W = \left(\text{beta} - (\text{beta} / r) + \left(\frac{1}{(r_{\text{conf}} - r)} \right) - \left(\frac{1}{(r - r_{\text{min}})} \right) \right)$$

$$\text{Out}[25]= \text{beta} - \frac{1}{-2.4188 + r} - \frac{\text{beta}}{r}$$

$$\text{In}[26]:= \text{Vef} = W^2 - D[W, r]$$

$$\text{Out}[26]= \left(\text{beta} - \frac{1}{-2.4188 + r} - \frac{\text{beta}}{r} \right)^2 - \frac{1}{(-2.4188 + r)^2} - \frac{\text{beta}}{r^2}$$

$$\text{In}[27]:= \text{fonda} = \text{Exp}[\text{Integrate}[-W, r]]$$

$$\text{Out}[27]= e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} (-2.4188 + r)$$

$$\text{In}[28]:= V0 = (2 * m / \hbar^2) * (2 / 4 * \pi) * (-\text{mdHClquadrado}) * (1 / r^2)$$

$$\text{Out}[28]= -\frac{156.807}{r^2}$$

$$\text{In}[29]:= (*definindo o hamiltoniano do sistema*)$$

$$\text{In}[30]:= H = -D[D[fonda, r], r] + V0 * fonda$$

$$\text{Out}[30]= -2 e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} \left(-\text{beta} + \frac{\text{beta}}{r} \right) - e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} \left(-\text{beta} + \frac{\text{beta}}{r} \right)^2 (-2.4188 + r) - \frac{156.807 e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} (-2.4188 + r)}{r^2} + \frac{\text{beta} e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} (-2.4188 + r)}{r^2}$$

$$\text{In}[31]:= \text{FindMinimum} \left[\left\{ \frac{\text{NIntegrate}[fonda * H * r^2, \{r, r_{\text{min}}, r_{\text{conf}}\}]}{\text{NIntegrate}[fonda * fonda * r^2, \{r, r_{\text{min}}, r_{\text{conf}}\}]}, \text{beta} > 0 \ \&\& \ \text{beta} < 100 \right\}, \{\text{beta}, 0.1\} \right]$$

*** NIntegrate: The integrand

$$e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} \left(-2 e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} \left(-\text{beta} + \frac{\text{beta}}{r} \right) - e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} \left(-\text{beta} + \frac{\text{beta}}{r} \right)^2 (-2.4188 + r) - \frac{156.807 e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} (-2.4188 + r)}{r^2} + \frac{\text{beta} e^{-\text{beta} r + \text{beta} \text{Log}[r]} (-2.4188 + r)}{r^2} \right) (-2.4188 + r) r^2$$

evaluated to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries $\{\{\infty, 2.4188\}\}$.

*** NIntegrate: The integrand $e^{-2 \text{beta} r + 2 \text{beta} \text{Log}[r]} (-2.4188 + r)^2 r^2$ has evaluated to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries $\{\{\infty, 2.4188\}\}$.

*** NIntegrate: The integrand $e^{-2 \text{beta} r + 2 \text{beta} \text{Log}[r]} (-2.4188 + r)^2 r^2$ has evaluated to non-numerical values for all sampling points in the region with boundaries $\{\{\infty, 2.4188\}\}$.

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

$$\text{Out}[31]= \{-12.7404, \{\text{beta} \rightarrow 3.1325\}\}$$

$$\text{In}[33]:= \text{Energia} = -12.740356846829624 / (2 * m)$$

$$\text{Out}[33]= -0.0035661$$

Apêndice C

Artigo “Solução de um potencial exponencial via superálgebra”

Abaixo é mostrado o artigo de revisão “Solução de um potencial exponencial via superálgebra”, que resolve analiticamente um potencial exponencial geral usando hierarquia de Hamiltonianos, obtendo ao final, por meio de uma escolha apropriada de parâmetros, o caso específico do Potencial de Morse.

Solução de um potencial exponencial via superálgebra

Solution to an exponential potential via superalgebra

Leonan Augusto Massete Pera¹, João Vitor Santos Perles¹, Eder Juno Nicolau Terra¹,
Raimundo Pereira da Silva¹, Elso Drigo Filho¹

¹Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas,
São José do Rio Preto, SP, Brasil.

Recebido em 26 de abril de 2022. Revisado em 23 de setembro de 2022. Aceito em 25 de setembro de 2022.

Este artigo traz uma revisão do formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica e mostra sua aplicação para solucionar um potencial exponencial que, com uma escolha apropriada de parâmetros, é identificado como o potencial de Morse. A solução da equação de Schrödinger para esse potencial é encontrada via fatorização e construção de uma hierarquia de Hamiltonianos, e com o uso dessas ferramentas são encontrados os autovalores de energia e suas respectivas autofunções. A partir do resultado encontrado, fixamos valores de parâmetros com intuito de resgatar os resultados para estados ligados presentes na literatura.

Palavras-chave: Supersimetria, Mecânica Quântica, Operadores Bosônicos, Potencial de Morse.

This article provides a review of the Supersymmetric Quantum Mechanics formalism and shows its application to solve an exponential potential that, with an appropriate choice of parameters, is identified as the Morse potential. The solution of the Schrödinger equation for this potential is found via factorization and construction of a hierarchy of Hamiltonians, with the use of these tools the energy eigenvalues and their respective eigenfunctions are found. From the obtained result, we fixed parameter values in order to retrieve the results for bound states present in the literature.

Keywords: Supersymmetry, Quantum Mechanics, Bosonic operators, Morse Potential.

1. Introdução

Dentro do atual panorama da Mecânica Quântica, a equação de Schrödinger (ES) possui lugar de destaque [1–5], sendo uma equação de onda usada para descrever a natureza em um aspecto fundamental (atômico, subatômico e molecular).

Assim, determinar as soluções da ES é fundamental para a compreensão de sistemas quânticos. Nesse artigo, é estudado um potencial exponencial tal que usando um conjunto adequado dos parâmetros o potencial de Morse é obtido. Esse nome faz referência a Philip M. Morse, que introduziu esse potencial em 1929 no estudo de vibrações de moléculas diatômicas [6]. Desde então, há na literatura diversos trabalhos relacionados a esse tipo de potencial, tanto relativos à sua resolução por diferentes métodos matemáticos (analíticos e numéricos) [7–9] quanto às aplicações em problemas físicos [10, 11].

Diferente da abordagem convencional para resolução da ES [12–14], utiliza-se como metodologia a hierarquia de Hamiltonianos, que é descrita pela fatorização das equações diferenciais e construção das autofunções por

intermédio dos operadores bosônicos [15–18], como mostrado na próxima seção.

A metodologia apresentada permite fatorizar por meio dos chamados operadores supersimétricos o Hamiltoniano original que descreve o sistema estudado. A inversão da ordem desses operadores permite identificar o parceiro supersimétrico. Com o uso desse formalismo, constrói-se uma cadeia de Hamiltonianos ligados entre si, através dos operadores supersimétricos, denominada de hierarquia de Hamiltonianos [14, 17]. Além disso, é importante salientar que a abordagem utilizada nesse trabalho é focada em potenciais com soluções analíticas/exatas. Porém, nos casos em que a equação diferencial para o sistema sujeito ao potencial não pode ser resolvido dessa maneira, há a possibilidade de aplicar métodos aproximativos, como o método variacional [9, 19, 20].

O presente trabalho está organizado como se segue. Na seção 2, apresenta-se o formalismo da hierarquia de Hamiltonianos, descrito com algumas de suas características abordadas de forma detalhada. Na seção 3, o potencial exponencial proposto é resolvido via hierarquia de Hamiltonianos. Na seção 4 são apresentados os resultados e a restrição dos parâmetros que leva ao caso particular do potencial de Morse, conhecido na literatura. Por fim, na seção 5 são apresentadas as conclusões.

* Endereço de correspondência: vitor.perles@unesp.br

2. Formalismo

De acordo com o formalismo seguido, o ponto de partida é a equação de Schrödinger,

$$H_0 \psi(x) = \left(-\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) \right) \psi(x) = E \psi(x), \quad (1)$$

sendo que consideramos $\hbar = 2m = 1$ como uma simplificação. A solução com o uso do formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica (MQS) se baseia na fatorização do Hamiltoniano em dois operadores de primeira ordem [18],

$$H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) = A^+ A^- + E_0^{(1)}, \quad (2)$$

em que $E_0^{(1)}$ é o autovalor de energia do estado fundamental para o Hamiltoniano em questão – primeiro membro da hierarquia – e A^+ e A^- são os operadores de primeira ordem que aqui serão chamados de operadores bosônicos.

Os operadores bosônicos são definidos como

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

e

$$A_m^- = \frac{d}{dx} + W(x, b_m), \quad (4)$$

onde $W(x, b_m)$ é um superpotencial dependente da variável x e de um conjunto de parâmetros b_m .

A ordem de aplicação dos operadores determina os Hamiltonianos companheiros supersimétricos, sendo que essa definição pode levar à construção de uma hierarquia de Hamiltonianos relacionados entre si através da supersimetria [16, 18]. Dessa forma, o primeiro Hamiltoniano e seu companheiro supersimétrico são dados, respectivamente, por

$$H_{1,-} = H_0 - E_0^{(1)} = A_1^+ A_1^- = -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) \quad (5)$$

e

$$H_{1,+} = A_1^- A_1^+ = -\frac{d^2}{dx^2} + V_1(x), \quad (6)$$

sendo que, quando há solução exata/analítica para o estado fundamental, $V_0(x)$ difere do potencial original por uma constante que corresponde a energia do estado fundamental do problema, $E_0^{(1)}$.

Uma diferença entre os espectros dos companheiros supersimétricos, quando não há quebra de supersimetria, é o espectro de energia. Para $H_{1,+}$ o nível mais baixo de energia corresponde ao primeiro estado excitado de $H_{1,-}$.

Com a substituição das equações (3) e (4) na equação (5) encontramos a equação de Riccati [21],

$$W_1^2(x, b_1) - \frac{d}{dx} W_1(x, b_1) = V_0(x) - E_0^{(1)}, \quad (7)$$

de forma que, conhecendo um superpotencial que satisfaça a equação (7), é possível encontrar o estado fundamental do Hamiltoniano da equação (5). Assim, pela fatorização proposta, é encontrado o menor autovalor de energia para o problema estudado. Além disso, com as considerações feitas na equação (6), se define $V_1(x)$ como:

$$V_1(x) = W_1^2(x) + \frac{d}{dx} W_1(x). \quad (8)$$

Para continuar com a construção da hierarquia, vamos construir $H_{2,-}$ pela fatorização de $H_{1,+}$,

$$H_{2,-} = H_{1,+} - E_0^{(2)} = A_2^+ A_2^-, \quad (9)$$

sendo os operadores bosônicos A_2^+ e A_2^- construídos com um superpotencial $W_2(x)$ que é dependente da variável x e um novo conjunto de parâmetros b_2 . Destarte, a solução da equação (9) também é obtida pela solução de uma equação de Riccati que fornece $E_0^{(2)}$.

Além de encontrar $H_{2,-}$, também se controla seu companheiro supersimétrico invertendo a ordem de aplicação dos operadores bosônicos,

$$H_{2,+} = -\frac{d^2}{dx^2} + V_2(x) = A_2^- A_2^+, \quad (10)$$

em que $V_2(x) = W_2^2(x) + \frac{d}{dx} W_2(x)$.

Os demais Hamiltonianos dessa hierarquia são construídos seguindo os mesmos passos, ou seja, identificando o superpotencial para cada membro. Deve-se ficar atento para o fato de que conforme a hierarquia aumenta, os espectros de energia dos Hamiltonianos são deslocados. Dessa forma, o nível mais baixo de energia de um membro da hierarquia corresponde ao primeiro estado excitado do Hamiltoniano do anterior. Para $H_{1,-}$ e $H_{2,-}$ a relação entre o espectro de energia é

$$E_0^{(2)} = E_1^{(1)}. \quad (11)$$

Generalizando esse caso para um espectro com n estados de energia em uma hierarquia de m Hamiltonianos, temos [16, 18]

$$E_n^{(m)} = E_{n+1}^{(m-1)} = \dots = E_{n+m-1}^{(1)}, \quad (12)$$

com $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ representando o nível de energia e $m = 1, 2, 3, \dots$ os Hamiltonianos da hierarquia.

Por meio da utilização dos operadores bosônicos é possível obter também a autofunção para cada Hamiltoniano construído. Considerando que, por definição, $A_1^+ A_1^-$ tem autovalor nulo [18], é condição suficiente para que

$$A_1^- \psi_0^{(1)} = 0. \quad (13)$$

Dessa forma, a autofunção pode ser obtida pela equação diferencial de primeira ordem, vide a definição do operador A^+ na equação (3). Temos então

$$\psi_0^{(1)} \propto \exp \left[- \int x W_1(x) dx \right]. \quad (14)$$

Para os demais Hamiltonianos a autofunção do estado fundamental é encontrada de forma análoga [22], o que leva a

$$\psi_0^{(m)} \propto \exp \left[- \int_x W_m d\tilde{x} \right]. \quad (15)$$

O estado fundamental de cada Hamiltoniano que compõe a hierarquia corresponde a um nível de energia do Hamiltoniano anterior, e por consequência também tem um correspondente em $H_{1,-}$. O mesmo se aplica às autofunções e, em potenciais exatamente ou parcialmente solúveis, é possível encontrar as autofunções de estados excitados, vide [18], pelas relações

$$\psi_n^{(m)} \propto A_{m-1}^- \dots A_1^- \psi_{n+m-1}^{(1)} \quad (16)$$

e

$$\psi_{n+m-1}^{(1)} \propto A_1^+ \dots A_{m-1}^+ \psi_n^{(m)}. \quad (17)$$

Aplicando este formalismo em problemas de potenciais exatamente ou parcialmente solúveis, conseguimos encontrar a solução para a ES via fatorização do Hamiltoniano, como no caso trabalhado a seguir, por exemplo.

3. Potencial Exponencial

O potencial de interesse, estudado nessa seção, é dado por

$$V(x) = \alpha e^{-2ax} + \beta e^{-ax} + \gamma, \quad (18)$$

sendo que α , β e γ são constantes relacionadas com a profundidade do poço e a com a largura. Vamos discutir casos mais imediatos, em que $\alpha \geq 0$, β e γ são reais, e também restringimos $a > 0$ e real. A ES a ser resolvida corresponde à equação (1) para o potencial acima. Seguindo o formalismo da MQS mostrado na seção anterior, para fatorizar o primeiro Hamiltoniano da hierarquia é necessário um superpotencial que satisfaça a equação de Riccati (7) para o potencial trabalhado. Dessa forma, temos

$$W_1'^2(x) - W_1'(x) + E_0^{(1)} = \alpha e^{-2ax} + \beta e^{-ax} + \gamma, \quad (19)$$

que é satisfeita por

$$W_1(x) = -\sqrt{\alpha} e^{-ax} + b_1. \quad (20)$$

O superpotencial acima satisfaz a equação (19) com o parâmetro $b_1 = -(\frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}})$. A constante $\sqrt{\alpha}$ também pode ser determinada considerando-a como um parâmetro adicional e fixado *a posteriori*. Entretanto, como esse parâmetro é sempre o mesmo ao longo da hierarquia, optou-se por fixá-lo de início, sem sobrecarregar a notação. Com isso, o autovalor de energia do estado fundamental é

$$E_0^{(1)} = \gamma - b_1^2. \quad (21)$$

A autofunção do primeiro Hamiltoniano pode ser obtida a partir da equação (15):

$$\psi_0^{(1)}(x) \propto \exp \left[-\frac{\sqrt{\alpha}}{a} e^{-ax} - b_1 x \right]. \quad (22)$$

A construção do companheiro supersimétrico de $H_{1,-}$ é feita como na equação (6) e $H_{2,-}$ é construído como visto na equação (9). Sendo assim, temos:

$$\begin{aligned} W_2'^2(x) - W_2'(x) + E_0^{(2)} \\ = \alpha e^{-2ax} + (\sqrt{\alpha}a - 2\sqrt{\alpha}b_1)e^{-ax} + \gamma. \end{aligned} \quad (23)$$

Pode ser observado que o potencial do companheiro supersimétrico tem a mesma forma funcional do potencial original (*shape invariant*) [23, 24]. Dessa maneira, o superpotencial que satisfaz a equação (23) é similar a $W_1(x)$ [18, 23], sendo

$$W_2(x) = -\sqrt{\alpha} e^{-ax} + b_2. \quad (24)$$

A solução do estado fundamental para o segundo Hamiltoniano da hierarquia, de forma análoga ao primeiro, é exata para o parâmetro $b_2 = -(\frac{3\alpha}{2} + \frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}})$, com a energia valendo

$$E_0^{(2)} = \gamma - b_2^2. \quad (25)$$

A função de onda $\psi_0^{(2)}(x)$, assim como $\psi_0^{(1)}(x)$, é obtida pela equação (15):

$$\psi_0^{(2)}(x) \propto \exp \left[-\frac{\sqrt{\alpha}}{a} e^{-ax} - b_2 x \right]. \quad (26)$$

Aplicando o operador A_1^+ sobre $\psi_0^{(2)}(x)$ obtém-se a função de onda para o primeiro estado excitado de $H_{1,-}$,

$$\begin{aligned} \psi_1^{(1)}(x) \propto & (\sqrt{\alpha} e^{-ax} - b_2) \exp \left[-\frac{\sqrt{\alpha}}{a} e^{-ax} - b_2 x \right] \\ & - \sqrt{\alpha} \exp \left[-\left((a + b_2)x - \frac{\sqrt{\alpha}}{a} e^{-ax} \right) \right] \\ & + b_1 \exp \left[-\frac{\sqrt{\alpha}}{a} e^{-ax} - b_2 x \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Para obter as próximas funções de onda e níveis de energia para os estados excitados é necessário a construção dos próximos membros da hierarquia de Hamiltonianos, como explicitado nas equações (16) e (17). Como já mencionado, há uma invariância na forma funcional, sendo assim os superpotenciais são generalizados da seguinte maneira:

$$W_m(x) = -\sqrt{\alpha} e^{-ax} + b_m. \quad (28)$$

Na equação (28) os membros da hierarquia são representados por $m = 1, 2, 3 \dots$

Os autovalores de energia são escritos de acordo com a equação (12), por consequência a expressão geral para a energia do primeiro Hamiltoniano é

$$E_n^{(1)} = \gamma - b_m^2, \quad (29)$$

onde a representação dos níveis de energia é dada por $n = 0, 1, 2, 3 \dots$; $m = 1, 2, 3 \dots$ está relacionado com a hierarquia. Na generalização conseguimos estabelecer o vínculo para um espectro de energia de forma que $m = n + 1$.

O parâmetro b é generalizado como

$$b_m = - \left[\left(m - \frac{1}{2} \right) a + \frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}} \right]. \quad (30)$$

A função de onda geral para o estado fundamental dos membros da hierarquia tem a seguinte forma:

$$\psi_0^{(m)} \propto \exp \left[-\frac{\sqrt{\alpha}}{a} e^{-ax} - b_m x \right]. \quad (31)$$

Para construir os estados excitados, usamos as autofunções encontradas em (31) na relação (17), de modo que

$$\psi_n^{(1)} \propto A_1^+ \dots A_n^+ \left(\exp \left[-\frac{\sqrt{\alpha}}{a} e^{-ax} - b_m x \right] \right). \quad (32)$$

Assim, a solução geral é dada pelos autovalores de energia apresentados na equação (29) e pelas autofunções associadas, descritas nas equações (31) e (32).

4. Potencial de Morse Usual

A solução apresentada até aqui é válida para qualquer valor de α , β , γ e a para o potencial original. A fim de verificar essa solução, consideramos as constantes $\alpha = D$, $\beta = -2D$ e $\gamma = 0$ para um caso particular do potencial de Morse [6]:

$$V_M(x) = D e^{-2ax} - 2D e^{-ax}. \quad (33)$$

O autovalor de energia do estado fundamental ($n = 0$) para o primeiro Hamiltoniano do caso particular é dado também pela equação (29). Todavia, agora a energia estará relacionada com o parâmetro D de forma que

$$E_0^{(1)} = - \left(\frac{a}{2} - \sqrt{D} \right)^2. \quad (34)$$

A função de onda para esse estado, seguindo a indicação da equação (22), é dada pela expressão:

$$\psi_0^{(1)}(x) \propto \exp \left[-\frac{\sqrt{D}}{a} e^{-ax} + \left(\frac{a}{2} - \sqrt{D} \right) x \right]. \quad (35)$$

Os demais níveis de energia são obtidos pela equação (29), com b_m , da equação (30), reescrito como

$$b_m = - \left[\left(m - \frac{1}{2} \right) a - \sqrt{D} \right], \quad (36)$$

para $m = 1, 2, 3 \dots$

Sendo assim, os autovalores são

$$E_n = -b_m^2, \quad (37)$$

com $n = 0, 1, 2, 3 \dots$, e o vínculo $m = n + 1$.

De forma análoga às equações (31) e (32), as autofunções para o estado fundamental de cada Hamiltoniano neste caso são

$$\psi_0^{(m)} \propto \exp \left[-\frac{\sqrt{D}}{a} e^{-ax} - b_m x \right], \quad (38)$$

e para os estados excitados temos

$$\psi_n^{(1)} \propto A_1^+ \dots A_n^+ \left(\exp \left[-\frac{\sqrt{D}}{a} e^{-ax} - b_m x \right] \right). \quad (39)$$

Como esperado, os resultados encontrados para esse caso particular presentes na literatura [6, 25, 26] estão de acordo com a solução apresentada aqui.

5. Conclusões

Neste trabalho, foi feito uma revisão do formalismo da MQS aplicado na fatorização e construção de uma hierarquia de Hamiltonianos. Com os resultados obtidos, encontramos a solução para um tipo de potencial exponencial generalizado. Partindo da solução geral, encontramos também a solução para um caso particular, atribuindo valores aos parâmetros α , β e γ que restringe o caso mais geral para o potencial de Morse usual [6].

Assim, foi identificado uma classe de potenciais que correspondem a uma generalização do potencial de Morse. Na literatura encontramos alguns trabalhos que abordam essa generalização por outros formalismos [27, 28]. Entretanto, até onde vai o conhecimento dos autores, não se encontrou nenhuma discussão via Mecânica Quântica Supersimétrica do resultado aqui apresentado.

O formalismo discutido pode ser usado como um método alternativo de obtenção da solução da equação de Schrödinger, podendo ser usado em outros problemas. Também é possível ampliar sua aplicação para outros tipos de problemas, como potenciais parcialmente solúveis ou mesmo potenciais que exigem métodos aproximativos.

Em especial, para o potencial tratado aqui, o formalismo permite a construção analítica dos operadores supersimétricos. Com essa solução, também se pode aplicar a metodologia para sistemas com condições de contorno não usuais e obter soluções aproximadas. O caso particular do potencial de Morse confinado [29] é um exemplo.

Agradecimentos

Os autores agradecem pelo suporte financeiro parcial da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), processos números 88887.641424/2021-00, 88887.606561/2021-00 e 88887.606562/2021-00; e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo processo número 130527/2021-1.

Referências

- [1] W. Jaskólski, *Physics Reports* **271**, 1 (1996).
- [2] Y.P. Kravchenko, M.A. Liberman e B. Johansson, *Physical Review A* **54**, 287 (1996).
- [3] S.W. Doescher e M.H. Rice, *American Journal of Physics* **37**, 1246 (1969).
- [4] A.I. Ahmadov, M. Nacem, M.V. Qocayeva e V.A. Turverdiyeva, *Journal of Physics: Conference Series* **965**, 012001 (2018).
- [5] L.D. Landau e E.M. Lifshitz, *Quantum mechanics: non-relativistic theory* (Elsevier, Amsterdam, 2013).
- [6] P.M. Morse, *Physical Review* **34**, 57 (1929).
- [7] C. Berkdemir e J. Han, *Chemical Physics Letters* **409**, 203 (2005).
- [8] J. Yu, S. Dong e G. Sun, *Physics Letters A* **322**, 290 (2004).
- [9] A. Sharma e O.S.K. Sastri, *International Journal of Quantum Chemistry* **121**, e26682 (2021).
- [10] H. Taseli, *Journal of Physics A: Mathematical and General* **31**, 779 (1998).
- [11] H. Ulrich e P. Hess, *Chemical Physics Letters* **61**, 380 (1979).
- [12] L.I. Schiff, *A Textbook of Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1949).
- [13] D.J. Griffiths e D.F. Schroeter, *Introduction to quantum mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2018).
- [14] A. Algozini Junior, *Diferentes métodos de resolução da equação de Schrödinger independente do tempo*, disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/183646>.
- [15] G. Junker, *Supersymmetric methods in quantum and statistical physics* (Springer Science & Business Media, Berlin, 2012).
- [16] F. Cooper, A. Khare e U. Sukhatme, *Physics Reports* **251**, 267 (1995).
- [17] J.M.C. Monteiro, A. Algozini Júnior e E. Drigo Filho, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **41**, e20180315 (2019).
- [18] E. Drigo Filho, *Supersimetria aplicada à mecânica quântica: estudo da equação de Schrödinger* (Editora Unesp, São Paulo, 2009).
- [19] J.C.B. Araujo, G.R.P. Borges e E. Drigo Filho, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **28** 41 (2006).
- [20] D.E. Ellis e G.S. Painter, *Physical Review B* **2**, 2887 (1970).
- [21] D.G. Zill e M.R. Cullen, *Equações diferenciais* (Pearson Makron Books, São Paulo, 2005), v. 1.
- [22] G.R.P. Borges, E. Drigo Filho e R.M. Ricotta, *Physica A* **389**, 3892 (2010).
- [23] E. Drigo Filho e R.M. Ricotta, *Physics Letters A* **269**, 269 (2000).
- [24] H.O. Batael, J.F. Silva, A.N. Silva, S.F.M. Santos e E. Drigo Filho, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **40**, e2305 (2018).
- [25] A. Del Sol Mesa, C. Quesne e Y.F. Smirnov, *Journal of Physics A: Mathematical and General* **31**, 321 (1998).
- [26] S.H. Dong, R. Lemus e A. Frank, *International Journal Of Quantum Chemistry* **86**, 433 (2002).
- [27] P.H.F. Nogueira e A.S. Castro, *Journal of Mathematical Chemistry* **54**, 1783 (2016).
- [28] M.G. Garcia, A.S. Castro, P. Alberto e L.B. Castro, *Physics Letters A* **381**, 2050 (2017).
- [29] J.F. Silva, *Interações íon-dipolo e vibracional dentro de cavidades esféricas via método variacional*, disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/180802>.