



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

Leonan Augusto Massete Pera

Tratamento variacional da interação íon-dipolo
induzido em cavidades esféricas

São José do Rio Preto
2023

Leonan Augusto Massete Pera

**Tratamento variacional da interação íon-dipolo
induzido em cavidades esféricas**

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 “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CNPq - Processo 130527/2021-1

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

Coorientador: Prof. Dr. Josimar Fernando da Silva

**São José do Rio Preto
2023**

P426t

Pera, Leonan Augusto Massete

Tratamento variacional da interação íon-dipolo induzido em cavidades esféricas / Leonan Augusto Massete Pera. -- São José do Rio Preto, 2023
54 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

Coorientador: Josimar Fernando da Silva

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Hemoproteínas. 4. Interação íon-dipolo induzido. 5. 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.

Leonan Augusto Massete Pera

**Tratamento variacional da interação íon-dipolo
induzido em cavidades esféricas**

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 “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CNPq - Processo 130527/2021-1

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Alvaro de Souza Dutra
UNESP – Câmpus de Guaratinguetá

Profa. Dra. Marcela Marques de Freitas Lima
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
10 de abril de 2023.

Dedico este trabalho aos amigos que me acompanharam e me fortaleceram nessa jornada.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha família por todo o apoio, incentivo e amor que me deram ao longo de minha jornada pessoal e profissional. Rosiane, Fabiano e Lenara, vocês são minha base e suporte, e eu sou muito grato por tudo.

Expresso minha sincera gratidão ao meu orientador Elso Drigo Filho e ao meu coorientador Josimar Fernando da Silva pela orientação, apoio e motivação constantes que me deram. Vocês foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, que estiveram ao meu lado nos bons e maus momentos, me ajudando com esta pesquisa e me proporcionando momentos de alegria e descontração, eu quero agradecer do fundo do meu coração.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular pela oportunidade de realizar esta pesquisa, e aos servidores da Unesp São José do Rio Preto por me receberem de braços abertos e por criarem um ambiente excelente para o desenvolvimento da pesquisa do nosso país. Gostaria de estender meus agradecimentos a todos os servidores das instituições públicas de ensino em que já estive presente.

Também gostaria de agradecer aos membros da banca de defesa da dissertação de mestrado, Prof. Dr. Alvaro de Souza Dutra e Profa. Dra. Marcela Marques de Freitas Lima, por dedicarem parte do seu tempo para ler e contribuir com este trabalho.

Por fim, agradeço o apoio e financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo processo número 130527/2021-1.

“O que é esmagado que se levante!

O que é perdido, lute!

Pois os vencidos de hoje

são os vencedores de amanhã.”

(BRECHT, 1982, p. 71)

Resumo

As interações que ocorrem em hemoproteínas, como entre uma molécula de oxigênio e o íon de ferro, são de grande interesse para o estudo de sistemas vivos e para o desenvolvimento de biotecnologias, de forma que estudar mais a fundo os aspectos envolvidos na interação é de grande serventia para comunidade científica. No presente trabalho estuda-se o caráter vibracional da interação íon-dipolo induzido em uma cavidade esférica, mimetizando a interação entre o íon de ferro e a molécula de oxigênio na cavidade de uma hemoproteína. São calculados os autovalores de energia do estado fundamental em diferentes volumes de cavidades, mimetizam o volume das hemoproteínas, inclusive considerando o confinamento que ocorre devido as mudanças conformacionais das hemoglobinas quando a molécula está no sítio de ligação. Para o cálculo dos autovalores de energia foi empregado o Método Variacional com uma função de onda teste obtida usando a Mecânica Quântica Supersimétrica, que além de fornecer a função de onda teste também possibilita a inserção do efeito de confinamento no sistema. Os resultados mostram que os autovalores de energia para o estado fundamental sofrem uma variação quando o volume é alterado e, além disso, que regimes de alto confinamento conferem uma estabilidade maior para a interação.

Palavras-chave: Interação íon-dipolo induzido. Sistema confinado. Método variacional. Mecânica quântica supersimétrica.

Abstract

The interactions that occur in hemoproteins, such as between an oxygen molecule and an iron ion, are of great interest for the study of living systems and for the development of biotechnologies, so that a deeper study of the aspects involved in the interaction is of great importance and great benefit to the scientific community. In the present work, the vibrational character of the induced ion-dipole interaction in a spherical cavity is studied, mimicking the interaction between the iron ion and the oxygen molecule in the cavity of a hemoprotein. Ground state energy eigenvalues are calculated in different cavity volumes, mimicking the volume of hemoproteins, including considering the confinement that occurs due to conformational changes of hemoglobins when the molecule is in the binding site. For the calculation of the energy eigenvalues, the Variational Method was used with a test wave function obtained using Supersymmetric Quantum Mechanics, which, in addition to providing the test wave function, also allows the insertion of the confinement effect in the system. The results show that the energy eigenvalues for the ground state change when the volume is changed and, in addition, that high confinement regimes provide greater stability for the interaction.

Keywords: Induced ion-dipole interaction. Confined system. Variational method. Supersymmetric quantum mechanics.

Lista de Figuras

1.1	Ilustração do grupo heme em uma mioglobina (a) e em uma subunidade da hemoglobina (b).	19
1.2	Representação da cavidade proteica usando como exemplo uma oximioglobina (PDB ID 1MBO)	20
4.1	Representação da interação entre uma carga $Q = Ze$ e uma molécula polarizada com cargas $+q$ e $-q$, a uma distância r , com $u = ql$ sendo o momento de dipolo, no caso do nosso sistema o momento de dipolo induzido, e θ o ângulo de direcionamento da molécula em relação a r	27
5.1	Comparação entre as curvas do potencial aproximado V_{apconf} obtida pela equação (4.32) e do potencial efetivo V'_{ef} obtida pela equação (4.28), com o valor da permissividade igual a 6,10757u.a. representando o meio aquoso à 303K. Usamos o volume excluído igual 4,66295u.a. e o raio confinante igual 11,9589u.a., a polarizabilidade eletrônica da molécula de oxigênio é $\alpha = 10,7974$ u.a. e a carga total na superfície do íon $Z = +2$. Quando r se aproxima de r_{exc} e r_c temos barreiras de potencial infinito.	35

Lista de Tabelas

- 5.1 Valores de permissividade no meio aquoso à 303K, massa reduzida para a molécula de oxigênio, carga total na superfície do íon, polarizabilidade eletrônica do oxigênio e raio do volume excluído usados para mimetizar a interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ a partir da solução da ES para o potencial íon-dipolo induzido. 35
- 5.2 Autovalores de energia, em unidades atômicas, obtidos via Método Variacional para diferentes volumes de cavidades, sendo r_c o valor do raio confinante. A energia é minimizada em relação ao parâmetro variacional b que também está presente na tabela. Os valores apresentados são calculados para um sistema com permissividade de um meio aquoso. . . 37

Lista de Abreviaturas e Siglas

IAPP	Peptídeo ilhota amiloide, ou amilina
MQS	Mecânica Quântica Supersimétrica
ES	Equação de Schrödinger
His93	Histidina 93
PDB	<i>Protein Data Bank</i>

Lista de Símbolos

ℓ	Número quântico associado ao momento angular
μ	Massa reduzida dos componentes da interação
V_{ef}	Potencial efetivo que descreve o sistema
E	Autovalor de energia
$\psi(r)$	Função de onda
$\phi(r)$	Função de onda dividida por r
$V'_{ef}(r)$	Potencial efetivo multiplicado por $\frac{2\mu}{\hbar^2}$
E'	Autovalor de energia multiplicado por $\frac{2\mu}{\hbar^2}$
$\phi_{trial}(r)$	função de onda teste
E_{ap}	Valor médio da energia calculada pelo Método Variacional
E_{ex}	Energia exata do sistema
b	Parâmetro variacional
E_0	Energia do estado fundamental
$A^\pm$	Operadores bosônicos
$W(r)$	Superpotencial
$\phi_0(r)$	Função de onda para o estado fundamental
$V_{ap}(r)$	Potencial aproximado do sistema
$W_{ap}(r)$	Superpotencial aproximado do sistema
$W_{conf}(r)$	Superpotencial do sistema confinado
r_{exc}	Raio do volume excluído
r_c	Raio confinante
$\pm q$	Cargas polares
E_-	Campo elétrico ao longo do eixo CA
E_+	Campo elétrico ao longo do eixo AB
ε_0	Permissividade no vácuo
Q	Carga do íon
θ	Ângulo de direcionamento da molécula em relação a r
u	Momento de dipolo
l	Separação entre os centros de cargas negativa e positiva

E_u	Campo elétrico resultante no ponto A
$E_{\parallel}$	Componente paralela do campo elétrico
$E_{\perp}$	Componente perpendicular do campo elétrico
E_{ion}	Campo elétrico do íon
ε	Permissividade do meio
u_{ind}	Momento de dipolo induzido
α	Polarizabilidade eletrônica da molécula
E_r	Campo elétrico no ponto A para uma interação íon-dipolo induzido
$F(r)$	Força atrativa da interação íon-dipolo induzido
$V(r)$	Potencial íon-dipolo induzido
$V_{apconf}(r)$	Potencial aproximado para interação íon-dipolo induzido confinada
$\phi_{ Fe^{2+}-O_2 _0}(r)$	Função de onda teste para a interação íon-dipolo induzido confinada
$E_{ Fe^{2+}-O_2 _0}(r)$	Energia do estado fundamental para a interação íon-dipolo induzido confinada
u.a.	Unidades atômicas

Sumário

1	Introdução	15
2	Método Variacional	21
3	Fatorização da equação de Schrödinger via Mecânica Quântica Super-simétrica	23
4	Interação íon-dipolo induzido confinado: estudo da interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ dentro de cavidades esféricas	26
4.1	Potencial íon-dipolo induzido	26
4.2	Interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ em cavidades esféricas	30
5	Resultados	34
5.1	Verificação da metodologia proposta	34
5.2	Potencial íon-dipolo induzido confinado	36
6	Conclusões	39
	Referências	41
	Apêndices	46
A	Artigo “Solução de um potencial exponencial via superálgebra”	46
B	<i>Script</i> usado para o calculo da energia da interação íon-dipolo induzido	52

Capítulo 1

Introdução

A literatura vigente nos mostra que estudos sobre o confinamento de sistemas quânticos vêm sendo aplicados em diversas áreas. Como exemplo, temos o trabalho de Sako, Hosokawa e Tsuchiya [1] que estuda por uma abordagem computacional o transporte de elétrons em nanofitas de grafeno. Também encontramos um trabalho que usa *quantum dots* do grafeno como uma forma de inibir a agregação e toxicidade do polipeptídeo IAPP in vivo, sendo essa ação ligada ao diabetes tipo 2 [2], além de estudos sobre o confinamento quântico em nanofios [3]. O efeito do confinamento em sistemas quânticos faz com que a comunidade científica volte sua atenção para trabalhos com essa abordagem. Um exemplo é o trabalho de Takei *et al* [4] que apresenta uma investigação sobre o efeito do confinamento em “membranas quânticas”, onde os resultados obtidos para o sistema confinado se diferem dos obtidos por modelos convencionais. Choudhary e Tavazza [5] apresentam um estudo sobre a reversão da tendência de *gap* eletrônico para materiais com ligação de van der Waals como um efeito anômalo do confinamento quântico, que já é comum em ligações como essa. Krishna e Friesner [6] apresentam um trabalho onde o efeito do confinamento quântico é estudado para a banda de *gap* de um *cluster* de semicondutores de CdS (Sulfeto de cádmio), GaAs (Arsenieto de gálio) e GaP (Fosfeto de gálio). Outro efeito do confinamento quântico pode ser encontrado no artigo de Batael [7], em que as propriedades termodinâmicas do sistema sob confinamento apresentam características especiais, mais especificamente o trabalho evidencia a influência do confinamento nas curvas de calor específico.

Os estudos teóricos, como os citados, possuem bastante espaço nesse meio. Outro exemplo é o trabalho de Ley-Koo e Cruz [8] que nos apresenta resultados numéricos obtidos para as autofunções e autovalores de energia do átomo de hidrogênio e os íons H_2^+ e HeH^{++} confinados em cavidades esferoidais. Esse mesmo sistema também é estudado em um caso onde o tamanho e a excentricidade são fixos, é obtido

nesse trabalho a evolução da energia como uma função das posições nucleares como apresentado por Cruz e Colín-Rodríguez [9]. Já a Cottrell [10] usa o confinamento esferoidal de um sistema “molécula de hidrogênio-íon” como uma aproximação para o efeito de interação molecular em alta pressão.

Nesse caminho de estudos teóricos, o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica (MQS) é usado para descrever o comportamento de sistemas confinados, isso porque a fatorização realizada permite solucionar a Equação de Schrödinger (ES) para sistemas exatamente solúveis, ou encontrar aproximações quando o sistema não possui solução exata [11, 12]. Para o sistemas confinados, o formalismo da MQS permite introduzir termos nos operadores que nos retornam funções de onda que descrevem o comportamento confinante desejado [11, 12]. Muitos casos de confinamento quântico não possuem solução exata para a ES, quando isso ocorre é necessário o uso de métodos aproximativos, como o Método Variacional [13]. Nesse contexto, o formalismo supersimétrico pode ser usado para obtenção da função de onda teste, por exemplo.

A literatura nos apresenta diversos trabalhos em que o Método Variacional aliado ao formalismo supersimétrico são usados para solucionar sistemas confinados. No trabalho de Vega e Flores [14] o potencial de Cornell é solucionado usando a MQS e o Método Variacional, e os resultados obtidos são usados para comparar e estudar as propriedades de quarkônios pesados. A associação desses dois métodos também é encontrada na solução do potencial de Morse, os autores Drigo Filho e Ricotta [15] apresentam uma solução numérica para o caso $\ell = 0$, em que há solução exata, e usam do conceito de hierarquia de Hamiltonianos proveniente também do formalismo supersimétrico.

Cooper, Dawson e Shepard apresentam o cálculo para a energia do oscilador harmônico via Método Variacional [16]. Para tanto, se valem do algoritmo de Gozzi, Reuter e Thacker, que é baseado na hierarquia de Hamiltonianos do formalismo de fatorização da MQS, para encontrar a função de onda teste. Os autores ainda chegam em bons resultados aproximados para os primeiros níveis do oscilador harmônico.

Outra possibilidade para o uso em conjunto desses dois métodos é a solução da equação de Fokker-Planck em uma dimensão, como é visto no trabalho de Borges, Drigo Filho e Ricotta [17] que apresenta uma forma de determinar a densidade de probabilidade dependente do tempo utilizando o Método Variacional e a hierarquia de Hamiltonianos para determinar as funções necessárias para a solução geral da Fokker-Planck.

A MQS junto com o Método Variacional podem ser aplicados para encontrar as distribuições de probabilidade da equação de Fokker-Planck, cálculo que pode ser

usado de modelo para descrever a dinâmica do enovelamento de proteínas, como visto na referência [18]. O modelo proposto pelos autores é comparado com simulações computacionais que corroboram a robustez dos métodos utilizados para encontrar as soluções [18].

Drigo Filho e Ricotta apresentam no artigo da referência [19] o cálculo da energia vibracional para o potencial de Coulomb confinado em uma simetria esférica. Os valores são obtidos pelo método variacional com uma função teste, que tem três parâmetros variacionais, obtida pelo formalismo supersimétrico. O confinamento apresentado no artigo é feito pela inserção de um termo confinante no superpotencial, que gera uma barreira de potencial infinito quando $r = R$, sendo R o raio confinante. Além disso, os resultados mostram para quais valores de raio confinante realmente é observado o efeito do confinamento.

Encontramos na literatura trabalhos que apresentam o confinamento de outros potenciais, como o potencial de Morse no artigo de Silva e Drigo Filho [20] que apresentam a solução para o sistema via Método Variacional com a função de onda teste obtida pela MQS. O trabalho leva em consideração o confinamento da molécula diatômica de hidrogênio (H_2) e faz aproximações harmônicas para obtenção dos autovalores de energia. Os mesmos autores também trabalham com o potencial de Lennard-Jones confinado [21], e novamente com o Método Variacional e a supersimetria apresentam a solução para o potencial em questão, comparando os resultados com demais métodos de solução e chegando a conclusão de que os resultados obtidos pelos métodos aplicados são aceitáveis.

O potencial íon-dipolo confinado também é solucionado por Silva, Caruso e Drigo Filho [22] via Método Variacional com *ansatz* para função de onda e confinamento obtidos via formalismo da MQS. Especificamente para esse trabalho observamos que o potencial mimetiza a interação entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e a molécula de monóxido de carbono (CO), que é o dipolo, em hemoproteínas. O confinamento mimetiza as mudanças conformacionais que ocorrem na macromolécula devido a essa interação. Como o potencial não possui solução analítica o emprego dos métodos aproximativos é uma forma de encontrar os valores de energia, sendo que no artigo o cálculo é feito para o estado fundamental.

Pela revisão feita até aqui é possível perceber que o uso do formalismo supersimétrico é uma forma de solucionar a ES para diversos potenciais, inclusive para sistemas confinados. Nos casos em que não há solução exata, o emprego de um método aproximativo como o Método Variacional se faz necessário. O Método Variacional aliado com a MQS vêm sendo trabalhado na literatura e apresenta bons

resultados [14–22].

Além disso, nota-se que artigos envolvendo sistemas biológicos são de interesse da comunidade científica [18, 20–22]. Apesar do artigo [21] não abordar de forma enfática, o potencial estudado pode ser usado para descrever a interação de moléculas diatômicas, como o potencial trabalhado em [20], sendo que esses dois ainda trabalham com o confinamento do sistema, ponto que é fortemente abordado no artigo [22], explicitando a aplicabilidade no confinamento de um sistema biológico. Outros artigos nessa linha abordam o efeito do confinamento no deslocamento do espectro vibracional de moléculas com ligações de hidrogênio [23], na energia e polarizabilidade de um íon de hidrogênio [24], além do confinamento quântico em *carbon dots* na ferritina [25], e também a investigação do efeito de fotoluminescência em nanopartículas de óxido de alumínio que podem ser usadas como marcadores biológicos [26].

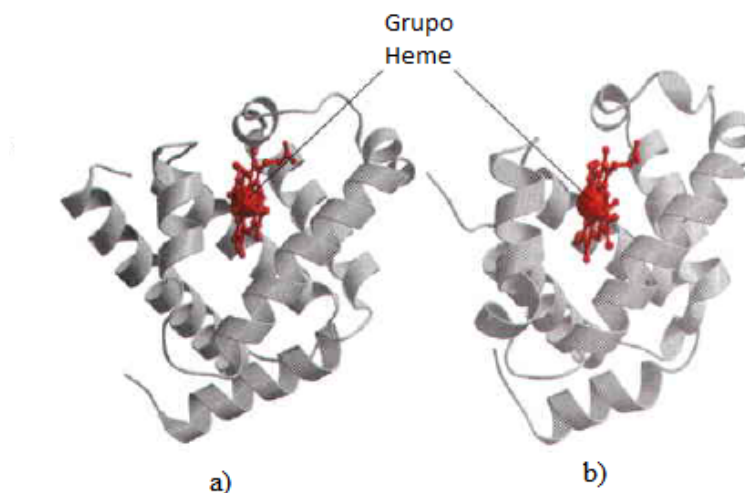
Uma interação a ser observada por ser trabalhada na literatura é a que ocorre entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e a molécula de oxigênio (O_2) [27–34], e por essas referências observamos que essa interação ocorre em hemoproteínas. Na referência [35] encontramos o potencial íon-dipolo induzido, de ordem $1/r^4$, que mimetiza essa interação, e pode ser confinado via MQS para estudar o efeito da cavidade na energia do sistema.

As hemoproteínas (hemoglobina e mioglobina) são proteínas globulares que possuem como função o transporte de moléculas, sobretudo oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e óxido nítrico (NO), e também o armazenamento no caso da mioglobina [36, 37]. A presença do íon ferroso se dá no anel porfirínico localizado no grupo heme, nos sítios ligantes dessas proteínas, como visto na Figura 1.1. Quanto à estrutura da mioglobina, as cadeias polipeptídicas enoveladas apresentam um formato globular, enquanto na hemoglobina são encontradas quatro subunidades, essencialmente equivalente à estrutura da mioglobina, que compõem uma estrutura também globular [36]. O sítio de ligação se encontra dentro das cavidades esféricas formadas por essas estruturas (Figura 1.2).

Moléculas de Oxigênio, de interesse deste trabalho, bem como o CO_2 , CO e NO, podem fazer uma ligação reversível com o Fe^{2+} do anel porfirínico que estão em cavidades proteicas (destacado pelo círculo na Figura 1.2) [27, 28]. Essa interação, quando observada na hemoglobina, provoca mudanças conformacionais na proteína devido ao rearranjo das cadeias polipeptídicas [36, 37].

O modelo seguido neste trabalho considera o confinamento devido à estrutura da proteína. No caso da hemoglobina as mudanças conformacionais apresentam uma variação na cavidade confinante [38]. Dessa forma, a interação ocorre em uma

Figura 1.1: Ilustração do grupo heme em uma mioglobina (a) e em uma subunidade da hemoglobina (b).



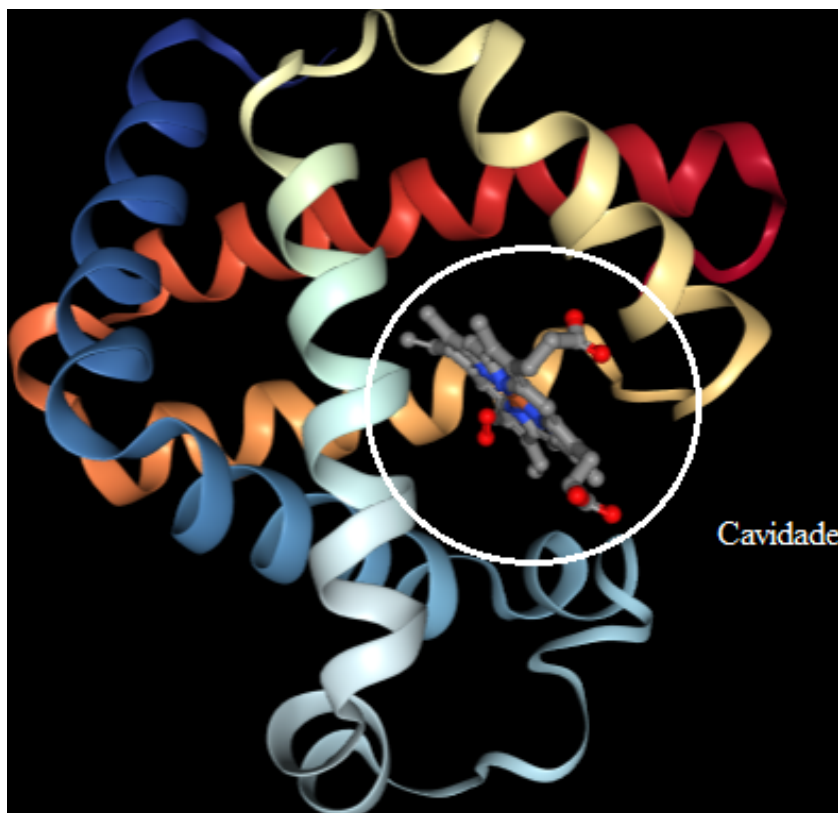
Fonte: Referências [36].

cavidade que consideramos confinante. No trabalho de Silva [38], é verificado um comportamento anômalo quanto à energia da interação, isso pode ser um indício de que a estabilidade da interação íon-dipolo se deve majoritariamente ao confinamento, e a interação com outros resíduos não é levada em consideração. Para a interação íon-dipolo induzido seguimos o mesmo princípio.

Por aproximação, consideramos que os dados cristalográficos para volumes referentes às cavidades esféricas que mimetizam hemoproteínas estão entre 101,23 6748,33u.a. [39–41]. Para o modelo proposto consideramos também uma região de volume excluído, que é explicitada no capítulo 3. Dessa forma temos um íon fixo no centro da cavidade e uma casca esférica como região acessada pela molécula.

Isto posto, o presente trabalho tem por objetivo calcular o estado fundamental de energia para o sistema sob o potencial íon-dipolo induzido confinado, a fim de mimetizar a interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ que ocorre nas cavidades de hemoproteínas e verificar qual a influência do confinamento nos valores de energia obtidos para diferentes tamanhos de cavidades e na estabilidade da interação. Se tratando de um potencial de força central, a aproximação para o confinamento será de uma cavidade esférica, e os valores para o raio confinante serão variados. A função de onda teste proposta tem apenas um parâmetro livre e é obtida pelo formalismo da MQS apresentado no capítulo 3. Os valores de energia para o estado fundamental em diferentes tamanhos

Figura 1.2: Representação da cavidade proteica usando como exemplo uma oximioglobina (PDB ID 1MBO)



Fonte: PDB ID 1MBO.

de cavidade serão calculados, e minimizados em função do parâmetro livre, via Método Variacional, como apresentado no capítulo 2.

O capítulo 4 traz alguns passos para encontrar o potencial de interesse, bem como o confinamento via MQS e o cálculo da função de onda teste, além da expressão para o cálculo da energia via Método Variacional. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos para diferentes valores de raio confinante, assim como algumas discussões sobre esses resultados. Por fim, as conclusões são apresentadas no capítulo 6.

Capítulo 2

Método Variacional

Neste trabalho estudamos um potencial de força central. Desse modo, para descrever o sistema de interesse usamos a equação de Schrödinger dada por [13, 42]:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi(r, \theta, \phi) + V_{ef}(r)\Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi), \quad (2.1)$$

sendo $\hbar$ a constante de Planck dividida por 2π , μ a massa reduzida do sistema, ∇^2 o operador laplaciano, $\Psi(r, \theta, \phi)$ a função de onda, V_{ef} o potencial que descreve a interação, e E o autovalor de energia.

Para esse caso vamos calcular a energia para a parte radial, visto que a solução para a parte angular já é estabelecida na literatura pelos harmônicos esféricos [13, 42]. Sendo assim, a equação (2.1) é reescrita como [13, 42]:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\psi(r)\right) + V_{ef}(r)\psi(r) = E\psi(r). \quad (2.2)$$

Considerando uma mudança na função de onda, de forma que $\psi(r) = \frac{\phi(r)}{r}$, a equação (2.2) é dada por

$$-\frac{d^2}{dr^2}\phi(r) + V'_{ef}(r)\phi(r) = E'\phi(r), \quad (2.3)$$

para $V'_{ef}(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2}V_{ef}(r)$ e $E' = \frac{2\mu}{\hbar^2}E$.

A equação de Schrödinger (2.3) não possui solução analítica e exata para todos potenciais, ao passo que em alguns casos, como o potencial íon-dipolo induzido, é necessário o uso de métodos aproximativos, tal qual o Método Variacional.

Conhecendo uma função de onda teste $\phi_{trial}(r)$ que descreva de forma apro-

ximada a interação entre o íon ferroso e a molécula de oxigênio que ocorre em cavidades esféricas, podemos calcular autovalores de energia aproximados pelo Método Variacional

$$E_{ap} = \frac{\int \phi_{trial}^*(r) \hat{H} \phi_{trial}(r) dV}{\int \phi_{trial}^*(r) \phi_{trial}(r) dV}, \quad (2.4)$$

sendo $\hat{H}$ o operador Hamiltoniano dado por

$$\hat{H} = -\frac{d^2}{dr^2} + V'_{ef}(r). \quad (2.5)$$

Pelo Método Variacional, o autovalor de energia calculado pela equação (2.4) está relacionado com a energia exata do sistema E_{ex} de tal forma que $E_{ap} \geq E_{ex}$ [13,42].

Além disso, por garantir que a energia aproximada será sempre um limite superior à energia exata do sistema, introduzimos um parâmetro variacional na função de onda teste a fim de refinar o resultado obtido. Dessa forma o valor calculado para a energia é minimizado em relação ao parâmetro:

$$\frac{dE_{ap}}{db} = 0, \quad (2.6)$$

sendo b o parâmetro variacional [13,42].

A qualidade dos resultados obtidos pelo Método Variacional está atrelada ao uso de uma função de onda teste que descreva da forma mais aproximada possível o comportamento do sistema [13,42]. Sendo assim, um dos desafios apresentados na literatura é calcular uma função de onda apropriada para o sistema [17,20,22,43–50], sendo que existem algumas formas de encontrá-la. A depender do sistema estudado, temos autores que preferem o uso da combinação linear de orbitais atômicos [24] ou de orbitais moleculares [51], de funções Jost lineares [52], entre outros. Uma outra forma é pelo formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica [11,12], como é feito neste trabalho. Esse formalismo permite encontrar uma função de onda teste para o sistema, inclusive uma que descreva o comportamento confinado. Além disso, o uso do Método Variacional aliado à MQS vem apresentando bons resultados na literatura, tanto para casos livre como para confinados [17,20,22,45–50].

Capítulo 3

Fatorização da equação de Schrödinger via Mecânica Quântica Supersimétrica

O uso do formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica permite, por meio de um método de fatorização, solucionar a equação de Schrödinger [11, 12]. Na literatura são encontrados diversos casos onde a MQS é usada para solucionar sistemas quânticos exatos [53–56] e aproximados [17, 20, 22, 45–50]. Partindo das equações (2.3) e (2.5), a fatorização é feita por dois operadores de primeira ordem A^+ e A^- [11, 12]

$$\left(\hat{H} - E_0\right) \phi_0(r) = A^+ A^- \phi_0(r), \quad (3.1)$$

onde E_0 representa a energia do estado fundamental.

Os operadores são chamados de bosônicos e definidos como

$$A^+ = -\frac{d}{dr} + W(r) \quad (3.2)$$

e

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

sendo $W(r)$ uma função de r denominada superpotencial [11, 12].

Dessa forma, a fatorização (3.1) também pode ser escrita como

$$-\frac{d^2}{dr^2} + V'_{ef}(r) - E_0 = -\frac{d^2}{dr^2} + W(r)^2 - \frac{dW(r)}{dr}. \quad (3.4)$$

A partir da equação (3.4) encontramos uma equação de Ricatti [11, 12, 57]

$$V'_{ef}(r) - E_0 = W(r)^2 - \frac{dW(r)}{dr}. \quad (3.5)$$

Encontrando um $W(r)$ que satisfaça a equação (3.5) definimos os operadores (3.2) e (3.3) usados para fatorizar o sistema de interesse. Sabendo que, por definição, A^+A^- possui autovalor nulo, então $A^-\phi(r) = 0$ [11, 12]. Por conseguinte, a função de onda do estado fundamental é calculada como

$$\phi_0(r) \propto \exp \left[- \int W(r) dr \right]. \quad (3.6)$$

Com as considerações feitas, a função de onda (3.6) é solução exata da equação de Schrödinger para o potencial $V'_{ef}(r)$. Nos casos em que não há solução exata, o superpotencial da equação (3.5) nos retorna um potencial aproximado de forma que

$$V_{ap}(r) = W_{ap}(r)^2 - \frac{dW_{ap}(r)}{dr}, \quad (3.7)$$

em que $V_{ap}(r)$ e $W_{ap}(r)$ são o potencial e o superpotencial aproximado. O superpotencial aproximado será apropriado para o sistema de interesse se $V_{ap}(r) \approx V'_{ef}(r)$. Nesse caso não incluímos o termo E_0 na expressão, não prejudicando a metodologia, já que se trata de uma constante que está relacionada com o deslocamento da curva de potencial.

Visto que a função de onda é calculada com o superpotencial, para descrever o caráter confinante do sistema introduzimos termos confinantes no superpotencial. Uma possibilidade para confinamento do potencial de interesse deste trabalho é o superpotencial aproximado

$$W_{conf}(r) = W_{ap}(r) - \frac{1}{r - r_{exc}} + \frac{1}{r_c - r}, \quad (3.8)$$

sendo W_{conf} o superpotencial confinado. O termo r_{exc} é o raio que mimetiza o volume excluído, região delimitada pela distância mínima da interação entre o íon e o dipolo induzido. Já r_c é o raio confinante, que mimetiza o volume da cavidade em que ocorre a interação.

O uso desse formalismo em soluções aproximadas apresenta a vantagem de que o potencial aproximado obtido pode ser comparado com o potencial original. Se o potencial obtido a partir da equação (3.7) se aproxima do potencial original do problema, então calculamos uma função de onda também aproximada pela equação (3.6). Para solucionar o problema proposto neste trabalho usamos o Método Variacional,

sendo assim a função de onda teste $\phi_{trial}(r)$ é calculada pela equação (3.6) para um superpotencial $W_{conf}(r)$, sabendo que esse retorna um potencial que se aproxima do potencial íon-dipolo induzido.

No apêndice A disponibilizamos um artigo de revisão sobre o método de fatorização da equação de Schrödinger usado neste trabalho. No artigo apresentamos uma revisão do formalismo supersimétrico, solucionando via hierarquia de Hamiltonianos a ES para um potencial exponencial, que com uma escolha adequada de parâmetros pode nos retornar um caso particular do potencial de Morse.

Capítulo 4

Interação íon-dipolo induzido confinado: estudo da interação $\text{Fe}^{2+} - \text{O}_2$ dentro de cavidades esféricas

4.1 Potencial íon-dipolo induzido

O potencial íon-dipolo induzido descreve a interação entre um íon e um dipolo induzido devido ao campo elétrico desse íon [35], mimetizando a interação entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e a molécula de oxigênio polarizada (O_2) que ocorre em cavidades de hemoproteínas [39–41]. Na Figura 4.1 temos uma representação esquemática da interação, sendo r a distância entre o íon e o centro do dipolo induzido, e l a separação entre os centros de cargas negativa e positiva que compõe o dipolo.

Para obter a função potencial partimos de um caso análogo, quando a interação ocorre entre o íon e um dipolo permanente [35]. Calculando o módulo dos campos elétricos no ponto A devido às cargas polares $-q$ e $+q$, temos

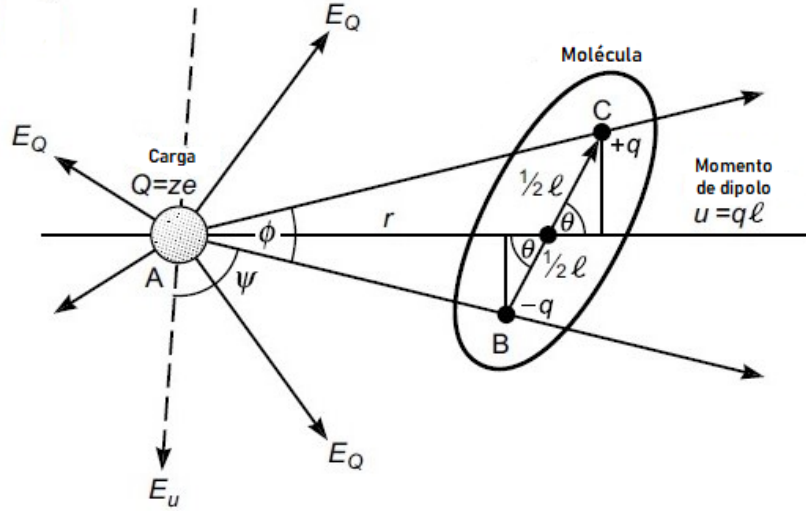
$$E_- = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{AB^2}, \quad (4.1)$$

e

$$E_+ = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{AC^2}, \quad (4.2)$$

sendo E_- o campo que atua ao longo do segmento CA devido a carga polar $-q$ e E_+ o campo que atua ao longo do segmento AB devido a carga polar $+q$ [35]. A constante

Figura 4.1: Representação da interação entre uma carga $Q = Ze$ e uma molécula polarizada com cargas $+q$ e $-q$, a uma distância r , com $u = ql$ sendo o momento de dipolo, no caso do nosso sistema o momento de dipolo induzido, e θ o ângulo de direcionamento da molécula em relação a r .



Fonte: Referência [35] modificada pelo autor.

ε_0 representa a permissividade elétrica do vácuo.

Consideramos um caso onde $r \gg l$, assim é válida a aproximação

$$AB = \left[\left(r - \frac{1}{2}l \cos \theta \right)^2 + \left(\frac{1}{2}l \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx r - \frac{1}{2}l \cos \theta, \quad (4.3)$$

e

$$AC = \left[\left(r + \frac{1}{2}l \cos \theta \right)^2 + \left(\frac{1}{2}l \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx r + \frac{1}{2}l \cos \theta, \quad (4.4)$$

onde r é a distância entre o íon e o molécula, e l é a distância entre as cargas do dipolo.

Dessa forma as equações (4.1) e (4.2) são reescritas como

$$E_- = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^2} \left(1 + \frac{l}{r} \cos \theta \right), \quad (4.5)$$

e

$$E_+ = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^2} \left(1 - \frac{l}{r} \cos \theta \right). \quad (4.6)$$

Conhecendo os campos expressos nas equações (4.5) e (4.6) calculamos a

magnitude do campo resultante no ponto A com duas componentes, uma paralela e outra perpendicular a r .

$$E_u = (E_{\parallel}^2 + E_{\perp}^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.7)$$

Considerando uma situação onde $r \gg l$, o valor de ϕ é muito pequeno de forma que são válidas as aproximações

$$\cos(\phi/2) \approx 1, \quad (4.8)$$

e

$$\sin(\phi/2) \approx \frac{l}{2r} \sin \theta. \quad (4.9)$$

A componente paralela do campo resultante é dada por

$$E_{\parallel} = (E_- - E_+) \cos(\phi/2), \quad (4.10)$$

e visto a equação (4.8), reescrevemos como

$$E_{\parallel} \approx (E_- - E_+). \quad (4.11)$$

Substituindo as equações (4.5) e (4.6) na equação (4.11) temos

$$E_{\parallel} \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \left(1 + \frac{l}{r} \cos \theta \right) - \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \left(1 - \frac{l}{r} \cos \theta \right), \quad (4.12)$$

simplificando, essa componente é dada por

$$E_{\parallel} \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \left(\frac{2l}{r} \cos \theta \right). \quad (4.13)$$

Para a componente perpendicular, o módulo é

$$E_{\perp} = (E_- + E_+) \sin(\phi/2), \quad (4.14)$$

com a aproximação (4.9) reescrevemos

$$E_{\perp} \approx (E_- + E_+) \frac{l}{2r} \sin \theta. \quad (4.15)$$

Substituindo novamente as equações (4.5) e (4.6), agora na equação (4.15),

temos

$$E_{\perp} \approx \left[\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \left(1 + \frac{l}{r} \cos \theta \right) + \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \left(1 - \frac{l}{r} \cos \theta \right) \right] \frac{l}{2r} \sin \theta, \quad (4.16)$$

e simplificando, temos a componente perpendicular escrita como

$$E_{\perp} \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \left(\frac{l}{r} \sin \theta \right). \quad (4.17)$$

Obtemos o módulo do campo elétrico resultante em A substituindo as equações (4.13) e (4.17) em (4.7)

$$E_u = \left[\left(\frac{ql}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4 \cos^2 \theta}{r^6} + \left(\frac{ql}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\sin^2 \theta}{r^6} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.18)$$

$$E_u = \frac{ql}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} (4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.19)$$

considerando $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$, temos

$$E_u = \frac{u}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} (1 + 3 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.20)$$

onde $u = ql$ é o momento de dipolo da molécula. Dessa forma temos o campo resultante em A devido as cargas polares da molécula [35].

No sistema de interesse consideramos que a molécula é polarizada quando entra no campo elétrico do íon, dado por

$$E_{ion} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{r^2}, \quad (4.21)$$

sendo Z o número atômico do íon, e a carga elementar do elétron e ϵ a permissividade do meio [35].

Nesse caso a molécula tem um momento de dipolo induzido

$$u_{ind} = \alpha E_{ion}, \quad (4.22)$$

em que α é a polarizabilidade eletrônica da molécula e E_{ion} o campo elétrico da equação (4.21).

O campo elétrico no ponto A da Figura 4.1 para uma interação íon-dipolo induzido será análogo ao caso obtido na equação (4.20), entretanto consideramos agora um momento de dipolo induzido u_{ind} e a permissividade do meio [35]. Além disso, nesse

tipo de interação temos sempre uma força atrativa, seja para um cátion ou um ânion, de forma que o campo é escrito como

$$E_r = -\frac{u_{ind}}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{r^3} (1 + 3\cos^2\theta)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.23)$$

Para o sistema que estudamos temos uma interação atrativa envolvendo um cátion e, observando a Figura 4.1, consideramos $\theta = 0$ como uma aproximação válida por se tratar de uma interação fortemente direcionada [22, 35]. Tendo isso em vista e substituindo (4.21) e (4.22) em (4.23), temos

$$E_r = -\frac{2\alpha Ze}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \frac{1}{r^5}. \quad (4.24)$$

Multiplicando o campo E_r da equação (4.24) pela carga Ze , temos a força atrativa

$$F(r) = -\frac{2\alpha (Ze)^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \frac{1}{r^5}, \quad (4.25)$$

e para obter o potencial consideramos que

$$V(r) = -\int_{\infty}^r F(r') dr', \quad (4.26)$$

$$V(r) = \frac{2\alpha (Ze)^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \int_{\infty}^r \frac{1}{r'^5} dr', \quad (4.27)$$

$$V(r) = -\frac{\alpha (Ze)^2}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \frac{1}{r^4}. \quad (4.28)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica da molécula, (Ze) é a carga total do íon, ϵ_0 e ϵ são as permissividades no vácuo e no meio, respectivamente, e r é a distância entre o íon e a molécula polarizada [35].

A equação (4.28) apresenta um potencial de força central que descreve a interação entre um íon e uma molécula polarizada (dipolo induzido) [35], portanto é usada para estudar a interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ com o intuito de mimetizar a interação que ocorre em cavidades proteicas de hemoglobinas [39–41].

4.2 Interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ em cavidades esféricas

Visando representar a interação em cavidades proteicas, fazemos uma aproximação de que a interação é confinada em uma cavidade com simetria esférica. Nesse

modelo o íon é fixado no centro da esfera, com isso temos uma região que não pode ser acessada pela molécula devido a presença do íon, o volume excluído, que é calculado pela soma do raio do íon com o raio de equilíbrio da molécula, valores que podem ser encontrados na referência [58]. Em vista disso, um confinamento no potencial é introduzido via MQS, como na equação (3.8), delimitando um volume máximo para a esfera confinante e um região de volume excluído.

Para tanto, primeiro encontramos um superpotencial que forneça um potencial aproximado ao nosso potencial efetivo (3.7). Considerando que $V'_{ef}(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)$, sugerimos como superpotencial aproximado

$$W_{ap}(r) = b - \frac{b}{r^4}, \quad (4.29)$$

onde b é um parâmetro variacional. Essa escolha permite que, usando a equação (4.29) na equação (3.7), tenhamos como resultado um potencial aproximado com um termo de ordem $\frac{1}{r^4}$.

Calculando o potencial aproximado, pela equação (3.7), temos que

$$V_{ap}(r) = -\frac{2b^2}{r^4} + b^2 + \frac{b^2}{r^8} - \frac{4b}{r^5}, \quad (4.30)$$

e verificamos a condição $V_{ap}(r) \approx V'_{ef}(r)$. Entretanto, para obter uma curva mais próxima do potencial efetivo, nesse caso, é necessário o confinamento do sistema.

Verificado isso, introduzimos os termos confinantes no superpotencial (4.29) a fim de delimitar a região em que se encontra a molécula, como é feito na equação (3.8). O superpotencial confinado é

$$W_{conf}(r) = b - \frac{b}{r^4} - \frac{1}{r - r_{exc}} + \frac{1}{r_c - r}, \quad (4.31)$$

sendo r_c o raio da esfera confinante e r_{exc} o raio do volume excluído.

O volume excluído está associado à região que não pode ser acessada pela molécula polarizada devido ao fato de que o íon e a molécula polarizada não podem estar a uma distância menor do que seus próprios raios atômicos [39–41]. Como realizamos uma aproximação esférica, o raio do volume excluído é a distância mínima em que ocorre a interação estudada, valor esse calculado como a soma das distâncias de equilíbrio do íon e do dipolo induzido. Para a interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ o valor de r_{exc} é 4,66295u.a. de comprimento [58].

A cavidade em que ocorre o confinamento mimetiza uma cavidade proteica, e por esse fato consideramos o volume de cavidades de hemoproteínas, com valores entre

101,23 e 6748,33 *u.a.* de volume [39–41]. Pela aproximação realizada consideramos que o volume da cavidade tem formato esferoidal, portanto, temos os valores de raio confinante entre 4,9787 e 11,9589 *u.a.* de comprimento [39–41].

O potencial aproximado confinado pode ser obtido usando o superpotencial confinado (4.31) na equação (3.7)

$$V_{apconf}(r) = \left(b - \frac{b}{r^4} - \frac{1}{r - r_{exc}} + \frac{1}{r_c - r} \right)^2 - \frac{1}{(r_c - r)^2} - \frac{1}{(r - r_{exc})^2} - \frac{4b}{r^5}. \quad (4.32)$$

Percebemos que quando r se aproxima de r_{exc} ou r_c obtemos uma barreira de potencial infinito, caracterizando o confinamento desse sistema (exemplo apresentado na Figura 5.1). Constatado isso, calculamos uma função de onda teste que descreve a interação íon-dipolo induzido confinada em uma cavidade esférica substituindo $W_{conf}(r)$ da equação (4.31) na equação (3.6), obtendo

$$\phi_{|Fe^{2+}-O_2|_0}(r) \propto (r - r_{exc})(r_c - r) \left(\exp \left[-\frac{b}{3r^3} - br \right] \right), \quad (4.33)$$

e visto que a função não é imaginária, pela escolha do superpotencial [11,12], então ela e seu complexo conjugado são iguais.

Sendo assim, a energia aproximada para o estado fundamental dessa interação confinada é calculada em função do parâmetro variacional b pela equação (2.4)

$$E'_0 = \frac{\int \phi_{|Fe^{2+}-O_2|_0}(r) \left(-\frac{d^2}{dr^2} - \sigma \frac{1}{r^4} \right) \phi_{|Fe^{2+}-O_2|_0}(r) dr}{\int \phi_{|Fe^{2+}-O_2|_0}(r) \phi_{|Fe^{2+}-O_2|_0}(r) dr}, \quad (4.34)$$

sendo E'_0 a energia do estado fundamental da interação entre o íon ferroso e a molécula de oxigênio polarizada, e $\sigma = \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{\alpha(Ze)^2}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2}$.

A minimização é dada pela equação (2.5), de forma que

$$\frac{dE'_0}{db} = 0. \quad (4.35)$$

Visto que, para simplificar a equação (2.2) multiplicamos toda a equação por $\frac{2\mu}{\hbar^2}$, então a energia do estado fundamental para interação íon-dipolo induzido apresentada neste capítulo é

$$E_{|Fe^{2+}-O_2|_0} = \frac{\hbar^2}{2\mu} E'_0, \quad (4.36)$$

sendo $\hbar$ a constante de Planck dividida por 2π e μ a massa reduzida da molécula de

O₂.

Da forma apresentada, usando as equações (4.34), (4.35) e (4.36), calculamos e minimizamos a energia para a interação entre o íon ferroso e a molécula de oxigênio polarizada em uma cavidade esférica, sendo que esse sistema mimetiza a interação que ocorre dentro de cavidades de hemoproteína. A fim de verificar o efeito do confinamento nesse sistema, realizamos esse cálculo para diferentes volumes.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo apresentamos duas seções. Na primeira fazemos o teste de verificação da metodologia proposta, que consiste na comparação das curvas do potencial original e do potencial aproximado confinado, equações (4.28) e (4.32), respectivamente. Dessa forma vemos quão boa é a aproximação realizada para descrever o sistema, fato que corrobora a utilização da função de onda teste (4.33).

Já na segunda seção apresentamos os resultados para o estado fundamental de energia da interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ em volumes entre 101,23 e 6748,33u.a. para a cavidade. Consideramos que a interação acontece em água à 303K. Além disso, apresentamos discussões a respeito do efeito do confinamento na estabilidade da interação nas condições estabelecidas, verificando em quais casos de confinamento temos uma energia com a mesma ordem da energia térmica. Por fim, comparamos os resultados obtidos com a interação íon-dipolo ($\text{Fe}^{2+}-\text{CO}$) também em meio aquoso à 303K.

Os resultados apresentados nesse capítulo, bem como todos os parâmetros e constantes, estão em unidades atômicas de hartree. Sendo assim, temos que $\hbar = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

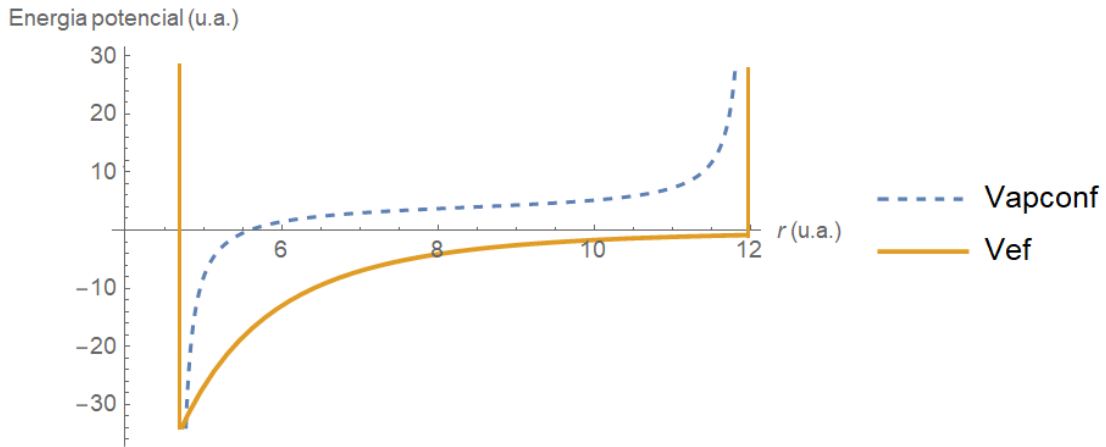
5.1 Verificação da metodologia proposta

A comparação entre os potenciais (4.28) e (4.32) é feita com o *Wolfram Mathematica*, *software* também usado para os cálculos e minimização das energias.

Na Figura 5.1 temos a comparação entre o potencial original (curva sólida) e o potencial aproximado (curva pontilhada) para uma cavidade com raio confinante igual a 11,9589u.a. com a permissividade de 6,10757u.a. (meio aquoso à 303K) [59]. A interação em questão ocorre entre o Fe^{2+} e a molécula de O_2 polarizada, consideramos

o íon ferroso fixo no centro da cavidade e desprezamos a interação com outros resíduos presentes em hemoproteínas, como a *His93* [36]. Isto posto, na equação (4.34) usamos a massa reduzida da molécula de oxigênio (μ), a carga total na superfície do íon (Z), a polarizabilidade eletrônica do O_2 (α) e o raio do volume excluído referente ao íon ferroso e molécula de oxigênio (r_{exc}). Os valores para cada parâmetro estão na Tabela 5.1 [58].

Figura 5.1: Comparação entre as curvas do potencial aproximado V_{apconf} obtida pela equação (4.32) e do potencial efetivo V'_{ef} obtida pela equação (4.28), com o valor da permissividade igual a 6,10757 u.a. representando o meio aquoso à 303K. Usamos o volume excluído igual 4,66295 u.a. e o raio confinante igual 11,9589 u.a., a polarizabilidade eletrônica da molécula de oxigênio é $\alpha = 10,7974$ u.a. e a carga total na superfície do íon $Z = +2$. Quando r se aproxima de r_{exc} e r_c temos barreiras de potencial infinito.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Vemos, pela Figura 5.1, que o comportamento do potencial aproximado

Tabela 5.1: Valores de permissividade no meio aquoso à 303K, massa reduzida para a molécula de oxigênio, carga total na superfície do íon, polarizabilidade eletrônica do oxigênio e raio do volume excluído usados para mimetizar a interação $Fe^{2+}-O_2$ a partir da solução da ES para o potencial íon-dipolo induzido.

Símbolo	Valor (u.a.)
ε	6,10757
μ	14582,2
Z	+2
α	10,7974
r_{exc}	4,66295

Fonte: Elaborada pelo autor.

descreve o comportamento da interação na região entre o r_{exc} e o $r_c = 11,9589\text{u.a.}$, podendo considerar também outros valores para o raio confinante. Portanto, verificamos que a metodologia da MQS permite encontrar um potencial aproximado e introduzir o confinamento na interação e, por consequência, sabemos que a função de onda teste (4.33) é uma boa aproximação para a interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ confinada em uma cavidade esférica.

5.2 Potencial íon-dipolo induzido confinado

Calculamos a energia do estado fundamental para a interação em questão com a permissividade $\varepsilon = 6,10757\text{u.a.}$, sendo esse valor referente ao meio aquoso à 303K. Esse meio é usada para os cálculos pois na literatura encontramos estudos que indicam a presença de moléculas água dentro das cavidades, mesmo essas sendo hidrofóbicas [36], além de resultados razoáveis para interação íon-dipolo confinada usando o meio aquoso [22]. Os valores de energia encontrados em [22] evidenciam o confinamento do sistema nesse meio, dados que são comparados e discutidos com os obtidos aqui e agregam para o entendimento do sistema proposto neste trabalho.

Adotamos o volume excluído como sendo uma esfera de raio igual à distância de interação mínima entre Fe^{2+} e O_2 , com valor $r_{exc} = 4,66295\text{u.a.}$ obtido pela soma das distâncias de equilíbrio entre o íon ferroso e a molécula de oxigênio. O volume confinante varia entre 101,23 e 6748,33u.a. de volume e representa uma casca esférica formada por uma esfera maior relacionada com r_c e uma esfera menor associada com r_{exc} . Os valores para raio confinante variam entre 4,9787 e 11,9589u.a. de comprimento [39–41].

Na Tabela 5.2 temos os valores para energia obtidos a partir equações (4.34), (4.35) e (4.36) para nove raios confinantes diferentes. A diferença das energias para os raios confinantes entre 4,9787 e 5,2u.a. de distância é da ordem de 10^{-3}hartree , enquanto a diferença entre 5,2 e 5,2845u.a. de distância é da ordem de 10^{-4}hartree . As energias calculadas para casos onde $5,6411 \leq r_c \leq 11,9589$ também são da ordem de 10^{-4}hartree . Percebemos que o efeito do confinamento começa a ser notado para raios confinantes iguais a 5,2845u.a. ou menores, pois a diferença dos valores obtidos entre 5,6441 e 11,9589u.a. é de aproximadamente 10^{-5}hartree , indicando que não há tanta variação, já que as energias calculadas estão próximas dessa ordem, enquanto a diferenças entre 4,9787 e 11,9589u.a. sobe para um ordem de 10^{-3}hartree . O *script* usado para obter os resultados aqui expressos é disponibilizado no apêndice B.

Considerando o sistema a temperatura de 303K, como no modelo que to-

mos por base [22, 59], a energia térmica correspondente é de $9,59543 \times 10^{-4}$ hartree. Para um confinamento onde $5,6411 \leq r_c \leq 11,9589$, a energia térmica é capaz de desfazer a interação entre o íon ferroso e a molécula de O_2 polarizada, entretanto observamos que em um regime de confinamento drástico ($r_c \leq 5,2845$ u.a.) essa energia não é suficiente para dissociar a interação.

Com os resultados obtidos constatamos que a interação íon-dipolo induzido fornece uma estabilidade para a molécula de O_2 quando em um confinamento drástico. Tal fato é um indício de que as mudanças conformacionais da hemoproteína ocorrem para manter a interação $Fe^{2+}-O_2$ estável durante o transporte do oxigênio pelo corpo humano (diminuição do volume da cavidade esférica), entretanto quando a interação precisa ser desfeita a mudança conformacional ocorre de forma que a energia do sistema seja da mesma ordem da energia térmica do organismo (aumento do volume da cavidade esférica).

A literatura nos apresenta resultados para a interação íon-dipolo, que mimetiza a interação $Fe^{2+}-CO$ também em hemoproteínas [22]. Comparando os resultados apresentados aqui observamos um mesmo comportamento para o confinamento do sistema no meio aquoso. Em ambos os casos temos uma interação que pode ser desfeita pela energia térmica para raios confinantes maiores ou iguais a 5,6441 u.a. e que é estável para r_c menores do que o valor citado neste parágrafo.

Dessa forma, a comparação nos permite discutir que tanto o potencial $\frac{1}{r^2}$ (íon-dipolo) quanto o potencial $\frac{1}{r^4}$ (íon-dipolo induzido) mimetizam interações que

Tabela 5.2: Autovalores de energia, em unidades atômicas, obtidos via Método Variacional para diferentes volumes de cavidades, sendo r_c o valor do raio confinante. A energia é minimizada em relação ao parâmetro variacional b que também está presente na tabela. Os valores apresentados são calculados para um sistema com permissividade de um meio aquoso.

Volume (u.a.)	r_c (u.a.)	Energia (u.a.)	b
101,23	4,9787	0,002365440	0,072204
164,29	5,2000	0,000204286	0,187239
202,45	5,2845	-0,000066288	0,240987
337,42	5,6441	-0,000486670	0,511587
1090,54	6,3853	-0,000586592	1,126300
1349,67	7,4975	-0,000583238	1,650870
2024,50	8,3518	-0,000580904	1,810970
3374,17	9,6719	-0,000579512	1,927740
6748,33	11,9589	-0,000578466	2,014810

Fonte: Elaborada pelo autor.

ocorre em cavidades hemoproteínas, sendo que cada um descreve o comportamento para uma determinada situação, envolvendo assim diferentes moléculas diatômicas no sítio de ligação.

O modelo que propomos considera a molécula de oxigênio interagindo apenas com o íon ferroso do anel porfirínico em cavidades esféricas que mimetizam hemoproteínas. Os resultados contribuem para entender a ligação e estabilidade do O_2 , indicando que a interação é desfeita em regimes de menor confinamento (quando r_c é maior ou igual a 5,6441u.a.) e que em regimes de confinamento drástico (r_c menor que 5,6441u.a.) a interação não é desfeita pela energia térmica, sendo que essa estabilidade é um efeito do confinamento do sistema.

Capítulo 6

Conclusões

Os resultados apresentados nos mostram que o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica pode ser usado, juntamente com o Método Variacional, para resolver a Equação de Schrödinger para o potencial íon-dipolo induzido, visto a comparação das curvas da Figura 5.1. Constatamos também que adaptando esse formalismo encontramos uma solução para o confinamento do potencial de interesse, somado às aproximações de simetria esférica para a cavidade de hemoproteína e considerando apenas a interação entre o íon ferroso e a molécula de oxigênio polarizada, podemos mimetizar a interação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ que ocorre em hemoproteínas. Atestamos que a inserção dos termos $\frac{1}{r-r_{exc}}$ e $\frac{1}{r_c-r}$ no superpotencial W gera um potencial com um poço infinito, dado o comportamento quando r se aproxima do r_{exc} e do r_c , conferindo o caráter de confinamento do sistema, dado a função de onda teste usada (4.33).

Verificamos um comportamento anômalo para os valores de energia do estado fundamental no confinamento da interação que ocorre em meio aquoso ($\varepsilon = 6,10757\text{u.a.}$). Para r_c maior ou igual a $5,6441\text{u.a.}$ calculamos valores de energia para o estado fundamental na ordem da energia térmica para o organismo a 303K (aproximadamente 10^{-5}hartree), isto é, a interação neste caso não possui estabilidade e pode ser dissociada pela própria energia térmica. Para r_c igual a $5,2845\text{u.a.}$ já é possível observar um aumento na energia. Nos casos em que r_c é menor ou igual a $5,2000\text{u.a.}$ é evidente o confinamento pois temos um aumento no valor de energia do estado fundamental, comparado com os valores obtidos para cavidades maiores, de forma que ela se torna positiva ($0,000204286\text{hartree}$ para $r_c = 5,2000\text{u.a.}$ e $0,002365440\text{hartree}$ para $r_c = 4,9797\text{u.a.}$), conferindo uma estabilidade para a interação, visto que nesta situação a energia térmica não é suficiente para desfazer a ligação.

Na região de baixo confinamento ($r_c \geq 5,6441\text{u.a.}$) o volume entre $337,42$ e $6748,33\text{u.a.}$ mimetiza cavidades de hemoglobina [40, 41]. Sendo assim, nesses casos,

a baixa estabilidade da ligação $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ é explicada pelo fato de que a ligação precisa ser desfeita para que outra molécula se ligue e/ou o oxigênio seja aproveitado por algum outro sistema do corpo [36], uma hipótese é de que essa configuração de sistema ocorra quando a hemoproteína esteja em um ambiente com maior concentração de CO_2 , facilitando a troca das moléculas no sítio de ligação. Para um alto confinamento ($r_c \leq 5,2000\text{u.a.}$) o volume entre 101,23 e 202,45u.a. mimetiza cavidades de mioglobina [60]. Por essa perspectiva explicamos a estabilidade da interação, já que essa proteína também é responsável pelo transporte do ligante, no caso a molécula de oxigênio, e deve manter a ligação estável até que o processo termine [36]. Em especial para o caso do transporte de O_2 , é necessário garantir a estabilidade da interação, pois o oxigênio é uma molécula altamente reativa e se dissociada da proteína em momento inoportuno durante o processo de transporte pode ocasionar reações indesejadas no organismo humano, como a liberação de radicais livres indesejados que causam o envelhecimento indevido de algumas células do sistema biológico [36].

No modelo apresentado consideramos que a interação ocorre em um meio aquoso. Apesar de considerar o meio com a presença de água, a interação é descrita apenas para o íon ferroso e a molécula de oxigênio polarizada, desconsiderando a interação com outras moléculas e/ou resíduos presentes na macromolécula. Assim, o modelo considera apenas o meio em que ocorre a interação íon-dipolo induzido, mas consegue explicar como a molécula se mantém estável ou se desliga do sítio ligante quando há variações de volume, variações essas que são aproximações para as mudanças conformacionais das hemoproteínas.

O desenvolvimento de biotecnologias, em especial de engenharia de proteínas [33,34] são fundamentados e influenciados por trabalhos que focam nas interações que ocorrem em biomoléculas. Dessa forma, o estudo aqui apresentado contribui com resultados da interação íon-dipolo induzido em cavidades esféricas, colaborando com a análise e compreensão da interação entre o íon ferroso e a molécula de oxigênio polarizada em hemoproteínas e, consequentemente, com os avanços de engenharia de proteínas.

Referências

- 1 SAKO, R.; HOSOKAWA, H.; TSUCHIYA, H. Computational study of edge configuration and quantum confinement effects on graphene nanoribbon transport. *IEEE Electron Device Letters*, IEEE, v. 32, n. 1, p. 6–8, 2010.
- 2 WANG, M. et al. Graphene quantum dots against human iapp aggregation and toxicity in vivo. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 42, p. 19995–20006, 2018.
- 3 MOHAMMAD, N. S. Understanding quantum confinement in nanowires: basics, applications and possible laws. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 26, n. 42, p. 423202, 2014.
- 4 TAKEI, K. et al. Quantum confinement effects in nanoscale-thickness inas membranes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 11, p. 5008–5012, 2011.
- 5 CHOUDHARY, K.; TAVAZZA, F. Predicting anomalous quantum confinement effect in van der waals materials. *Physical Review Materials*, APS, v. 5, n. 5, p. 054602, 2021.
- 6 KRISHNA, R.; FRIESNER, R. Quantum confinement effects in semiconductor clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 95, n. 11, p. 8309–8322, 1991.
- 7 BATAEL, H. d. O. et al. Effects of quantum confinement on thermodynamic properties. *The European Physical Journal D*, Springer, v. 75, n. 2, p. 1–9, 2021.
- 8 LEY-KOO, E.; CRUZ, S. The hydrogen atom and the $h+2$ and $heh++$ molecular ions inside prolate spheroidal boxes. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 74, n. 8, p. 4603–4610, 1981.
- 9 CRUZ, S. A.; COLÍN-RODRÍGUEZ, R. Spheroidal confinement of a single electron and of the hydrogen atom, the h and $heh++$ molecular ions with arbitrary nuclear positions along the major axis. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 109, n. 13, p. 3041–3054, 2009.
- 10 COTTRELL, T. L. Molecular energy at high pressure. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 47, p. 337–342, 1951.
- 11 COOPER, F.; KHARE, A.; SUKHATME, U. Supersymmetry and quantum mechanics. *Physics Reports*, Elsevier, v. 251, n. 5-6, p. 267–385, 1995.

-
- 12 DRIGO FILHO, E. *Supersimetria aplicada à mecânica quântica: estudo da equação de Schrödinger*. [S.l.]: Editora Unesp, 2009.
- 13 SCHIFF, L. I. *Quantum mechanics*. [S.l.]: McGraw Hill press, 1968. v. 3.
- 14 VEGA, A.; FLORES, J. Heavy quarkonium properties from cornell potential using variational method and supersymmetric quantum mechanics. *Pramana*, Springer, v. 87, n. 5, p. 1–7, 2016.
- 15 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Morse potential energy spectra through the variational method and supersymmetry. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 269, n. 5-6, p. 269–276, 2000.
- 16 COOPER, F.; DAWSON, J.; SHEPARD, H. Susy-based variational method for the anharmonic oscillator. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 187, n. 2, p. 140–144, 1994.
- 17 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*, Elsevier, v. 389, n. 18, p. 3892–3899, 2010.
- 18 POLOTTO, F. et al. Supersymmetric quantum mechanics method for the fokker–planck equation with applications to protein folding dynamics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 493, p. 286–300, 2018.
- 19 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Supersymmetric variational energies for the confined coulomb system. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 299, n. 2-3, p. 137–143, 2002.
- 20 SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. A new type of confinement for the morse potential. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 498, n. 1-3, p. 198–202, 2010.
- 21 SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. Confined lennard–jones potential: A variational treatment. *Modern Physics Letters A*, World Scientific, v. 25, n. 08, p. 641–648, 2010.
- 22 SILVA, J. F. da; CARUSO, Í. P.; DRIGO FILHO, E. Interaction between iron ion and dipole carbon monoxide inside spherical cavities. *The European Physical Journal D*, Springer, v. 75, n. 1, p. 1–9, 2021.
- 23 SANTOS, C. d. S. d.; DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Quantum confinement in hydrogen bond. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 115, n. 12, p. 765–770, 2015.
- 24 SILVA, J. F. d.; 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.
- 25 BHATTACHARYA, A. et al. Size-dependent penetration of carbon dots inside the ferritin nanocages: evidence for the quantum confinement effect in carbon dots. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 19, p. 12833–12840, 2015.

-
- 26 WU, X. et al. Ultrathin amorphous alumina nanoparticles with quantum-confined oxygen-vacancy-induced blue photoluminescence as fluorescent biological labels. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 3, p. 2356–2362, 2012.
- 27 SPIRO, T. G.; SOLDATOVA, A. V.; BALAKRISHNAN, G. Co, no and o₂ as vibrational probes of heme protein interactions. *Coordination chemistry reviews*, Elsevier, v. 257, n. 2, p. 511–527, 2013.
- 28 SHIMIZU, T. et al. Gaseous o₂, no, and co in signal transduction: structure and function relationships of heme-based gas sensors and heme-redox sensors. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 115, n. 13, p. 6491–6533, 2015.
- 29 SUN, Y. et al. Investigations of heme ligation and ligand switching in cytochromes p450 and p420. *Biochemistry*, ACS Publications, v. 52, n. 34, p. 5941–5951, 2013.
- 30 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*, Elsevier, v. 17, p. 22–27, 2015.
- 31 JAIN, R.; CHAN, M. K. Mechanisms of ligand discrimination by heme proteins. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, Springer, v. 8, n. 1, p. 1–11, 2003.
- 32 CAPECE, L. et al. Small ligand–globin interactions: reviewing lessons derived from computer simulation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, Elsevier, v. 1834, n. 9, p. 1722–1738, 2013.
- 33 NASTRI, F. et al. Design and engineering of artificial oxygen-activating metalloenzymes. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 18, p. 5020–5054, 2016.
- 34 HUANG, X.; GROVES, J. T. Oxygen activation and radical transformations in heme proteins and metalloporphyrins. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 118, n. 5, p. 2491–2553, 2017.
- 35 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces*. [S.l.]: Academic press, 2011.
- 36 NELSON, D. L.; LEHNINGER, A. L.; COX, M. M. *Lehninger principles of biochemistry*. [S.l.]: Macmillan, 2008.
- 37 VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. *Fundamentals of biochemistry: life at the molecular level*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.
- 38 SILVA, J. F. d. Interações íon-dipolo e vibracional dentro de cavidades esféricas via método variacional. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2019.
- 39 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.
- 40 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.

-
- 41 LIANG, J.; WOODWARD, C.; EDELSBRUNNER, H. Anatomy of protein pockets and cavities: measurement of binding site geometry and implications for ligand design. *Protein science*, Wiley Online Library, v. 7, n. 9, p. 1884–1897, 1998.
- 42 GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. *Introduction to quantum mechanics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2018.
- 43 NENASHEV, A.; DVURECHENSKII, A. Variational method of energy level calculation in pyramidal quantum dots. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 127, n. 15, p. 154301, 2020.
- 44 BORGHI, R. The variational method in quantum mechanics: an elementary introduction. *European Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 39, n. 3, p. 035410, 2018.
- 45 ARAUJO, J. C. B. d.; BORGES, G. R.; DRIGO FILHO, E. Supersimetria, método variacional e potencial de lennard-jones (12, 6). *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 28, p. 41–44, 2006.
- 46 VEGA, A.; FLORES, J. Heavy quarkonium properties from cornell potential using variational method and supersymmetric quantum mechanics. *Pramana*, Springer, v. 87, n. 5, p. 1–7, 2016.
- 47 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Morse potential energy spectra through the variational method and supersymmetry. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 269, n. 5-6, p. 269–276, 2000.
- 48 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Induced variational method from supersymmetric quantum mechanics and the screened coulomb potential. *Modern Physics Letters A*, World Scientific, v. 15, n. 19, p. 1253–1259, 2000.
- 49 MONTEIRO, J. M. C. Solução do átomo de hélio confinado usando mecânica quântica supersimétrica. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2019.
- 50 BATAEL, H. d. O. Estado fundamental da molécula de hidrogênio confinada. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2018.
- 51 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.
- 52 SEADAWY, A. R. Approximation solutions of derivative nonlinear schrödinger equation with computational applications by variational method. *The European Physical Journal Plus*, Springer, v. 130, n. 9, p. 1–10, 2015.
- 53 DRIGO FILHO, E. *The Morse oscillator generalised from supersymmetry*. [S.l.], 1988.
- 54 FREEDMAN, D. Z.; MENDE, P. F. An exactly solvable n-particle system in supersymmetric quantum mechanics. *Nuclear Physics B*, Elsevier, v. 344, n. 2, p. 317–343, 1990.

- 55 KOÇ, R.; TÜTÜNCÜLER, H. Exact solution of position dependent mass schrödinger equation by supersymmetric quantum mechanics. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 515, n. 11-12, p. 684–691, 2003.
- 56 BATAEL, H. d. O. et al. Operadores-escada generalizados para sistemas quânticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 40, 2017.
- 57 ZILL, D. G.; CULLEN, M. R. *Equações diferenciais vol. 1*. [S.l.]: Pearson Makron Books, 2008.
- 58 HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. *CRC handbook of chemistry and physics*. [S.l.]: CRC press, 2016.
- 59 MALMBERG, C. G.; MARYOTT, A. A. Dielectric constant of water from 0 to 100 c. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, The Bureau, v. 56, n. 1, p. 1–8, 1956.
- 60 BRUNORI, M.; GIBSON, Q. H. Cavities and packing defects in the structural dynamics of myoglobin. *EMBO reports*, John Wiley & Sons, Ltd, v. 2, n. 8, p. 674–679, 2001.

Apêndice A

Artigo “Solução de um potencial exponencial via superálgebra”

A seguir, disponibilizamos o artigo “Solução de um potencial exponencial via superálgebra”, publicado na Revista Brasileira de Ensino de Física, que apresenta uma revisão do formalismo usado para fatorização da equação de Schrödinger.

Solução de um potencial exponencial via superálgebra

Solution to an exponential potential via superalgebra

Leonan Augusto Massete Pera¹ , João Vitor Santos Perles^{*1} , 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.

Esse 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,

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

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],

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

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

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

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 Ricatti [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 Ricatti que fornece $E_0^{(2)}$.

Além de encontrar $H_{2,-}$, também se contrói 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 $V_2(x) = W_2^2(x) + \frac{d}{dx} W_2$.

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

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

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

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

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 Ricatti (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 $b_1 = -(\frac{a}{2} + \frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}})$. 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 $b_2 = -(\frac{3a}{2} + \frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}})$, 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 $H_{1,-}$,

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

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. Naeem, M.V. Qocayeva e V.A. Tarverdiyeva, *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>.

Apêndice B

Script usado para o calculo da energia da interação íon-dipolo induzido

Neste apêndice, disponibilizamos o *script* do *software Mathematica* usado para calcular a energia, via Método Variacional, da interação entre o Fe^{2+} e a molécula de O_2 polarizada em uma cavidade esférica com raio confinante de $11,9589u.a.$ e com a permissividade do meio aquoso.

```

In[1]:= (*MINIMIZAÇÃO PELO MÉTODO VARIACIONAL -- INTERAÇÃO ÍON-
        DIPLO INDUZIDO CONFINADA EM UMA CAVIDADE ESFÉRICA*)

In[2]:= Clear["Global`*"]
        _apaga

        (* --- DEFINIÇÃO DE PARÂMETRO USADOS NO SISTEMA - UNIDADE ATÔMICAS DE HARTREE --- *)

In[4]:= rc = 11.9589(*Raio confinante -- representa o raio de uma hemoproteína*)
Out[4]= 11.9589

In[5]:= rexc = 4.66294657(*Raio do volume exclusivo*)
Out[5]= 4.66295

In[6]:= hbar = 1(*cte de Planck dividida por 2pi*)
Out[6]= 1

In[7]:= Z = 2(*carga líquida do íon de Fe*)
Out[7]= 2

In[8]:= e = 1(*carga elementar do elétron*)
Out[8]= 1

In[9]:= cte4piEpsilon0 = 1
Out[9]= 1

In[10]:= alpha02 = 10.79740162(*Polarizabilidade do O_2*)
Out[10]= 10.7974

In[11]:= epsilon = 6.107571(*Permissividade no meio aquoso*)
Out[11]= 6.10757

In[12]:= mO = 29164.39359247(*Massa atômica do oxigênio em massa de repouso do elétron*)
Out[12]= 29164.4

In[13]:= mi = ((mO^2)/(2*mO))(*Massa reduzida da molécula de oxigênio*)
Out[13]= 14582.2

In[14]:= sigma = ((2*mi*alpha02*((Z*e)^2))/((hbar^2)*2*(cte4piEpsilon0*epsilon^2)))
        (*Constante do potencial íon-dipolo induzido*)
Out[14]= 16883.6

        (* --- SUPERPOTENCIAL, POTENCIAL APROXIMADO, POTENCIAL ORIGINAL --- *)

In[16]:= Wconf = -(b/r^4) + b - (1/(r - rexc)) +
        (1/(rc - r))(*Superpotencial considerando a relação entre a=
        sigma/2b e o termo confinante com rc*)
Out[16]= b + \frac{1}{11.9589 - r} - \frac{1}{-4.66295 + r} - \frac{b}{r^4}

```

2 | *apendiceB.nb*

```

In[17]:= Vapconf = (Wconf^2) - D[Wconf, r] (*Potencial aproximado [(W^2) - w'] *)
Out[17]= 
$$\left(b + \frac{1}{11.9589 - r} - \frac{1}{-4.66295 + r} - \frac{b}{r^4}\right)^2 - \frac{1}{(11.9589 - r)^2} - \frac{1}{(-4.66295 + r)^2} - \frac{4b}{r^5}$$


In[19]:= Vef = -sigma / r^4 (*Potencial efetivo*)
Out[19]= 
$$-\frac{16883.6}{r^4}$$


(* --- AUTOFUNÇÃO TESTE --- *)

In[21]:= psi[b_?NumericQ] := (rc - r) * Exp[(-b / (3 * r^3)) - b * r]
Out[21]= (*Autofunção obtida pelo formalismo da Supersimetria*)

In[22]:= psi2[b_?NumericQ] := psi[b]^2 (*Autofunção elevada ao quadrado*)
Out[22]= (* --- HAMILTONIANO --- *)

In[24]:= Hpsi[b_?NumericQ] := (-D[psi[b], {r, 2}]) + (Vef * psi[b])
Out[24]= (* --- MÉTODO VARIACIONAL --- *)

In[26]:= f1[b_?NumericQ] := NIntegrate[psi[b] * Hpsi[b], {r, rexc, rc}]
Out[26]= (* --- MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA VARIACIONAL --- *)

In[30]:= NMinimize[{E02mi[b], b > 0}, {b}, Method -> "RandomSearch", AccuracyGoal -> 10]
Out[30]= {-16.8795, {b -> 2.01481}}

In[31]:= E0 = (-16.87949072625449) * ((hbar^2) / (2 * mi))
Out[31]= -0.000578771

```