



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

João Marcos Costa Monteiro

**Solução do Átomo de Hélio Confinado Usando Mecânica Quântica
Supersimétrica**

São José do Rio Preto
2019

João Marcos Costa Monteiro

**Solução do Átomo de Hélio Confinado Usando Mecânica Quântica
Supersimétrica**

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

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof^a. Dr^a. Elso Drigo Filho

São José do Rio Preto
2019

M775s Monteiro, João Marcos Costa
Solução do átomo de hélio confinado usando Mecânica Quântica Supersimétrica / João Marcos Costa Monteiro. -- São José do Rio Preto, 2019
59 p. : il., tabs.

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

1. Física. 2. Teoria quântica. 3. Operadores hamiltonianos. 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.

João Marcos Costa Monteiro

**Solução do Átomo de Hélio Confinado Usando Mecânica Quântica
Supersimétrica**

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

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

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

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

Prof. Dr. Sidney Jurado de Carvalho
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
26 de julho de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis da elaboração deste texto. Sem seu apoio os resultados mostrados aqui nunca seriam atingidos.

Agradeço ao meu orientador e amigo, Elso Drigo Filho, pela enorme paciência e dedicação que demonstrou ao orientar-me da melhor maneira possível por esses anos.

Aos colegas de grupo do Departamento de Física do IBILCE/UNESP, pelas discussões e ajuda ao longo desses dois anos.

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

"[...] Tho' much is taken, much abides; and tho'
We are not now that strength which in old days
Moved earth and heaven, that which we are, we are;
One equal temper of heroic hearts,
Made weak by time and fate, but strong in will
To strive, to seek, to find, and not to yield."

Ulysses - Alfred Tennyson, 1842

RESUMO

Devido às modificações em propriedades físicas e químicas da matéria, sistemas quânticos confinados têm atraído a atenção da comunidade científica ao longo das últimas décadas. O objetivo geral deste trabalho é mostrar que o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica, aliado ao método variacional, se mostra não somente adequado para solucionar problemas de sistemas quânticos confinados, mas também simples no quesito de complexidade matemática, sem perda significativa da precisão do resultado em comparação a outros métodos aproximativos. Nesse sentido, ao longo deste trabalho é calculado, por meio do método variacional, o autovalor de energia do estado fundamental para um átomo de hélio confinado no centro de uma cavidade esférica de paredes impenetráveis. A abordagem utilizada parte da fatorização da equação de Schrödinger para a obtenção da autofunção teste do método variacional, e os resultados obtidos se mostram muito próximos dos resultados exibidos na literatura de alto nível que se valem de outros métodos aproximativos que possuem, no geral, maior complexidade matemática. Após os resultados serem exibidos e comparados com os resultados exibidos nas referências, são indicados aspectos a serem considerados para maior precisão numérica do autovalor de energia, e é apresentado um sistema quântico com maior complexidade física e matemática no qual o formalismo pode ser aplicado.

Palavras-chave: Átomo de hélio. Confinamento quântico. Mecânica Quântica Supersimétrica. Método Variacional. Equação de Schrödinger. Métodos Aproximativos.

ABSTRACT

Due to changes in physical and chemical properties of matter, confined quantum systems have attracted the attention of the scientific community over the past decades. The general objective of this work is to show that the formalism of Supersymmetric Quantum Mechanics, applied with the variational method, is not only an adequate choice to solve problems of confined quantum systems but also simple in the mathematical complexity context without significant loss of precision of the result in comparison to other approximation methods. In this sense, through this work, the eigenvalue of the ground state for a helium atom confined in the center of an impenetrable spherical cavity is calculated by means of the variational method. The approach used starts from the factorization of the Schrödinger equation to obtain the eigenfunction for the variational method, and the results obtained are very close to the results presented in the high-level literature that use other approximation methods which have greater mathematical complexity. After the results are displayed and compared with the results shown in the references, aspects to be considered for greater numerical accuracy of the energy eigenvalue are indicated, and a quantum system with more physical and mathematical complexity in which the formalism can be applied is presented.

Keywords: Helium atom. Quantum confinement. Supersymmetric Quantum Mechanics. Variational Method. Schrödinger equation. Approximation Methods.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Atribuição dos eixos de coordenadas arbitrários ao sistema. O núcleo do átomo de hélio é considerado pontual e se encontra na origem do sistema de coordenadas, \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 são os vetores de posição dos elétrons 1 e 2, respectivamente, e $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ equivale à r_{12} . 54
- Figura 2 – Distâncias interatômicas e internucleares. 56
- Gráfico 1 – Comparação entre o potencial original, representado pela linha sólida, e o potencial efetivo, representado pela linha tracejada. Os parâmetros para a confecção desse gráfico são $l = 0$, $E_0 = 0,75 \text{ hartree}$, $R = 5 \text{ bohrs}$ e $\mu = 1,445$. O parâmetro μ é proveniente da minimização do autovalor de energia para esse valor de R e l . As unidades dos eixos correspondem ao sistema de unidades atômico. 29
- Gráfico 2 – Potencial de Morse. Os parâmetros para a confecção desse gráfico são $D = 1$, $a = 3$ e $r_e = 0,3$. As unidades são arbitrárias. O poço de potencial está deslocado em uma unidade de energia para baixo do eixo x. 40
- Gráfico 3 – Potencial de Lennard-Jones (linha sólida azul) ajustado ao potencial de Morse (linha sólida amarela). Os parâmetros para a confecção desse gráfico são: $\epsilon = 1$, $r_e = 0,3$ e $n = 12$ para o potencial de Lennard-Jones; $D = 1$, $a = 18$ e $r_e = 0,3$ para o potencial de Morse. As unidades são arbitrárias. 40

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Energias do estado fundamental para o átomo de hélio confinado como uma função do raio de confinamento R , comparado com outros resultados da literatura. Todos os resultados são dados em unidades atômicas. 31
- Tabela 2 – Energias do estado fundamental para o átomo de hélio confinado em uma esfera de raio R . Resultados em unidades atômicas. 36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MQS Mecânica Quântica Supersimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

\hbar	Constante de Planck
m	Massa reduzida
∇	Operador Laplaciano
e	Carga elementar
ϵ_0	Permissividade do vácuo
a_0	Raio de Bohr
Z	Carga nuclear

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER E O MÉTODO VARIACIONAL	16
3	MECÂNICA QUÂNTICA SUPERSIMÉTRICA	18
4	O ÁTOMO DE HÉLIO LIVRE	22
5	O ÁTOMO DE HÉLIO CONFINADO	26
6	PERSPECTIVAS PARA O SISTEMA BIOLÓGICO	37
7	CONCLUSÕES	41
	REFERÊNCIAS	43
	APÊNDICE A – CONSTANTES E FATORES DE CONVERSÃO	50
	APÊNDICE B – DEMONSTRAÇÃO DO MÉTODO VARIACIONAL	51
	APÊNDICE C – CÁLCULOS: ÁTOMO DE HÉLIO LIVRE	52
	APÊNDICE D – FORÇAS DE DISPERSÃO DE LONDON	56

1 INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas sob regime de confinamento espacial tem atraído a atenção da comunidade científica recentemente, devido ao seu comportamento não usual (CRUZ; COLÍN-RODRÍGUEZ, 2009). Átomos e moléculas submetidos a restrição espacial têm suas propriedades físicas e químicas afetadas, como, por exemplo, os níveis de energia, a polarizabilidade eletrônica e o potencial de ionização. Os estudos para esse tipo de sistema possuem várias aplicações, destacando-se a simulação de efeitos de alta pressão (CONNERADE; DOLMATOV; LAKSHMI, 2000), análise de nanotubo de carbono (GTARI; TANGOUR, 2013) e o estudo de zeólitas (L.V. et al, 2015).

No âmbito atômico, o modelo do átomo de hidrogênio em regime de confinamento tem sido estudado desde meados de 1930 (MICHELS; DE BOER; BIJIL, 1937). Ao longo dos anos, o estudo do átomo de hidrogênio confinado em caixas esfericamente simétrica impenetráveis vem se estendido sob diversas metodologias de solução da equação de Schrödinger, como o uso da mecânica quântica supersimétrica (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002) e o uso de métodos baseados na solução formal de funções hipergeométricas confluentes (AQUINO; CAMPOY; MONTGOMERY JR., 2007), entre outros. Além disso, existem casos de confinamento em caixas esfericamente simétricas penetráveis em que existem soluções analíticas (LEY-KOO; RUBINSTEIN, 1979).

É natural que os estudos de sistemas atômicos confinados busquem soluções para o confinamento de átomos mais complexos, onde a equação de Schrödinger não possui solução analítica exata nem mesmo para o caso livre. Nesse sentido, vários estudos têm buscado autovalores de energia para o átomo de hélio confinado em uma caixa esfericamente simétrica impenetrável (SABIN; BRÄNDAS; CRUZ, 2009; BANERJEE; KAMAL; CHOWDHURY, 2006; MONTGOMERY JR.; AQUINO; FLORES-RIVEROS, 2010; FLORES-RIVEROS; AQUINO; MONTGOMERY JR, 2010; LAUGHLIN; CHU, 2009; GIMARE, 1967; AQUINO; RIVEROS; RIVAS-SILVA, 2003).

Também é natural que os estudos desse tipo de sistemas se estendam para abranger o confinamento de moléculas. Particularmente, do ponto de vista biológico um sistema sob regime de confinamento pode ser usado como uma primeira aproximação para modelar moléculas dentro de cavidades proteicas, onde uma das hipóteses que vem sendo analisada se refere a possibilidade de o confinamento

espacial conferir maior estabilidade para a molécula (DA SILVA; SILVA; DRIGO FILHO, 2016).

Em particular, neste trabalho, é utilizado o formalismo da supersimetria aplicada a mecânica quântica (DRIGO FILHO, 2009; JUNKER, 1996) aliado ao método variacional (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968), para obter o autovalor de energia para o estado fundamental de um átomo de hélio confinado em uma barreira de potencial infinito esfericamente simétrica para diversos valores de raio de confinamento. Para isso, parte-se da montagem de uma autofunção teste para o método variacional baseando-se na autofunção solução do átomo de hidrogênio sob regime de confinamento (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002). Uma vez escrita a autofunção teste, os autovalores para o átomo de hélio confinado em uma caixa esférica são calculados via método variacional utilizando-se apenas um único parâmetro variacional e comparados com resultados da literatura obtidos por outros métodos (BANERJEE; KAMAL; CHOWDHURY, 2006; MONTGOMERY JR.; AQUINO; FLORES-RIVEROS, 2010; FLORES-RIVEROS; AQUINO; MONTGOMERY JR, 2010; LAUGHLIN; CHU, 2009; GIMARE, 1967; AQUINO; RIVEROS; RIVAS-SILVA, 2003). Grande ênfase é dada a simplicidade do formalismo aqui utilizado, que gera resultados muito próximos dos resultados obtidos por metodologias que são, de modo geral, muito mais complexas.

É oportuno destacar que a literatura carece em formalismos matemáticos para tratar de sistemas quânticos confinado, sobretudo formalismos que possuam simplicidade nos cálculos e que permitam uma obtenção rápida de resultados para a interpretação física desses sistemas. Nesse sentido, espera-se contribuir para o desenvolvimento de formalismos adequados para o estudo desse tipo de sistemas através da metodologia adotada neste trabalho.

Em termos de organização, o este trabalho é dividido em 7 capítulos. No capítulo a seguir é apresentada a equação de Schrödinger e o Método Variacional, que é o método aproximativo escolhido para este trabalho devido à simplicidade em seu formalismo e suas vantagens ao ser aliado ao formalismo supersimétrico. No capítulo 3 o formalismo supersimétrico é introduzido como uma forma de indução para uma autofunção teste a ser utilizada no método variacional. No capítulo 4 o problema do átomo de hélio livre é solucionado via método variacional por um procedimento muito bem estabelecido na literatura básica de Mecânica Quântica. A importância desse capítulo se dá pelo fato de seu conteúdo mostrar a forma com que a autofunção teste

é escolhida como o produto das autofunções de cada elétron individualmente, atuando como intermediário para o capítulo seguinte. No capítulo 5, é apresentado o problema do átomo de hélio confinado no centro de uma caixa esfericamente simétrica impenetrável, juntamente com as adaptações no formalismo supersimétrico que são necessárias para seu uso em sistemas quânticos confinados. Ainda no capítulo 5, os cálculos variacionais para o átomo de hélio confinado são explicitados e a autofunção teste é obtida com base na solução do átomo de hidrogênio confinado, utilizando-se das ferramentas provindas do formalismo supersimétrico. Logo em seguida são exibidos e discutidos os resultados obtidos para o átomo de hélio confinado e comparados com os resultados na literatura obtidos por outros métodos aproximativos. No capítulo 6 são indicados alguns exemplos ilustrativos em que sistemas quânticos confinados possuem interesse biológico. Nesse capítulo são referenciados diversos trabalhos nos quais são estudados a influência do confinamento espacial na estabilidade estrutural de proteínas. Também são apresentados nesse capítulo potenciais usualmente utilizados no tratamento de sistemas biológicos que possuem soluções na literatura para o regime de confinamento espacial através da metodologia adotada por este trabalho. Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões.

2 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER E O MÉTODO VARIACIONAL

A descrição de sistemas quânticos não relativísticos é usualmente feita usando a equação de Schrödinger. Essa, por sua vez, é uma equação diferencial homogênea de segunda ordem.

A equação de Schrödinger radial independente do tempo é uma equação de autovalores e autovetores, dada por:

$$H\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.1)$$

Fisicamente, a energia total do sistema E (que corresponde ao autovalor da equação (2.1)), multiplicada pela autofunção $\psi(r)$ da equação é igual ao operador hamiltoniano, H , desse sistema aplicado à autofunção $\psi(r)$ (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968). Desse modo, se explicitarmos o operador hamiltoniano, podemos reescrever a equação (2.1), no sistema esférico de coordenadas, como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (2.2)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e m é a massa reduzida do sistema, enquanto a variável r representa a posição de um ponto no sistema tridimensional. Em termos de conteúdo físico, a função $V(r)$ corresponde a energia potencial do sistema estudado mais o termo de barreira de potencial e o termo envolvendo a derivada segunda corresponde à energia cinética.

Para algumas funções de energia potencial $V(r)$, a equação (2.2) pode ter soluções analíticas exatas, como, por exemplo, nos casos dos potenciais do oscilador harmônico e de Coulomb, entre outros (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968). Entretanto, para diversos potenciais de interesse físico essa equação não possui solução exata, sendo necessário o uso de métodos aproximativos para se estimar os estados e autovalores de energia do sistema.

Dentre os vários métodos aproximativos existentes, destaca-se o método variacional (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968; BOAS, 1983) devido à simplicidade de seu formalismo. Este método tem se mostrado uma ferramenta útil para atacar problemas envolvendo átomos e moléculas (ATKINS; DE PAULA, 2009; LEVINE, 1991; SLATER, 1963). Ele também tem sido usado para estudar sistemas atômicos confinados (SABIN; BRÄNDAS; CRUZ, 2009), vibrações moleculares regidas pelo potencial de Morse (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2000) ou pelo potencial

de Lennard-Jones 12-6 (ARAUJO; BORGES; DRIGO FILHO, 2006), respectivamente, e do potencial de Hulthén (DRIGO FILHO; RICOTTA, 1995), que possui uso em diferentes áreas da física (VARSHNI, 1990), entre outros. Esses potenciais são descritos mais detalhadamente no capítulo 6.

A determinação de um limite superior para o autovalor da energia no estado fundamental E_0 via princípio variacional pode ser resumida da seguinte maneira: utilizando uma autofunção teste qualquer $\psi(r)$, desde que normalizada, tem-se que o valor médio do hamiltoniano H no estado $\psi(r)$ certamente superestima a energia do estado fundamental (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968), isto é:

$$E_0 \leq \langle \psi(r) | H | \psi(r) \rangle. \quad (2.3)$$

Naturalmente, a igualdade implícita na equação (2.3) só é alcançada quando se toma como autofunção teste a autofunção que é de fato a solução exata da equação do Schrödinger para o sistema em estudo. Caso contrário, o resultado será sempre maior do que o autovalor de energia exato, caracterizando, de fato, um limite superior para o autovalor de energia.

Como refinamento do resultado, a autofunção teste é escrita contendo um conjunto de parâmetros $\{\mu\}$, denominados parâmetros variacionais. Os parâmetros escolhidos serão aqueles que minimizarem a energia do sistema, ou seja:

$$\frac{\partial \langle H \rangle(\{\mu\})}{\partial \mu_1} = \frac{\partial \langle H \rangle(\{\mu\})}{\partial \mu_2} = \dots = \frac{\partial \langle H \rangle(\{\mu\})}{\partial \mu_N} = 0. \quad (2.4)$$

Essa minimização permite a determinação do conjunto de parâmetros $\{\mu\}$ que levam à um limite superior do autovalor do estado fundamental. Assim o valor da energia fica mais próximo da energia exata do sistema.

Destaca-se que para os casos em que a autofunção teste não é normalizada o método variacional ainda pode ser utilizado, de modo que o limite superior do autovalor de energia é dado por:

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi(r) | H | \psi(r) \rangle}{\langle \psi(r) | \psi(r) \rangle}. \quad (2.5)$$

Uma descrição mais detalhada do método variacional pode ser encontrada no Apêndice B.

3 MECÂNICA QUÂNTICA SUPERSIMÉTRICA

Uma vez que a precisão do resultado obtido via método variacional depende intrinsecamente da autofunção teste escolhida, o uso de alguma ferramenta matemática que norteie a seleção dessa autofunção é certamente importante. É nesse sentido que o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica, MQS, é usado.

O formalismo da MQS pode ser entendido como uma generalização do método de fatorização (DRIGO FILHO, 2009; JUNKER, 1996). O método de fatorização consiste no uso dos operadores de criação e destruição para a resolução de problemas no âmbito da Mecânica Quântica (LANDAU, 1979; FOCK, 1982). Essa metodologia fornece vantagens na interpretação física dos resultados e elegância ao formalismo. Na resolução por meio do formalismo da MQS, a equação de Schrödinger é fatorizada de modo a ser reduzida para uma equação diferencial ordinária de primeira ordem.

O passo inicial para aplicação do formalismo utilizado é identificar o operador Hamiltoniano que emerge da equação de Schrödinger para um potencial $V(r)$, usado para descrever o sistema sob estudo. Geralmente, esse operador possui a forma (utilizando-se a igualdade $\hbar^2 = 2m = 1$ por simplicidade):

$$H = -\frac{d^2}{dr^2} + V(r). \quad (3.1)$$

Esse Hamiltoniano pode ser escrito de forma fatorizada, de modo que:

$$H = A^+ A^- + E_0, \quad (3.2)$$

onde E_0 é o autovalor do nível mais baixo de energia do Hamiltoniano H e A^+ e A^- são operadores bosônicos definidos como:

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

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

O termo $W(r)$ é uma função, chamado de superpotencial.

Usando a definição de H , equação (3.1), na equação (3.2) é possível obter a seguinte equação diferencial:

$$V(r) - E_0 = W^2(r) - \frac{d}{dr} W(r), \quad (3.5)$$

que é um caso particular da equação de Riccati (BITTANTI; LAUB; WILLEMS, 2012). A resolução da equação (3.5) permite identificar o superpotencial $W(r)$ e o autovalor E_0 do menor nível de energia do Hamiltoniano H , o estado fundamental.

Ao se obter o superpotencial é possível, para problemas com solução analítica exata, inverter a ordem de aplicação dos operadores bosônicos e repetir o processo de fatorização o quanto for conveniente, criando uma hierarquia de operadores hamiltonianos relacionados entre si pela supersimetria (DRIGO FILHO, 2009; COOPER; KHARE; SUKTHATME, 1995; SUKUMAR, 1985) e com isso obter todo o espectro de energia do sistema, bem como a autofunção correspondente para cada estado. Também é possível, para os casos que possuem solução exata e a propriedade de invariância na forma funcional do potencial (essa invariância trata-se de uma simetria adicional, relacionando a forma das funções de energia potencial, e é conhecida na literatura como *shape invariance* (DRIGO FILHO, 2009; JUNKER, 1996)), a criação de operadores-escada generalizados para obter as autofunções soluções da equação de Schrödinger e seus respectivos autovalores de energia (DRIGO FILHO; CÂNDIDO, 2001; DUTT; GANGOPADHYAYA; SUKHATME, 1997; BATAEL *et. al.*, 2018; MONTEIRO; ALGOZINI JUNIOR; DRIGO FILHO, 2019). Ambos os casos se valem do fato de que os operadores A^+ e A^- não comutam entre si (DRIGO FILHO, 2009; JUNKER, 1996), fazendo com que a ordem em que sejam aplicados seja relevante.

Já para os potenciais que não possuem solução exata, o formalismo da MQS ainda se mostra útil ao ser utilizado em conjunto com métodos aproximativos. Exemplos dessas abordagens são a aproximação WKB (DELANEY; NIETO, 1990; BOUGIE; GANGOPADHYAYA; RASINARIU, 2018) e, em particular, o método variacional (DRIGO FILHO, 2009; DE ARAUJO; BORGES; DRIGO FILHO, 2006; DRIGO FILHO; RICOTTA, 2005; VEGA; FLORES, 2016), que é utilizado neste trabalho.

No uso junto ao método variacional, o formalismo da MQS induz a uma autofunção, que pode ser utilizada como autofunção teste no método variacional. Neste sentido, é oportuno explicitar A^+A^- que possui, por definição, autovalor nulo para o estado fundamental (DRIGO FILHO, 2009; JUNKER, 1996), ou seja:

$$A^+A^-\psi_0(r) = 0, \quad (3.6)$$

de modo que é necessário adicionar a constante E_0 no processo de fatorização para garantir que o autovalor seja o mesmo do Hamiltoniano H aplicado ao estado $\psi(r)$.

Além disso, explicitando os operadores bosônicos na equação (3.6) através de suas definições, dadas pelas equações (3.3) e (3.4), obtém-se:

$$\left[-\frac{d}{dr} + W(r)\right]\left[\frac{d}{dr} + W(r)\right]\psi_0(r) = 0, \quad (3.7)$$

o que permite identificar que $A^-\psi_0(r) = 0$ é uma condição suficiente que para que a igualdade na equação (3.7) seja válida, e com isso obter a autofunção solução da equação de Schrödinger através da relação:

$$\psi_0(r) = N \exp\left[-\int_{\bar{r}} W(\bar{r}) d\bar{r}\right]. \quad (3.8)$$

sendo N a constante de normalização.

Outra condição suficiente para a igualdade da equação (3.7) ser válida seria obtida fazendo $W(r) \rightarrow -W(r)$ na equação (3.5), ou seja, se $W(r)$ é solução da equação de Ricatti, então $-W(r)$ também é solução. Entretanto, essa condição tem resultado em autofunções que não são quadraticamente integráveis (DRIGO FILHO, 2009; JUNKER, 1996), de modo que não possuem sentido físico e devem ser descartadas.

Para as metodologias usadas para potenciais com solução exata mencionadas anteriormente, como a hierarquia de Hamiltonianos e a criação de operadores-escada generalizados, a condição de que $A^-\psi_0(r) = 0$ é suficiente para satisfazer a igualdade da equação (3.7) também é utilizada para determinar a autofunção que é solução da equação de Schrödinger. Nesses casos, a solução obtida é igual a solução exata obtida por métodos de soluções de equações diferenciais, em particular, o método de Frobenius, que é bem difundido na literatura básica de mecânica quântica (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968). Além do estado fundamental, todos os estados podem ser determinados, juntamente com os seus respectivos autovalores de energia. Exemplos para o emprego dessas metodologias são o potencial de Morse tridimensional com $l = 0$ por meio da hierarquia de Hamiltonianos (DRIGO FILHO, 2009; VARSHNI, 1990), potencial do oscilador harmônico radial e do potencial de Coulomb por meio do uso dos operadores-escada generalizados (DRIGO FILHO, 2009; DRIGO FILHO; CÂNDIDO, 2001), entre outros.

A grande vantagem do uso desse formalismo se encontra na relação entre o superpotencial e o potencial original, dada pela equação (3.5). Essa relação permite que o a escolha do superpotencial que melhor se ajuste ao potencial original e, conseqüentemente, gere uma autofunção mais próxima da autofunção correspondente ao potencial original do sistema sob estudo.

4 O ÁTOMO DE HÉLIO LIVRE

O átomo de hélio consiste em dois elétrons interagindo entre si e interagindo com um núcleo constituído de dois prótons. O hamiltoniano desse sistema é dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}}\right), \quad (4.1)$$

onde ∇_1^2 e ∇_2^2 são os operadores Laplaciano relacionados aos elétrons 1 e 2, respectivamente, m é a massa reduzida do sistema, e é a carga elementar, r_1 e r_2 são as distâncias entre os elétrons 1 e 2 em relação ao núcleo e $r_{12} = |r_1 - r_2|$ é a distância entre os elétrons.

Este problema de três corpos não possui solução exata, devido ao termo de repulsão entre os elétrons, que corresponde ao último termo do lado direito do hamiltoniano dado pela equação (4.1), o que leva ao uso de métodos aproximativos como o método variacional, mostrado no capítulo 2. Para o átomo de hélio o procedimento variacional, que já é bem estabelecido nos textos básicos de mecânica quântica (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968), é resumido a seguir, enquanto os cálculos detalhados podem ser encontrados no Apêndice C.

Primeiramente, ignorando o termo de repulsão entre os elétrons no hamiltoniano da equação (4.1), o que resulta em um hamiltoniano H escrito em termo de dois hamiltonianos de átomos de hidrogênio distintos (mas com carga nuclear $+2e$), que possui uma solução exata (GRIFFITHS, 2004) na forma do produto das autofunções referentes a cada elétron independentemente, o que é chamado produto de Hartree (LEVINE, 1991), dada por (GRIFFITHS, 2004):

$$\psi_0(r_1, r_2) \equiv \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2) = \frac{8}{\pi a^3} \exp\left[-\frac{2(r_1+r_2)}{a}\right], \quad (4.2)$$

onde a é o raio de Bohr.

O autovalor para a equação de Schrödinger cuja solução é dada pela equação (4.2) equivale à -109 eV (GRIFFITHS, 2004). Nesse sentido, a equação de Schrödinger para o átomo de hélio pode ser reescrita como:

$$H\psi_0(r_1, r_2) = (H_{2H} + V_{ee})\psi_0(r_1, r_2), \quad (4.3)$$

onde $V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}$ é o termo de repulsão entre os elétrons. Já H_{2H} é o hamiltoniano dos dois átomos de hidrogênios distintos (com carga nuclear $+2e$), que possui a equação (4.2) como solução.

Para aplicar o método variacional, utilizando a equação (4.2) como autofunção teste, é necessário calcular o valor médio do hamiltoniano H , que pode ser dividido da seguinte forma:

$$\langle H_{He} \rangle = \langle H_{2H} \rangle + \langle V_{ee} \rangle. \quad (4.4)$$

O valor médio de H_{2H} é conhecido (GRIFFITHS, 2004), equivalendo a -109 eV , enquanto o valor médio de V_{ee} é dado por:

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int \frac{\exp\left[-\frac{4(r_1+r_2)}{a}\right]}{r_{12}} dv_1 dv_2, \quad (4.5)$$

Onde dv_1 e dv_2 são os elementos de volume que podem ser expressos em coordenadas esféricas para os elétrons 1 e 2, respectivamente. Realizando as integrações contidas na equação (4.5), obtemos que $\langle V_{ee} \rangle = 34 \text{ eV}$.

Substituindo os valores de $\langle H_{2H} \rangle$ e $\langle V_{ee} \rangle$ na equação (4.4), obtém-se:

$$\langle H_{He} \rangle = -75 \text{ eV}. \quad (4.6)$$

O resultado mostrado pela equação (4.6) se encontra próximo do valor experimental para o estado fundamental do átomo de hélio, que é de $-78,9 \text{ eV}$ (GRIFFITHS, 2004), de modo que a discrepância entre o observado fenomenológico e o resultado obtido neste procedimento está em torno de 5%, o que encoraja a escolha de uma autofunção teste a ser utilizada para o cálculo do átomo de hélio confinado em uma caixa esférica impenetrável que possua a forma de um produto de Hartree, semelhante à utilizada para o problema do átomo de hélio livre.

Uma observação que deve ter a devida atenção é o fato de que a autofunção teste utilizada aqui, dada pela equação (4.2), possui um formato assimétrico. A princípio, essa escolha não é indicada para tratar problemas envolvendo férmions, sendo mais adequado escrever a autofunção como o resultado do determinante de Slater, pois garante que a correlação entre as projeções dos spins dos elétrons seja levada em conta, respeitando o princípio de exclusão de Pauli (LEVINE, 1991; SLATER, 1963). Entretanto, devido à simetria esférica do problema e à igualdade do formato das autofunções de cada elétron independente, o cálculo do autovalor de energia com a autofunção exibida na equação (4.2) possui o mesmo resultado do cálculo desse autovalor com uma autofunção dada pelo determinante de Slater. Nesse sentido, para mostrar que não há nenhum erro conceitual no uso dessa autofunção assimétrica, e por critérios de completeza, os cálculos são exibidos a seguir, utilizando uma notação simplificada para não sobrecarregar os cálculos.

Para o caso do átomo de hélio no estado fundamental, a autofunção é escrita como resultado do determinante de Slater da seguinte forma:

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} s(1)\alpha(1) & s(1)\beta(1) \\ s(2)\alpha(2) & s(2)\beta(2) \end{vmatrix}, \quad (4.7)$$

onde $s(1)$ e $s(2)$ são autofunções individuais dos elétrons 1 e 2, respectivamente, correspondendo às funções nas variáveis r_1 e r_2 da equação (4.2). As funções $\alpha(i)$ e $\beta(i)$, com $i = 1,2$, correspondem as possibilidades de projeção dos spins de cada elétron, *up* e *down*, respectivamente. Calculando o determinante da equação (4.7), obtém-se:

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} s(1)s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad (4.8)$$

No cálculo variacional usando a autofunção (4.8), a energia pode ser, como anteriormente, separada em dois termos: um referente à energia de dois átomos de hidrogênio com carga nuclear $+2e$ e o outro referente a repulsão entre os elétrons. Dessa forma, o autovalor de energia pode ser expresso como:

$$\begin{aligned} \langle H_{He} \rangle = \langle H_{2H} \rangle + \\ \frac{1}{2} \int \frac{s^*(1)s^*(2)[\alpha(1)\beta^*(2)\alpha(1)\beta(2) - 2\alpha^*(1)\beta^*(2)\alpha(2)\beta(1) + \alpha^*(2)\beta^*(1)\alpha(2)\beta(1)]s(1)s(2)}{r_{12}} dw_1 dw_2 dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Uma vez que as autofunções solução da equação de Schrödinger devem satisfazer a condição de ortonormalidade (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968; BOAS, 1983), as integrações do primeiro e do terceiro membros entre colchetes da equação (4.9) devem ser iguais à 1, enquanto as integrações do segundo membro entre colchetes devem ser iguais à zero. Com isso a equação (4.9) toma a forma:

$$\langle H_{He} \rangle = \langle H_{2H} \rangle + \int \frac{s^*(1)s^*(2)s(1)s(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2. \quad (4.10)$$

Como as autofunções $s(1)$ e $s(2)$ são funções reais, seus complexos conjugados são iguais às próprias funções, tornando a equação (4.10) em:

$$\langle H_{He} \rangle = \langle H_{2H} \rangle + \int \frac{s^2(1)s^2(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2. \quad (4.11)$$

A equação (4.11) é equivalente à equação (4.4), mostrando que o produto de Hartree, mesmo que utilizado para os cálculos envolvendo férmions, não é um equívoco do ponto de vista conceitual, pois esse produto é a solução do determinante de Slater, devido à simetria do sistema e à forma idêntica das autofunções individuais

de cada elétron. Nesse sentido, a autofunção teste para o átomo de hélio confinado também possuirá esse formato.

5 O ÁTOMO DE HÉLIO CONFINADO

Neste trabalho é estudado o estado fundamental do átomo de hélio confinado espacialmente em uma caixa esférica de raio R , para diferentes valores de R . O átomo é confinado de modo que seu núcleo pontual esteja fixo no centro da cavidade, e as paredes da cavidade são tomadas como impenetráveis. A Equação de Schrödinger para esse caso é dada, em unidades atômicas, por:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} + V_{conf} \right] \psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2), \quad (5.1)$$

onde $r_{12} = |r_1 - r_2|$ e V_{conf} representa o confinamento do potencial, cuja forma é exibida na equação (5.3) e Z representa a carga nuclear.

Dos vários métodos utilizados para inserir confinamento em sistemas quânticos (ALMEIDA; GUIMARÃES; PRUDENTE, 2005), dois se destacam para serem utilizados no escopo deste trabalho: impor uma condição de contorno na autofunção teste ou inserir o termo de confinamento diretamente no potencial.

Impor a condição de contorno na autofunção teste significa, de maneira simplificada, que ela deve se anular sobre a superfície de confinamento, ou seja:

$$\psi(r = R) = 0, \quad (5.2)$$

onde r é apenas uma generalização, podendo representar tanto r_1 quanto r_2 no sistema aqui estudado. Essa condição já assegura que a autofunção é anulada nas paredes do confinamento, que é um dos requisitos para que ela seja quadraticamente integrável, de modo que só é necessário precaver-se para que a autofunção escolhida não divirja na origem. Já para impor o confinamento em um sistema quântico direto pelo potencial, é necessário somar ao potencial original um termo modelo V_{conf} que simule o confinamento. Para o caso do átomo de hélio confinado, o termo V_{conf} possui a forma:

$$V_{conf}(r_1, r_2) = \begin{cases} 0, & r_1, r_2 < R \\ \infty, & r_1, r_2 \geq R \end{cases} \quad (5.3)$$

O uso do formalismo da MQS, descrito no capítulo 3, permite que ambos os métodos de confinamento de sistemas quânticos mencionados sejam utilizados. Isso se dá empregando o que é sugerido na referência (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2003), que consiste em adicionar um termo da forma $\frac{C}{R-r}$ (onde C é uma constante) no superpotencial. Esse termo adicional cria uma singularidade no potencial original, dado pela equação (3.5), quando $r \rightarrow R$, o que é responsável pelo confinamento do

sistema. Esse procedimento se mostrou eficaz para diversos potenciais, destacando como exemplo os potenciais de Coulomb (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002) e Hulthén (VARSHNI, 2004).

O cálculo do autovalor de energia do estado fundamental via método variacional para o átomo de hélio confinado segue o desenvolvimento dado ao problema do átomo de hélio livre: a interação de repulsão entre os elétrons é calculada separadamente dos termos cinéticos e potenciais de interação entre os elétrons e o núcleo, conforme dado pela equação (5.3), em unidades atômicas.

$$E_{SUSY} = \frac{\int_0^R \psi_0^* \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \right] \psi_0 dr_1 dr_2 + \int_{v_1, v_2} \psi_0^* \left[\frac{1}{r_{12}} \right] \psi_0 dv_1 dv_2}{\int_0^R \psi_0^* \psi_0 dr_1 dr_2}, \quad (5.4)$$

onde dv_1 e dv_2 correspondem aos elementos de volume em coordenadas esféricas dos elétrons 1 e 2, respectivamente. O termo de repulsão entre os elétrons é escrito da mesma forma que no capítulo anterior, sendo $r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta_2)}$.

Destaca-se que o termo r_1^2 e r_2^2 , que fazem parte dos elementos de volume dv_1 e dv_2 , respectivamente, são omitidos nas integrações do denominador e nas primeiras integrações do numerador da equação (5.4). Isso é devido a autofunção possuir a forma $\psi(r) \equiv rR(r)$, uma vez que a equação de Schrödinger para a coordenada radial possui como verdadeira solução $R(r)$ (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968; BOAS, 1983). O uso da solução com a forma $\psi(r) \equiv rR(r)$ elimina o termo de derivada primeira na equação radial proveniente da separação de variáveis e é um procedimento muito comum nos textos básicos de mecânica quântica (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968). Além disso, no âmbito do formalismo supersimétrico, a escolha do uso da equação de Schrödinger com o Hamiltoniano contendo apenas uma derivada segunda na posição facilita o processo de fatorização com os operadores bosônicos (DRIGO FILHO, 2009; JUNKER, 1996).

No que se refere a autofunção teste utilizada para a resolução da equação (5.4), ela é constituída do produto de Hartree das soluções da equação de Schrödinger para a interação do núcleo com cada elétron individualmente, como no caso do átomo de hélio livre, mas contendo um termo de confinamento, inserido por meio do formalismo supersimétrico. A fatorização para a equação de Schrödinger para cada elétron é similar ao realizado por *Drigo Filho e Ricotta* na referência (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002).

Resumidamente, primeiro identifica-se o operador Hamiltoniano da equação de Schrödinger para cada elétron, dado pela equação (5.5), em unidades atômicas:

$$H = -\frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l(l+1)}{r_i^2} - \frac{2}{r_i}, \text{ com } i = 1,2, \quad (5.5)$$

onde o índice i representa cada elétron e l representa o número quântico do momento angular (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968). Esse Hamiltoniano é fatorizado em termos dos dois operadores bosônicos descritos pelas equações (3.3) e (3.4), ou seja:

$$H = A^+ A^- + E_0. \quad (5.6)$$

O que leva a:

$$H = \left[-\frac{d}{dr_i} + W(r_i) \right] \left[\frac{d}{dr_i} + W(r_i) \right] + E_0, \text{ com } i = 1,2. \quad (5.7)$$

Desse modo:

$$\frac{l(l+1)}{r_i^2} - \frac{2}{r_i} = W^2(r_i) - \frac{d}{dr_i} W(r_i) + E_0, \text{ com } i = 1,2. \quad (5.8)$$

O *Ansatz* para o superpotencial é similar ao sugerido na referência [6], e é exibido na equação (5.9). A diferença se dá ao fato de que o superpotencial usado por *Drigo Filho e Ricotta* (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2002) possui três parâmetros variacionais, enquanto o superpotencial deste trabalho possui apenas um, μ :

$$W(r_i) = -\frac{1}{r_i} + \frac{1}{R-r_i} + \mu, \text{ com } i = 1,2. \quad (5.9)$$

O Gráfico 1 ilustra bem a igualdade da equação (3.5). Uma vez que o potencial original, a menos de uma constante, se ajusta perfeitamente ao potencial efetivo (dado pelo lado direito da equação (3.5)) toma-se o superpotencial dado pela equação (5.9) como uma boa aproximação do sistema físico sob estudo, de modo que a autofunção obtida por meio desse superpotencial também deve ser uma boa aproximação para a autofunção verdadeira do problema em análise.

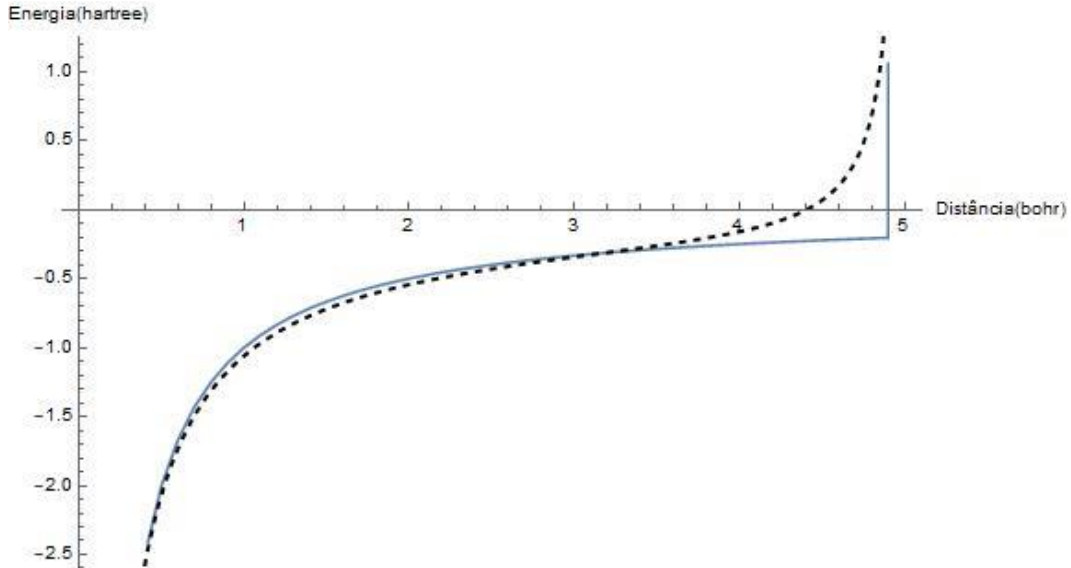
O superpotencial dado pela equação (5.9), ao ser substituído na relação dada pela equação (3.8) leva às autofunções (a menos da constante de normalização):

$$\psi_0(r_i) \propto r_i(R - r_i)e^{-\mu r_i}, \text{ com } i = 1,2. \quad (5.10)$$

A autofunção teste a ser usada para o cálculo do autovalor de energia do átomo de hélio confinado possui a forma correspondente ao produto das autofunções para cada elétron individualmente, sendo dada por:

$$\psi_0(r_1, r_2) \propto r_1 r_2 e^{-\mu(r_1+r_2)} (R - r_1)(R - r_2). \quad (5.11)$$

Gráfico 1: Comparação entre o potencial original, representado pela linha sólida, e o potencial efetivo, representado pela linha tracejada. Os parâmetros para a confecção desse gráfico são $l = 0$, $E_0 = 0,75 \text{ hartree}$, $R = 5 \text{ bohrs}$ e $\mu = 1,445$. O parâmetro μ é proveniente da minimização do autovalor de energia para esse valor de R e l . As unidades dos eixos correspondem ao sistema de unidades atômico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O cálculo de E_{SUSY} , utilizando a autofunção teste dada pela equação (5.11), é feito através de integração analítica. As integrais do denominador da equação (5.4) são realizadas diretamente, assim como as integrais do primeiro termo do numerador dessa equação. Já as integrais do segundo termo do numerador da equação (5.4) devem ser realizadas com certa cautela, uma vez que o termo $\frac{1}{r_{12}}$ possui dependência com a variável θ_2 , gerando uma descontinuidade na integração na variável r_2 , de maneira similar as integrações para esse termo no caso do átomo de hélio livre. Nesse sentido, essas integrações são explicitadas:

$$\int_{v_1, v_2} \psi_0^* \left[\frac{1}{r_{12}} \right] \psi_0 dv_1 dv_2 = \int_{v_1, v_2} \frac{|\psi_0|^2}{|r_1 - r_2|} dv_1 dv_2 \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} & \int_{v_1, v_2} \frac{|\psi_0|^2}{|r_1 - r_2|} dv_1 dv_2 \\ &= 2\pi \int_{v_1} r_1^2 e^{-2\mu r_1} (R - r_1)^2 \left[\frac{2}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2\mu r_2} (R - r_2)^2 dr_2 \right. \\ & \quad \left. + 2 \int_{r_1}^R r_2 e^{-2\mu r_2} (R - r_2)^2 dr_2 \right] dv_1. \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned}
& \int_{v_1, v_2} \frac{|\psi_0|^2}{|r_1 - r_2|} dv_1 dv_2 \\
&= 4\pi \int_{v_1} r_1^2 e^{-2\mu r_1} (R - r_1)^2 \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2\mu r_2} (R - r_2)^2 dr_2 \right. \\
&\quad \left. + \int_{r_1}^R r_2 e^{-2\mu r_2} (R - r_2)^2 dr_2 \right] dv_1. \tag{5.14}
\end{aligned}$$

Realizando as integrações nas variáveis θ_1 e φ_1 torna a equação (5.14) em:

$$\begin{aligned}
& \int_{v_1, v_2} \frac{|\psi_0|^2}{|r_1 - r_2|} dv_1 dv_2 \\
&= (4\pi)^2 \int_{v_1} r_1^2 e^{-2\mu r_1} (R - r_1)^2 \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2\mu r_2} (R - r_2)^2 dr_2 \right. \\
&\quad \left. + \int_{r_1}^R r_2 e^{-2\mu r_2} (R - r_2)^2 dr_2 \right] dv_1. \tag{5.15}
\end{aligned}$$

A substituição da equação (5.15) na equação (5.4) e a realização das integrações nas variáveis radiais r_2 e r_1 , nessa ordem, resultam no autovalor de energia para o estado fundamental do átomo de hélio confinado no centro de uma caixa impenetrável esfericamente simétrica.

Na tabela 1 são apresentados os autovalores obtidos aqui pela metodologia apresentada anteriormente para diferentes raios de confinamento R . Esses resultados são referidos como E_{SUSY} ($SUSY$ é a abreviação de Supersimetria). Nas outras colunas são exibidos os resultados obtidos nas referências (BANERJEE; KAMAL; CHOWDHURY, 2006; MONTGOMERY JR.; AQUINO; FLORES-RIVEROS, 2010; FLORES-RIVEROS; AQUINO; MONTGOMERY JR, 2010; LAUGHLIN; CHU, 2009) através de outras metodologias. Os resultados contidos na coluna ε_1 são oriundos da aplicação do método variacional utilizando uma autofunção que contém termos de correlação entre os elétrons e dois parâmetros variacionais (BANERJEE; KAMAL; CHOWDHURY, 2006). As colunas correspondentes ε_2 e ε_3 são resultados utilizando teoria de perturbação em primeira ordem e resultados de quinta ordem de teoria de perturbação variacional (MONTGOMERY JR.; AQUINO; FLORES-RIVEROS, 2010),

respectivamente. Resultados apresentados na coluna ε_4 foram obtidos utilizando-se o método variacional com um conjunto de bases de Hylleraas generalizado como autofunção teste (FLORES-RIVEROS; AQUINO; MONTGOMERY JR, 2010). Os resultados contidos na coluna ε_5 foram obtidos via expansão polinomial de Laguerre (LAUGHLIN; CHU, 2009). Todos os resultados apresentados estão em unidades atômicas.

Tabela 1: Energias do estado fundamental para o átomo de hélio confinado como uma função do raio de confinamento R , comparado com outros resultados da literatura. Todos os resultados são dados em unidades atômicas.

R	E_{SUSY}	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_5
0,9	2,5117	2,4670	2,5379	2,4632	2,4633	–
1,0	1,0625	1,0183	1,0921	1,0157	1,0158	1,0157
1,2	–0,6876	–0,7079	–0,6284	–0,7088	–0,7087	–
1,5	–1,8456	–1,9061	–1,8185	–1,9069	–1,9067	–
2,0	–2,5510	–2,5998	–2,4980	–2,6040	–2,6036	–2,6040
4,0	–2,8301	–2,8931	–2,7492	–2,9005	–2,8997	–2,9004
5,0	–2,8392	–2,8978	–2,7500	–2,9034	–2,9028	–2,9034
6,0	–2,8426	–2,8990	–2,7500	–2,9036	–2,9033	–2,9036
∞	–2,8546	–2,8999	–2,7500	–2,9036	–2,9035	–

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores dados na linha correspondente à $R = \infty$ na tabela são referentes à convergência dos autovalores de energia para os valores exibidos, conforme é aumentado o raio de confinamento. Em outras palavras, a variação do autovalor obtido para os raios de confinamento $R > 6 a_0$ não é significativa, convergindo para o autovalor de energia do estado fundamental do átomo de hélio livre. Essa convergência mostra, ao menos para o caso livre, que as metodologias utilizadas aqui e nas referências usadas para comparação são matematicamente consistentes com o sistema físico.

Pela tabela 1 fica evidenciado que os resultados obtidos nesse trabalho, E_{SUSY} , estão próximos dos resultados encontrados na literatura com o uso de outros métodos aproximativos. No aspecto geral, a discrepância entre estes é pequena, se encontrando em torno de 5%. Isso mostra que o formalismo supersimétrico pode ser utilizado juntamente com o método variacional para o estudo de sistemas quânticos confinados de maneira simples e elegante, sem prejudicar significativamente a

precisão dos resultados, com a vantagem de possuir um custo computacional baixo. Essa concordância entre os resultados exibidos na tabela 1 é um indicativo positivo de que é possível melhorar os resultados deste trabalho, tornando-os numericamente mais próximos dos resultados das referências citadas. Um modo simples para realizar essa melhora, sem aumentar a complexidade da metodologia utilizada, consiste em adotar mais parâmetros variacionais na autofunção teste, equação (5.10). Nesse sentido, foi adicionado um segundo parâmetro variacional, μ_2 . A autofunção com esse parâmetro variacional extra possui a forma:

$$\psi_0(r_1, r_2) \propto (r_1 r_2)^{\mu_2} e^{-\mu_1(r_1+r_2)} (R - r_1)(R - r_2). \quad (5.16)$$

O uso da autofunção dada pela equação (5.16) na equação (5.4) deve fornecer autovalores numericamente menores do que os exibidos na coluna E_{SUSY} da tabela 1. Esses autovalores são exibidos na tabela 2, que pode ser encontrada na página 36, rotulados como $E_{SUSY}^{(2)}$. Nessa tabela também são exibidos resultados presentes na literatura, juntamente com a diferença percentual δ para cada autovalor. Todos os resultados estão em unidades atômicas.

Em comparação com os resultados da coluna ε_1 (BANERJEE; KAMAL; CHOWDHURY, 2006), a simplicidade se dá na escolha e obtenção da autofunção teste. Nessa referência, que também utilizou o método variacional para o cálculo da energia do átomo de hélio confinado em uma esfera de paredes impenetráveis, a autofunção teste possui uma forma matematicamente mais complexa, pois engloba, além das funções exponenciais características de cada elétron, um conjunto de funções hiperbólicas e uma função exponencial extra para descrever um termo de correlação entre os elétrons, juntamente com o uso de dois parâmetros variacionais. Essa autofunção possui a forma: $\psi_{[\varepsilon_1]}(r_1, r_2) = A e^{-\gamma(r_1+r_2)} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \cosh(\lambda r_1) \cosh(\lambda r_2) \left[1 + \frac{1}{2} r_{12} e^{-\zeta r_{12}} \right] \left[1 - \frac{r_1^2}{R^2} \right] \left[1 - \frac{r_2^2}{R^2} \right]$, onde A é a constante de normalização, γ é uma constante e λ e ζ são parâmetros variacionais. Uma vez que o trabalho dessa referência possui a dependência do termo r_{12} , proveniente da interação entre os elétrons, diretamente na autofunção, é esperado que gere resultados mais precisos. Em outras palavras, a interação elétron-elétron é levada em consideração não apenas no operador hamiltoniano, como feito neste trabalho, mas também na autofunção. Desse modo, os resultados exibidos na coluna ε_1 são numericamente menores em comparação aos resultados obtidos por este trabalho. Por outro lado, no presente trabalho, a autofunção nada mais é do que o produto das autofunções de

cada elétron individualmente, utiliza-se a mesma quantidade de parâmetros variacionais e gera resultados muito próximos dos exibidos nessa referência. A diferença percentual entre os resultados dos dois trabalhos se encontra entre 1,3% e 1,9%, e a os cálculos variacionais são muito simplificados, já que a ausência do termo r_{12} na autofunção torna as integrações contidas na determinação do valor médio do hamiltoniano (equação (5.16)) muito mais simples, permitindo uma obtenção de resultados rápida para a análise física do sistema sob estudo. Essa pequena diferença percentual entre os resultados indica que, caso não seja absolutamente necessária a maior precisão possível no resultado, a interação entre os elétrons pode ser desprezada na autofunção teste.

Os resultados exibidos nas colunas ε_2 e ε_3 (MONTGOMERY JR.; AQUINO; FLORES-RIVEROS, 2010) são oriundos de uma metodologia distinta da metodologia adotada neste trabalho, mas possui certa similaridade. Para o primeiro resultado exibido por essa referência, nomeado como ε_2 na tabela 2, foi utilizado o método perturbativo (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968) em primeira ordem. A grosso modo, o resultado é obtido ao tomar a interação entre os elétrons como uma perturbação no hamiltoniano do sistema. Nesse sentido, o hamiltoniano original é separado em um termo correspondente ao hamiltoniano de um íon He^+ (cuja autofunção e autovalor são obtidos analiticamente) e o termo de perturbação mencionado, e a energia é determinada ao somar o valor médio do hamiltoniano de perturbação ao autovalor exato do íon. Os resultados se mostram bons como uma primeira aproximação, mas relativamente discrepantes dos resultados deste trabalho e das demais referências exibidas na tabela 2. Comparando os resultados ε_2 com os obtidos por este trabalho, nota-se uma diferença percentual chegando até 8,6%.

Os resultados marcados como ε_3 na tabela 2 são oriundos do Método Perturbativo Variacional (MONTGOMERY JR.; AQUINO; FLORES-RIVEROS, 2010). A ideia central desse método é encontrar variacionalmente um limite superior para a correção no autovalor de energia para as ordens superiores de perturbação. Os resultados mostrados na tabela 2 são correspondem a correções de quinta ordem de perturbação. A autofunção utilizada para as correções possui a forma indicada na equação (5.17), que contém dois parâmetros variacionais, e é escrita em termos das coordenadas relativas $s = r_1 + r_2$, $t = -r_1 + r_2$ e $u = r_{12}$.

$$\psi_{[\varepsilon_3]}^{(N)} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left[R - \frac{1}{2}(s - t) \right] \left[R - \frac{1}{2}(s + t) \right] e^{-\alpha s} \sum_{k=1}^N c_k s^{l_k} t^{m_k} u^{n_k}, \quad (5.17)$$

onde c e α são os parâmetros variacionais, e l , m e n são os números quânticos usuais (SCHIFF, 1949; GRIFFITHS, 2004; DAVYDOV, 1968). O parâmetro N corresponde à ordem da correção do método perturbativo, que foi arbitrariamente tomada até a quinta ordem ($N = 5$), pois a correção de ordem superiores a essa são desprezíveis, se encontrando na quarta casa após a vírgula.

Deve ser destacado que a diferença percentual entre os resultados deste trabalho e os resultados dessa referência são pequenas, se encontrando entre 1,5% e 2%. No que se refere a complexidade matemática do método, observa-se que, além de levar em conta um termo de interação elétron-elétron (que aumenta a complexidade das integrações contidas em cada correção para o autovalor de energia), os cálculos são realizados até a quinta ordem de perturbação. Nesse sentido, o formalismo supersimétrico aliado ao método variacional utilizado neste trabalho se mostra muito mais simples em comparação à metodologia usada nessa referência.

Os resultados deste trabalho também se encontram próximos dos resultados da coluna ε_4 . Nessa referência também é utilizado o método variacional (FLORES-RIVEROS; AQUINO; MONTGOMERY JR, 2010), com uma autofunção dada pela equação (5.18), que contém um conjunto de parâmetros não lineares (α, β, γ) e M coeficientes lineares de expansão. O autovalor é dado pelo valor médio do hamiltoniano, minimizado numericamente nos parâmetros α, β, γ e nos M coeficientes C_k .

$$\psi_{[\varepsilon_4]} = \sum_k^M C_k (1 \pm P_{12}) \left(1 - \frac{r_1}{R}\right) \left(1 - \frac{r_2}{R}\right) r_1^{n_k} r_2^{m_k} r_{12}^{l_k} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_{12}}, \quad (5.18)$$

onde P_{12} é o operador de permutação das variáveis r_1 e r_2 . Apesar de consistir em um cálculo variacional, o uso da autofunção (5.18) torna o procedimento claramente mais complexo se comparado à metodologia utilizada neste trabalho. Além disso, a autofunção utilizada por essa referência contém $3 + M$ parâmetros variacionais, sendo o valor de M também é arbitrário, tomado como $M = 10$. A diferença percentual entre os resultados deste trabalho e dessa referência é pequena, se encontrando entre 1,5% e 2%.

Os resultados mostrados na coluna ε_5 foram obtidos por meio do método variacional, utilizando uma autofunção escrita em termos de uma expansão nos polinômios de Laguerre (LAUGHLIN; CHU, 2009). Essa autofunção é dada por:

$$\psi_{[\varepsilon_5]} = \sum_{nmk} \sum_{nmk} C_{nmk}^{(v)} N_{nmk}^{(v)} \left[\psi_{nmk}^{(v)} Y_{l_1 l_2 L} + (-1)^{S+L+l_1+l_2} \psi_{nmk}^{(v)} Y_{l_2 l_1 L} \right], \quad (5.19)$$

onde $Y_{l_i l_j L}$, com $i, j = 1, 2$ correspondem aos harmônicos esféricos para dos elétrons i e j , L é o momento angular total $N_{nmk}^{(v)}$ é um fator de normalização e $\psi_{nmk}^{(v)} = \frac{1}{r_1} \phi_{n\lambda}(\alpha_v r_1) \frac{1}{r_2} \phi_{m\mu}(\beta_v r_2) g_k(\gamma_v r_{12})$, onde, por sua vez, a função $\phi_{n\lambda}(\alpha_v r_1)$ é escrita em termos dos polinômios generalizados de Laguerre, cuja forma é:

$$\phi_{n\lambda} = \left(\frac{n!}{(n+\lambda)!} \right)^{\frac{1}{2}} r_1^{\frac{1}{2}\lambda} L_n^\lambda(r_1) e^{-\frac{1}{2}r_1}. \quad (5.20)$$

A função $\phi_{m\mu}(\beta_v r_2)$ é similar à equação (5.20), mas com os índices n e λ trocados para m e ν , respectivamente, e a variável r_1 trocada por r_2 . Os parâmetros são $\lambda = 2l_1 + 2$ ou $\mu = 2l_2 + 2$ (para o caso da autofunção do elétron 2). A função $g_k(\gamma_v r_{12}) = r_{12}^k e^{-\gamma_v r_{12}}$. α_v , β_v e γ_v são os parâmetros variacionais e o índice ν corresponde ao número nesses parâmetros na autofunção teste. Os resultados dessa referência são obtidos de maneira usual via método variacional, o parâmetro extra que corresponde ao número de termos tomados nas somatórias da equação (5.19) é variado ao longo dessa referência, sendo os resultados exibidos na tabela 2 correspondentes à 50 termos. A diferença percentual entre os resultados é pequena, conforme é exibido na tabela 2, entretanto, a metodologia deste trabalho se mostra muito mais simples do que o dessa referência.

Com relação aos resultados da coluna ε_6 , a metodologia é distinta, utilizando o método de Hartree-Fock (GIMARE, 1967), e os resultados deste trabalho são compatíveis com os resultados dessa referência, com a diferença percentual $\lesssim 2\%$. Essa diferença percentual também é válida para a comparação com os resultados da coluna rotulada como ε_7 (AQUINO; RIVEROS; RIVAS-SILVA, 2003), que utiliza a mesma metodologia usada para obter os resultados da coluna ε_4 , mas com o número de termos $M = 5$. Em ambos os casos, a presente abordagem se mostra mais simples no que se refere a complexidade matemática, além de fornecer resultados imediatos e de boa precisão se comparados à metodologia das referências citadas.

Destaca-se, por fim, que como nenhum dos resultados da literatura faz uso do formalismo da MQS, os termos de confinamento no potencial e de *cut-off* (termos que obrigam a autofunção a ser igual a zero para valores de r iguais ao raio de confinamento R) presentes nesses trabalhos são inseridos para satisfazer as condições de contorno do sistema sob regime de confinamento. Já neste trabalho, com o uso do formalismo supersimétrico, esses termos são obtidos por meio da relação entre o superpotencial e o potencial, exibida na equação (3.5).

Tabela 2: Energias do estado fundamental para o átomo de hélio confinado em uma esfera de raio R . Resultados em unidades atômicas.

R	$E_{SUSY}^{(2)}$	ε_1		ε_2		ε_3		ε_4		ε_5		ε_6		ε_7	
		E_0	$\delta(\%)$	E_0	$\delta(\%)$	E_0	$\delta(\%)$	E_0	$\delta(\%)$	E_0	$\delta(\%)$	E_0	$\delta(\%)$	E_0	$\delta(\%)$
0,9	2,5001	2,4670	1,3	2,5379	1,4	2,4632	1,5	2,4633	1,5	–	–	2,4691	1,2	2,4726	1,1
1,0	1,0354	1,0183	1,6	1,0921	5,2	1,0157	1,9	1,0158	1,9	1,0157	1,9	1,0186	1,6	1,0205	1,4
1,2	-0,6879	-0,7079	2,8	-0,6284	8,6	-0,7088	2,9	-0,7087	2,9	–	–	-0,7075	2,8	-0,7083	2,8
1,3	-1,2069	-1,2304	1,9	-1,1482	4,8	-1,2310	1,9	-1,2309	1,9	–	–	-1,2295	1,8	-1,2304	1,9
1,4	-1,5897	-1,6167	1,7	-1,5318	3,6	-1,6173	1,7	-1,6172	1,7	–	–	-1,6151	1,6	-1,6164	1,6
1,5	-1,8756	-1,9061	1,6	-1,8185	3,0	-1,9069	1,6	-1,9067	1,6	–	–	-1,9040	1,5	-1,9056	1,5
1,7	-2,2561	-2,2928	1,6	–	–	–	–	–	–	–	–	-2,2903	1,2	-2,2927	1,6
1,8	-2,3824	-2,4219	1,6	–	–	–	–	–	–	–	–	-2,4193	1,5	-2,4222	1,6
2,0	-2,5510	-2,5998	1,9	-2,4980	2,1	-2,6040	2,0	-2,6036	2,0	-2,6040	2,0	-2,5977	1,8	-2,6011	1,9
2,2	-2,6621	-2,7088	1,7	–	–	–	–	–	–	–	–	-2,7074	1,7	-2,7112	1,8
2,4	-2,7281	-2,7765	1,7	–	–	–	–	–	–	–	–	-2,7760	1,7	-2,7800	1,8
2,6	-2,7698	-2,8191	1,7	–	–	–	–	–	–	–	–	-2,8194	1,7	-2,8235	1,9
3,0	-2,8141	-2,8636	1,7	-2,7335	2,8	-2,8724	2,0	-2,8718	2,0	-2,8725	2,0	-2,8652	1,8	-2,8689	1,9
3,5	-2,8368	-2,8851	1,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	-2,8905	1,8
4,0	-2,8462	-2,8931	1,5	-2,7492	3,4	-2,9005	1,9	-2,8997	1,8	-2,9005	1,9	-2,8956	1,7	-2,8980	1,8
5,0	-2,8531	-2,8978	1,5	-2,7500	3,9	-2,9036	1,7	-2,9028	1,7	-2,9034	1,7	-2,9004	1,6	-2,9019	1,7
6,0	-2,8553	-2,8990	1,5	-2,7500	3,9	-2,9036	1,7	-2,9033	1,6	-2,9036	1,6	–	–	-2,9027	1,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

6 PERSPECTIVAS PARA O SISTEMA BIOLÓGICO

Além de suas aplicações tecnológicas, sistemas confinados também possuem aplicações no estudo do sistema biológico. O ambiente celular é extremamente povoado por diversas moléculas, como carboidratos, lipídios e proteínas, gerando diversas restrições geométricas. Nesse sentido, diversos estudos vêm abordando essas restrições espaciais e suas influências no enovelamento de proteínas, principalmente no que se refere à estabilidade das mesmas (EGGERS; VALENTINE, 2001; CAMPANINI; BOLOGNA; CANNONE; CHIRICO; MOZZARELLI; BETTATI, 2005; LEI; SHIN; LIU; ACKERMAN, 2002; SOTIROPOULOU, VANVAKAKI; CHANIOTAKIS, 2005; ZHOU; DILL, 2001; ZHOU, 2004; MINTON, 1992; BETANCOURT; THIRUMALAI, 1999; KLIMOV; NEWFIELD; THIRUMALAI, 2002; TAKAGI; KOGA; TAKADA, 2003; BAUMKETNER; JEWETT; SHEA, 2003).

No âmbito molecular, onde efeitos quânticos não são desprezíveis, a alteração de propriedades físico químicas de moléculas devido ao confinamento espacial vem sendo estudada recentemente (DA SILVA; SILVA; DRIGO FILHO, 2016; LEY-KOO, 1981; LESAR; HERSCHBACH, 1983; CIFTCI; HALL; SAAD, 2009; COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010; BATAEL; DRIGO FILHO, 2018). Esses trabalhos, em particular, podem ser utilizados como uma primeira aproximação para o comportamento de moléculas dentro de uma cavidade proteica.

Uma vez que o formalismo da MQS se mostrou útil para atacar o problema do átomo de hélio confinado, como é exibido no capítulo anterior, é interessante destacar também seu uso na solução da equação de Schrödinger para diversos potenciais que podem ser de interesse biológico. Em particular, esse formalismo já foi utilizado com sucesso para os potenciais do oscilador harmônico, de Coulomb, Morse, Hulthén e Lennard-Jones 12-6.

O potencial do oscilador harmônico possui grande importância na descrição de sistemas físicos, sendo, no geral, o primeiro modelo para descrever qualquer sistema oscilatório. De maneira generalizada, esse potencial pode ser utilizado para descrever sistemas em que um corpo executa pequenas oscilações em torno de um ponto de equilíbrio. Além do tratamento usual da equação de Schrödinger para o potencial do oscilador harmônico livre usando os operadores de criação e destruição (GRIFFITHS, 2004), que são os trabalhos inspiradores do formalismo da MQS (DRIGO FILHO, 2009; JUNKER, 1996), já foi utilizado o próprio formalismo da MQS para tratar esse

problema, tanto por meio da hierarquia de hamiltonianos (DRIGO FILHO, 2009), quanto por meio da criação de operadores escada generalizados (DRIGO FILHO, 2009; DRIGO FILHO; CÂNDIDO, 2001). O formalismo da MQS para o caso do oscilador harmônico confinado também já se mostrou adequado (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2003).

O potencial de Hulthén possui a forma dada pela equação (6.1). Esse potencial de força central possui um comportamento similar ao do potencial de Coulomb para pequenos valores de r e um decaimento exponencial para grandes valores dessa variável. Seu uso é comum em diversas áreas da física, como física nuclear [67], física do estado sólido (BEREZIN, 1972) e física atômica (TIETZ, 1961; LAM; VARSHNI, 1971). Entretanto, também pode ser utilizado para sistemas físico-químicos (PYYKKO; JOKISAARI, 1975), de modo que também pode ser de interesse para o sistema biológico. Esse potencial já foi abordado utilizando o formalismo da MQS aliado ao método variacional de maneira efetiva, tanto para o caso livre (DRIGO FILHO; RICOTTA, 1995) quanto para o caso confinado (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2003). A forma desse potencial é:

$$V_H = -\frac{\delta e^{-\delta r}}{1 - e^{-\delta r}}, \quad (6.1)$$

onde δ é chamado de parâmetro de blindagem.

O potencial de Morse é um potencial bem conveniente para o tratamento de vibrações de moléculas diatômicas (MORSE, 1929), com a vantagem de ser um potencial que permite o rompimento da ligação química da molécula (GRIFFITHS, 2004; ATIKINS; DE PAULA, 2009; LEVINE, 1991), sendo um potencial de grande importância para a físico-química aplicada às ciências da vida (EISENBERG; CROTHERS, 1979). Outra aplicação desse potencial no sistema biológico que merece destaque se encontra na modelagem das ligações de hidrogênio entre os pares de bases na molécula de DNA (DRIGO FILHO; RUGGIERO, 1993). Sua forma é exibida na equação (6.2) e representada graficamente no Gráfico 2.

$$V_M(r) = D[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \quad (6.2)$$

onde D é a profundidade do poço de potencial (correspondente à a energia de dissociação da molécula), r_e é a distância de equilíbrio internuclear e a é o parâmetro de alcance do potencial (responsável pela largura do poço de potencial).

O formalismo da MQS já foi aplicado com sucesso para o potencial de Morse, tanto para a sua versão unidimensional (DRIGO FILHO, 2009) quanto para a versão

tridimensional (DRIGO FILHO; RICOTTA, 2000) com o uso da hierarquia de hamiltonianos ou aliado ao método variacional.

Outro potencial de destaque no qual o formalismo da MQS foi utilizado é o potencial de Lennard-Jones. Esse potencial possui a forma:

$$V_{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_e}{r} \right)^n - 2 \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right], \quad (6.3)$$

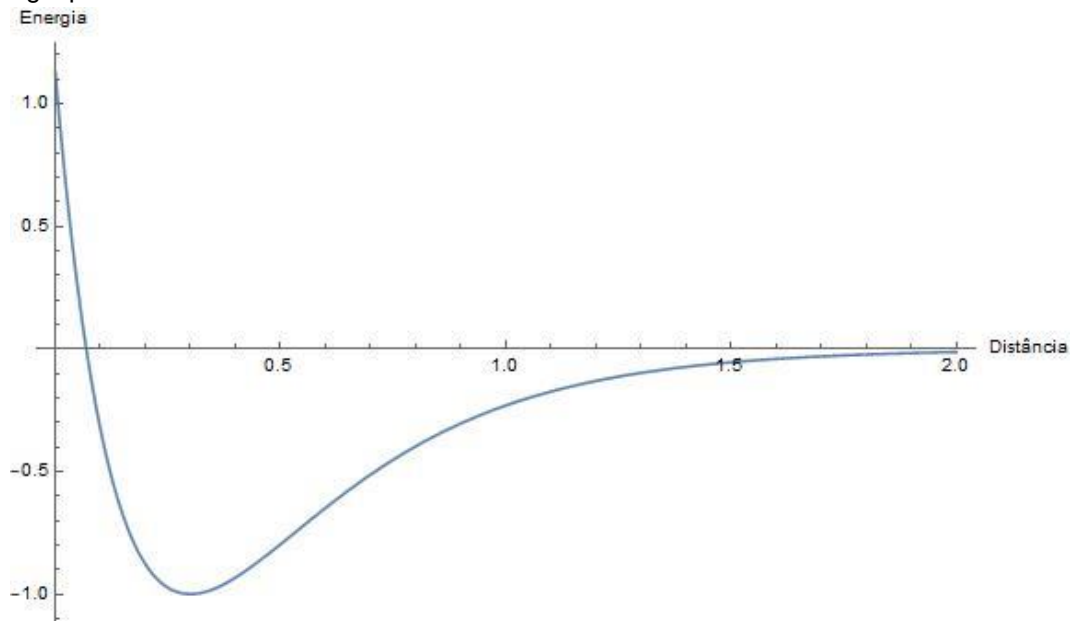
onde ϵ corresponde a profundidade do poço de potencial, r_e é a posição de equilíbrio e n é um número inteiro, usualmente sendo tomado valores $n = 10, 12, 13$.

Esse potencial possui grande interesse no estudo de sistemas físicos, desde estado sólido (KITTEL, 1978), físico-química (ATIKINS; DE PAULA, 2009; LEVINE, 1991; KARPLUS; PORTER, 1970), e biofísica molecular (EISENBERG; CROTHERS, 1979; DAUNE; DUFFIN; BLOW, 1999; ISRAELACHVILI, 2011), pois descreve a interação de pares de átomos ou moléculas neutras. Vale destacar que o segundo termo entre colchetes no lado direito da equação (6.3) possui dedução teórica. Esse termo, comumente referido como termo de dispersão de London, é proveniente da interação entre dipolos induzidos, geralmente contendo propriedades intrínsecas do sistema, como a polarizabilidade eletrônica e potencial de ionização. A derivação teórica desse termo pode ser realizada por meio do uso da teoria quântica de perturbação, como feito por London em 1937 (LONDON, 1937). Entretanto, no Apêndice D esse termo é obtido diretamente das interações entre dois átomos de um elétron.

O primeiro termo entre colchetes do lado direito da equação (6.3) é estritamente fenomenológico, atuando a pequenas distâncias. Sua justificativa se baseia no princípio de exclusão de Pauli, impedindo que os elétrons dos dois corpos interagentes ocupem o mesmo estado quântico quando sobrepostas as distribuições de carga desses corpos, resultando em um aumento abrupto da energia do sistema, caracterizando uma grande repulsão (ATIKINS; DE PAULA, 2009; LEVINE, 1991; KITTEL, 1978).

O potencial de Lennard-Jones já foi estudado utilizando o formalismo da supersimetria aplicada à mecânica quântica, tanto para sistemas sem confinamento (DRIGO FILHO, 2009; SILVA, 2010), quanto para sistemas confinados (SILVA, 2010).

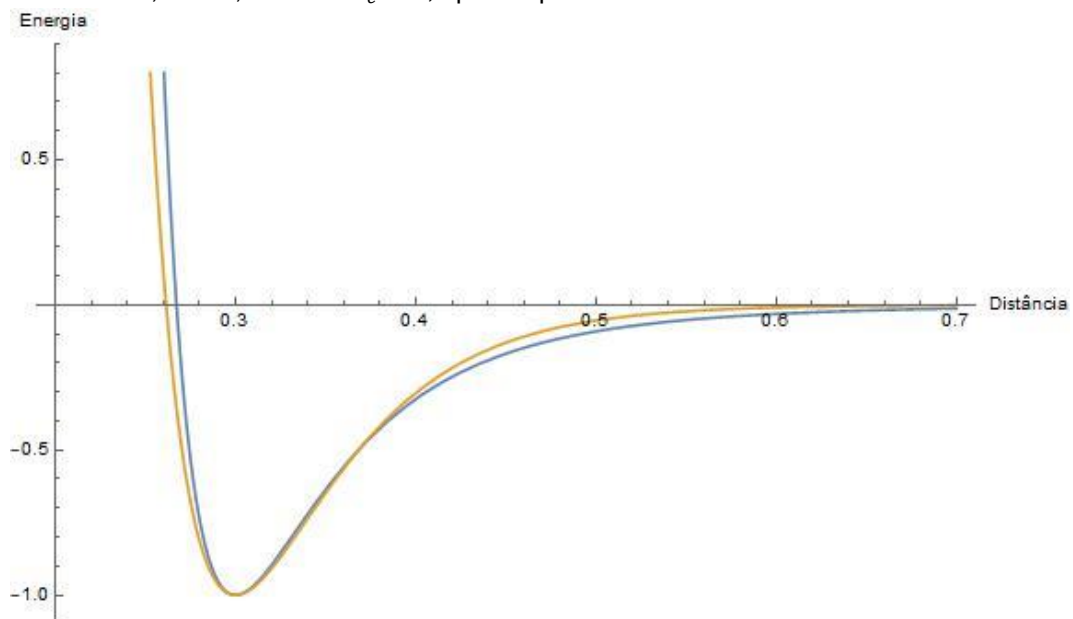
Gráfico 2: Potencial de Morse, equação (6.2). Os parâmetros para a confecção desse gráfico são $D = 1$, $a = 3$ e $r_e = 0,3$. As unidades são arbitrárias. O poço de potencial está deslocado em uma unidade de energia para baixo do eixo x.



Fonte: elaborado pelo autor.

Por fim, vale destacar que o potencial de Lennard-Jones também é envolvido o tratamento de vibrações moleculares em moléculas diatômicas, como oxigênio e hidrogênio, uma vez que esse potencial pode ser bem ajustado ao potencial de Morse, como ilustrado no Gráfico 3.

Gráfico 3: Potencial de Lennard-Jones (linha sólida azul) ajustado ao potencial de Morse (linha sólida amarela). Os parâmetros para a confecção desse gráfico são: $\epsilon = 1$, $r_e = 0,3$ e $n = 12$ para o potencial de Lennard-Jones; $D = 1$, $a = 18$ e $r_e = 0,3$ para o potencial de Morse. As unidades são arbitrárias.



Fonte: elaborado pelo autor.

7 CONCLUSÕES

No aspecto geral este trabalho mostrou uma metodologia simples para o estudo de sistemas quânticos confinados. Particularmente, foram determinados os autovalores do estado fundamental para o átomo de hélio confinado no centro de uma cavidade esfericamente simétrica com o uso do formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica.

O uso do formalismo supersimétrico, entendido como uma forma generalizada de resolver a equação de Schrödinger por meio de fatorizações, se mostra extremamente útil ao ser aliado ao método variacional como uma forma de obtenção da autofunção teste. O modo que essa autofunção é obtida dá credibilidade para a mesma, uma vez que a supersimetria permite a escolha de um superpotencial que se relacione bem com o potencial original do sistema, como foi ilustrado no gráfico 1.

É oportuno destacar que o formalismo utilizado resultou em uma autofunção que se mostrou matematicamente simples para os cálculos variacionais de energia, onde se utilizou apenas um único parâmetro ajustável, o parâmetro variacional μ . Além disso, os resultados exibidos neste trabalho possuem uma discrepância bem pequena com os resultados das referências citadas para a comparação, que possuem, no geral, autofunções e/ou metodologias de cálculos matematicamente complexas se comparadas com a utilizada aqui.

Foi mostrado que, no cálculo do autovalor de energia, o uso de uma autofunção escrita como uma combinação linear em relação às projeções dos spins dos elétrons, ou seja, a autofunção dada pela resolução do determinante de Slater, equivale ao uso do produto de Hartree utilizado neste trabalho. Isso se deve a simetria esférica do sistema, juntamente com a forma das autofunções para os elétrons 1 e 2 serem similares.

A inclusão de um segundo o parâmetro variacional na autofunção permitiu uma melhora do resultado obtido, diminuindo a diferença percentual entre os autovalores obtidos neste trabalho e os exibidos nas referências citadas. No aspecto geral, essas referências levam em conta na autofunção a interação entre os elétrons, de modo que possuem resultados numericamente menores dos obtidos neste trabalho. Entretanto, foi exibido durante as discussões como as metodologias dessas referências possuem cálculos computacionalmente complexos quando comparados aos realizados ao longo deste trabalho, exigindo maior poder computacional e/ou maior

número de parâmetros ajustáveis. Ainda fica em aberto a inclusão de mais um parâmetro variacional na autofunção teste utilizada (tornando-a similar a da referência [6]), caso deseje-se ainda maior precisão dos resultados. A escolha de apenas dois parâmetros é devida à proximidade dos resultados ao comparados com os que são exibidos nas referências selecionadas.

O capítulo 6 teve como objetivo ilustrar e referenciar o estudo sistemas confinados e do formalismo da MQS no contexto do sistema biológico. Nesse capítulo foram referenciados vários trabalhos que utilizam sistemas confinados para o estudo de sistemas biológicos macromoleculares. Esses estudos possuem diversas abordagens e, no aspecto geral, foram citadas referências que estudam a relação entre o confinamento geométrico e a estabilidade de proteínas. Uma vez que o desenvolvimento de formalismos para o estudo de sistemas quânticos confinados carece de metodologias matematicamente simples, e por critérios de completeza, também foram exibidos estudo dos potenciais do oscilador harmônico, de Hulthén, de Morse e de Lennard-Jones 12-6, em regime de confinamento, através do formalismo supersimétrico. Esses potenciais são frequentemente utilizados para o estudo de sistemas atômicos e moleculares, sendo de grande interesse para a biofísica molecular.

A precisão dos resultados obtidos, juntamente com a simplicidade do formalismo utilizado, é um indicativo de que uma extensão para sistemas quânticos confinados mais complexos, como moléculas ou a interação entre diversos corpos, por exemplo, pode ser explorada.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M.M; GUIMARÃES, M.N.; PRUDENTE, F.V. Sobre o confinamento espacial de sistemas quânticos: O oscilador harmônico unidimensional e o átomo de hidrogênio. **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v. 27, i. 3, p. 395, 27 jul. 2005.
- AQUINO, N.; CAMPOY, G., MONTGOMERY JR.; H. E. Highly accurate solutions for the confined hydrogen atom. **Inter. Journ. Quant. Chem.**, v.107, n. 7, p. 1548, 20 fev. 2007.
- AQUINO, N.; RIVEROS, A.F.; RIVAS-SILVA, J.F. The compressed helium atom variationally treated via a correlated Hylleraas wave function. **Phys. Lett. A**, v.307, p. 326, 10 fev. 2003.
- ARAUJO, J C B. ; BORGES, G. R. P. ; DRIGO FILHO, E. Supersimetria, método variacional e potencial de Lennard-Jones (12,6). **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v.28, n. 1, p. 41-44, 06 jan. 2006.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. ed. 9, Oxford University Press, Oxford, 2009.
- BANERJEE, A.; KAMAL, C.; CHOWDHURY, A. Calculation of ground- and excited-state energies of confined helium atom. **Phys. Lett. A**, v.350, p. 121-125, 13 out. 2006.
- BATAEL, H. O. et al. Operadores-escada generalizados para sistemas quânticos. **Rev. Bras. Ens. Fís.** v. 40, n. 2, e2305, 2018.
- BATAEL, H. DE O.; DRIGO FILHO, E. Ground-state energy for confined H₂: a variational approach. **Theo. Chem. Acc.**, v. 137, n. 5, mai. 2018.
- BAUMKETNER, A.; JEWETT, A.; SHEA, J.E. Effects of confinement in chaperonin assisted protein folding: Rate enhancement by decreasing the roughness of the folding energy landscape. **J. Mol. Biol.**, v. 332, p. 701, 2003.
- BEREZIN, A.A. Theory of positron trapping by F⁻ and F^{·-}-colour centres in alkali halides. **Phys. Status. Solidi B**, v. 50, p. 71, 01 mar. 1972.
- BETANCOURT, M. R.; THIRUMALAI, D. Exploring the kinetic requirements for enhancement of protein folding rates in the GroEL cavity. **J. Mol. Biol.**, v. 287, p. 627, 1999.

BITTANTI, S.; LAUB, A.J.; WILLEMS, J.C. **The Riccati Equation**, Springer–Verlag, New York, 2012.

BOAS, M. **Mathematical Methods in the Physical Sciences**, ed. 2, Wiley, New York, 1983.

BOUGIE, J; GANGOPADHYAYA, A.; RASINARIU, C. The supersymmetric WKB formalism is not exact for all additive shape invariant potentials. **J. Phys. A: Math. Theor.**, v. 51, n. 37, p. 375202, 08 ago. 2018.

CAMPANINI, B.; BOLOGNA, S.; CANNONE, F.; CHIRICO, G.; MOZZARELLI, A; BETTATI, S. Unfolding of green fluorescent protein mut2 in wet nanoporous silica gels. **Protein Sci.**, v. 14, p.1125, 2005.

CIFTCI, H.; HALL, R.L.; SAAD, N. Study of a confined hydrogen-like atom by the asymptotic iteration method. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 109, p. 931, 14 nov. 2009.

COLÍN-RODRÍGUEZ, R.; CRUZ, S. A. The hydrogen molecule inside prolate spheroidal boxes: full nuclear position optimization. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 43, n. 23, p. 235102, 14 dez. 2010.

CONNERADE, J. P.; DOLMATOV, V. K.; LAKSHMI, P. A. The filling of shells in compressed atoms. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 33, n. 2, p. 251–264, 28 jan. 2000.

COOPER, F; KHARE, A; SUKTHATME U. Supersymmetry and quantum mechanics. **Physics Reports**, v. 251, n. 5, p.267-385, jan. 1995.

CRUZ, S. A.; COLÍN-RODRÍGUEZ, R. Spheroidal confinement of a single electron and of the hydrogen atom, the H_2^+ and HeH^{++} molecular ions with arbitrary nuclear positions along the major axis. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 109, n. 13, p. 3041–3054, 5 nov. 2009.

DA SILVA, J. F.; 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**, v. 116, n. 7, p. 497–503, 5 abr. 2016.

DAUNE, M.; DUFFIN, W.J.; BLOW, D. **Molecular Biophysics: Structures in Motion**. Oxford University Press, Oxiônia, Reino Unido, 1999.

DAVYDOV, A.S. **Quantum Mechanics: International Series in Natural Philosophy**. Ed. 2, Pergamon, Massachusetts, 1968.

DE ARAUJO, J.C.B.; BORGES, G.R.; DRIGO FILHO, E. Supersimetria, método variacional e potencial de Lennard-Jones. **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v.28, n.1, p. 41-44, 2006.

DELANEY D.; NIETO, M.M. SUSY-WKB is neither exact nor never worse than WKB for all solvable potentials. **Phys. Lett. B**, v. 247, i. 2-3, p. 301-308, 13 set. 1990.

DRIGO FILHO, E. **Supersimetria aplicada à Mecânica Quântica**. ed.1, Editora Unesp, 2009.

DRIGO FILHO, E.; CÂNDIDO, M.A. Generalized ladder operators for shape-invariant potentials. **Physica Scripta**, v. 64, n. 6, p. 548-552, 8 jul. 2001.

DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R.M. Morse potential energy spectra through the variational method and supersymmetry. **Phys. Lett. A**, v.269, p. 269-276, 15 mai. 2000.

DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R.M. Oscilador harmônico quântico 1D confinado e sua energia variacional obtida com auxílio da supersimetria. **Trem. App. Comp. Math.**, v. 6, n. 1, p. 73, 2005.

DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Supersymmetric variational energies for the confined Coulomb system. **Physics Letters A**, v. 299, n. 2–3, p. 137–143, jul. 2002.

DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R.M. Supersymmetric variational energies of 3d confined potentials. **Phys. Lett. A**, v. 320, p. 95-102, 29 dez. 2003.

DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R.M. Supersymmetry, variational method and Hulthén potential. **Mod. Phys. Lett. A**, v.10, n. 22, p. 1613-1618, 1995.

DRIGO FILHO, E.; RUGGIERO, J.R. Quasi-continuum models of low-frequency oscillators in DNA using the Morse potential. **Braz. J. Phys.**, v. 73, n. 2, p. 185, jun. 1993.

DUTT, R.; GANGOPADHYAYA, A.; SUKHATME, U.P. Noncentral potentials and spherical harmonics using supersymmetry and shape invariance. **Am. J. Phys.**, v.65, p. 400-403, 1997.

EGGERS, D. K.; VALENTINE, J. S. Molecular confinement influences protein structure and enhances thermal protein stability. **Proteins Sci.**, v. 10, p. 250, 2001.

EISENBERG, D.; CROTHERS, D. **Physical Chemistry: with Applications to the Life Sciences**. The Benjamin/Cummings Publishing Company, 1979.

FLORES-RIVEROS, A.; AQUINO, N.; MONTGOMERY JR., H.E. Spherically compressed helium atom described by perturbative and variational methods. **Phys. Lett. A**, v.374, p. 1246, 5 mar. 2010.

FOCK, V.A. **Fundamentals of Quantum Mechanics**. ed. 1, Ed. Mir, Moscou, 1982.

GIMARE, B.M. Correlation Energy of the Two-Electron Atom in a Spherical Potential Box. **J. Chem. Phys.**, v.47, p. 5110, 1967.

GRIFFITHS, D.J. **Introduction to Quantum Mechanics**. Ed. 2, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2004.

GTARI, W. F.; TANGOUR, B. A theoretical study of the dihydrogen molecule confined inside carbon nanotubes. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 21, p. n/a-n/a, 5 maio 2013.

HULTHEN, L.; SUGAWARA, M.; FLUGGE, S. **Handbuch der Physik**, Springer International Publishing, Switzerland, 1957.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. ed. 3. Elsevier Science Publishing Co Inc, San Diego, United States, 2011

JUNKER, G. **Supersymmetric Methods in Quantum and Statistical Physics**. Springer International Publishing, Switzerland, 1996.

KARPLUS, M.; PORTER, R. **Atoms & Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry**. ed. 1. W. A. Benjamin, Inc; Stony Brook, New York, 1970.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.

KLIMOV, D. K.; NEWFIELD, D.; THIRUMALAI, D. Simulations of beta-hairpin folding confined to spherical pores using distributed computing. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 99, p. 8019, 2002.

LAM, C.S.; VARSHNI, Y.P. Energies of s eigenstates in a static screened Coulomb potential. **Phys. Rev. A**, v. 4, p. 1875, 01 nov. 1971.

LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. **Mecanica Cuantica**. ed. 1, Ed. Mir, Moscou, 1979.

- LAUGHLIN, C.; CHU, S.I. A highly accurate study of a helium atom under pressure. **J. Phys. A: Math. Theor.**, v.42, p. 265004, 16 jun. 2009.
- LEI, C.; SHIN, Y.; LIU, J.; ACKERMAN, E.J. Entrapping enzyme in a functionalized nanoporous support. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 11242, 2002.
- LESAR, R.; HERSCHBACH, D. R. Polarizability and quadrupole moment of a hydrogen molecule in a spheroidal box. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 25, p. 5202–5206, dez. 1983.
- LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. ed. 4, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 1991.
- LEY-KOO, E. R. , The hydrogen atom and the H₂ and HeH⁺⁺ molecular ions inside prolate spheroidal boxes. **The Journal of Chemical Physics**, v.74, n. 8, p. 4603-4610, abr. 1981.
- LEY-KOO, E.; RUBINSTEIN, S. The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable walls. **J. Chem. Phys.**, v.71, p. 351 (1979).
- LONDON, F. The general theory of molecular forces. **Trans. Far. Soc.**, v. 33, jul. 1937.
- L.V., H. et al. Insertion of N₂ into the Channels of AFI Zeolite under High Pressure. **Scientific reports**, v. 5, p. 13234, 18 ago. 2015.
- MICHELS, A.; DE BOER, J.; BIJIL, A. Remarks concerning molecular interaction and thir influence on the polarizability. **Physica**, v.4, n. 10, p. 981, 23 nov. 1937.
- MINTON, A. P. Confinement as a determinant of macromolecular structure and reactivity. **Biophys. J.**, v. 63, p. 1090, 1992.
- MONTEIRO, J.M.C; ALGOZINI JUNIOR, A.; DRIGO FILHO, E. Solução do átomo de hidrogênio usando supersimetria. **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v. 41, e. 4, 2019.
- MONTGOMERY JR., H.E.; AQUINO, N.; FLORES-RIVEROS, A. The ground state energy of a helium atom under Strong confinement. **Phys. Lett. A**, v.374, p. 2044-2047, 5 mar. 2010.
- MORSE, P.M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. **Phys. Rev.**, v. 34, p. 57, 01 jul. 1929.
- PYYKKO, P.; JOKISAARI, J. Spectral density analysis of nuclear spin-spin coupling: I. A Hulthén potential LCAO model for JX-H in hydrides XH₄. **Chem. Phys.**, v. 10, p. 293, set. 1975.

RATHORE, N.; KNOTTS, T.A.; DE PABLO, J. Confinement effects on the thermodynamics of protein folding: Monte Carlo Simulations. **J. Biophys**, v. 90, p.1767,2009.

SABIN, J.R.; BRÄNDAS, E.; CRUZ, S.A. **Advances in quantum chemistry Vol. 57, Theory of confined quantum systems. Pt. 1.** [s.l.] Academic Press, 2009.

SCHIFF, L.I. **Quantum Mechanics**, e. 3, McGraw-Hill Book Company, New York, 1949.

SILVA, F.R. Estudo de sistema molecular confinado. 2010. 44 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2010.

SILVA, F. R. ; DRIGO FILHO, E. Confined Lennard–Jones potential: a variational treatment. **Mod. Phys. Lett. A**, v. 25, n. 8, p. 641 (2010).

SLATER, J. C. **Quantum Theory of Molecules and Solids: Electronic structure of molecules, vol. 1.** ed. 1.[s.l.] McGraw-Hill, 1963.

SOTIROPOULOU, S., VANVAKAKI, V.; CHANIOTAKIS, N.A. Simulation of enzymes in nanoporous materials for biosensor applications. **Biosens. Bioelectron**, v. 20, p. 1674, 2005.

SUKUMAR, C.V. Supersymmetric quantum mechanics of one-dimensional systems. **J. Phys. A: Math. Gen.**, v.18, n. 15, p. 2917, 16 abr. 1985.

TAKAGI, F., KOGA, N.; TAKADA, S. How protein thermodynamics and folding mechanisms are altered by the chaperonin cage: Molecular simulations. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 100, p. 11367, 2003.

TIETZ, T. Negative hydrogen ion. **J. Chem. Phys.**, v. 35, p. 1917, 22 mar. 1961.

VARSHNI, Y.P. Eigenenergies and oscillator strengths for the Hulthén potential. **Phys. Rev. A**, v.41, p. 4682, 01 mai. 1990.

VARSHNI, Y. P. SUSY superpotentials for a confined hulthén potential. **Mod. Phys. Lett. A**, v.19, n. 37, p. 2757, 2004.

VEGA, A.; FLORES, J. Heavy quarkonium properties from Cornell potential using variational method and supersymmetric quantum mechanics. **Pramana**, v.87, p. 73, 08 out. 2016.

ZHOU, H.X. Protein folding and binding in confined spaces and in crowded solutions. **J. Mol. Recognit**, v. 17, p. 368, 2004.

ZHOU, H. X.; DILL, K.A. Stabilization of proteins in confined spaces. **Biochemistry**, v. 40, p.11289, 2001.

APÊNDICE A – CONSTANTES E FATORES DE CONVERSÃO

Algumas constantes físicas utilizadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho são mostradas na Tabela A.1, enquanto alguns fatores de conversão são mostrados na Tabela A.2.

Tabela A.1: Constantes Físicas.

Constante	Símbolo	Valor Numérico (SI)
Carga Elementar	e	$1,602177 \times 10^{-19} C$
Permissividade do Vácuo	ϵ_0	$8,854187 \times 10^{-12} \frac{C^2}{N \cdot m}$
Massa de Repouso do Elétron	m_e	$9,10939 \times 10^{-31} kg$
Massa de Repouso do Próton	m_p	$1,672623 \times 10^{-27} kg$
Constante de Planck	h	$6,62608 \times 10^{-34} J \cdot s$
Raio de Bohr	a_0	$5,291772 \times 10^{-11} m$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela A.2: Fatores de Conversão.

Comprimento	Energia
1 bohr	1 hartree
$5,291772 \times 10^{-11} m$	$4,35975 \times 10^{-18} J$
$0,5291772 \text{ \AA}$	$27,2114 eV$

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE B – DEMONSTRAÇÃO DO MÉTODO VARIACIONAL

As autofunções soluções da equação de Schrödinger, já normalizadas, formam um conjunto completo no espaço de Hilbert. Devido a isso, podemos escrever a autofunção teste como uma combinação linear de várias autofunções:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \text{ com } H\psi = E\psi \quad (\text{B.1})$$

A autofunção sendo normalizada implica que:

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \langle \sum_n c_n \psi_n | \sum_m c_m \psi_m \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2. \quad (\text{B.2})$$

As autofunções também devem ser ortonormalizadas, ou seja, $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$, de modo que:

$$\langle H \rangle = \langle \sum_m c_m \psi_m | H | \sum_n c_n \psi_n \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* E_n c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2. \quad (\text{B.3})$$

Mas, como a energia do estado fundamental E_0 é, por definição, o menor autovalor, o que faz com que $E_0 \leq E_n$, temos:

$$\langle H \rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0. \quad (\text{B.4})$$

Caso não tenhamos uma autofunção normalizada, ainda podemos utilizar o método aproximativo, onde a energia seria dada por:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi^* | H | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle}. \quad (\text{B.5})$$

APÊNDICE C – CÁLCULOS: ÁTOMO DE HÉLIO LIVRE

No capítulo 4 foram exibidos os resultados do autovalor de energia do estado fundamental para o átomo de hélio livre. O Hamiltoniano desse sistema é dado pela equação (4.1), é:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}}\right), \quad (\text{C.1})$$

onde ∇_1^2 e ∇_2^2 são os operadores Laplaciano dos elétrons 1 e 2, respectivamente, \hbar é a contante de Planck dividida por 2π , m é a massa reduzida do sistema, e é a carga elementar, r_1 e r_2 são as distâncias entre os elétrons 1 e 2 em relação ao núcleo e r_{12} é a distância entre os elétrons.

A proposta é separar o cálculo do valor médio do Hamiltoniano H em dois termos, um contendo resultados que representam dois átomos de hidrogênios livres e distintos, mas com carga nuclear correspondente à $+2e$, e o outro termo correspondente ao valor médio da repulsão eletrostática entre os elétrons 1 e 2. Ou seja:

$$\langle H \rangle = \langle H_{2H} \rangle + \langle V_{ee} \rangle. \quad (\text{C.2})$$

A autofunção teste a ser utilizada é dada pelo seguinte produto de Hartree:

$$\psi_0(r_1, r_2) \equiv \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2) = \frac{8}{\pi a^3} \exp\left[-\frac{2(r_1+r_2)}{a}\right]. \quad (\text{C.3})$$

O valor médio de H_{2H} é conhecido, sendo -109 eV . Já enquanto o valor médio de V_{ee} , utilizando a autofunção dada pela equação (C.3), é dado por:

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 \int \frac{\exp\left[-\frac{2(r_1+r_2)}{a}\right]}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2, \quad (\text{C.4})$$

onde d^3r_1 e d^3r_2 são os elementos de volume em coordenadas esféricas para os elétrons 1 e 2 respectivamente.

Explicitando a integração dupla na equação (C.4), tem-se:

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 \int_{d^3r_1} \int_{d^3r_2} \frac{\exp\left[-\frac{4(r_1+r_2)}{a}\right]}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2. \quad (\text{C.5})$$

Para resolver as integrações presentes na equação (C.5) é necessário, primeiramente, especificar r_{12} e os elementos de volume. Para isso estipula-se o sistema de coordenadas de forma que o núcleo atômico se encontre na origem e o vetor posição do elétron 1 se encontre ao longo do eixo z , conforme ilustrado pela Figura 1. Naturalmente, devido à simetria do sistema, o sistema de coordenadas

esféricas é empregado. As relações entre as coordenadas cartesianas e as coordenadas esféricas são:

$$\begin{aligned}x_1 &= r_i \operatorname{sen}(\theta_i) \cos(\varphi_i) \\y_i &= r_i \operatorname{sen}(\theta_i) \operatorname{sen}(\varphi_i), \text{ com } i = 1, 2. \\z_i &= r_i \cos(\theta_i)\end{aligned}\quad (\text{C.6})$$

Com isso, o valor de r_{12} se torna $\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_2)}$. A substituição de r_{12} e o elementos de volume em coordenadas esféricas do elétron 2 na equação (C.5) leva a:

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int_{d^3r_1} e^{-\frac{4r_1}{a}} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{-\frac{4r_2}{a}}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_2)}} r_2^2 \operatorname{sen}(\theta_2) dr_2 d\theta_2 d\varphi_2 d^3r_1. \quad (\text{C.7})$$

Com a finalidade de simplificar os cálculos, as integrações nas coordenadas referentes ao elétron 2 são separadas e exibidas na equação (C.8). Essas integrações serão realizadas primeiramente e seu resultado será dado em função da variável r_1 , que será integrada posteriormente.

$$I_2 = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{-\frac{4r_2}{a}}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_2)}} r_2^2 \operatorname{sen}(\theta_2) dr_2 d\theta_2 d\varphi_2. \quad (\text{C.8})$$

A integração em φ_2 na equação (C.8) é igual a 2π . A integração em θ_2 é realizada por meio da substituição $u = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_2)$, de modo que $du = 2r_1r_2 \operatorname{sen}(\theta_2) d\theta_2$ e os limites de integração superior e inferior tornam-se $(r_1 + r_2)^2$ e $(r_1 - r_2)^2$, respectivamente. Desse modo, a equação (C.8) toma a forma:

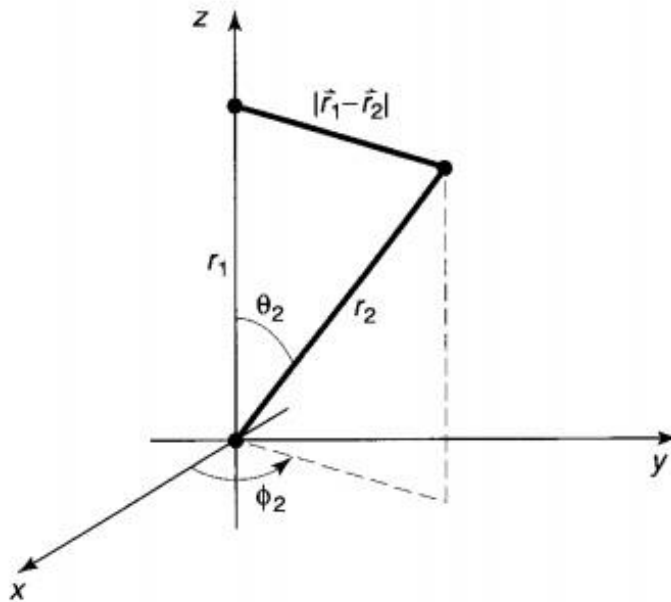
$$I_2 = 2\pi \int_0^\infty e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 \left[\frac{1}{2r_1r_2} \int_{(r_1-r_2)^2}^{(r_1+r_2)^2} \frac{1}{\sqrt{u}} du \right]. \quad (\text{C.9})$$

O resultado da integral em u na equação (C.9) é \sqrt{u} , o que, com a aplicação dos limites de integração passa a ser igual a $(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|$. Esse resultado leva à uma descontinuidade na integração na variável r_2 , pois $|r_1 - r_2| = \begin{cases} r_1 - r_2, & r_1 > r_2 \\ r_2 - r_1, & r_1 < r_2 \end{cases}$.

Com isso I_2 torna-se:

$$I_2 = 4\pi \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2 dr_2 \right]. \quad (\text{C.10})$$

Figura 1: Atribuição dos eixos de coordenadas arbitrários ao sistema. O núcleo do átomo de hélio é considerado pontual e se encontra na origem do sistema de coordenadas, r_1 e r_2 são os vetores de posição dos elétrons 1 e 2, respectivamente, e $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ equivale à r_{12} .



Fonte: D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2004).

A segunda integral dentro dos colchetes na equação (C.10) é resolvida por partes, e, analogamente, a primeira integral é resolvida aplicando a integração por partes duas vezes. Realizando essas operações e substituindo os valores na equação (C.10) resulta em:

$$I_2 = 4\pi \left\{ \frac{1}{r_1} \left[-\frac{ar_1^2}{4} e^{-\frac{4r_2}{a}} - \frac{2a^2r_1}{4^2} e^{-\frac{4r_2}{a}} - \frac{2a^3}{4^3} e^{-\frac{4r_2}{a}} + \frac{2a^3}{4^3} \right] + \frac{ar_1}{4} e^{-\frac{4r_2}{a}} + \frac{a^2}{4^2} e^{-\frac{4r_2}{a}} \right\}. \quad (\text{C.11})$$

Colocando $e^{-\frac{4r_2}{a}}$ em evidência na equação (C.11) e reagrupando os termos restantes com algumas operações algébricas básicas da a I_2 a forma:

$$I_2 = \frac{\pi a^3}{8r_1} \left[1 - \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) e^{-\frac{4r_2}{a}} \right]. \quad (\text{C.12})$$

Com isso as integrações nas coordenadas do elétron 2 foram concluídas, restando apenas as integrações nas coordenadas do elétron 1. Para isso, I_2 , dado pela equação (C.12), é substituído na equação (C.7), que toma a forma:

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{8}{\pi a^3} \int d^3r_1 \left[1 - \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) e^{-\frac{4r_2}{a}} \right] e^{-\frac{4r_1}{a}} d^3r_1. \quad (\text{C.13})$$

Explicitando o elemento de volume em coordenadas esféricas para o elétron 1 transforma a equação (C.13) em:

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{8}{\pi a^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[1 - \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) e^{-\frac{4r_2}{a}} \right] e^{-\frac{4r_1}{a}} r_1^2 \sin(\theta_1) dr_1 d\theta_1 d\phi_1. \quad (\text{C.14})$$

As integrais em φ_1 e θ_1 juntas resultam em 4π , restando apenas as integrações na variável r_1 , que são todas realizadas por partes. Realizando essas integrações e ajustando os termos faz com que $\langle V_{ee} \rangle$ resulte em:

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5}{4a}. \quad (\text{C.15})$$

Substituindo os valores das constantes presentes na equação (C.15) faz com que $\langle V_{ee} \rangle$ resulte em $+34 \text{ eV}$. Substituindo esse valor, juntamente com os -109 eV referentes à $\langle H_{2H} \rangle$, na equação (C.2) resulta em:

$$\langle H \rangle = -75 \text{ eV}. \quad (\text{C.16})$$

O resultado exibido na equação (C.16) é o valor mostrado na equação (4.6), no capítulo 4, que se mostra a 5% do resultado experimental dado pela referência (GRIFFITHS, 2004).

APÊNDICE D – FORÇAS DE DISPERSÃO DE LONDON

Como dito no capítulo 6, o termo de atração do potencial de Lennard-Jones, equação (6.3), possui dedução teórica. Essa interação, comumente chamado de força de dispersão de London, por estar presente entre todos os átomos neutros, pode ter sua origem discutida em termos da interação entre dois átomos de um elétron (KITTEL, 1978; KARPLUS; PORTER, 1970).

O sistema considerado é ilustrado na figura 2, consistindo em um par de átomos neutros, onde a interação entre o elétron e o respectivo núcleo atômico é tomado como um oscilador harmônico unidimensional. Esses átomos estão separados por uma distância internuclear R , que é pequena o suficiente para se observar a interação dos elétrons entre si e com o núcleo do átomo oposto, mas não tão pequena a ponto de interações repulsivas devido a sobreposição de nuvens eletrônicas sejam consideráveis. O hamiltoniano para esse modelo é dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{1}{2} k z_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} + \frac{1}{2} k z_2^2 + V_e(z_1, z_2), \quad (\text{D.1})$$

onde m é a massa do elétron, \hbar é a constante de Planck, k corresponde a constante elástica que descreve as ligações entre os elétrons e seus respectivos núcleos, e $V_e(z_1, z_2)$ é a interação eletrônica do sistemas, que pode ser escrita, de acordo com a figura 2, como:

$$V_e(z_1, z_2) = e^2 \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R+z_2-z_1} - \frac{1}{R-z_1} - \frac{1}{R+z_2} \right]. \quad (\text{D.2})$$

Figura 2 – Distâncias interatômicas e internucleares.



Fonte: Karplus, M.; Porter, R., *Atoms & Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry*, 1st ed.

Uma vez que R é muito grande em comparação a z_1 e z_2 , cada elétron permanece próximo de seu núcleo atômico devido a força de ligação, e o potencial

descrito pela equação (D.2) pode ser expandido em torno de $z_1 = z_2 = 0$. Desse modo, a equação (D.2) torna-se:

$$V_e(z_1, z_2) = e^2 \left\{ \frac{1}{R} + \left[R \left(1 + \frac{z_2 - z_1}{R} \right) \right]^{-1} - \left[R \left(1 - \frac{z_1}{R} \right) \right]^{-1} - \left[R \left(1 + \frac{z_2}{R} \right) \right]^{-1} \right\} \quad (\text{D.3})$$

$$V_e(z_1, z_2) = e^2 \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \left[1 - \left(\frac{z_2 - z_1}{R} \right) + \left(\frac{z_2 - z_1}{R} \right)^2 + \dots \right] - \frac{1}{R} \left[1 + \frac{z_1}{R} + \left(\frac{z_1}{R} \right)^2 + \dots \right] - \frac{1}{R} \left[1 - \frac{z_2}{R} - \left(\frac{z_2}{R} \right)^2 + \dots \right] \right\}. \quad (\text{D.4})$$

$$V_e(z_1, z_2) = -\frac{2e^2 z_1 z_2}{R^3} + \dots \quad (\text{D.5})$$

Destaca-se que os termos proporcionais à R^{-2} e R^{-3} são cancelados, e tomando apenas o primeiro termo não nulo dessa expansão, o hamiltoniano do sistema pode ser reescrito como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right] + \frac{1}{2} k [z_1^2 + z_2^2] - \frac{2e^2 z_1 z_2}{R^3}. \quad (\text{D.6})$$

O hamiltoniano descrito na equação (D.6) é idêntico ao de dois osciladores harmônicos unidimensionais, com um termo cruzado adicionado à energia potencial (o termo que contém $z_1 z_2$). Essa forma permite que, com o uso dos modos normais de vibração, o hamiltoniano da equação (D.6) seja separado em um hamiltoniano de dois osciladores harmônicos independentes, eliminando o termo cruzado. Para isso, são feitas as substituições $\eta = z_2 - z_1$ e $\xi = z_2 + z_1$. Dessa forma, a equação (D.6) torna-se:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{1}{4} \left(k + \frac{2e^2}{R^3} \right) \eta^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{4} \left(k - \frac{2e^2}{R^3} \right) \xi^2, \quad (\text{D.7})$$

onde μ é a massa reduzida de cada oscilador, correspondendo a metade da massa m do elétron, e pode-se tomar a constante de força para os osciladores como $k_1 = \frac{1}{2} k \left(1 + \frac{2e^2}{kR^3} \right)$ e $k_2 = \frac{1}{2} k \left(1 - \frac{2e^2}{kR^3} \right)$, respectivamente. Essas constantes podem ser relacionadas com a massa reduzida μ e a frequência de oscilação através da relação $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Com isso, é possível escrever, para cada oscilador:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} \left[1 + \frac{2e^2}{kR^3} \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{D.8})$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_2}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} \left[1 - \frac{2e^2}{kR^3} \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{D.9})$$

As raízes entre colchetes nas equações (D.8) e (D.9) podem ser expandidas para valores muito grandes de R :

$$\left[1 \pm \frac{2e^2}{kR^3}\right]^{\frac{1}{2}} = \left[1 \pm \frac{e^2}{kR^3} - \frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{kR^3}\right)^2 + \dots\right]. \quad (\text{D.10})$$

Com isso, é possível reescrever as equações (D.8) e (D.9) em função da frequência ν dos dois osciladores harmônicos não interagentes (correspondendo ao hamiltoniano dado pela equação (D.6), desprezando-se o termo cruzado):

$$\nu_1 = \nu \left[1 + \frac{e^2}{kR^3} - \frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{kR^3}\right)^2 + \dots\right], \quad (\text{D.11})$$

$$\nu_2 = \nu \left[1 - \frac{e^2}{kR^3} - \frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{kR^3}\right)^2 + \dots\right]. \quad (\text{D.12})$$

Aproveitando o autovalor de energia para o oscilador harmônico, que vale $\frac{1}{2}h\nu$ para o estado fundamental, é possível, com o uso das equações (D.11) e (D.12), escrever a energia para o sistema analisado como:

$$E_0 = \frac{1}{2}h(\nu_1 + \nu_2) = h\nu - \frac{1}{2}h\nu \frac{e^4}{k^2R^6} + \dots \quad (\text{D.13})$$

O primeiro termo do lado direito da equação (D.13) corresponde a energia do estado fundamental dos átomos considerados osciladores harmônicos quando não interagem entre si. Já o segundo termo é a correção de mais baixa ordem para quando há interação entre esses átomos. O sinal negativo indica que essa interação é atrativa e proporcional ao inverso da sexta potência da distância internuclear:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2}h\nu \frac{e^4}{k^2R^6}. \quad (\text{D.14})$$

A equação (D.14) é conhecida como energia de dispersão, e pode ser reescrita relacionando os parâmetros dos átomos descritos pela lei de Hooke com a polarizabilidade eletrônica α (KARPLUS; PORTER, 1970):

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \frac{h\nu\alpha}{R^6}. \quad (\text{D.15})$$

O termo descrito pela equação (D.15) corresponde ao termo atrativo contido no potencial de Lennard-Jones, dado pela equação (6.3).