



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

Leonan Augusto Massete Pera

Tratamento variacional da interação íon-dipolo  
induzido em cavidades esféricas

São José do Rio Preto  
2023

**Leonan Augusto Massete Pera**

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

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

Financiadora: CNPq - Processo 130527/2021-1

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

Coorientador: Prof. Dr. Josimar Fernando da Silva

**São José do Rio Preto  
2023**

P426t

Pera, Leonan Augusto Massete

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

54 p. : il., tabs.

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

Orientador: Elso Drigo Filho

Coorientador: Josimar Fernando da Silva

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

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

Essa ficha não pode ser modificada.

**Leonan Augusto Massete Pera**

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

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

Financiadora: CNPq - Processo 130527/2021-1

**Comissão Examinadora**

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

Prof. Dr. Alvaro de Souza Dutra  
UNESP { Câmpus de Guaratingueta

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

São José do Rio Preto  
10 de abril de 2023.

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

# Agradecimentos

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

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

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

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

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

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

*\O que e esmagado que se levante!  
O que e perdido, lute!  
Pois os vencidos de hoje  
sao os vencedores de amanha."*

*(BRECHT, 1982, p. 71)*

# Resumo

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

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



# Abstract

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

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

# Lista de Figuras

1.1	Ilustracao do grupo heme em uma mioglobina (a) e em uma subunidade da hemoglobina (b). . . . .	19
1.2	Representacao da cavidade proteica usando como exemplo uma oximioglobina (PDB ID 1MBO) . . . . .	20
4.1	Representacao da interacao entre uma carga $Q = Ze$ e uma molecula polarizada com cargas $+q$ e $-q$ , a uma distancia $r$ , com $u = ql$ sendo o momento de dipolo, no caso do nosso sistema o momento de dipolo induzido, e $\theta$ o angulo de direcionamento da molecula em relacao a $r$ . . . . .	27
5.1	Comparacao entre as curvas do potencial aproximado $V_{apconf}$ obtida pela equacao (4.32) e do potencial efetivo $V_{ef}^0$ obtida pela equacao (4.28), com o valor da permissividade igual a $6;10757u.a.$ representando o meio aquoso a 303K. Usamos o volume excluido igual $4;66295u.a.$ e o raio con nante igual $11;9589u.a.$ , a polarizabilidade eletrônica da molecula de oxigênio e $\alpha = 10;7974u.a.$ e a carga total na superf cie do on $Z = +2$ . Quando $r$ se aproxima de $r_{exc}$ e $r_c$ temos barreiras de potencial in nito. . . . .	35

# Lista de Tabelas

- 5.1 Valores de permissividade no meio aquoso a 303K, massa reduzida para a molecula de oxigênio, carga total na superf cie do on, polarizabilidade eletrônica do oxigênio e raio do volume excluso usados para mimetizar a interacao  $\text{Fe}^{2+} \text{O}_2$  a partir da solucao da ES para o potencial on-dipolo induzido. . . . . 35
- 5.2 Autovalores de energia, em unidades atômicas, obtidos via Metodo Variacional para diferentes volumes de cavidades, sendo  $r_c$  o valor do raio con nante. A energia e minimizada em relacao ao parâmetro variacional  $b$  que tambem esta presente na tabela. Os valores apresentados sao calculados para um sistema com permissividade de um meio aquoso. . . 37

# Lista de Abreviaturas e Siglas

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

# Lista de Smbolos

$\ell$	Numero quântico associado ao momento angular
$\mu$	Massa reduzida dos componentes da interação
$V_{\text{ef}}$	Potencial efetivo que descreve o sistema
$E$	Autovalor de energia
$\psi(r)$	Função de onda
$\psi_0(r)$	Função de onda dividida por $r$
$V_{\text{ef}}^0(r)$	Potencial efetivo multiplicado por $\frac{2}{-2}$
$E^0$	Autovalor de energia multiplicado por $\frac{2}{-2}$
$\psi_{\text{trial}}(r)$	função de onda teste
$E_{\text{ap}}$	Valor médio da energia calculada pelo Método Variacional
$E_{\text{ex}}$	Energia exata do sistema
$b$	Parâmetro variacional
$E_0$	Energia do estado fundamental
$A$	Operadores bosônicos
$W(r)$	Superpotencial
$\psi_0(r)$	Função de onda para o estado fundamental
$V_{\text{ap}}(r)$	Potencial aproximado do sistema
$W_{\text{ap}}(r)$	Superpotencial aproximado do sistema
$W_{\text{conf}}(r)$	Superpotencial do sistema com nado
$r_{\text{exc}}$	Raio do volume excluído
$r_c$	Raio com nante
$q$	Cargas polares
$E$	Campo elétrico ao longo do eixo CA
$E_+$	Campo elétrico ao longo do eixo AB
$\epsilon_0$	Permissividade no vácuo
$Q$	Carga do íon
$\theta$	Ângulo de direcionamento da molécula em relação a
$u$	Momento de dipolo
$l$	Separação entre os centros de cargas negativa e positiva

$E_u$	Campo elétrico resultante no ponto A
$E_k$	Componente paralela do campo elétrico
$E_\perp$	Componente perpendicular do campo elétrico
$E_{ion}$	Campo elétrico do íon
"	Permissividade do meio
$u_{ind}$	Momento de dipolo induzido
	Polarizabilidade eletrônica da molécula
$E_r$	Campo elétrico no ponto A para uma interação on-dipolo induzido
$F(r)$	Força atrativa da interação on-dipolo induzido
$V(r)$	Potencial on-dipolo induzido
$V_{aprox} (r)$	Potencial aproximado para interação on-dipolo induzido com nada
$\psi_{jF e^{2+} O_2 j_0}(r)$	Função de onda teste para a interação on-dipolo induzido com nada
$E_{jF e^{2+} O_2 j_0}(r)$	Energia do estado fundamental para a interação on-dipolo induzido com nada
u.a.	Unidades atômicas

# Sumario

1	Introducao	15
2	Metodo Variacional	21
3	Fatorizacao da equacao de Schrodinger via Mecanica Quantica Super-simetrica	23
4	Interacao on-dipolo induzido con nado: estudo da interacao Fe <sup>2+</sup> O <sub>2</sub> dentro de cavidades esfericas	26
4.1	Potencial on-dipolo induzido . . . . .	26
4.2	Interacao Fe <sup>2+</sup> O <sub>2</sub> em cavidades esfericas . . . . .	30
5	Resultados	34
5.1	Verificacao da metodologia proposta . . . . .	34
5.2	Potencial on-dipolo induzido con nado . . . . .	36
6	Conclusees	39
	Referencias	41
	Apêndices	46
A	Artigo "Solucao de um potencial exponencial via supealgebra"	46
B	Script usado para o calculo da energia da interacao on-dipolo induzido	52

# Capítulo 1

## Introdução

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

resultados [14,22].

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

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

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

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

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

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

Fonte: Referências [36].

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

Por aproximação, consideramos que os dados cristalográficos para volumes referentes as cavidades esféricas que mimetizam hemoproteínas estão entre;  $201674833$  u.a. [39{41]. Para o modelo proposto consideramos também uma região de volume excluído, que é explicitada no capítulo 3. Dessa forma temos um con namento no centro da cavidade e uma casca esférica como região acessada pela molécula.

Isto posto, o presente trabalho tem por objetivo calcular o estado fundamental de energia para o sistema sob o potencial on-dipolo induzido con nado, a fim de mimetizar a interação  $Fe^{2+} - O_2$  que ocorre nas cavidades de hemoproteínas e verificar qual a influência do con namento nos valores de energia obtidos para diferentes tamanhos de cavidades e na estabilidade da interação. Se tratando de um potencial de força central, a aproximação para o con namento será de uma cavidade esférica, e os valores para o raio con nante serão variados. A função de onda teste proposta tem apenas um parâmetro livre e é obtida pelo formalismo da MQS apresentado no capítulo 3. Os valores de energia para o estado fundamental em diferentes tamanhos

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

Fonte: PDB ID 1MBO.

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

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

# Captulo 2

## Metodo Variacional

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

$$\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 \psi(r; \alpha) + V_{\text{ef}}(r) \psi(r; \alpha) = E \psi(r; \alpha); \quad (2.1)$$

sendo  $\hbar$  a constante de Planck dividida por 2,  $\mu$  a massa reduzida do sistema,  $\nabla^2$  o operador laplaciano,  $\psi(r; \alpha)$  a funcao de onda,  $V_{\text{ef}}$  o potencial que descreve a interacao, e  $E$  o autovalor de energia.

Para esse caso vamos calcular a energia para a parte radial, visto que a solucao para a parte angular  $\chi$  e estabelecida na literatura pelos harmônicos esféricos [13, 42]. Sendo assim, a equacao (2.1) e reescrita como [13, 42]:

$$\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) \chi(r) + V_{\text{ef}}(r) \chi(r) = E \chi(r); \quad (2.2)$$

Considerando uma mudanca na funcao de onda, de forma que  $\chi(r) = \frac{u(r)}{r}$ , a equacao (2.2) e dada por

$$\frac{d^2}{dr^2} u(r) + V_{\text{ef}}^0(r) u(r) = E^0 u(r); \quad (2.3)$$

para  $V_{\text{ef}}^0(r) = \frac{2}{r^2} V_{\text{ef}}(r)$  e  $E^0 = \frac{2}{r^2} E$ .

A equacao de Schrodinger (2.3) nao possui solucao analitica e exata para todos potenciais, ao passo que em alguns casos, como o potencial on-dipolo induzido, e necessario o uso de metodos aproximativos, tal qual o Metodo Variacional.

Conhecendo uma funcao de onda teste  $\psi_{\text{trial}}(r)$  que descreva de forma apro-

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

$$E_{ap} = \frac{\int R_{trial}(r) \hat{H}_{trial}(r) dV}{\int R_{trial}(r) dV}; \quad (2.4)$$

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

$$\hat{H} = \frac{d^2}{dr^2} + V_{ef}^0(r); \quad (2.5)$$

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

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

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

sendo  $b$  o parâmetro variacional [13, 42].

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

## Capítulo 3

# Fatorização da equação de Schrödinger via Mecânica Quântica Supersimétrica

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

$$\hat{H} \psi_0(r) = E_0 \psi_0(r) = A^\dagger A \psi_0(r); \quad (3.1)$$

onde  $E_0$  representa a energia do estado fundamental.

Os operadores são chamados de bosônicos e de férmions como

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

e

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

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

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

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{ef}}^0(r) \right) \psi_0 = \left( \frac{d^2}{dr^2} + W(r)^2 - \frac{dW(r)}{dr} \right) \psi_0; \quad (3.4)$$



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

$$V_{\text{ef}}^0(r) - E_0 = W(r)^2 - \frac{dW(r)}{dr}; \quad (3.5)$$

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

$$\psi_0(r) \propto \exp\left(-\int W(r) dr\right); \quad (3.6)$$

Com as considerações feitas, a função de onda (3.6) é solução exata da equação de Schrödinger para o potencial  $V_{\text{ef}}^0(r)$ . Nos casos em que não há solução exata, o superpotencial da equação (3.5) nos retorna um potencial aproximado de forma que

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

em que  $V_{\text{ap}}(r)$  e  $W_{\text{ap}}(r)$  são o potencial e o superpotencial aproximado. O superpotencial aproximado será apropriado para o sistema de interesse se  $V_{\text{ap}}(r) \approx V_{\text{ef}}^0(r)$ . Nesse caso não incluímos o termo  $E_0$  na expressão, não prejudicando a metodologia, já que se trata de uma constante que está relacionada com o deslocamento da curva de potencial.

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

$$W_{\text{conf}}(r) = W_{\text{ap}}(r) \left[ \frac{1}{r} + \frac{1}{r_{\text{exc}}} + \frac{1}{r_c} \right]; \quad (3.8)$$

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

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

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

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

## Captulo 4

# Interacao on-dipolo induzido con nado: estudo da interacao $\text{Fe}^{2+}$ $\text{O}_2$ dentro de cavidades esféricas

### 4.1 Potencial on-dipolo induzido

O potencial on-dipolo induzido descreve a interacao entre um on e um dipolo induzido devido ao campo elctrico desse on [35], mimetizando a interacao entre o on ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e a molécula de oxigénio polarizada ( $\text{O}_2$ ) que ocorre em cavidades de hemoprotenas [39{41]. Na Figura 4.1 temos uma representacao esquemática da interacao, sendo  $r$  a distância entre o on e o centro do dipolo induzido,  $b$  a separacao entre os centros de cargas negativa e positiva que compoe o dipolo.

Para obter a funao potencial partimos de um caso analogo, quando a interacao ocorre entre o on e um dipolo permanente [35]. Calculando o módulo dos campos elctricos no ponto A devido as cargas polares  $q$  e  $+q$ , temos

$$E = \frac{q}{4 \pi \epsilon_0 AB^2}; \quad (4.1)$$

e

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

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

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

Fonte: Referência [35] modificada pelo autor.

$\epsilon_0$  representa a permissividade elétrica do vácuo.

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

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

e

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

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

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

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left(1 + \frac{l}{r} \cos \theta\right); \quad (4.5)$$

e

$$E_+ = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left(1 - \frac{l}{r} \cos \theta\right); \quad (4.6)$$

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

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

$$E_u = \sqrt{E_k^2 + E_\perp^2} \quad (4.7)$$

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

$$\cos(\theta) \approx 1; \quad (4.8)$$

e

$$\sin(\theta) \approx \frac{l}{2r} \sin \alpha; \quad (4.9)$$

A componente paralela do campo resultante é dada por

$$E_k = (E_k + E_+) \cos(\theta); \quad (4.10)$$

e visto a equação (4.8), reescrevemos como

$$E_k \approx (E_k + E_+); \quad (4.11)$$

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

$$E_k \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left( 1 + \frac{l}{r} \cos \alpha \right) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left( 1 + \frac{l}{r} \cos \alpha \right); \quad (4.12)$$

simplicando, essa componente é dada por

$$E_k \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left( 1 + \frac{l}{r} \cos \alpha \right); \quad (4.13)$$

Para a componente perpendicular, o módulo é

$$E_\perp = (E_k + E_+) \sin(\theta); \quad (4.14)$$

com a aproximação (4.9) reescrevemos

$$E_\perp \approx (E_k + E_+) \frac{l}{2r} \sin \alpha; \quad (4.15)$$

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

temos

$$E_{\theta} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left( 1 + \frac{l}{r} \cos\theta \right) + \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left( 1 - \frac{l}{r} \cos\theta \right) \frac{l}{2r} \sin\theta; \quad (4.16)$$

e simplificando, temos a componente perpendicular escrita como

$$E_{\theta} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{l}{r} \sin\theta; \quad (4.17)$$

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

$$E_u = \frac{ql}{4\pi\epsilon_0 r^3} \sqrt{4\cos^2\theta + \sin^2\theta}; \quad (4.18)$$

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

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

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

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

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

$$E_{\text{ion}} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2}; \quad (4.21)$$

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

Nesse caso a molécula tem um momento de dipolo induzido

$$u_{\text{ind}} = \epsilon E_{\text{ion}}; \quad (4.22)$$

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

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

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

$$E_r = \frac{U_{\text{ind}}}{4 \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{1}{r^3} (1 + 3 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \quad (4.23)$$

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

$$E_r = \frac{2Ze}{(4 \epsilon_0)^2} \frac{1}{r^5} \quad (4.24)$$

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

$$F(r) = \frac{2 (Ze)^2}{(4 \epsilon_0)^2} \frac{1}{r^5} \quad (4.25)$$

e para obter o potencial consideramos que

$$V(r) = \int_1^Z F(r) dr \quad (4.26)$$

$$V(r) = \frac{2 (Ze)^2}{(4 \epsilon_0)^2} \int_1^Z \frac{1}{r^6} dr \quad (4.27)$$

$$V(r) = \frac{(Ze)^2}{2(4 \epsilon_0)^2} \frac{1}{r^4} \quad (4.28)$$

onde  $\epsilon$  é a polarizabilidade eletrônica da molécula,  $Ze$  é a carga total do íon,  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_r$  são as permissividades no vácuo e no meio, respectivamente, e  $r$  é a distância entre o íon e a molécula polarizada [35].

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

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

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

modelo onde  $r_0$  é o raio do íon no centro da esfera, com isso temos uma região que não pode ser acessada pela molécula devido a presença do íon, o volume excluído, que é calculado pela soma do raio do íon com o raio de equilíbrio da molécula, valores que podem ser encontrados na referência [58]. Em vista disso, um confinamento no potencial é introduzido via MQS, como na equação (3.8), delimitando um volume máximo para a esfera contendo o íon e um região de volume excluído.

Para tanto, primeiro encontramos um superpotencial que forneça um potencial aproximado ao nosso potencial efetivo (3.7). Considerando  $V_{\text{ef}}^0(r) = \frac{2}{z} V(r)$ , sugerimos como superpotencial aproximado

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

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

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

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

e verificamos a condição  $V_{\text{ap}}(r) \approx V_{\text{ef}}^0(r)$ . Entretanto, para obter uma curva mais próxima do potencial efetivo, nesse caso, é necessário o confinamento do sistema.

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

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

sendo  $r_c$  o raio da esfera contendo o íon e  $r_{\text{exc}}$  o raio do volume excluído.

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

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



101;23 e 674833u:a: de volume [39{41]. Pela aproximação realizada consideramos que o volume da cavidade tem formato esferoidal, portanto, temos os valores de raio con nante entre 4;9787 e 1;19589u.a. de comprimento [39{41].

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

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

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

$$j_{\text{Fe}^{2+}} \text{O}_{2j_0}(r) / (r - r_{\text{exc}})(r_c - r) \exp \left[ \frac{b}{3r^3} - br \right]; \quad (4.33)$$

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

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

$$E_0^0 = \frac{\int_0^R j_{\text{Fe}^{2+}} \text{O}_{2j_0}(r) \frac{d^2}{dr^2} \frac{1}{r^4} j_{\text{Fe}^{2+}} \text{O}_{2j_0}(r) dr}{\int_0^R j_{\text{Fe}^{2+}} \text{O}_{2j_0}(r) j_{\text{Fe}^{2+}} \text{O}_{2j_0}(r) dr}; \quad (4.34)$$

sendo  $E_0^0$  a energia do estado fundamental da interação entre o íon ferroso e a molécula de oxigênio polarizada, e  $\tilde{e} = \frac{2}{\hbar^2} \frac{(Ze)^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2}$ .

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

$$\frac{dE_0^0}{db} = 0; \quad (4.35)$$

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

$$E_{j_{\text{Fe}^{2+}} \text{O}_{2j_0}} = \frac{\hbar^2}{2} E_0^0; \quad (4.36)$$

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

O<sub>2</sub>.

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

# Captulo 5

## Resultados

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

Na segunda seção apresentamos os resultados para o estado fundamental de energia da interação  $Fe^{2+} - O_2$  em volumes entre 10,123 e 674833u.a. para a cavidade. Consideramos que a interação acontece em água a 303K. Além disso, apresentamos discussões a respeito do efeito do confinamento na estabilidade da interação nas condições estabelecidas, verificando em quais casos de confinamento temos uma energia com a mesma ordem da energia térmica. Por fim, comparamos os resultados obtidos com a interação on-dipolo ( $Fe^{2+} - CO$ ) também em meio aquoso a 303K.

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

### 5.1 Verificação da metodologia proposta

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

Na Figura 5.1 temos a comparação entre o potencial original (curva sólida) e o potencial aproximado (curva pontilhada) para uma cavidade com raio confinante igual a 11,9589u.a. com a permissividade de 60757u.a. (meio aquoso a 303K) [59]. A interação em questão ocorre entre o  $Fe^{2+}$  e a molécula de  $O_2$  polarizada, consideramos

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

Figura 5.1: Comparação entre as curvas do potencial aproximado  $V_{ap,conf}$  obtida pela equação (4.32) e do potencial efetivo  $V_{ef}^0$  obtida pela equação (4.28), com o valor da permissividade igual a 6,10757 u.a. representando o meio aquoso a 303K. Usamos o volume excluído igual a 4,66295 u.a. e o raio conante igual a 11,9589 u.a., a polarizabilidade eletrônica da molécula de oxigênio  $\alpha = 10,7974$  u.a. e a carga total na superfície do íon  $Z = +2$ . Quando  $r$  se aproxima de  $r_{exc}$  e  $r_c$  temos barreiras de potencial infinito.

Fonte: Elaborada pelo autor.

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

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

Smbolo	Valor (u.a.)
"	6,10757
	14582,2
Z	+2
	10,7974
$r_{exc}$	4,66295

Fonte: Elaborada pelo autor.

descreve o comportamento da interação na região entre  $r_{exc}$  e  $r_c = 11;9589$  u.a., podendo considerar também outros valores para o raio con nante. Portanto, verificamos que a metodologia da MQS permite encontrar um potencial aproximado e introduzir o con namento na interação e, por consequência, sabemos que a função de onda teste (4.33) é uma boa aproximação para a interação  $Fe^{2+}$  e  $O_2$  con nado em uma cavidade esférica.

## 5.2 Potencial on-dipolo induzido con nado

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

Adotamos o volume excluído como sendo uma esfera de raio igual à distância de interação mínima entre  $Fe^{2+}$  e  $O_2$ , com valor  $r_{exc} = 4;66295$  u.a. obtido pela soma das distâncias de equilíbrio entre o íon ferroso e a molécula de oxigênio. O volume con nante varia entre  $101;23$  e  $674833$  u.a. de volume e representa uma casca esférica formada por uma esfera maior relacionada com  $r_c$  e uma esfera menor associada com  $r_{exc}$ . Os valores para raio con nante variam entre  $4;9787$  e  $1;19589$  u.a. de comprimento [39][41].

Na Tabela 5.2 temos os valores para energia obtidos a partir das equações (4.34), (4.35) e (4.36) para nove raios con nantes diferentes. A diferença das energias para os raios con nantes entre  $4;9787$  e  $52$  u.a. de distância é da ordem de  $10^3$  hartree, enquanto a diferença entre  $52$  e  $52845$  u.a. de distância é da ordem de  $10^1$  hartree. As energias calculadas para casos onde  $r_c \in [6;11;9589]$  também são da ordem de  $10^4$  hartree. Percebemos que o efeito do con namento começa a ser notado para raios con nantes iguais a  $52845$  u.a. ou menores, pois a diferença dos valores obtidos entre  $5;6441$  e  $1;19589$  u.a. é de aproximadamente  $10^1$  hartree, indicando que não há tanta variação, já que as energias calculadas estão próximas dessa ordem, enquanto a diferença entre  $4;9787$  e  $1;19589$  u.a. sobe para um ordem de  $10^3$  hartree. O script usado para obter os resultados aqui expresso e disponibilizado no apêndice B.

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

Para um raio de cavidade onde  $r_c = 6,11; 9589$ , a energia térmica é capaz de desfazer a interação entre o íon ferroso e a molécula de  $O_2$  polarizada, entretanto observamos que em um regime de raio de cavidade elástico ( $r_c = 5,2845$  u.a.) essa energia não é suficiente para dissociar a interação.

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

A literatura nos apresenta resultados para a interação on-dipolo, que mimetiza a interação  $Fe^{2+} - CO$  também em hemoproteínas [22]. Comparando os resultados apresentados aqui observamos um mesmo comportamento para o raio de cavidade do sistema no meio aquoso. Em ambos os casos temos uma interação que pode ser desfeita pela energia térmica para raios de cavidade maiores ou iguais a  $6,441$  u.a. e que é estável para  $r_c$  menores do que o valor citado neste parágrafo.

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

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

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

Fonte: Elaborada pelo autor.

---

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

O modelo que propomos considera a molécula de oxigênio interagindo apenas com o íon ferroso do anel porfirínico em cavidades esféricas que mimetizam hemoproteínas. Os resultados contribuem para entender a ligação e estabilidade do O<sub>2</sub> indicando que a interação é desfeita em regimes de menor confinamento (quando maior ou igual a 5,6441 u.a.) e que em regimes de confinamento elástico (menor que 5,6441 u.a.) a interação não é desfeita pela energia térmica, sendo que essa estabilidade é um efeito do confinamento do sistema.

# Captulo 6

## Conclusões

Os resultados apresentados nos mostram que o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica pode ser usado, juntamente com o Método Variacional, para resolver a Equação de Schrödinger para o potencial on-dipolo induzido, visto a comparação das curvas da Figura 5.1. Constatamos também que adaptando esse formalismo encontramos uma solução para o con namento do potencial de interesse, somado as aproximações de simetria esférica para a cavidade de hemoproteína e considerando apenas a interação entre o íon ferroso e a molécula de oxigênio polarizada, podemos mimetizar a interação  $Fe^{2+} - O_2$  que ocorre em hemoproteínas. Atestamos que a inserção dos termos  $\frac{1}{r_{exc}}$  e  $\frac{1}{r_c - r}$  no superpotencial  $W$  gera um potencial com um poço infinito, dado o comportamento quando se aproxima do  $r_{exc}$  e do  $r_c$ , conferindo o caráter de con namento do sistema, dado a função de onda teste usada (4.33).

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

Na região de baixo con namento ( $r_c > 5; 6441u.a.$ ) o volume entre  $3; 372$  e  $6; 74833u.a.$  mimetiza cavidades de hemoglobina [40, 41]. Sendo assim, nesses casos,



a baixa estabilidade da ligação  $\text{Fe}^{2+} - \text{O}_2$  é explicada pelo fato de que a ligação precisa ser desfeita para que outra molécula se ligue e/ou o oxigênio seja aproveitado por algum outro sistema do corpo [36], uma hipótese de que essa conjugação de sistema ocorra quando a hemoproteína esteja em um ambiente com maior concentração de  $\text{CO}$  facilitando a troca das moléculas no sítio de ligação. Para um alto conteúdo ( $6.5 \times 10^5$ ;  $2000 \text{ u.a.}$ ) o volume entre  $10^23$  e  $20^24 \text{ u.a.}$  mimetiza cavidades de mioglobina [60]. Por essa perspectiva explicamos a estabilidade da interação, já que essa proteína também é responsável pelo transporte do ligante, no caso a molécula de oxigênio, e deve manter a ligação estável até que o processo termine [36]. Em especial para o caso do transporte de  $\text{O}_2$ , é necessário garantir a estabilidade da interação, pois o oxigênio é uma molécula altamente reativa e se dissociada da proteína em momento inoportuno durante o processo de transporte pode ocasionar reações indesejadas no organismo humano, como a liberação de radicais livres indesejados que causam o envelhecimento indevido de algumas células do sistema biológico [36].

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

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

# Referências

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

- 
- 12 DRIGO FILHO, E. Supersimetria aplicada a mecânica quântica: estudo da equação de Schrödinger[S.I.]: Editora Unesp, 2009.
- 13 SCHIFF, L. I. Quantum mechanics[S.I.]: McGraw Hill press, 1968. v. 3.
- 14 VEGA, A.; FLORES, J. Heavy quarkonium properties from cornell potential using variational method and supersymmetric quantum mechanicsPramana, Springer, v. 87, n. 5, p. 1{7, 2016.
- 15 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Morse potential energy spectra through the variational method and supersymmetryPhysics Letters A Elsevier, v. 269, n. 5-6, p. 269{276, 2000.
- 16 COOPER, F.; DAWSON, J.; SHEPARD, H. Susy-based variational method for the anharmonic oscillator.Physics Letters A Elsevier, v. 187, n. 2, p. 140{144, 1994.
- 17 BORGES, G. R. P.; DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Variational supersymmetric approach to evaluate fokker{planck probabilityPhysica A: Statistical Mechanics and its ApplicationsElsevier, v. 389, n. 18, p. 3892{3899, 2010.
- 18 POLOTTO, F. et al. Supersymmetric quantum mechanics method for the fokker{planck equation with applications to protein folding dynamics.Physica A: Statistical Mechanics and its ApplicationsElsevier, v. 493, p. 286{300, 2018.
- 19 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Supersymmetric variational energies for the con ned coulomb system.Physics Letters A Elsevier, v. 299, n. 2-3, p. 137{143, 2002.
- 20 SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. A new type of con nement for the morse potential. Chemical Physics LettersElsevier, v. 498, n. 1-3, p. 198{202, 2010.
- 21 SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. Con ned lennard{jones potential: A variational treatment. Modern Physics Letters A World Scientific, v. 25, n. 08, p. 641{648, 2010.
- 22 SILVA, J. F. da; CARUSO, I. P.; DRIGO FILHO, E. Interaction between iron ion and dipole carbon monoxide inside spherical cavitiesThe European Physical Journal D, Springer, v. 75, n. 1, p. 1{9, 2021.
- 23 SANTOS, C. d. S. d.; DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Quantum con nement in hydrogen bond.International Journal of Quantum Chemistry, Wiley Online Library, v. 115, n. 12, p. 765{770, 2015.
- 24 SILVA, J. F. d.; SILVA, F. R.; DRIGO FILHO, E. The effect of con nement on the electronic energy and polarizability of a hydrogen molecular ionInternational Journal of Quantum Chemistry Wiley Online Library, v. 116, n. 7, p. 497{503, 2016.
- 25 BHATTACHARYA, A. et al. Size-dependent penetration of carbon dots inside the ferritin nanocages: evidence for the quantum con nement effect in carbon dots. Physical Chemistry Chemical PhysicsRoyal Society of Chemistry, v. 17, n. 19, p. 12833{12840, 2015.

- 26 WU, X. et al. Ultrathin amorphous alumina nanoparticles with quantum-confined oxygen-vacancy-induced blue photoluminescence as fluorescent biological labels. *The Journal of Physical Chemistry C ACS Publications*, v. 116, n. 3, p. 2356{2362, 2012.
- 27 SPIRO, T. G.; SOLDATOVA, A. V.; BALAKRISHNAN, G. CO, NO and O<sub>2</sub> as vibrational probes of heme protein interactions. *Coordination chemistry reviews Elsevier*, v. 257, n. 2, p. 511{527, 2013.
- 28 SHIMIZU, T. et al. Gaseous O<sub>2</sub>, NO, and CO in signal transduction: structure and function relationships of heme-based gas sensors and heme-redox sensors. *Chemical reviews ACS Publications*, v. 115, n. 13, p. 6491{6533, 2015.
- 29 SUN, Y. et al. Investigations of heme ligation and ligand switching in cytochromes p450 and p420. *Biochemistry, ACS Publications*, v. 52, n. 34, p. 5941{5951, 2013.
- 30 MARTIN, C. E. et al. Understanding the kinetics of ligand binding to globins with molecular dynamics simulations: the necessity of multiple state models. *Drug Discovery Today: Technologies Elsevier*, v. 17, p. 22{27, 2015.
- 31 JAIN, R.; CHAN, M. K. Mechanisms of ligand discrimination by heme proteins. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, Springer*, v. 8, n. 1, p. 1{11, 2003.
- 32 CAPECE, L. et al. Small ligand-globin interactions: reviewing lessons derived from computer simulation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics Elsevier*, v. 1834, n. 9, p. 1722{1738, 2013.
- 33 NASTRI, F. et al. Design and engineering of artificial oxygen-activating metalloenzymes. *Chemical Society Reviews Royal Society of Chemistry*, v. 45, n. 18, p. 5020{5054, 2016.
- 34 HUANG, X.; GROVES, J. T. Oxygen activation and radical transformations in heme proteins and metalloporphyrins. *Chemical reviews ACS Publications*, v. 118, n. 5, p. 2491{2553, 2017.
- 35 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces*[S.l.]: Academic press, 2011.
- 36 NELSON, D. L.; LEHNINGER, A. L.; COX, M. M. *Lehninger principles of biochemistry* [S.l.]: Macmillan, 2008.
- 37 VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. *Fundamentals of biochemistry: life at the molecular level*[S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.
- 38 SILVA, J. F. d. *Interações do dipolo e vibracional dentro de cavidades esféricas via método variacional*. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2019.
- 39 SONAVANE, S.; CHAKRABARTI, P. Cavities and atomic packing in protein structures and interfaces. *PLoS computational biology Public Library of Science San Francisco, USA*, v. 4, n. 9, p. e1000188, 2008.
- 40 MILANI, M. et al. Heme-ligand tunneling in group I truncated hemoglobins. *Journal of Biological Chemistry ASBMB*, v. 279, n. 20, p. 21520{21525, 2004.

- 
- 41 LIANG, J.; WOODWARD, C.; EDELSBRUNNER, H. Anatomy of protein pockets and cavities: measurement of binding site geometry and implications for ligand design. *Protein science* Wiley Online Library, v. 7, n. 9, p. 1884{1897, 1998.
- 42 GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. Introduction to quantum mechanics [S.I.]: Cambridge university press, 2018.
- 43 NENASHEV, A.; DVURECHENSKII, A. Variational method of energy level calculation in pyramidal quantum dots. *Journal of Applied Physics* AIP Publishing LLC, v. 127, n. 15, p. 154301, 2020.
- 44 BORGHI, R. The variational method in quantum mechanics: an elementary introduction. *European Journal of Physics* IOP Publishing, v. 39, n. 3, p. 035410, 2018.
- 45 ARAUJO, J. C. B. d.; BORGES, G. R.; DRIGO FILHO, E. Supersimetria, metodo variacional e potencial de lennard-jones (12, 6). *Revista Brasileira de Ensino de Fsica*, SciELO Brasil, v. 28, p. 41{44, 2006.
- 46 VEGA, A.; FLORES, J. Heavy quarkonium properties from cornell potential using variational method and supersymmetric quantum mechanics. *Pramana*, Springer, v. 87, n. 5, p. 1{7, 2016.
- 47 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Morse potential energy spectra through the variational method and supersymmetry. *Physics Letters A* Elsevier, v. 269, n. 5-6, p. 269{276, 2000.
- 48 DRIGO FILHO, E.; RICOTTA, R. M. Induced variational method from supersymmetric quantum mechanics and the screened coulomb potential. *Modern Physics Letters A* World Scientific, v. 15, n. 19, p. 1253{1259, 2000.
- 49 MONTEIRO, J. M. C. Solucao do atomo de helio con nado usando mecanica quântica supersimetrica. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2019.
- 50 BATAEL, H. d. O. Estado fundamental da moçula de hidrogênio con nado. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2018.
- 51 COLIN-RODRIGUEZ, R.; CRUZ, S. A. The hydrogen molecule inside prolate spheroidal boxes: full nuclear position optimization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* IOP Publishing, v. 43, n. 23, p. 235102, 2010.
- 52 SEADAWY, A. R. Approximation solutions of derivative nonlinear schrodinger equation with computational applications by variational method. *The European Physical Journal Plus* Springer, v. 130, n. 9, p. 1{10, 2015.
- 53 DRIGO FILHO, E. The Morse oscillator generalised from supersymmetry [S.I.], 1988.
- 54 FREEDMAN, D. Z.; MENDE, P. F. An exactly solvable n-particle system in supersymmetric quantum mechanics. *Nuclear Physics B* Elsevier, v. 344, n. 2, p. 317{343, 1990.

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

## Apêndice A

### Artigo "Solução de um potencial exponencial via superálgebra"

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













## Apêndice B

# Script usado para o cálculo da energia da interação on-dipolo induzido

Neste apêndice, disponibilizamos script do software Mathematica usado para calcular a energia, via Método Variacional, da interação entre  $\text{Be}^{2+}$  e a molécula de  $\text{O}_2$  polarizada em uma cavidade esférica com raio constante de  $0,589 \text{ \AA}$  e com a permissividade do meio aquoso.



2 | apendiceB.nb

```

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


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


(* --- AUTOFUNÇÃO TESTE --- *)

In[21]:= psi[b_? NumericQ] := (r - rexc) * (rc - r) * Exp[-b 3 * r^3 - b * r
      |expressão numérica? |exponencial
      (*Autofunção obtida pelo formalismo da Supersimetria*)

In[22]:= psi2[b_? NumericQ] := psi[b]^2 (*Autofunção elevada ao quadrado*)
      |expressão numérica?

(* --- HAMILTONIANO --- *)

In[24]:= Hpsi[b_? NumericQ] := - D[psi[b], {r, 2}] + Vef * psi[b]
      |expressão numéri |derivada

(* --- MÉTODO VARIACIONAL --- *)

In[26]:= f1[b_? NumericQ] := NIntegrate[psi[b] * Hpsi[b], {r, rexc, rc}]
      |expressão nu |integra numericamente

In[27]:= f2[b_? NumericQ] := NIntegrate[psi2[b], {r, rexc, rc}]
      |expressão nu |integra numericamente

In[28]:= E02mi[b_? NumericQ] := f1[b] f2[b]
      |expressão numérica?

(* --- MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA VARIACIONAL --- *)

In[30]:= NMinimize[{E02mi[b], b > 0}, {b}, Method "RandomSearch", AccuracyGoal 10]
      |minimiza numericamente |método |meta de exatidão
Out[30]:= {-16.8795, {b 2.01481}}

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

```