



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA

**TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR PARA O ESTUDO DO POTENCIAL
INDUZIDO POR GEOMETRIA EM MODELOS MOLECULARES**

Recife
2025

BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA

**TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR PARA O ESTUDO DO POTENCIAL
INDUZIDO POR GEOMETRIA EM MODELOS MOLECULARES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal de Rural de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientador: Cristiano Costa Bastos

Recife

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

O48t Oliveira, Bruna Maria Gomes de.
Teoria do orbital molecular para o estudo do potencial
induzido por geometria em modelos moleculares / Bruna Maria
Gomes de Oliveira. – Recife, 2025.
113 f.: il.

Orientador(a): Cristiano Costa Bastos.
Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura) – Universidade
Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife,
BR-PE, 2025.

Inclui referências, anexo(s) e apêndice(s).

1. Confinamento quântico 2. Potencial geométrico 3. Topologia
molecular 4. Poliínos I. Bastos, Cristiano Costa, orient. II. Título

CDD 540

BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA

**TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR PARA O ESTUDO DO POTENCIAL
INDUZIDO POR GEOMETRIA EM MODELOS MOLECULARES**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Licenciatura
Plena em Química da Universidade
Federal Rural de Pernambuco, como
requisito parcial para obtenção do título de
Licenciada em Química.

Aprovado em: 20/02/2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cristiano Costa Bastos (Orientador)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Antonio de Padua Santos (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Artur Duvivier Ortenblad (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho a mim mesma, especialmente à minha versão anterior ao início deste curso, que não acreditava ser capaz de enfrentar o desafio de cursar química, e à minha versão anterior à entrada no Laboratório Nachbin-Pauling, que duvidava de sua capacidade de se tornar uma teórica.

AGRADECIMENTOS

Apesar deste trabalho trazer meu nome como autora, a conclusão da minha graduação não é uma conquista individual. Minha trajetória não teria sido possível sozinha. É resultado de uma soma de contribuições de diferentes pessoas que fizeram toda a diferença ao longo do caminho. Dedico, portanto, este espaço a todos que impactaram minha jornada acadêmica.

Inicio agradecendo aos meus pais por cada sacrifício que vocês fizeram por mim. Os valores que levo comigo em todos os aspectos da minha vida são herança dos dois. Amo vocês imensamente e espero que meu caminho seja um reflexo de tudo que aprendi com vocês. **Sandra Maria da Silva Oliveira**, minha mãe, é uma das duas pessoas a quem devo minha existência e o que sou hoje. Agradeço, antes de tudo pela minha vida, pela criação cheia de amor e dedicação que me proporcionou. Sou profundamente grata por todo o apoio incondicional que sempre recebi de você, seja em momentos de dúvida, desafios ou conquistas. **James Gomes de Oliveira**, pai, foi minha primeira inspiração para estudar e um exemplo constante de resiliência, paciência e força. Agradeço, primeiramente pela minha vida, pela criação repleta de ensinamentos e pelo amor que nunca me faltou. Sua influência despertou em mim a vontade de aprender e de buscar o melhor em tudo que faço.

Alda Cleide Oliveira dos Santos (*in memoriam*), minha madrinha, por ter investido na minha educação desde o ensino básico até a graduação. As oportunidades que ela me proporcionou foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

Eduardo Victor Santana dos Anjos, meu namorado, noivo e também meu parceiro de pesquisa, é uma das pessoas a quem mais devo gratidão nessa caminhada. Nunca imaginei que o rapaz que iria me ajudar no laboratório se tornaria alguém tão essencial, tanto na minha vida pessoal quanto no meu trabalho acadêmico. Se hoje estou aqui, é porque você esteve ao meu lado em cada passo, me apoiando e acreditando em mim. Obrigada por todas as noites mal dormidas em que você me ajudou com minha pesquisa, meus estudos e até mesmo com minhas preocupações. Sua presença foi e continua sendo meu ponto de conexão entre a vida e o estudo, me trazendo equilíbrio e força. Viver com você faz tudo ser mais leve, feliz e abençoado. É uma honra crescer do seu lado. A hora H do dia D do meu plano A. Amo você. Obrigada por tudo, sempre.

Ana Paula Gonçalves de Santana e Verônica Gonçalves de Santana, minha imensa gratidão por terem me acolhido e me tratado como parte da família desde o início. Agradeço por todo o apoio que sempre me deram, em todos os momentos, e por fazerem com que o nome "família de Eduardo" se transformasse, com tanto carinho, na minha família também. Vocês foram fundamentais para que eu me sentisse em casa, cercada de amor e de cuidado.

Aos meus primos-irmãos, ter crescido com cada um de vocês foi uma honra, e sou eternamente grata por tudo o que compartilhamos e ainda vamos compartilhar. **Thiago Vinícius da Silva**, agradeço por todo o apoio que sempre me ofereceu. Por todas as vezes que discutimos, você sempre querendo o meu melhor, me ensinando e me impulsionando a crescer. Sou muito grata pela sua presença constante e pelo cuidado que tem comigo. **Thayane Phamella da Silva**, a cantora e pedagoga da família, sou grata não só por ser minha prima, mas por ser uma das pessoas que mais me oferece apoio. Sua generosidade e carinho me ajudam a seguir em frente, e sou muito feliz por poder contar com você em tantos momentos. **Pedro Henrique da Silva Menezes**, agradeço por todos os momentos incríveis em lugares duvidosos de Recife que se tornaram a salvação da minha semana. Você é meu "topa tudo" e sempre esteve ao meu lado, me fazendo rir e me apoiando. **Thácila Carvalho da Silva**, sou grata pelos momentos em família que compartilhamos. Fico muito feliz por poder contar com você.

Aos meus cunhados, sou grata que vocês se tornaram da minha família. **Yanca Beatriz Silva do Nascimento e Anderson Kayki Santos de Santana**, sou muito grata por todas as vezes que me ajudaram a esquecer, nem que fosse por um momento, o estresse da vida. Vocês sempre foram tão recíprocos comigo e essa conexão significa muito para mim. **Gabriela Mariana de Rocha Farias**, minha cunhada e dupla de faculdade, tenho um enorme privilégio de ter você ao meu lado durante essa jornada, especialmente nas aulas de orgânica, que com certeza vou sentir muitas saudades. Eternamente minha parceira de curso. Obrigada por todo apoio, risadas e aprendizado. Coisa boa poder dividir tantos espaços e momentos com você.

Agradeço profundamente aos meus avôs e avós. **Francisco Xavier Gomes de Oliveira**, que sempre foi uma inspiração constante para os meus estudos e investiu muito em mim, agradeço por sempre ter confiado que eu conseguiria. **Manuel Idelfonso da Silva**, sou grata pela sua existência e carinho comigo. Minhas avós,

Carlinda Maria da Silva (*in memoriam*) e **Juracy Gomes de Oliveira** (*in memoriam*), o amor que deixaram em mim segue vivo. Sou grata por ter crescido cercada pela sabedoria, amor e dedicação de vocês.

Idalmir Maia e Oliveira (*in memoriam*), quem carinhosamente chamava de vovô, deixou todas as suas histórias e ensinamentos em mim. Recordo com carinho do momento em que soube que eu havia passado em química e me contou, com grande alegria, que já havia sido aprovado no curso de química em outra ocasião. **Felicia Maranhão e Oliveira** (*in memoriam*) foi, por muitos anos, uma segunda mãe para mim. Ela foi minha amiga, me acolheu como se me conhecesse desde sempre, e me tratou como sua própria filha. Seu apoio e incentivo ao meu estudo foram importantíssimos, e sua alegria com cada conquista minha continua sendo uma inspiração. Agradeço aos dois por todo amor, carinho, apoio e orientação que me deram durante nossa convivência.

João Oliveira Câmara, sou grata pela sua contribuição na minha escolha pelo curso.

Aos meus irmãos de vida, agradeço por não terem deixado a vida nos afastar. **Pedro Oliveira Câmara**, um dos meus melhores amigos, agradeço por toda a ajuda que você me deu, tanto academicamente, especialmente com as cadeiras de cálculo, quanto psicologicamente, com nossas inúmeras conversas. Ser sua irmã por escolha foi, e continua sendo, uma riqueza na minha vida. **Luiz Guilherme Bravo de Aguiar Ramos do Nascimento**, a quem cuido com carinho como um irmão mais novo, agradeço por todas as vezes que você me ajudou a esquecer momentaneamente os desafios e a aproveitar o momento de ser universitária.

Aos meus amigos desde a escola, ainda ter vocês na minha vida é uma grande vitória para mim. **Dandara Nunes Alves Ferreira, Rebeca Luiza Oliveira de Albuquerque, Adrielly Kalyne Gouveia Aleixo, Armando Rafael Albuquerque de Paula, Marcílio José de Barros Alves Filho e Isabella de Luna Neves Lins**, muito obrigada por literalmente tudo que nós já vivemos.

Aos meus amigos adquiridos através dos amigos citados anteriormente, **Anna Carolina Santiago de Albuquerque, Rômulo Thomas Verçosa da Silva e José Matheus Melo de Souza**, meus sinceros agradecimentos por se terem feito tão presentes.

Gabriela Maia Rodrigues e Rebeca Maia Rodrigues, agradeço imensamente a presença de vocês durante a minha jornada. Obrigada por confiarem tanto em mim.

Luana Vitória da Silva Alves, agradeço imensamente por, desde quando nos conhecemos, já ter se tornado uma pessoa indispensável pra minha vida.

Agradeço também aos meus amigos RPGísticos. Se me dissessem anos atrás que eu reservaria uma noite de cada mês para fingir ser um personagem em uma idade média arcana, eu não acreditaria. Esses momentos sempre entram pros destaques do meu mês. Destaco **Murilo Monteiro Pinheiro Silva e Irina Cibele e Silva Monteiro** aqui, por muitos momentos que vivemos além do jogo.

Aos meus amigos ruralindos que entraram junto comigo em 2020.1: sobrevivemos. Agradeço em especial a **Augusto Fernandes do Carmo, Daiane Maria Barbosa dos Santos, Ícaro Luiz Barbosa, Layla Ângeles Gomes, Maria Emmanuely Franco Martins, Maria Gabriele de Acioli Serpa, Ryan Guilherme Maurício França da Silva, Sérgio Fernando Cavalcante e Thayná Priscila Nascimento da Silva**.

Aos que me conheceram posteriormente, mas nunca saíram do meu lado: **Anne Katarine Pereira de Santana, Audieri Layane da Silva Barbosa, Bárbara Rebeca Ponzi Müller, Beatriz Steffanie Gomes da Silva, Ingrid Ester Soares da Silva Barros, Letícia Araújo Leite Silva, Lucas da Silva Cesário e Nathalia Ferino de Lima Santos**. Nossa amizade vai além das grades desse campus.

Agradeço imensamente a quem fez o LnP ganhar vida durante minha graduação: **Andreza Gomes da Fonseca, Hugo Vinícius da Silva, Itaynara Barbosa Dias, Murilo Assunção do Nascimento e Yuri Antonio Fortunato da Silva**. Sou muito sortuda de ter tido vocês como minha rede de apoio.

Agradeço aos meus professores que me ensinaram no ensino básico, em especial aos de química. Destaco **Mario Sérgio Silva Oliveira**, meu primeiro professor de química, com quem tive a oportunidade de cursar uma disciplina de pós-graduação em conjunto, e **Erb Cavalcante Mafra**, meu último professor de química que foi decisivo para que eu escolhesse a UFRPE, além de ser meu supervisor de estágio e amigo.

Agradeço, de coração, a todos os professores da minha graduação. Gostaria de destacar alguns mesmo que, em geral, cada um de vocês tenha tido um papel crucial na minha formação. Professor **João Roberto Ratis Tenório Da Silva**, que chegou já quando eu já tinha cursado a maioria das cadeiras e mesmo assim acabei cursando várias disciplinas. Agradeço sua orientação em especial nas disciplinas de ITCC e Monografia. Professora **Maria Elizabete Pereira dos Santos**, sou grata por

você existir nessa universidade. Espero que todo mundo desse departamento possa conhecer a senhora um dia. Agradeço pelas valiosas lições que me ensinou, não apenas sobre ser docente, mas sobre a vida. Professora **Ângela Fernandes Campos**, quem me fez perceber o quão um professor pode ser humano. Professor **André Augusto Pimentel Liesen Nascimento**, quem me fez gostar de orgânica com sua paciência e extrema habilidade para ensinar. Foi um privilégio ter cursado a maioria das disciplinas da área com o senhor. Professor **Marcilio Martins de Moraes**, por quem tenho grande admiração e infelizmente não consegui cursar uma disciplina completa. Professora **Natália Barros Beltrão Pirauá**, do DEFIS, ministrou aulas de dança que foram muito importantes para mim durante o retorno à universidade após o auge da pandemia. Além deles, agradeço ao professor **Denys Ewerton da Silva Santos**, que ministrou uma disciplina de pós-graduação que tive a oportunidade de cursar na UFPE durante um momento extremamente complexo da minha vida. Agradeço por carregar tanta sensibilidade e sabedoria na mesma proporção.

Entre todos, destaco Professor **Cristiano Costa Bastos**, meu último, mas não menos importante, agradecimento. Agradeço profundamente por ter confiado em uma menina recém-chegada da pandemia, no quarto período, que tinha apenas uma promessa: escrever um artigo. Entrei no seu laboratório sem nenhuma pretensão de bolsa, de fazer amigos, de nada. Entrei movida pela pura admiração e respeito que sempre tive pelo senhor. E, mesmo assim, consegui todos os extras, algo que jamais imaginei que fosse possível. Que honra poder dizer que o senhor foi meu orientador durante minha graduação. O que vivemos até aqui é só o começo de uma trajetória que sigo com muita gratidão e respeito. Obrigada por acreditar em mim, por me guiar e por me proporcionar uma experiência acadêmica que jamais vou esquecer.

“I believe this may call for a proper introduction and well, don't you see? I'm the narrator and this is just the prologue” – (Urie *et al.*, 2005).

RESUMO

Este trabalho investigou o confinamento eletrônico em sistemas moleculares planares e unidimensionais de carbono, considerando diferentes topologias e geometrias, com ênfase na comparação com efeitos previstos pelo Potencial Induzido por Geometria (GIP, do inglês *Geometry Induced Potential*). Para isso, os autores desenvolveram um modelo inédito, denominado PIGA (do inglês, *Particle in Ghost Atom*), baseado em átomos fantasmas, definidos como pseudoátomos que contêm apenas funções de onda, formando cadeias pseudomoleculares capazes de acomodar um número variável de elétrons. Sistemas como intervalos de reta e circunferências, com e sem curvaturas, foram analisados utilizando a teoria do orbital molecular (MOT, do inglês *Molecular Orbital Theory*) e comparados com o modelo da partícula na caixa (PIB, do inglês *Particle in Box*). Os cálculos em nível Hartree-Fock (HF) com a base LanL1MB revelaram que, para um elétron em um intervalo de reta, a distribuição de carga segue o padrão gaussiano previsto pelo PIB. Em geometrias curvas, observou-se maior concentração de densidade eletrônica nessas regiões, consistente com o comportamento previsto pelo PIB quando consideramos um potencial geométrico atrativo, efeito que emerge naturalmente nos cálculos, mesmo sem a inclusão explícita do GIP. Para comparação com sistemas reais, estudaram-se poliínos em topologias aberta e fechada, utilizando Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) com a base 6-31G. A análise da superfície de potencial eletrostático (ESP, do inglês *Electrostatic Potential*) mostrou que, na forma aniônica, esses sistemas podem confinar elétrons nas regiões centrais, independentemente da presença de átomos eletronegativos nas extremidades. A concentração de carga no centro da cadeia mostrou-se influenciada pelo volume do ligante: o grupo triisopropilsilil (TIPS) cria uma barreira potencial que localiza a densidade eletrônica no meio da molécula, enquanto o ligante ciano, menos volumoso, resulta em uma região central positiva. Esses resultados indicam que a composição dos ligantes pode modular o confinamento eletrônico. Poliínos cíclicos, por sua vez, apresentaram distribuição eletrônica mais delocalizada, sugerindo elétrons menos confinados.

Palavras-chave: confinamento quântico, potencial induzido por geometria, topologia molecular, poliínos.

ABSTRACT

This study explores electronic confinement in planar and one-dimensional carbon-based molecular systems, examining various topologies and geometries with a particular focus on effects predicted by the Geometry Induced Potential (GIP). To achieve this, the authors developed a novel model called PIGA (Particle in Ghost Atom), which employs ghost atoms, defined as pseudo-atoms consisting solely of wave functions, to construct pseudo-molecular chains capable of accommodating a variable number of electrons. Systems such as line segments and circumferences, both with and without curvature, were analyzed using Molecular Orbital Theory (MOT) and compared with the Particle in a Box (PIB) model. Hartree-Fock (HF) calculations with the LanL1MB basis set demonstrated that for a single electron in a line segment, the charge distribution adheres to the Gaussian pattern predicted by PIB. In curved geometries, an increased electron density was observed in these regions, consistent with the behavior expected from PIB when accounting for an attractive geometric potential, an effect that arises naturally in the calculations even without explicit inclusion of GIP. For comparison with real systems, open- and closed-topology polyynes were investigated using Density Functional Theory (DFT) with the 6-31G basis set. Analysis of the Electrostatic Potential (ESP) surface revealed that, in their anionic form, these systems can confine electrons to central regions, irrespective of terminal electronegative atoms. The charge localization at the chain's center was found to depend on ligand volume: the bulky triisopropylsilyl (TIPS) group introduces a potential barrier that concentrates electron density at the molecule's midpoint, whereas the smaller cyano ligand leads to a positively charged central region. These findings suggest that ligand composition can effectively tune electronic confinement. In contrast, cyclic polyynes exhibited more delocalized electron distributions, indicating weaker confinement.

Keywords: quantum confinement, geometry induced potential, molecular topology, polyynes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Modelos moleculares construídos:** a) intervalo de reta, b) intervalo de reta com região curva k_1 na extremidade, c) intervalo de reta com região curva k_2 na 34 extremidade, d) intervalo de reta com região curva k_3 na extremidade, e) intervalo de reta com região curva central, f) intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro, g) intervalo de curva, h) intervalo de curva com região curva central, i) intervalo de curva com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro, j) circunferência e k) circunferência com região curva. 36
- Figura 2 – Modelos moleculares poliínicos:** a) poliínicos com hidrogênios terminais, b) cianopoliínicos com nitrila e hidrogênio terminais, c) cianopoliínicos com nitrilas terminais, d) poliínicos com grupos triisopropilsilil (TIPS) terminais e e) ciclopoliínicos. 38
- Figura 3 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta:** a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons. 41
- Figura 4 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva k_1 na extremidade:** a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons. 43
- Figura 5 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva k_2 na extremidade:** a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons. 45
- Figura 6 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva k_3 na extremidade:** a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons. 46
- Gráfico 1 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalos de reta com com regiões curvas k_1 , k_2 e k_3 na extremidade:** a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons. 48
- Figura 7 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva central:** a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons. 50

Figura 8 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.	51
Gráfico 2 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta, intervalo de reta com região curva central e intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.	53
Gráfico 3 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de reta com região curva central com um e três elétrons para o NBO.	55
Figura 9 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de curva: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.	56
Figura 10 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de curva com região curva central: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.	57
Figura 11 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de curva com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.	58
Quadro 1 – Distribuição de carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com um elétron.	59
Gráfico 4 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com um elétron: a) intervalo de reta e intervalo de curva, b) intervalo de reta com região curva central e intervalo de curva com região curva central e c) intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro e intervalo de curva com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro.	61
Quadro 2 – Distribuição de carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com dois elétrons.	63
Gráfico 5 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com dois elétrons: a) intervalo de reta e intervalo de curva, b) intervalo de reta com região curva central e intervalo de curva com região curva central e c)	64

intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro e intervalo e curva com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro.

Quadro 3 – Distribuição de carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com três elétrons. 66

Gráfico 6 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com três elétrons: a) intervalo de reta e intervalo de curva, b) intervalo de reta com região curva central e intervalo de curva com região curva central e c) intervalo de reta com região curva à esquerda e intervalo e curva com região curva à esquerda. 67

Figura 12 – Visualização da distribuição de carga eletrônica na circunferência: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons. 69

Figura 13 – Visualização da distribuição de carga eletrônica na circunferência com região curva: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons. 70

Figura 14 – Distribuição de carga em um sistema unieletrônico idealizando uma ponta para ser usada na STM. 71

Figura 15 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de poliínos com hidrogênios terminais: a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) C_8H_2 , d) $C_{10}H_2$, e) $C_{12}H_2$, f) $C_{14}H_2$, g) $C_{16}H_2$, h) $C_{18}H_2$ e i) $C_{20}H_2$. 73

Figura 16 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de poliínos com hidrogênios terminais: a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) C_8H_2 , d) $C_{10}H_2$, e) $C_{12}H_2$, f) $C_{14}H_2$, g) $C_{16}H_2$, h) $C_{18}H_2$ e i) $C_{20}H_2$. 75

Figura 17 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de poliínos com hidrogênio e nitrogênio terminais: a) HC_3N , b) HC_5N , c) HC_7N , d) HC_9N e e) $HC_{11}N$. 77

Figura 18 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de poliínos com hidrogênio e nitrogênio terminais: a) HC_3N , b) HC_5N , c) HC_7N , d) HC_9N e e) $HC_{11}N$. 78

Figura 19 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de poliínos com nitrogênios terminais: a) C_4N_2 , b) C_6N_2 , c) C_8N_2 , d) $C_{10}N_2$, e) $C_{12}N_2$, f) $C_{14}N_2$, g) $C_{16}N_2$, h) $C_{18}N_2$ e i) $C_{20}N_2$. 79

- Figura 20 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de poliínos com nitrogênios terminais: a) C_4N_2 , b) C_6N_2 , c) C_8N_2 , d) $C_{10}N_2$, e) $C_{12}N_2$, f) $C_{14}N_2$, g) $C_{16}N_2$, h) $C_{18}N_2$ e i) $C_{20}N_2$. 80**
- Figura 21 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de poliínos com TIPS terminais: a) $C_4(i-Pr_3Si)_2$, b) $C_6(i-Pr_3Si)_2$, c) $C_8(i-Pr_3Si)_2$, d) $C_{10}(i-Pr_3Si)_2$, e) $C_{12}(i-Pr_3Si)_2$, f) $C_{14}(i-Pr_3Si)_2$, g) $C_{16}(i-Pr_3Si)_2$, h) $C_{18}(i-Pr_3Si)_2$ e i) $C_{20}(i-Pr_3Si)_2$. 82**
- Figura 22 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de poliínos com TIPS terminais: a) $C_4(i-Pr_3Si)_2$, b) $C_6(i-Pr_3Si)_2$, c) $C_8(i-Pr_3Si)_2$, d) $C_{10}(i-Pr_3Si)_2$, e) $C_{12}(i-Pr_3Si)_2$, f) $C_{14}(i-Pr_3Si)_2$, g) $C_{16}(i-Pr_3Si)_2$, h) $C_{18}(i-Pr_3Si)_2$ e i) $C_{20}(i-Pr_3Si)_2$. 84**
- Figura 23 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de ciclopoliínos: a) C_{10} , b) C_{12} , c) C_{14} , d) C_{16} , e) C_{18} e f) C_{20} . 86**
- Figura 24 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de ciclopoliínos: a) C_{10} , b) C_{12} , c) C_{14} , d) C_{16} , e) C_{18} e f) C_{20} . 87**
- Figura 25 – Superfície equipotencial do poliíno $C_{16}(i-Pr_3Si)_2$ com região curva central: a) visão de frente e b) visão de cima. 88**
- Quadro 4 – Comparação entre os sistemas $C_{16}(i-Pr_3Si)_2$ sem e com região curva central. 89**
- Figura 26 – Modelos moleculares construídos: a) $C_4(i-Pr_3Si)_2$, b) $C_8(i-Pr_3Si)_2$, c) $C_8(i-Pr_3Si)_2NH$ e d) $C_8i-Pr_8Si_2$. 90**
- Figura 27 – Superfície equipotencial do poliíno $C_8i-Pr_8Si_3$: a) estado neutro e b) estado ânion. 92**
- Quadro 5 – Comparação entre os sistemas $C_8(i-Pr_3Si)_2$ e $C_8i-Pr_8Si_3$ nos estados neutro e ânion. 93**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Unidimensional
CP	Polímeros Condutores
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
GIP	Potencial Induzido por Geometria
HF	Hartree-Fock
LANL	Los Alamos National Laboratory
NBO	Orbital de Ligação Natural
ONU	Organização das Nações Unidas
ESP	Potencial Eletrostático
PIB	Partícula na Caixa
PIGA	Partícula em Átomo Fantasma
SCF	Convergência de Campo Auto Consistente
STM	Microscopia de Tunelamento de Varredura
MOT	Teoria do Orbital Molecular

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVO GERAL	26
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
3.1	CONFINAMENTO ELETRÔNICO INTRÍNSECO	27
3.2	CÁLCULO DE SISTEMAS MULTIELETRÔNICOS	28
3.3	CONFINAMENTO ELETRÔNICO EXTRÍNSECO	30
4	METODOLOGIA	32
4.1	MÉTODOS COMPUTACIONAIS	32
4.1.1	Hartree-Fock-Roothaan	33
4.1.2	Função de Base LanL1MB	33
4.1.3	Teoria do Funcional da Densidade	34
4.1.4	Função de Base 6-31G	34
4.2	MODELOS MOLECULARES	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	SISTEMAS COM UM, DOIS E TRÊS ELÉTRONS CONFINADOS	40
5.1.1	Sistemas de Topologia Aberta	41
5.1.2	Sistemas de Topologia Fechada	69
5.1.2	Aplicação na Microscopia de Tunelamento de Varredura	71
5.2	SISTEMAS COM ELÉTRONS π	72
5.2.1	Poliínos com Hidrogênios Terminais	73
5.2.2	Poliínos com Hidrogênio e Nitrogênio Terminais	76
5.2.3	Poliínos com Nitrogênios Terminais	78
5.2.4	Poliínos com Triisopropilsilil (TIPS) Terminais	82
5.2.5	Ciclopoliínos	86
5.2.6	Proposta de Variações em Poliínos com Efeito Geométrico	88
5.2.7	Aplicação para Polímeros Semicondutores	90
6	CONCLUSÃO	94

REFERÊNCIAS	95
APÊNDICE A – ARTIGO PRÈ PRINT	100
ANEXO A – INICIAÇÃO CIENTÍFICA	107
ANEXO B – TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS	109
ANEXO C – PRÊMIOS DURANTE A GRADUAÇÃO	112
ANEXO D – DISCIPLINA DE PÓS-GRADUAÇÃO CURSADA	113

1 INTRODUÇÃO

Desde a publicação da sua equação usando funções de onda para descrever sistemas quânticos, considerada a base da química quântica, Schrödinger (1926) inspirou uma variedade de trabalhos relacionados ao confinamento eletrônico. Esta formulação é caracterizada por sua abordagem intrínseca, o que significa que leva em consideração apenas a topologia do sistema, sem levar em conta o ambiente circundante. Com isso, permite a resolução da rotação de uma partícula em torno de um eixo, o que equivale ao confinamento intrínseco de uma partícula em uma trajetória circular. Nesta descrição, o operador Hamiltoniano é composto apenas pelo operador Laplaciano, que representa a energia cinética.

Neste ano de 2025 é celebrado o Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas, proclamado pela Organização das Nações Unidas (ONU) em comemoração ao centenário do início formal da mecânica quântica. Durante esses cem anos de história, o trabalho de Schrödinger serviu de inspiração para inúmeros outros modelos de estudo de partículas confinadas que não interagem entre si. Um desses trabalhos foi o de Marcus (1966), pioneiro no estudo do potencial induzido por geometria (GIP, do inglês *Geometry Induced Potential*), utilizando uma abordagem que considerava o equilíbrio entre as forças vibracionais locais clássicas e centrífugas internas a partir da correspondência de Bohr. Cinco anos depois, Jensen e Koppe (1971), a partir do estudo de uma partícula confinada em um espaço entre duas superfícies paralelas, obtiveram uma equação que dependia do raio de curvatura da superfície, acrescentando um termo potencial dependente da geometria à formulação canônica.

Esta descrição serviu de inspiração para outros modelos de estudo de partículas confinadas não interagentes. Dentro destes desenvolvimentos, há a descrição do confinamento quântico extrínseco, no qual o ambiente ao longo de uma curva ou superfície é considerado e formalizado por da Costa (1981). Ele propõe que o confinamento de uma partícula em uma curva está intrinsecamente relacionado a um potencial atrativo determinado pela curvatura desta trajetória, abrindo novas perspectivas a partir do potencial sugerido por ele para a exploração de como a geometria pode exercer influência direta sobre o comportamento dos elétrons em moléculas e nanoestruturas (Santos et al., 2016; da Silva; Bastos; Ribeiro, 2017).

É possível encontrar na literatura variados estudos sobre a aplicação da ideia do GIP. Campo, Boshier e Saxena (2014) estudaram guias de ondas de matéria em uma dimensão através do potencial confinante, visando obter a curva de transmitância eletrônica máxima. Atanasov e Dandolo (2017) estudaram o caso de uma quase-partícula confinada numa superfície curva bidimensional, tipo membrana elástica, a partir de uma solução exata da equação de Schrödinger (1926), usando o potencial de da Costa e concluem que os valores máximos do valor esperado para encontrar a quase-partícula coincidem com a região onde a energia elástica está concentrada, onde a curvatura da superfície também é máxima. Pereira et al. (2019) estudaram os estados eletrônicos, a magnetização e a corrente persistente controlada pela curvatura num ponto quântico¹ e notam que, na presença de um campo magnético, as energias dos estados eletrônicos são maiores do que as obtidas para um ponto em um espaço plano.

Biswas e Ghosh (2020) abordaram os efeitos do GIP e encontraram novos resultados para o espectro de energia em contraste com os espectros já existentes que ignoravam os efeitos de curvatura e torção. Lima et al. (2021) usam o estudo da dinâmica quântica de um elétron restrito a uma curva ou superfície para obter uma descrição qualitativa do comportamento dos elétrons de condução, concluindo que uma partícula quântica restrita a uma hélice infinita tem seu momento angular quantizado devido à geometria da curva. Recentemente, gases atômicos confinados em geometrias curvas exibiram características distintas que não tinham sido observadas em confinamentos planos (Guo et al., 2022; Rey et al., 2023). Tononi e Salasnich (2023) estudaram os gases quânticos de baixa dimensão e revisaram as principais geometrias curvas utilizadas em experimentos com gases confinados. Eles ainda analisam pesquisas promissoras em gases quânticos curvos e acreditam que a curvatura pode levar a aplicações e avanços científicos fundamentais.

Também é possível encontrar estudos relacionando efeitos do GIP na energia de sistemas. Wang, Jiang e Zong (2017) exploram como a geometria gera termos de energia adicionais proporcionais às curvaturas da superfície, implicando em correções geométricas aos níveis de energia da partícula. O confinamento geométrico de uma partícula em uma curva espacial também foi estudado por Wang et al. (2018),

¹ Ponto quântico é um dispositivo condutor de escala submicrométrica que contém até milhares de elétrons, exibindo propriedades quânticas (Alhassid, 2000).

percebendo que a geometria da região confinada possui um impacto nas suas propriedades quânticas. Anjos et al. (2024), usando um GIP, descreveram as transições de elétrons π em políenos, relacionando o número de elétrons com o potencial.

O estudo do confinamento de n elétrons não interagentes já é bem consolidado desde que Hartree (1928; 1928) propôs e demonstrou seu método de campo auto consistente utilizando integrais de um elétron, método que permite separar as funções para cada partícula do sistema. Contudo, quando falamos de interações, não se torna trivial a resolução de problemas envolvendo o confinamento eletrônico. O potencial sugerido por da Costa (1981) mostra que esse procedimento não pode ser realizado para todos os sistemas de muitas partículas, a menos que satisfaça uma certa condição geométrica.

Os trabalhos citados demonstram a importância de considerar a geometria na descrição de um sistema. Com isso, construímos sistemas unidimensionais (1D) para o estudo de sistemas moleculares lineares, deformados e curvos, buscando estudar equações do confinamento eletrônico a partir da geometria de certos modelos moleculares. Estes modelos são isômeros topológicos, definição por Frisch e Wasserman (1961) que, a partir do estudo da química topológica por meio da análise de isômeros de moléculas cíclicas, demonstram que durante a transição contínua de uma estrutura, como a formação de deformações, desde que as ligações químicas se mantenham, mesmo variando ângulos e tamanhos, a informação topológica é preservada. A topologia analisa deformações de superfícies ou espaços, relacionando-se diretamente com a geometria. A geometria diferencial trata do estudo de curvas e superfícies, quantificando suas características com base em propriedades como a curvatura de uma curva e as curvaturas médias de uma superfície (Carmo, 2022).

Neste trabalho, conduzimos cálculos computacionais de confinamento de elétrons em sistemas sem campos interagentes entre si, utilizando a Teoria do Orbital Molecular (MOT, do inglês *Molecular Orbital Theory*) (Hurley; Lennard-Jones; Pople, 1953). Com isso, pretendemos abordar a MOT a partir do estudo do comportamento eletrônico (Haddon, 1988; Gineityte, 2020). Utilizando um Hamiltoniano Hartree-Fock apenas eletrônico, inclusive sem termos nucleares, como ponto de partida, estudamos modelos moleculares construídos com geometrias diferentes e políenos experimentais com n elétrons, sendo eles interagentes, por meio da solução da equação de

Schrödinger (1926) através da MOT. Pretendemos comparar nossos resultados com os modelos de elétrons confinados como no caso canônico, sem potencial, e com potencial de da Costa (1981).

Esta abordagem computacional representa uma oportunidade singular para simular o confinamento de elétrons em conformidade com as teorias conhecidas, de acordo com pressupostos analíticos. Uma vantagem notável desta metodologia é sua capacidade, em princípio, de realizar o confinamento de qualquer quantidade de elétrons, algo que não pode ser alcançado por meio de modelos analíticos exatos. Este procedimento permitiria o estudo de um ou mais elétrons interagentes em uma região espacial e, até onde foi possível procurar, não encontramos referências que utilizem a MOT para este tipo de estudo. Assim, propomos o seguinte problema de pesquisa: é possível simular efeitos do GIP do confinamento quântico extrínseco de da Costa em modelos moleculares via cálculos computacionais?

Na química quântica, um dos primeiros sistemas calculados analiticamente, incluindo funções de onda e espectro, é aquele que envolve uma partícula confinada em um intervalo de reta de tamanho L , cuja maior densidade eletrônica é prevista em $L/2$ (Cohen-Tannoudji; Diu; Laloe, 1977; Sakurai; Napolitano, 2013). Até onde pudemos verificar, este resultado não foi obtido por meio de programas computacionais que utilizam a MOT. Além disso, também não encontramos este estudo para o confinamento extrínseco. Assim, nossa justificativa se baseia no ineditismo deste trabalho.

Buscamos aplicar a nossa metodologia à microscopia de tunelamento de varredura (STM, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*), que utiliza uma ponta que é trazida para perto da superfície do material a ser analisado. Esta técnica é muito utilizada para observar superfícies em escala atômica, ganhando cada vez mais espaço em áreas como Eletrocatalise e Eletroquímica (Feng et al., 2021) e no estudo espectroscópico de heterojunções semicondutora (Peng et al., 2021).

Além disso, para investigar a concentração eletrônica em um sistema com todos os elétrons, considerando que a Teoria do Funcional de Densidade indica que os elétrons de valência de certas moléculas podem se comportar como partículas confinadas (Bastos; Pavão; Leandro, 2016), buscamos sistemas reais com estrutura linear, aproximadamente unidimensional e ressonante. Para isso, estudamos poliínos, moléculas já sintetizadas experimentalmente análogas ao nosso estudo, lineares (Eisler et al., 2005; Tobe; Wakabayashi, 2005) com apenas carbonos, em que há

hidrogênios nas extremidades, e circulares, compostos que representam uma boa aproximação para o estudo do confinamento quântico de uma partícula em um anel (Anderson, 2012). Também estudamos estes sistemas com grupos triisopropilsilil (TIPS) terminais (Eisler et al., 2005) e cianopolíinos (Travers et al., 1996; Gronowski; Kołos, 2022; Bianchi et al., 2023).

Ampliamos nosso estudo destas moléculas para a sua aplicação como polímeros condutores (CP, do inglês *conductive polymers*), materiais funcionais com propriedades elétricas personalizáveis que estão sendo bastante pesquisados na última década. Os polímeros eram considerados isolantes elétricos antes da chegada dos CP (polímeros conjugados), onde as ligações π altamente deslocalizadas, são responsáveis por seu comportamento elétrico e óptico (Shirakawa; McDiarmid; Heeger, 2003). Estes materiais tem uma vasta gama de aplicação, desde a composição de células solares orgânicas (Murad et al., 2020) até a confecção de supercapacitores (Zhao et al., 2020).

2 OBJETIVO GERAL

Simular efeitos do GIP do confinamento quântico extrínseco de da Costa a partir de modelos moleculares com geometrias e topologias diferentes através de um Hamiltoniano Hartree-Fock apenas eletrônico de forma computacional.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar cálculos computacionais de modelos moleculares teóricos e experimentais;
- Obter propriedades estruturais e eletrônicas dos modelos moleculares estudados a partir de cálculos de química quântica computacional;
- Constatar possíveis correlações entre propriedades eletrônicas dos modelos moleculares à geometria e/ou topologia do sistema;
- Otimizar cálculos computacionais a partir do uso de um Hamiltoniano Hartree-Fock apenas eletrônico para estudos de sistemas moleculares;
- Identificar o comportamento de elétrons de valência como confinados em moléculas reais.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A formulação para o comportamento de um elétron confinado, mesmo que próximo do centenário da equação de Schrödinger (1926), ainda é bastante debatida e pesquisada a partir de diversas equações matemáticas. A partir disto, o confinamento eletrônico descrito por ele é denominado confinamento intrínseco, em que não é considerado onde o elétron está confinado e sim apenas suas limitações. Esta equação foi a inspiração de diversos trabalhos conseguintes, em que é fundamental que o circundante do elétron seja descrito, sendo o confinamento extrínseco. Uma forma de representar este ambiente seria a partir de um GIP, conceito aprimorado por da Costa (1981) e descrito como atrativo.

3.1 CONFINAMENTO ELETRÔNICO INTRÍNSECO

Para a primeira comunicação da mecânica ondulatória, Schrödinger (1926) utilizou de equações diferenciais para descrever operadores para as energias cinética e potencial de uma molécula:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(\zeta)}{\partial \zeta^2} + V(\zeta) \Psi(\zeta) = E \Psi(\zeta). \quad (1)$$

É possível obter a energia total do sistema como dependente de m , a massa do elétron, \hbar , a constante de Planck dividida por 2π , e Ψ , a função de onda.

A equação de autovalor do operador Hamiltoniano busca descrever a energia do sistema. Em seu artigo, ele aplica a definição de salto quântico como problema de autovalor para o átomo de hidrogênio, em que utiliza o potencial de Coulomb para a descrição da energia potencial

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(\zeta)}{\partial \zeta^2} - \frac{e^2}{r} = E \Psi(\zeta), \quad (2)$$

onde o potencial é descrito como $V = -\frac{e^2}{r}$.

O átomo de hidrogênio possui apenas um próton e um elétron, sendo um sistema de dois corpos. A equação de Schrödinger não possui solução para três ou mais corpos, sendo um dos maiores desafios da química quântica até hoje. Conseqüentemente, ele nunca equacionou outros sistemas considerando potencial

para descrever a energia. Esta abordagem intrínseca do confinamento é definida por $V_{(Q)}=0$. A partir disto, é possível equacionar dois casos para esta equação: o caso de um sistema com topologia aberta, sem a presença de nós, e o caso de um sistema fechado.

O modelo da partícula na caixa (PIB, do inglês *Particle in Box*) ilustra como o comportamento de partículas subatômicas pode ser descrito de maneira matemática. Aqui, tratamos de forma probabilística o comportamento de uma partícula confinada em uma região limitada (Cohen-Tannoudji; Diu; Laloe, 1977; Sakurai; Napolitano, 2013). A Equação 1 permite que se determine as funções de onda da partícula, para que seja possível calcular sua probabilidade de localização. As soluções encontradas estão diretamente relacionadas ao tamanho da caixa e às condições de contorno.

Todo sistema de topologia aberta possui a mesma solução da Equação 1, seja um intervalo de parábola ou de intervalo de reta por exemplo, dada pela função de onda $\psi_{(s)}=A \sin \alpha s$. É utilizada a condição de contorno de Dirichlet ($\psi_{(0)}=0$ e $\psi_{(L)}=0$) para descrever o sistema estudado. Com isso, obtemos a seguinte expressão para energia:

$$E_{(n)} = \frac{h^2}{8mL^2} n^2. \quad (3)$$

Para sistemas com intervalo de curva fechada, como por exemplo uma elipse ou uma circunferência, a Equação 1 terá solução descrita pela função $\psi_{(s)}=B \cos \alpha s$. Para descrever o sistema estudado, é utilizada a condição de contorno periódica ($\psi_{(0)}=\psi_{(L)}=0$), ainda sem potencial dentro da região de confinamento. Para este caso, a expressão para energia se torna:

$$E = \frac{h^2}{2mL^2} n^2. \quad (4)$$

Esta formulação leva em consideração a geometria do sistema sem descrever o entorno, descrevendo o operador Hamiltoniano apenas pelo operador Laplaciano, que descreve a energia cinética.

3.2 CÁLCULO DE SISTEMAS MULTIELETRÔNICOS

O método de Hartree-Fock (Hartree, 1928; Fock, 1930) revolucionou os cálculos de sistemas multieletrônicos ao fornecer uma aproximação para resolver a

equação estacionária de Schrödinger (1926). Este método baseia-se na ideia de representar a função de onda de um sistema como um determinante de Slater, o que garante a satisfação do princípio de exclusão de Pauli. Através de uma abordagem iterativa, é possível calcular a distribuição eletrônica em átomos e moléculas, fornecendo informações cruciais sobre a energia total e as interações quânticas entre os elétrons.

A MOT, desenvolvida e aperfeiçoada por Hurley, Lennard-Jones e Pople (1953), expandiu as possibilidades de estudo da estrutura eletrônica de moléculas. Esta teoria descreve os elétrons em termos de orbitais moleculares, que são combinações lineares de orbitais atômicos. Este formalismo permitiu modelar sistemas complexos, simulando o comportamento de elétrons interagentes em regiões espaciais específicas.

A relação entre o método de Hartree-Fock e MOT é intrínseca. O Hartree-Fock fornece a base teórica para a construção dos orbitais moleculares, enquanto a MOT refina essa abordagem ao considerar as combinações lineares e incluir possibilidades de simulação mais amplas. Combinados, podem representar ferramentas essenciais para o estudo de sistemas eletrônicos confinados, permitindo avanços significativos no entendimento das interações eletrônicas e na modelagem de estruturas moleculares, o que motiva este trabalho.

Se um sistema possuir apenas um elétron, como o átomo de hidrogênio, sem considerar o próton, não haverá termos de potencial, devido à não interação com outros elétrons ou núcleos, fazendo com que o Hamiltoniano seja descrito por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2, \quad (5)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano e $-\frac{1}{2}\nabla_1^2$ o Laplaciano em relação às coordenadas do elétron 1.

Se um sistema possuir dois elétrons, como no átomo de hélio, desconsiderando o núcleo, o Hamiltoniano incluirá termos de energia cinética para cada elétron e um termo de potencial devido à repulsão Coulombiana entre eles. Como não há interação com núcleos, o Hamiltoniano é descrito por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{1}{r_{12}}, \quad (6)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, $-\frac{1}{2}\nabla_1^2$ o Laplaciano em relação às coordenadas do elétron 1 e $-\frac{1}{2}\nabla_2^2$ o Laplaciano em relação às coordenadas do elétron 2. A repulsão é descrita pelo termo $\frac{1}{r_{12}}$, em que r_{12} é a distância entre os elétrons 1 e 2.

Se um sistema possuir três elétrons, como no átomo de lítio, sem o núcleo, o Hamiltoniano é generalizado para incluir a energia cinética de todos os elétrons e as repulsões entre todos os pares possíveis. Na ausência de interações com núcleos, o Hamiltoniano é dado por

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i<j}^3 \frac{1}{r_{ij}}, \quad (7)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, $\sum_{i=1}^3 -\frac{1}{2}\nabla_i^2$ o somatório dos Laplaciano em relação às coordenadas do elétron 1, 2 e 3. A repulsão é descrita pelo somatório $\sum_{i<j}^3 \frac{1}{r_{ij}}$, em que r_{ij} é a distância entre os elétrons 1-2, 1-3 e 2-3.

3.3 CONFINAMENTO ELETRÔNICO EXTRÍNSECO

A formulação para o comportamento de um elétron confinado foi ampliada a partir da abordagem extrínseca. Durante anos, outros pesquisadores buscaram descrever um potencial para ser equacionado. Estas descrições se encaixam nesta abordagem do confinamento eletrônico, desde que o entorno passa a ser considerado de forma crucial para entender a distribuição dos elétrons confinados.

Um dos pioneiros foi Marcus (1966), iniciando o estudo da influência geométrica a partir do entendimento de que as configurações geométricas dos reagentes e produtos em uma reação química influenciavam a taxa de transferência de elétrons, tal qual a energia. Sua contribuição iniciou os estudos de um GIP, pois, a partir da correspondência de Bohr, constatou que a estrutura geométrica de um sistema químico perturba a movimentação dos elétrons confinados naquela molécula.

Jensen e Koppe (1971), após ele, utilizaram a formalização da mecânica quântica para estudar o movimento clássico de uma partícula sobre uma superfície curva. Esta partícula expressa um potencial efetivo no Hamiltoniano, devido ao raio de curvatura da superfície, que influencia na energia de confinamento da partícula. Esta descrição enriquece o estudo do confinamento extrínseco, desde que se equaciona um GIP.

Da Costa (1981) formaliza esta definição a partir da dinâmica de partículas em que o potencial confinante é definido como um termo adicional ao Hamiltoniano a partir da geometria de uma superfície de topologia aberta. Suas curvaturas atuam como um potencial efetivo para confinar elétrons, influenciando propriedades quânticas das partículas. Em consequência, é possível interpretar que o termo potencial depende apenas da geometria do sistema. Na equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_{(s)}}{\partial s^2} - \frac{\hbar^2 k_{(s)}^2}{8m} \Psi_{(s)} = E \Psi_{(s)}, \quad (8)$$

o primeiro termo é o mesmo operador cinético descrito anteriormente, enquanto o segundo termo descreve um potencial atrativo, ainda sendo Ψ a descrição da função de onda e E do espectro de energia do sistema.

O intervalo com curvatura da curva $k_{(s)}$, parametrizada pelo comprimento de arco, é necessário para a formulação do potencial $V_{(s)}$ por da Costa (1981), descrito como $V_{(s)} = -\frac{\hbar^2}{8m} k_{(s)}^2$. Podemos observar dois estudos de caso de sistemas com curvaturas constantes: um de topologia aberta e um de topologia fechada. O primeiro caso, possuindo solução equivalente à do sistema aberto para a abordagem intrínseca, $A \sin \alpha s$, acontece quando a curvatura $k_{(s)}$ se iguala a zero.

Para um modelo circular, como descrito no segundo caso, a curvatura $k_{(s)}$ do sistema é equivalente a $1/R$. Para a definição da expressão de energia, difere da equação 4 por uma constante:

$$E = \frac{\hbar^2}{2mL^2} \left(n^2 - \frac{1}{4} \right). \quad (9)$$

Os valores de energia para da Costa possuem um decréscimo de um quarto da energia canônica, reduzindo a energia cinética da partícula, o que pode ser interpretado como uma atração significativa provocada pelo GIP. Contudo, no caso de transições eletrônicas, esse fator de $-1/4$ se torna irrelevante, resultando em transições equivalentes tanto para casos intrínsecos quanto extrínsecos.

Estas soluções podem ser testadas a elétrons de fronteira e podem ser satisfatórias em casos onde estas partículas estejam se comportando como se estivessem livres, embora confinados na estrutura molecular.

4 METODOLOGIA

Inicialmente, a MOT foi aplicada para investigar modelos de confinamento quântico, utilizando as equações analíticas de da Costa (1981) e comparando com a equação de Schrödinger (1926) em sistemas desprovidos de campos interativos. A partir do princípio de confinar partículas não interativas e empregando comandos que zerar os núcleos atômicos, preservando a integridade da função de onda, calculamos o ânion do sistema.

Uma vantagem notável desta metodologia é sua capacidade, em princípio, de realizar o confinamento de qualquer quantidade de elétrons, algo que não pode ser alcançado por meio de modelos analíticos exatos. Isto nos permite adicionar elétrons em quantidades variáveis, incluindo o caso de um único elétron. Desta forma, é possível confinar aproximadamente um, dois e três elétrons livres dentro dos sistemas moleculares criados. Esta abordagem computacional representa uma oportunidade para aprimorar o estudo do confinamento eletrônico. Para a realização destes cálculos, construímos modelos moleculares manualmente calculados em *single point*².

Para o cálculo dos poliíons, empregamos a MOT para tratar os elétrons de valência destas estruturas a partir do modelo da partícula confinada. Para isso, o programa *MOPAC* (Stewart, 2016) foi a plataforma escolhida para otimizar os sistemas e utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) combinada a uma base adequada para moléculas orgânicas. As estruturas dos poliíons com grupos TIPS foram construídas manualmente e precisaram ser calculadas em *single point*.

Todos os cálculos foram realizados utilizando a plataforma computacional *Gaussian09* (Frisch et al., 2016).

4.1 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Através da plataforma computacional *Gaussian09* (Frisch et al., 2016), realizamos cálculos de nível *ab initio*, adotando a concepção de elétrons confinados a partir do nível de cálculo HF/LanL1MB, para os modelos moleculares montados

² Tipo específico de cálculo que é realizado em uma geometria molecular a partir de uma configuração de coordenadas atômicas específica.

manualmente e calculados em *single point*, e do nível de cálculo B3LYP/6-31G, para as moléculas reais, por meio da aplicação da MOT.

4.1.1 Hartree-Fock-Roothaan

O método de Hartree-Fock-Roothaan (HF) permitiu o cálculo de sistemas multieletrônicos, para a equação estacionária de Schrödinger (1926), buscando uma solução aproximada para o estado fundamental de uma molécula dentro da MOT. Assim, a partir de funções gaussianas, os orbitais atômicos que darão origem aos orbitais moleculares são tratados usando a teoria do campo médio, onde cada elétron interage individualmente com um campo gerado pelos demais elétrons e o núcleo (Roothaan, 1951). Para um sistema com camadas fechadas, a energia da parte eletrônica é determinada pela seguinte expressão:

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (10)$$

onde, J_{ij} e K_{ij} são integrais de Coulomb e de troca, e H_i são os valores da energia dos orbitais no campo do núcleo.

A MOT foi aperfeiçoada criando uma versatilidade de cálculos de estrutura eletrônica que permitiu diversas aplicações (Hurley; Lennard-Jones; Pople, 1953). Este modelo permite simular um ou mais elétrons interagentes em uma região espacial, se assemelhando ao modelo de partículas confinadas.

4.1.2 Função de Base LanL1MB

A função de base LanL1MB faz parte de um conjunto de funções de base LanL (Los Alamos National Laboratory) a partir do método ECP (Effective Core Potential), em que os elétrons das camadas internas formam um caroço para facilitar o tratamento de elétrons de núcleo. Esta função de base é comumente utilizada em sistemas com uma grande quantidade de elétrons, desde que o cálculo da função de onda de todos necessita de um alto custo computacional. A LanL1MB define os orbitais de valência para $l = 0, 1, \dots, L$, onde L é o maior número quântico do momento angular orbital do caroço (Hay; Wadt, 1985; Hay; Wadt, 1985; Hay; Wadt, 1985). Um potencial numérico efetivo do caroço U_l é definido para cada l e o potencial total é dado por:

$$U(r) = U_L(r) + \sum_{i=0}^{L-1} (U_i(r) - U_L(r)) \hat{P}_i, \quad (11)$$

onde \hat{P}_i é o operador de projeção do caroço.

4.1.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT), formulada nos anos 60, surge como uma nova maneira de descrever sistemas, sendo a partir da densidade eletrônica e equivalente às formulações que usam a função de onda. A DFT possibilita o estudo de propriedades como as energias dos orbitais de fronteira, eletronegatividade, entre outras (Hohenberg; Kohn, 1964; Kohn; Sham, 1965; Capelle, 2006).

Para os cálculos com DFT, utilizamos o funcional híbrido B3LYP, definido com uma combinação do funcional de troca proposto por Becke com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr. O funcional B3LYP é definido como descrito na Equação 12:

$$\begin{aligned} \text{B3LYP} = & 0,20E_x(\text{HF}) + 0,80E_x(\text{Slater}) + 0,72DE_x(\text{B88})\text{GGA} + \\ & 0,19E_c(\text{VWN})\text{LDA} + 0,81DDE_c(\text{LYP})\text{GGA}, \end{aligned} \quad (12)$$

onde E_x é a energia de troca, E_c é a energia de correlação e HF, B88, VWN, LYP são os termos Hartree–Fock, Becke (Becke, 1980), Vosko-Wilk-Nusair (Vosko; Wilk; Nusair, 1980), e Lee-Yang-Parr (Lee; Yang; Parr, 1988), respectivamente. O termo LYP dá as correlações local e não-local, enquanto o excesso da correlação local é dado pela expressão VWN. O funcional de troca B88 e o funcional de correlação LYP são as aproximações do gradiente generalizado (GGA), enquanto VWN corresponde à aproximação da densidade local (LDA).

4.1.4 Função de Base 6-31G

A função de base gaussiana 6-31G, adequada para moléculas orgânicas (Ditchfield; Hehre; Pople, 1971; Ditchfield; Hehre; Pople, 1972), é uma base do tipo valência tripla, ou seja, possui três componentes para descrever os elétrons de valência. Essa base é amplamente utilizada para modelar o comportamento dos orbitais atômicos.

Ela utiliza uma descrição diferente para os elétrons internos e elétrons de valência de um átomo. A composição da base é indicada pelos números que a nomeiam: seis funções gaussianas para descrever o núcleo, correspondendo à região mais próxima ao núcleo; uma função de valência contraída, composta por três gaussianas, para as regiões mais externas do átomo; e uma função de valência pura, que descreve os orbitais envolvidos nas ligações químicas.

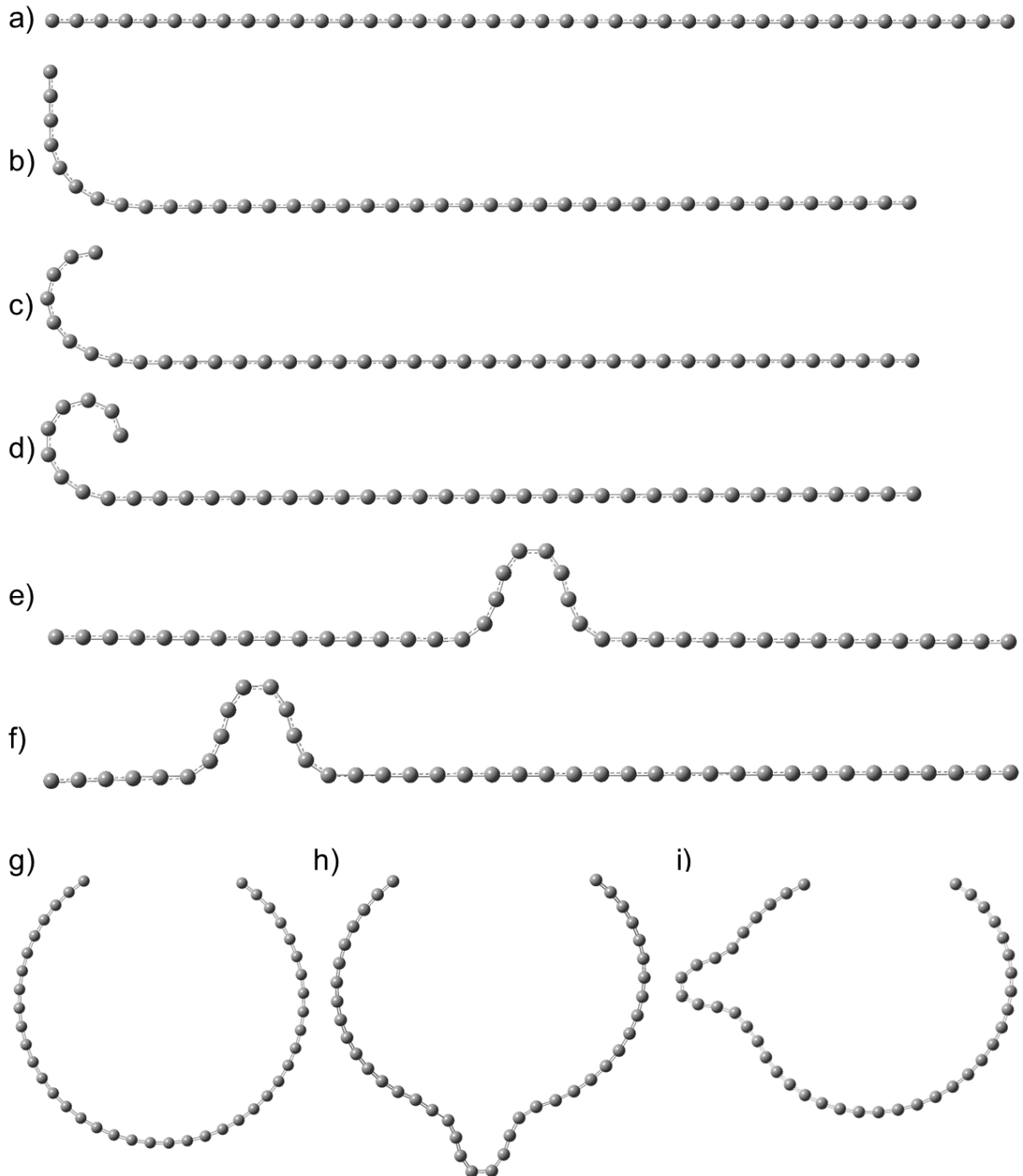
Para átomos mais pesados, como o carbono (C), silício (Si) e nitrogênio (N), a descrição das camadas interna e de valência se divide entre os orbitais s e p, respectivamente. Já para átomos mais leves, como o hidrogênio (H), utiliza-se um número menor de funções para representar os orbitais.

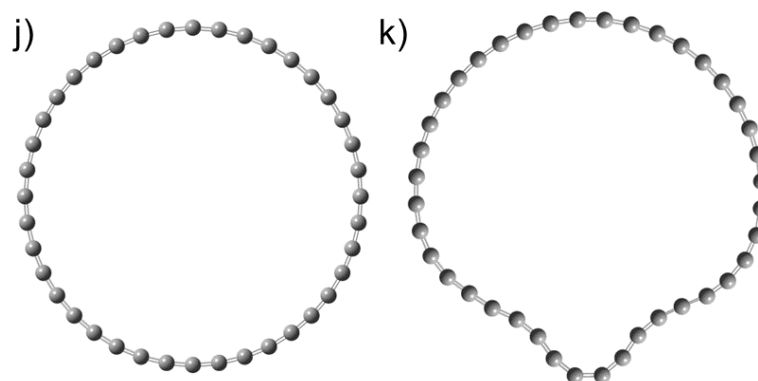
4.2 MODELOS MOLECULARES

Com o propósito de analisar as possíveis relações entre a MOT e o formalismo de da Costa, desenvolvemos modelos moleculares com geometrias diversas para analisar um sistema quântico contendo apenas elétrons, iniciando com um único elétron. Os modelos pertencentes ao mesmo tipo de topologia são isômeros topológicos, em que durante a transição contínua de uma estrutura, como a formação de deformações, desde que as ligações químicas se mantenham, mesmo variando ângulos e tamanhos, a informação topológica é preservada (Frisch; Wasserman, 1961). Assim, seria possível perceber como a geometria influencia na descrição eletrônica de um sistema.

Para isso, utilizamos funções de onda de carbono em cadeias unidimensionais, as quais são caracterizadas por possuírem apenas duas ligações por centro. A escolha do carbono como átomo base se deu devido à sua ampla aplicabilidade em nanoestruturas, e os átomos foram posicionados a uma distância típica de uma ligação π ressonante, aproximadamente 1,4 Å, garantindo a uniformidade das distâncias e dos ângulos de ligação. Os modelos moleculares possuem variações de localização de deformação, apresentando topologias tanto abertas quanto fechadas. A Figura 1 ilustra os tipos de sistemas geométricos construídos.

Figura 1 – Modelos moleculares construídos: a) intervalo de reta, b) intervalo de reta com região curva k_1 na extremidade, c) intervalo de reta com região curva k_2 na extremidade, d) intervalo de reta com região curva k_3 na extremidade, e) intervalo de reta com região curva central, f) intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro, g) intervalo de curva, h) intervalo de curva com região curva central, i) intervalo de curva com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro, j) circunferência e k) circunferência com região curva.





Fonte: A autora.

Os sistemas abertos e os sistemas fechados com deformação precisaram ser calculados em *single point* pelo método *ab initio* implementado no programa *Gaussian09* (Frisch *et al.*, 2016), de forma com que não comprometesse o nosso estudo a partir das geometrias criadas, garantindo a preservação das distâncias e ângulos de ligação. Para realizar cálculos de otimização de estruturas de topologia fechada sem deformações, empregamos o programa *MOPAC* (Stewart, 2016), especificamente o método semiempírico PM3.

O caso canônico é caracterizado por uma região reta, de topologia aberta, onde a condição de contorno de Dirichlet indica uma maior densidade eletrônica na parte central. Nosso sistema inicial é um intervalo de reta, onde todos os átomos formavam um ângulo de 180° . A partir desse intervalo de reta, criamos variações ao modificar a curvatura, a qual desconhecemos. Para isso, os modelos moleculares possuem uma região curva, variando entre ser central ou à esquerda.

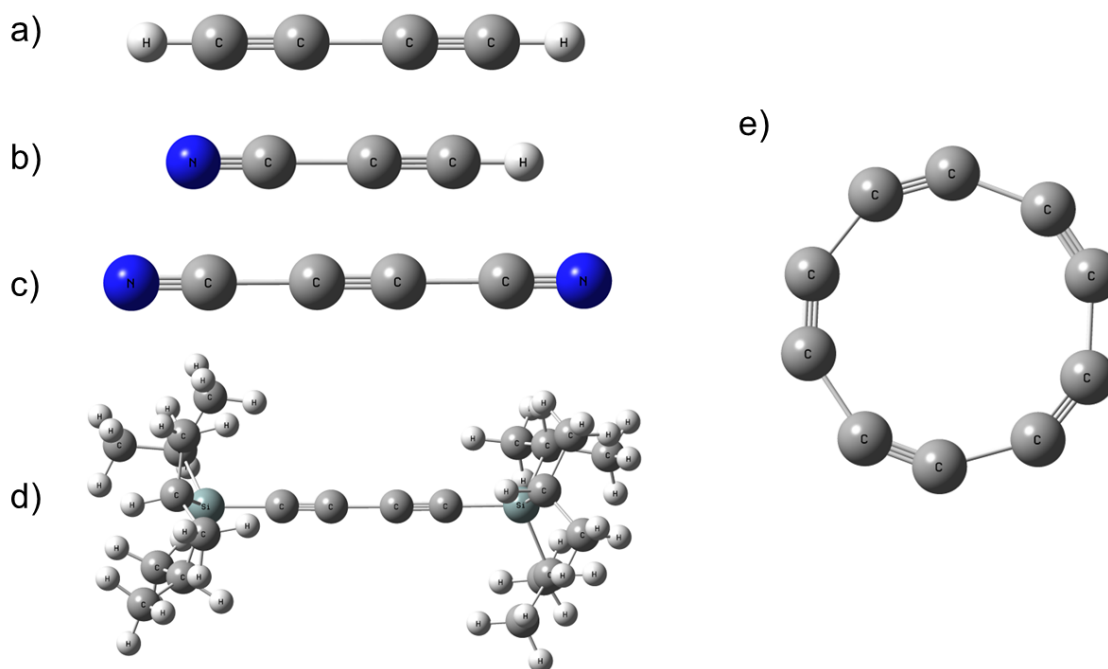
Considerando uma curvatura constante, construímos uma circunferência, sendo o nosso sistema de base para a topologia fechada. A partir da curvatura de uma circunferência, construímos variações de deformidade em concordância com as curvas construídas para modelos de topologia aberta, tornando a curvatura não nula. Replicamos os mesmos tipos de variações utilizados no intervalo de reta para o intervalo de curva, a fim de analisar curvas dentro de outra curva.

Construímos sistemas com regiões encurvadas para analisar as consequências de se ter um local da molécula funcionando como um potencial atrativo, avaliando se há comportamento semelhante ao previsto por Da Costa.

Estudos com esses sistemas visam aplicações em sistemas π ressonantes, como moléculas experimentais já sintetizadas, conhecidas como políinos. A

construção destes sistemas foi realizada manualmente, em que foram otimizados por meio do método semiempírico PM3 através do programa *MOPAC* (Stewart, 2016), com exceção dos poliínicos com TIPS terminais. A Figura 2 exemplifica os menores sistemas dos cinco tipos de poliínicos estudados.

Figura 2 – Modelos moleculares poliínicos: a) poliínicos com hidrogênios terminais, b) cianopoliínicos com nitrila e hidrogênio terminais, c) cianopoliínicos com nitrilas terminais, d) poliínicos com grupos triisopropilsilil (TIPS) terminais e e) ciclopoliínicos.



Fonte: A autora.

Os poliínicos foram construídos com variação de tamanho, de acordo com as referências experimentais utilizadas (Travers *et al.*, 1996; Eisler *et al.*, 2005; Tobe; Wakabayashi, 2005; Anderson, 2012; Gronowski; Kołos, 2022; Bianchi *et al.*, 2023). Também calculamos poliínicos teóricos para realizar uma comparação com os modelos moleculares realizados de acordo com a análise topológica, aberta ou fechada, referente à modelagem da partícula confinada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizamos o nível de cálculo HF/LanL1MB para o estudo do confinamento quântico, pois, além de só termos os primeiros orbitais ocupados, o método é uma via de comparação direta com o modelo canônico. Aqui, estudamos sistemas unidimensionais com um, dois e três elétrons a partir de uma estrutura molecular montada com as respectivas funções de onda dos átomos constituintes, zerando os núcleos e excluindo os elétrons, criando um sistema totalmente livre de campos interagentes. Esta abordagem remete a ideia de átomos fantasmas, o que nos fez chamar nossa metodologia de partícula em átomo fantasma (PIGA, do inglês *Particle in Ghost Atom*), em paralelo com a nomeação dada ao modelo canônico, PIB. O PIGA permite estudarmos o caso do confinamento multieletrônico, cuja solução analítica é impossível.

Este estudo só foi viável, pois foi realizado utilizando um programa computacional de química quântica. No programa *Gaussian09* (Frisch *et al.*, 2016), o seguinte sistema de comando foi usada como base para a realização dos cálculos com HF/LanL1MB: `%mem=1GB #p hf guess=core iop(2/12=1,6/81=1) pop=nbo lanl1mb message scf=(qc,maxcycle=3600,vshift=100)`.

Para os cálculos dos sistemas reais aproximadamente unidimensionais, os poliínos, utilizamos o nível de cálculo B3LYP/6-31G com o seguinte sistema de comando para estudar seus estados neutro e ânion: `%mem=1GB #p b3lyp/6-31G iop(2/12=1,6/81=1) scf=(dm,maxcycle=3600,vshift=100)`.

Ambas linhas de comandos são descritas por:

- `%mem=1GB` define 1 gigabite de memória RAM dedicada ao cálculo;
- `#p` gera saída adicional. Isto inclui mensagens no início e no final de cada link, fornecendo diversas informações dependentes da máquina (incluindo dados de tempo de execução), bem como informações de convergência de campo auto consistente (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*);
- `guess=core` se trata do palpite inicial para a função de onda para o Hartree-Fock, comandado pelo `guess`. Apenas sendo útil com uma opção, `core` é a opção que solicita que o hamiltoniano central seja diagonalizado para formar a estimativa inicial;

- *iop(2/12=1, 6/81=1)* permite que o usuário defina opções internas (variáveis no sistema comum /IOp/) para valores específicos, definido por (*sobreposição_a/opção_a = valor_a, sobreposição_b/opção_b = valor_b*), que define o número da opção na sobreposição para o valor. *2/12=1* se refere ao controle de abortamento por aglomeração, sendo o valor 1 para interromper a execução apenas para distâncias atômicas zero, e *6/81=1* se refere à impressão da energia cinética dos orbitais, sendo o valor 1 para os 5 primeiros ocupados e os 5 virtuais mais baixos;
- *massage* realiza cálculos de contrapeso (remove a molécula mas deixa suas funções de base);
- *pop=nbo* controla a impressão de orbitais moleculares e análise populacional de carga atômica a partir da análise do orbital de ligação natural (NBO, do inglês *Natural Bond Orbital*) (Foster; Weinhold, 1980; Reed; Weinhold, 1983; Reed; Weinhold, 1985; Reed; Weinstock; Weinhold, 1985);
- *scf=(qc,maxcycle=3600)* se trata da SCF (Kudin; Scuseria; Cancès, 2002), um método de convergência para obtenção da energia mínima do sistema. O *qc* solicita o uso de um procedimento SCF quadraticamente convergente, que por padrão, isto envolve pesquisas lineares quando longe da convergência e passos de Newton-Raphson quando próximos (a menos que a energia suba). Este método é mais lento do que o SCF normal, mas é mais confiável (Bacskay, 1981). Em alguns casos, *qc* precisou ser trocado por: ou *xqc*, que adiciona uma etapa extra, caso o SCF de primeira ordem não tenha convergido; ou *dm*, que solicita o uso do programa SCF de minimização de intervalo de reta (Seeger; Pople, 1976) e geralmente é inferior a *qc*, desta forma, sendo utilizado como último recurso e em sistemas menores. *Maxcycle* define o número máximo de Ciclos SCF permitidos, que por conta do tamanho do sistema, 3600 ciclos foram definidos para certificar a convergência. *Vshift* muda as energias orbitais em $N \cdot 0,001$ (isto é, N miliHartrees), sendo o padrão de $N = 100$. Esta opção desativa o arquivamento automático.

5.1 SISTEMAS COM UM, DOIS E TRÊS ELÉTRONS CONFINADOS

Estudamos sistemas unidimensionais com um, dois e três elétrons, a partir de modelos moleculares construídos com as respectivas funções de onda dos átomos

constituintes, zerando os núcleos e excluindo os elétrons, criando um sistema totalmente livre de campos interagentes.

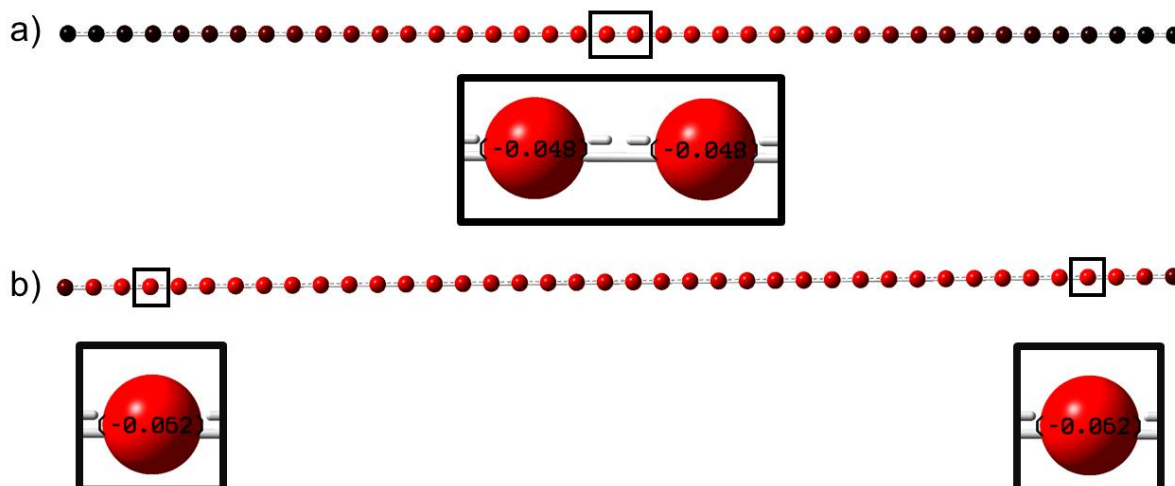
Nosso objetivo é observar dois principais nuances: se, ao encurvar os sistemas na região central, haverá maior concentração de carga no átomo central, destacando o efeito previsto pela equação de Schrödinger combinado ao encurvamento proposto por Da Costa, que resulta em um potencial negativo (atrativo); e se, ao introduzir um encurvamento em uma região não central, o elétron tenderia a se localizar preferencialmente nessa região, em concordância com o comportamento preconizado por Da Costa. Assim, analisamos o comportamento desses elétrons na estrutura, o que permitiu prever fenômenos que podem ocorrer em dispositivos eletrônicos moleculares ou nanoestruturados.

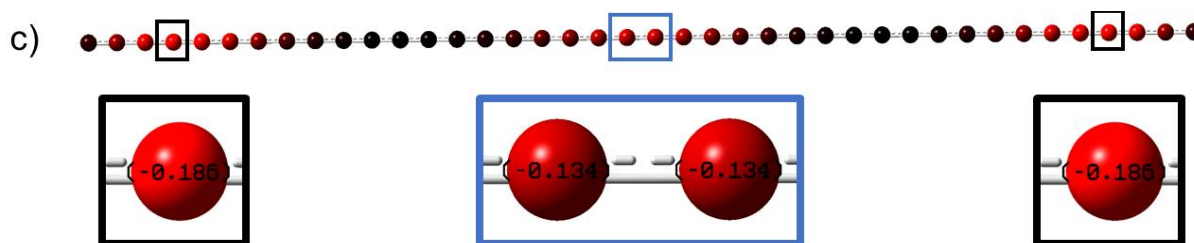
Para uma melhor visualização dos valores em unidades de carga (u.c.), que estão em unidades atômicas, nas regiões definidas de concentração eletrônica, as imagens apresentam um zoom nas áreas onde a carga é máxima. A grandeza da carga é representada pela cor do contorno do zoom: preto > azul > verde.

5.1.1 Sistemas de Topologia Aberta

Inicialmente, calculamos um modelo de intervalo de reta, no qual se espera que a concentração máxima de carga negativa ocorra exatamente na região central do sistema, seguindo o caso convencional ilustrado pela Figura 3.

Figura 3 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.





Fonte: A autora.

Ao observarmos a distribuição de carga no intervalo de reta com apenas um elétron, notamos que a maior concentração ocorre na parte central. A densidade diminui à medida que nos afastamos do centro, o que é representado pelos átomos escurecendo, sendo os átomos totalmente pretos os neutros, ou seja, sem carga alguma.

Classicamente, esperaríamos uma distribuição igualitária do elétron, mas, de acordo com a mecânica quântica, o meio da região deve apresentar maior densidade, e estamos vendo, até onde pudemos encontrar, pela primeira vez que um cálculo usando a MOT comprova isso. A carga atinge um valor máximo de aproximadamente $-0,048$ u.c..

No sistema com dois elétrons, a concentração de carga é uniforme, espalhando-se por quase todo o sistema, com um valor máximo próximo às extremidades ($-0,062$ u.c.), indicando uma repulsão eletrônica. No caso trieletrônico, observamos três regiões distintas de carga, localizadas de maneira simétrica. A região central tem um valor médio de $-0,134$ u.c., enquanto as regiões nas extremidades apresentam aproximadamente $-0,186$ u.c. Esse maior valor próximo às bordas pode ser atribuído à necessidade de uma maior repulsão eletrônica.

Realizamos uma análise da energia obtida para regiões lineares de diferentes tamanhos pelo PIB e pelo PIGA. A Tabela 1 mostra os valores do comprimento da região (L), da energia calculada pelo PIB (E_{PIB}) e aquelas calculadas para um sistema molecular de mesmo tamanho usando átomos fantasmas (E_{MOT}).

Tabela 1 – Número de carbonos (#C), tamanho do sistema (L), energias calculadas pelo PIB (E_{PIB}) e energias calculadas pelo MOT (E_{MOT}).

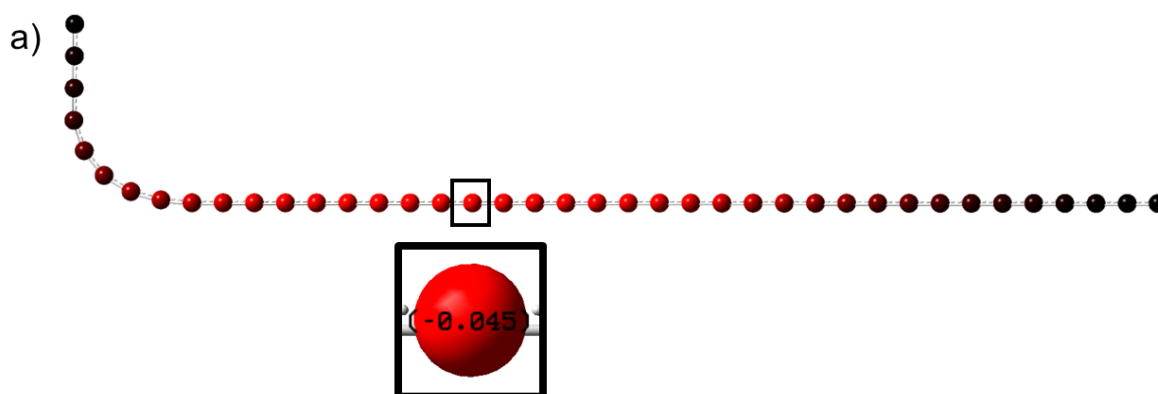
#C	L (Å)	E_{PIB} (eV)	E_{MOT} (eV)
5	5.684	1.164	8.733
10	12.789	0.230	8.353
15	19.894	0.095	8.264
20	26.999	0.052	8.231
25	34.104	0.032	8.214
30	41.209	0.022	8.205
35	48.314	0.016	8.199
40	55.419	0.012	8.196
45	62.524	0.010	8.193
50	69.629	0.008	8.191

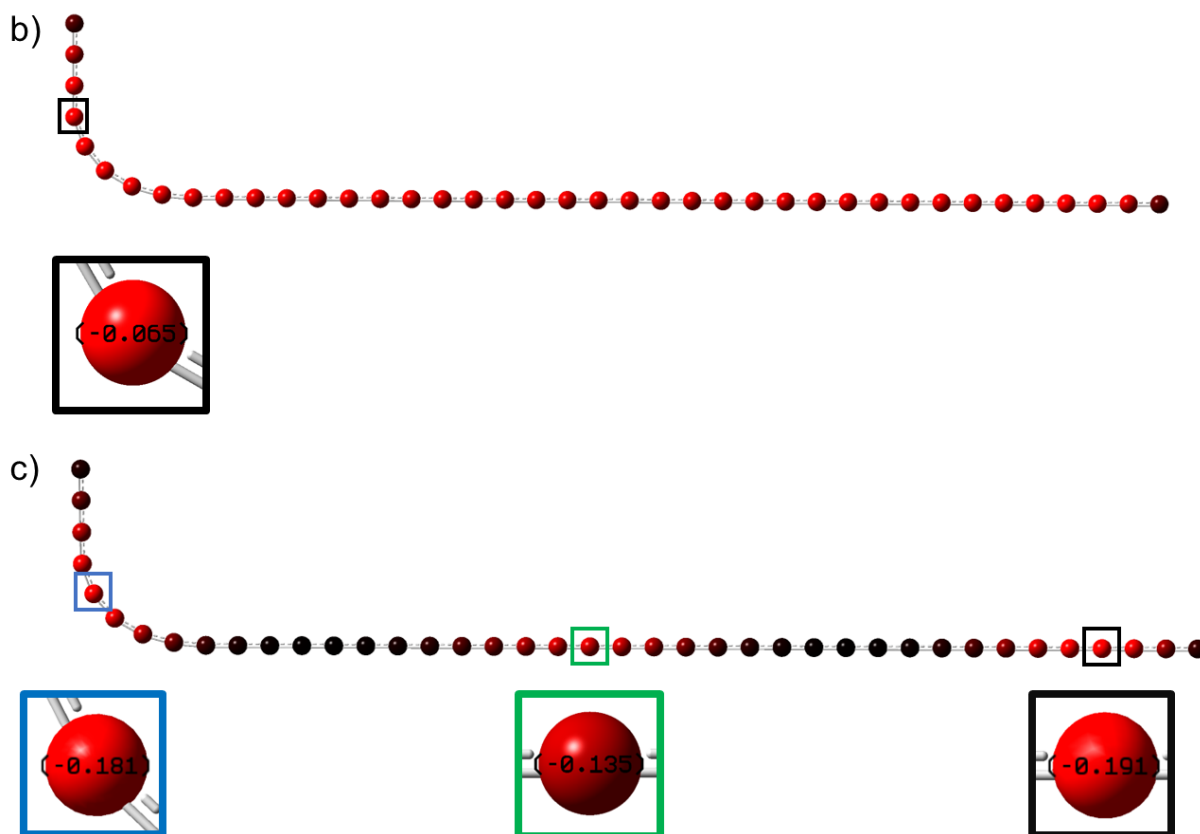
Fonte: A autora.

Segundo o PIB, a energia tende a zero quando L tende ao infinito. Para um tamanho acima de cinco angstroms, a energia já é menor que um elétron-volt, aproximando-se de zero perto de trinta angstroms. Essa previsão não parece realista, uma vez que um elétron não pode perder totalmente sua energia cinética.

Buscamos estudar se haveria efeitos do GIP ao localizarmos uma curva na extremidade do intervalo de reta. A Figura 4 ilustra como o potencial atrativo da deformação se manifesta para o caso do intervalo de reta com região curva k_1 , com curvatura que desconhecemos, na extremidade.

Figura 4 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva k_1 na extremidade: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.



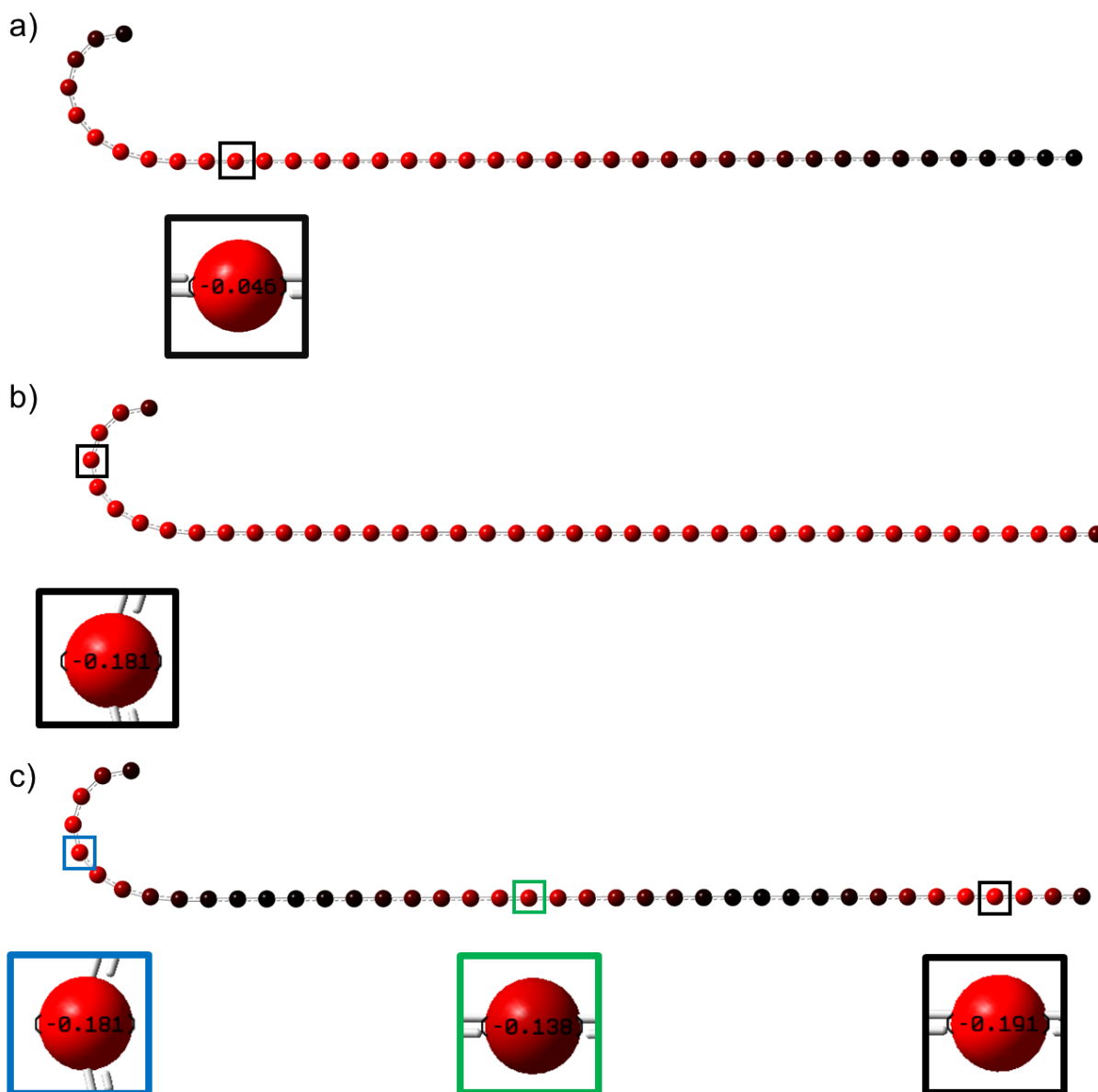


Fonte: A autora.

Observamos que a concentração de carga no caso unieletrônico se desloca levemente, cerca de três átomos, na direção da região encurvada, não sendo mais a região central a de maior probabilidade. O suave encurvamento na extremidade do intervalo de reta resultou em uma carga máxima de $-0,045$ u.c. Para o caso com dois elétrons, a concentração de carga parece seguir o mesmo padrão dos sistemas anteriores e se espalha uniformemente. Neste sistema, a carga tem valor máximo na região curvada, com carga máxima de $-0,065$ u.c. No caso trieletrônico, observamos novamente três regiões bem definidas de carga. Elas estão na região mais oposta à curva, na região central do intervalo de curva e na região encurvada (onde o valor é máximo). Seus valores máximos são $-0,191$, $-0,135$ e $-0,181$ u.c., respectivamente.

Em sequência, buscamos alterar a curvatura para uma mais acentuada do que k_1 , que chamamos de k_2 , originando o intervalo de reta com região curva k_2 na extremidade. Observamos os resultados deste sistema na Figura 5.

Figura 5 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva k_2 na extremidade: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.



Fonte: A autora.

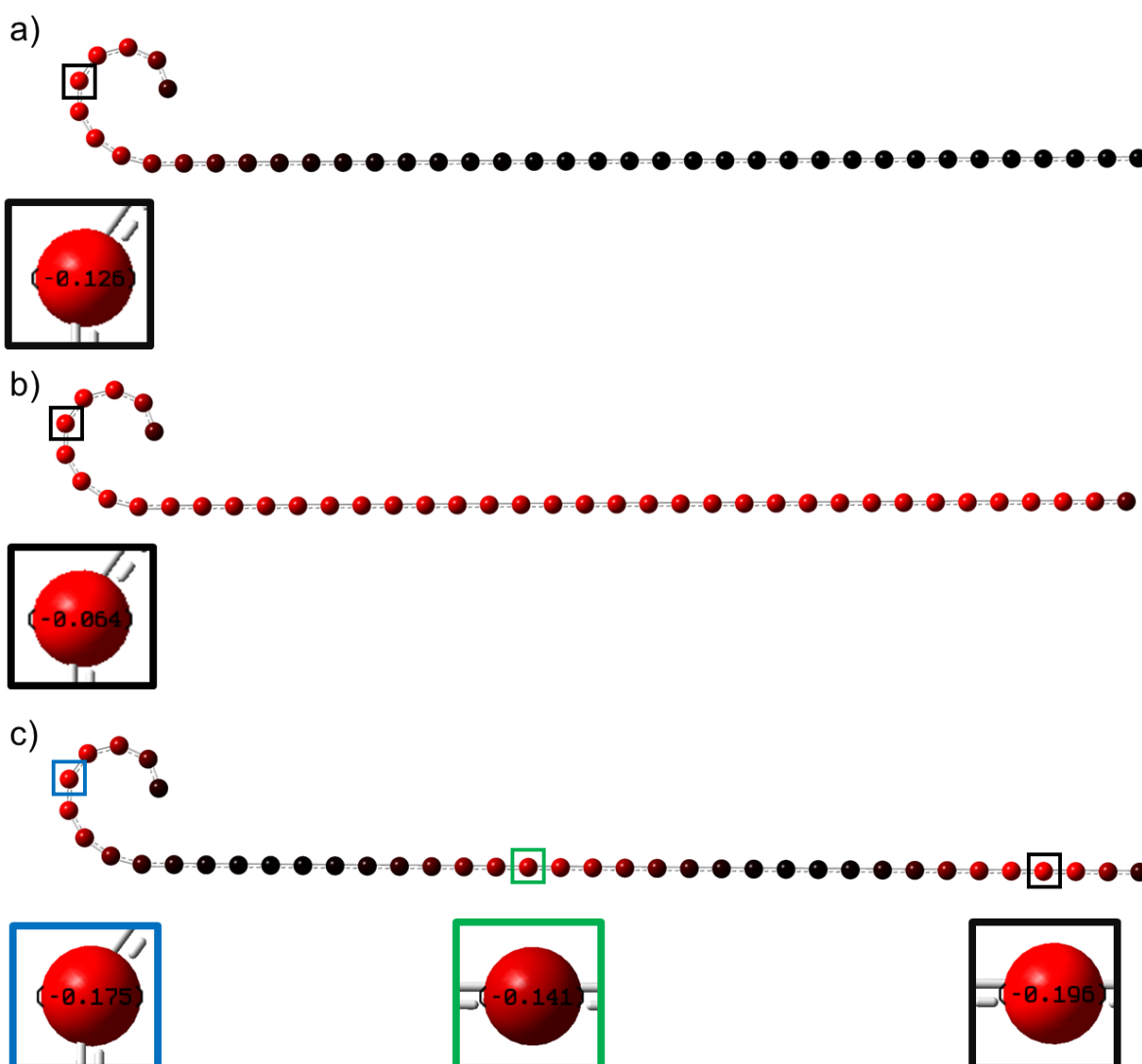
Ao aumentar a curvatura em relação ao caso de curvatura k_1 , observamos um deslocamento maior da região com carga máxima, que agora está bem próxima da região encurvada. A carga máxima observada foi de $-0,046$ u.c. No caso com dois elétrons, o espalhamento uniforme se repetiu. A carga tem valor máximo na região curvada, com carga máxima de $-0,181$ u.c., valor significativamente maior do que no sistema de curvatura k_1 .

No caso trieletrônico, há três regiões de carga bem definidas. Elas estão, mais uma vez, na região mais oposta à curva, na região central do intervalo de curva e na

região encurvada (onde o valor é máximo). Seus valores máximos são $-0,191$, $-0,138$ e $-0,181$ u.c., respectivamente. Note que o padrão dos valores máximos no caso trielétrônico é semelhante nos casos de curvatura k_1 e k_2 . Isso pode ser relacionado ao potencial de repulsão, que aumenta à medida que o número de elétrons cresce.

Por fim, alteramos a curvatura uma última vez, sendo ela ainda mais acentuada do que k_2 , e intervalo de reta com região curva k_3 na extremidade. A Figura 6 representa os sistemas analisados.

Figura 6 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva k_3 na extremidade: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.



Fonte: A autora.

Quando aumentamos ainda mais a curvatura em relação aos casos de curvatura k_1 e k_2 , notamos um deslocamento ainda maior da região com carga

máxima, que agora está localizada dentro da própria região encurvada. A carga máxima observada foi de $-0,0126$ u.c., um valor consideravelmente maior do que nas curvaturas anteriores. Nitidamente, percebemos que há um efeito geométrico natural.

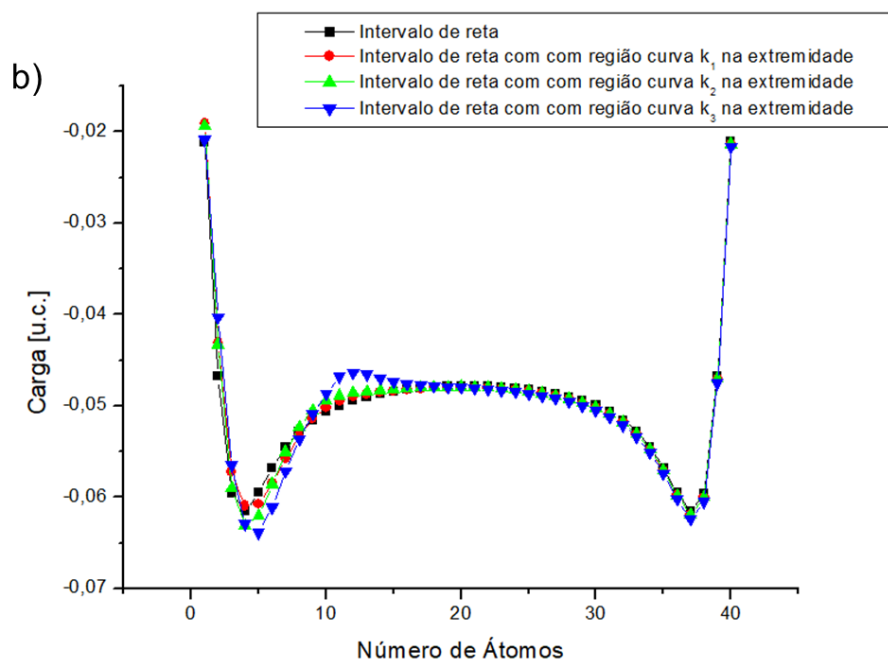
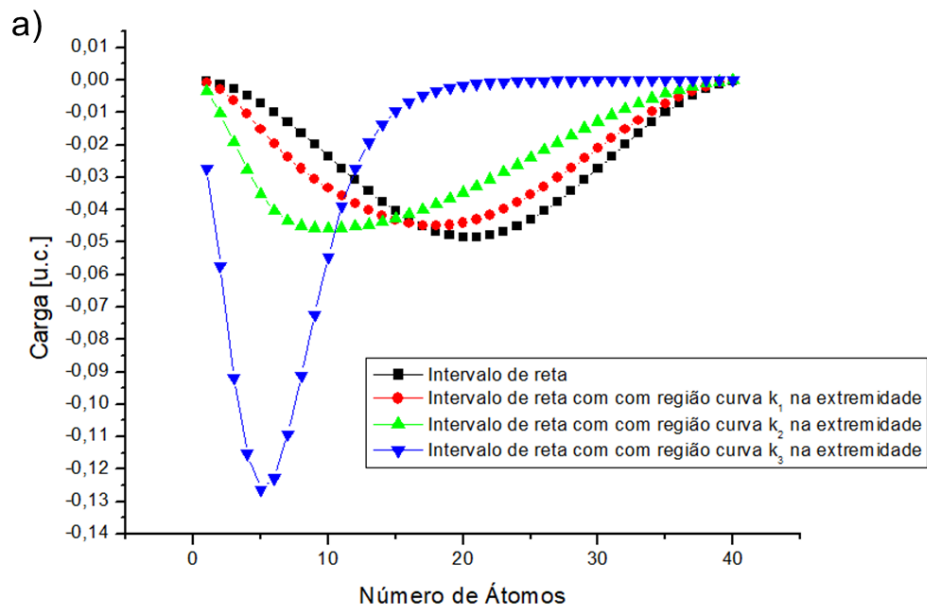
Para o caso com dois elétrons, mesmo com o espalhamento uniforme e o efeito da repulsão, a carga alcança seu valor máximo na região curvada, totalizando $-0,064$ u.c. No caso trieletrônico, novamente, encontramos três regiões de carga bem definidas. Elas estão, mais uma vez, na região mais oposta à curva, na região central do intervalo de curvatura e na própria região encurvada. Seus valores máximos são $-0,196$, $-0,141$ e $-0,175$ u.c., respectivamente. Note que, à medida que aumentamos a curvatura, a carga na região da extremidade oposta também aumenta. O potencial de repulsão parece se tornar maior à medida que a curvatura cresce, mostrando-se inversamente proporcional a $k(s)$.

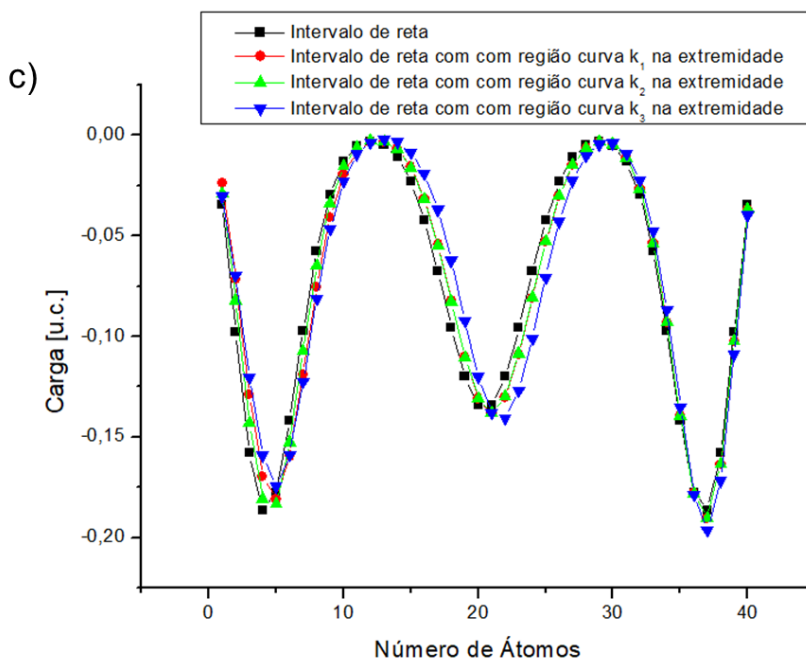
Ao curvar ligeiramente a extremidade do intervalo de reta, transformando-o em um intervalo curvo, observamos um padrão semelhante nos casos com um, dois e três elétrons. A diferença está na posição de maior concentração, que se desloca em direção à região que sofreu a alteração. À medida que aumentamos essa curvatura, a carga é deslocada ainda mais até atingir um limite em que a concentração se torna totalmente localizada na região curvada.

O padrão de concentração para um elétron pode ser explicado utilizando o potencial atrativo de Da Costa, mas os casos com dois e três elétrons podem ter seus padrões explicados pela interação energética entre os elétrons confinados. Observa-se que, quando temos apenas um elétron no sistema, a energia cinética tende a diminuir à medida que aumentamos a curvatura. Para o sistema com dois elétrons, observamos sempre energias iguais para ambas as partículas, o que explica o espalhamento uniforme observado nesses casos. Por fim, nos casos com três elétrons, temos três diferentes níveis de energia e, conseqüentemente, uma divisão em três regiões de maior concentração eletrônica.

No Gráfico 1, é possível ver um gráfico da posição do átomo no sistema versus sua carga, feito para os casos unieletrônicos, dieletrônicos e trieletrônicos para os intervalos de reta com com regiões curvas k_1 , k_2 e k_3 na extremidade.

Gráfico 1 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalos de reta com com regiões curvas k_1 , k_2 e k_3 na extremidade: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.





Fonte: A autora.

As regiões de mínimo no gráfico representam a região de maior carga negativa (regiões vermelhas), logo, com maior probabilidade de encontrar elétrons. As regiões de máximo correspondem aos átomos neutros (regiões pretas). Perceba que, à medida que aumentamos a curvatura no caso unieletrônico, observamos um mínimo cada vez maior. Isso demonstra o aumento da concentração eletrônica na região de maior curvatura. Nos sistemas com dois e três elétrons, torna-se evidente o aumento do efeito do potencial de repulsão. Note que, em todos os casos, o número de mínimos é proporcional ao número de elétrons.

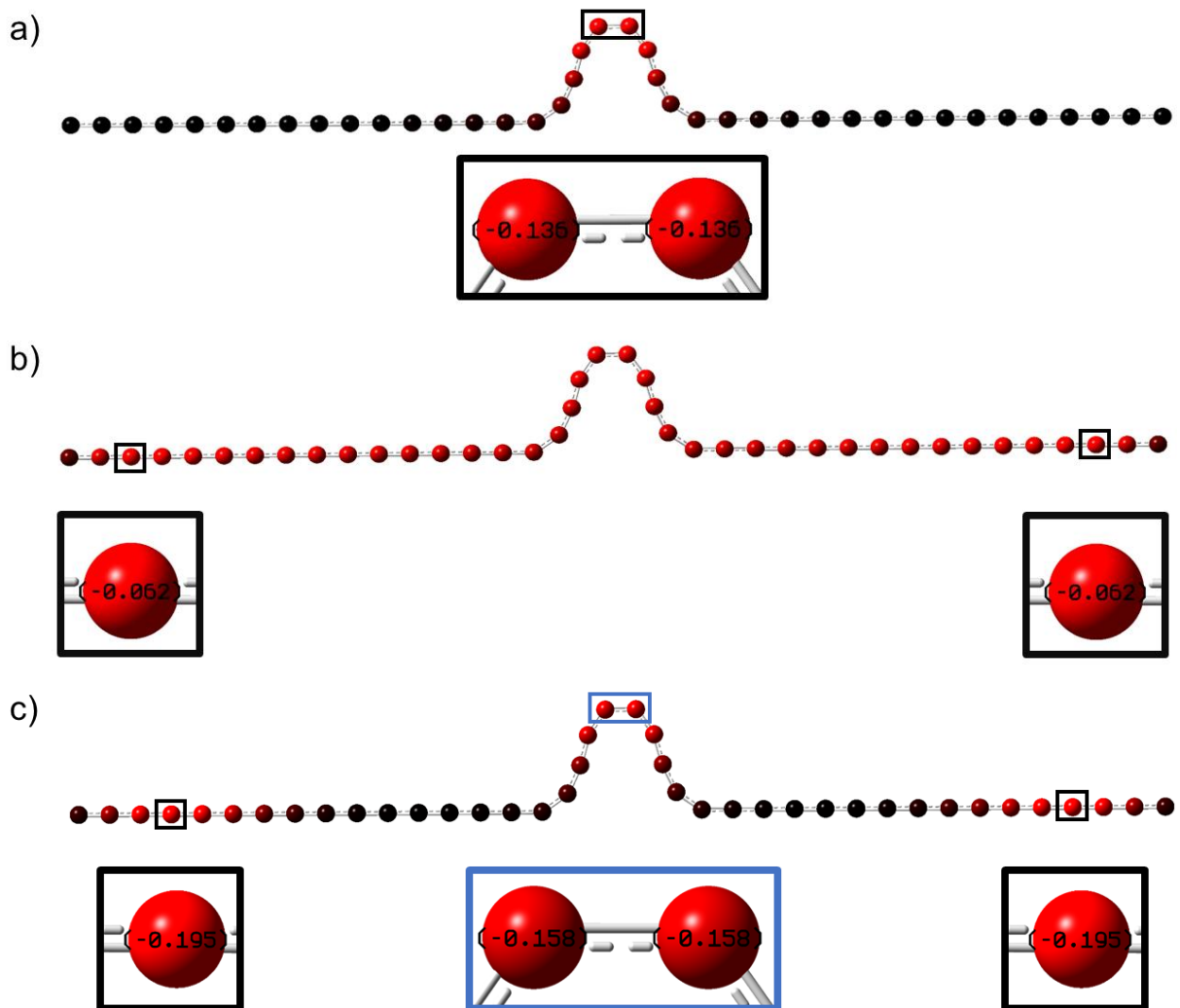
De maneira geral, nossos resultados indicam que, no caso unieletrônico, ocorre a criação de um potencial atrativo, resultando em uma maior densidade de carga na região de maior curvatura. Em comparação com os intervalos retos, nos intervalos curvos, a intensidade se desloca e aumenta à medida que aumentamos a deformação da extremidade. Já nos casos com mais de um elétron, é possível observar o potencial de repulsão tornando-se cada vez mais presente à medida que aumentamos o número de elétrons.

A demonstração do efeito geométrico decorrente da curvatura de um sistema pode ser explicada pela sobreposição de funções de onda. Mesmo que os átomos estejam zerados, suas funções de onda estão preservadas. Ao deformarmos a

estrutura das funções de onda, que estão no mesmo plano, ocorre a sobreposição, representada matematicamente como a curvatura da curva.

Posicionamos agora uma curva na região central do intervalo de reta, ilustrado na Figura 7, buscando observar se a nova curvatura na região que estaria com maior distribuição, segundo PIB, concentra mais elétrons.

Figura 7 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva central: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.



Fonte: A autora.

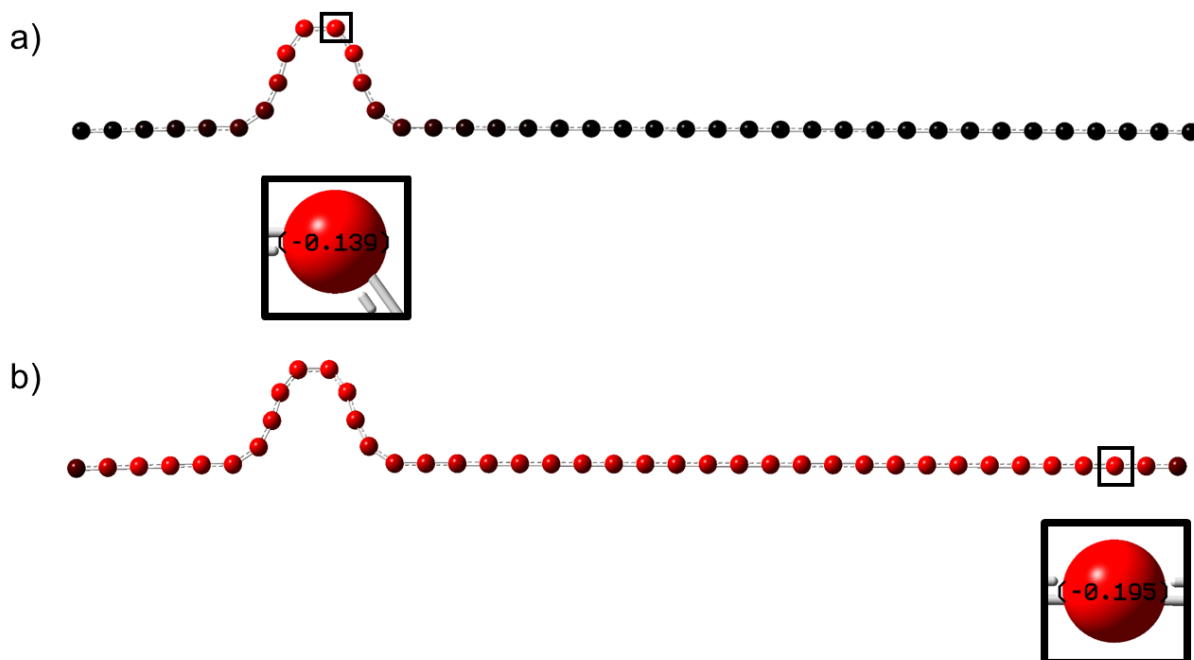
Ao analisar a distribuição eletrônica, observamos efeitos geométricos previstos pelo formalismo de Da Costa, embora identifiquemos uma concentração eletrônica semelhante ao modelo canônico. A única diferença é percebida pela quantidade de carga entre o intervalo linear e o novo sistema.

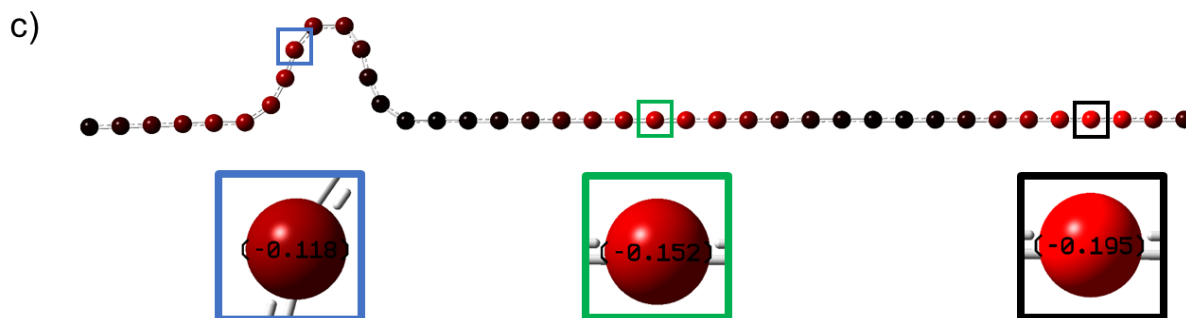
A carga máxima na região encurvada, situada no centro do sistema, é significativamente maior do que no caso convencional, alcançando cerca de $-0,136$ u.c., o que indica uma maior atração de carga devido ao aumento da curvatura. No sistema com dois elétrons, a carga se distribui uniformemente, espalhando-se por quase todo o sistema. O valor máximo da carga ocorre no intervalo onde a deformação é máxima, no centro ($-0,055$ u.c.), possivelmente resultado da atração devido à curvatura proposta por Da Costa. Nas extremidades, a carga é de $-0,062$ u.c.

No caso trieletrônico, observam-se três regiões distintas de carga, localizadas de forma simétrica. Uma delas está na região central, com um valor médio de $-0,158$ u.c., enquanto as outras duas estão nas regiões próximas das extremidades, com aproximadamente $-0,195$ u.c. Esse maior valor afastado do centro do sistema pode ser consequência da necessidade de uma maior repulsão eletrônica.

Para verificarmos se a deformação do sistema foi a causa do aumento da concentração eletrônica no intervalo de reta com região curva central, deslocamos a região curva à esquerda, ilustrada pela Figura 8.

Figura 8 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.





Fonte: A autora.

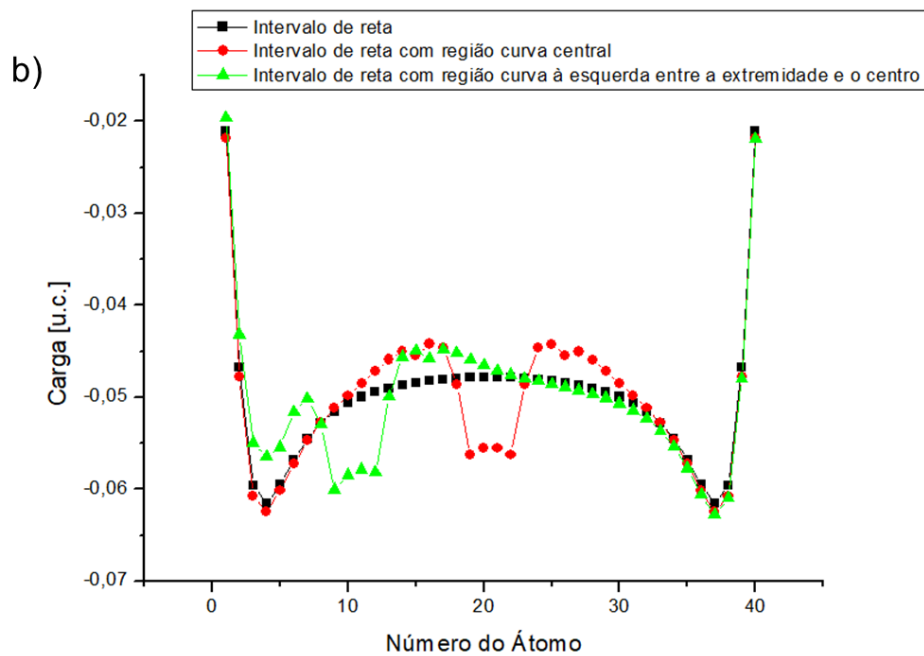
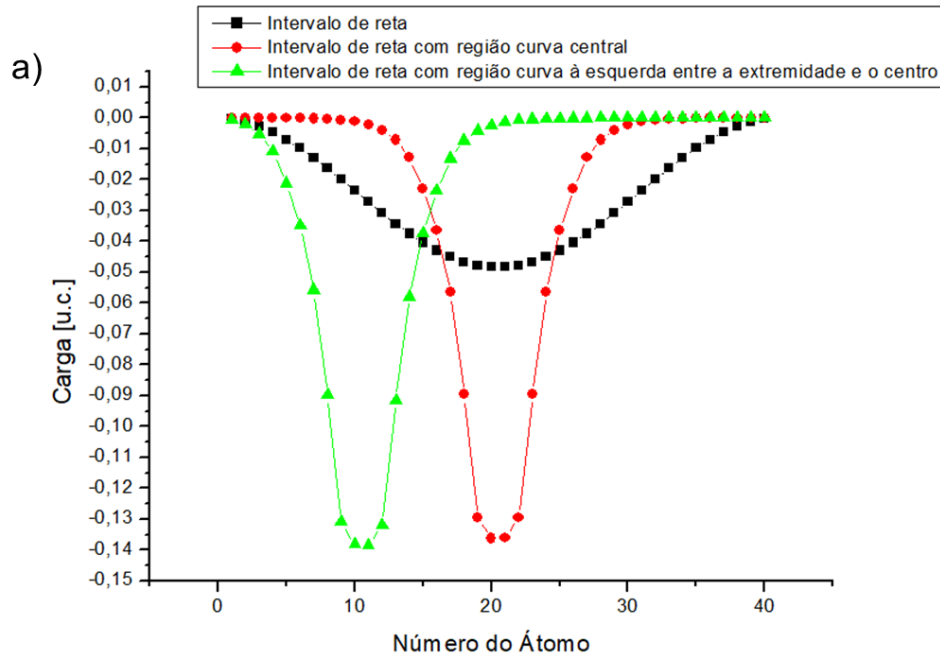
Observamos que a concentração de carga no caso unieletrônico acompanha a região encurvada, indicando que não há dependência da carga máxima com a região central. Qualquer encurvamento no intervalo de reta resultaria na formação de um potencial atrativo, conforme descrito por Da Costa, e é possível perceber isso no nosso sistema. Praticamente não houve variação na carga em comparação com a curva no centro, tendo esse sistema de encurvamento próximo à extremidade uma carga máxima de $-0,139$ u.c..

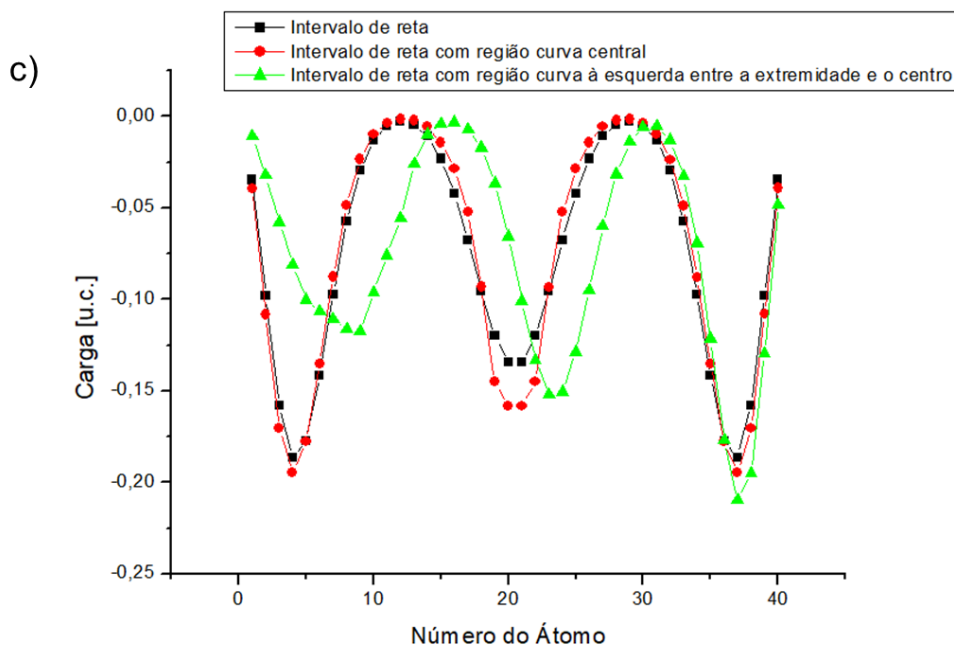
Para o caso com dois elétrons, a concentração de carga parece seguir o mesmo padrão dos sistemas anteriores e se espalha uniformemente. A carga tem valor máximo na região oposta à região curvada (que possui $-0,058$ u.c.), com carga máxima de $-0,063$ u.c., o que acreditamos ser consequência da repulsão eletrônica causada pela deformação.

No caso trieletrônico, observamos mais uma vez três regiões bem definidas de carga. Elas estão na região mais oposta à curva, na região central e na região lateral da deformação. Seus valores são aproximadamente $-0,195$, $-0,152$ e $-0,118$ u.c., respectivamente.

Esta relação entre a concentração de carga e a região curvada pode ser melhor observada no Gráfico 2, a partir de um gráfico da posição do átomo no sistema e sua carga para os sistemas de intervalo de reta, intervalo de reta com região curva central e intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro unieletrônicos, dieletrônicos e trieletrônicos. Cada ponto do gráfico representa um átomo, sendo que ele inicia na posição 1, e é importante salientar que cada modelo tem quarenta átomos.

Gráfico 2 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta, intervalo de reta com região curva central e intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.





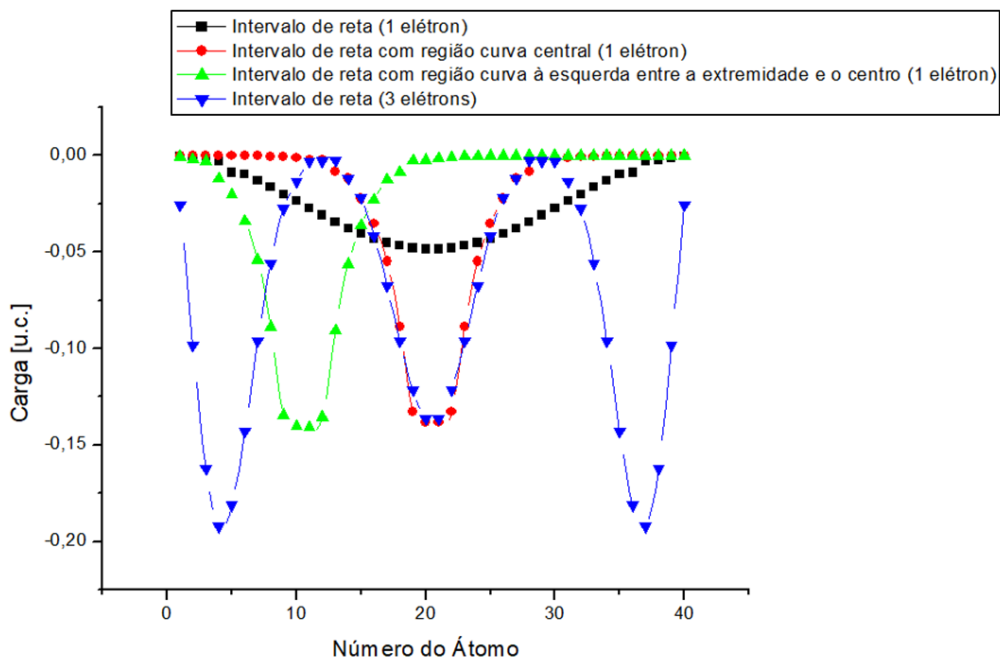
Fonte: A autora.

As regiões de mínimo no gráfico representam a região de maior carga negativa (regiões vermelhas), logo, com maior probabilidade de encontrar elétrons. As regiões de máximo correspondem aos átomos neutros (regiões pretas). Como discutido anteriormente, ao considerarmos um único elétron e adicionarmos uma curvatura, um potencial atrativo é criado, resultando em uma maior densidade de carga na região de maior curvatura.

Para os casos com mais de um elétron, é possível observar o potencial de repulsão tornando-se mais presente à medida que aumentamos o número de elétrons. Fica claro que a densidade de carga tende a ser máxima em regiões onde a curvatura é máxima. Note que a curvatura é tão dominante que, no caso com dois elétrons, cria picos onde a curvatura está localizada, fora da região de máxima concentração.

Como estamos interessados em analisar a distribuição de carga além da padrão oferecida pelo software, sendo referente a Mulliken, observamos os resultados para os intervalos de reta, sem e com região curva, a partir do NBO, que representa a densidade eletrônica máxima. Para visualizar a distribuição, plotamos o Gráfico 3.

Gráfico 3 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta, com um e três elétrons, intervalo de reta com região curva central e intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro, com um elétron, para o NBO.



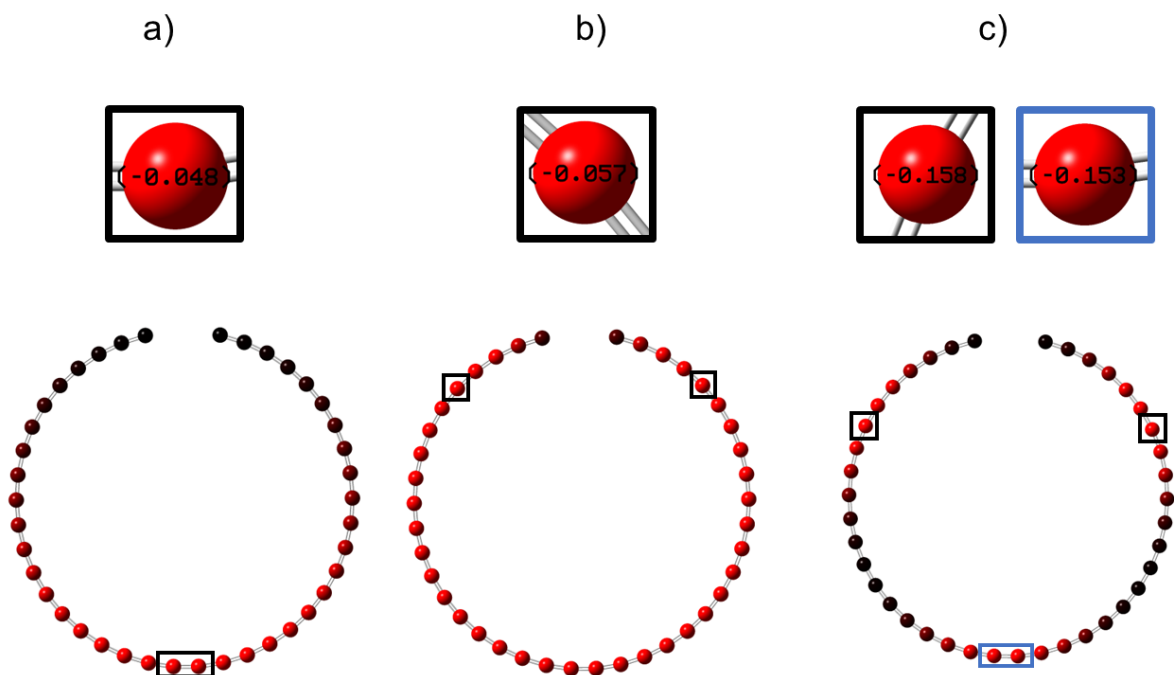
Fonte: A autora.

Percebemos uma semelhança entre os padrões dos sistemas com um elétron, do Gráfico 2a, e do sistema com três elétrons do intervalo de reta, presente no Gráfico 2c, indicando a mesma distribuição de carga. Seja pela escala de Mulliken ou NBO, o padrão de distribuição de carga na região linear com apenas um elétron segue o previsto pelo PIB. Ao deformarmos uma região do sistema, seja central ou deslocada do centro, esta concentração se acentua, o que não é previsto pelo PIB, mas sim pelo GIP.

As três caixas de confinamento percebidas pelo sistema linear com três elétrons demonstram um comportamento curioso: a região de máximo central coincide com a região de máximo do intervalo de reta com região curva central com um elétron. Acreditamos que a repulsão entre os três elétrons cause o mesmo efeito observado pela contribuição da curvatura do sistema, resultando em uma mesma região espacial para a localização de um elétron. Isto demonstra que o potencial de repulsão sobre o elétron se compara ao potencial geométrico criado pela curva central.

Analizamos também o sistema aberto mais próximo de um sistema fechado, um intervalo de curva com curvatura constante. O objetivo era observar o comportamento de um sistema quase análogo, estruturalmente, a um sistema de topologia fechada, mesmo que ainda aberto. Esperamos que o modelo intrínseco de confinamento seja corroborado pelo cálculo, assim como no sistema reto. Nossos resultados estão ilustrados na Figura 9.

Figura 9 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de curva: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.



Fonte: A autora.

Como se pode observar, o caso de um único elétron presente no sistema resultou na concentração na zona central do intervalo de curvatura. Este resultado é previsto por Schrödinger (1926), tal qual como o resultado do intervalo de reta, o que acreditamos ser consequência dos valores constantes de intervalo de curvatura das curvas, em que temos igualado a 0 para o intervalo de reta e igualado a $1/R$ para o intervalo de curva. Ao comparar os resultados para sistemas com dois e três elétrons, também observamos comportamentos semelhantes ao intervalo de reta.

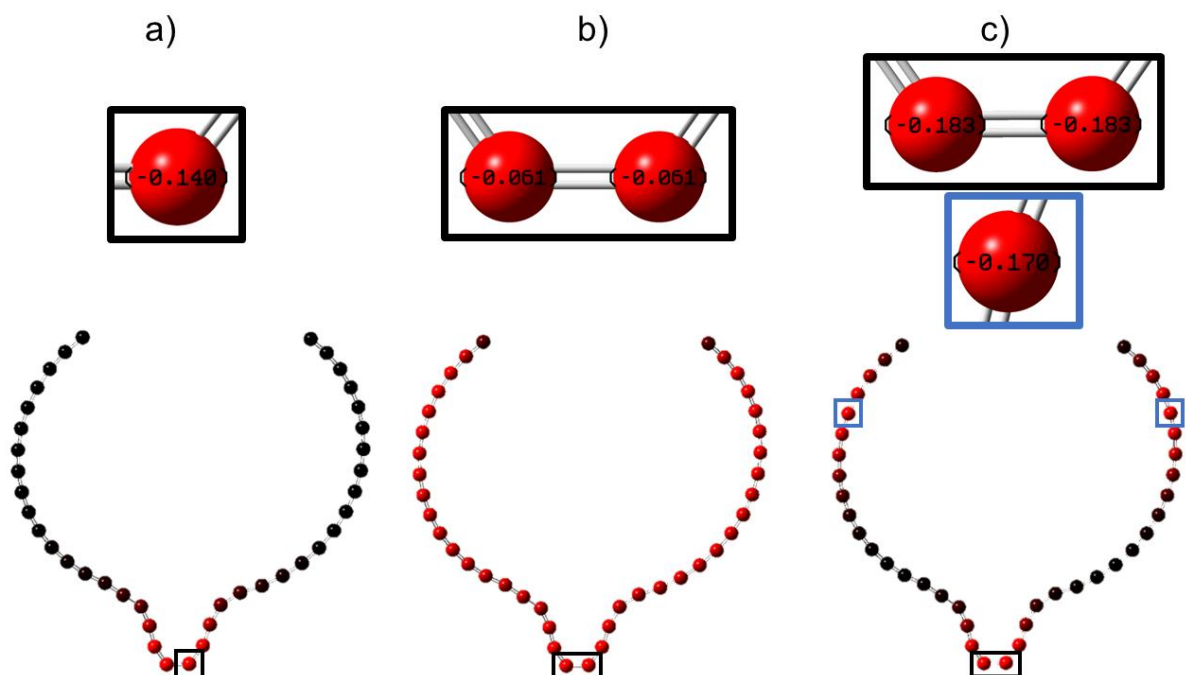
No caso com dois elétrons, o intervalo de curvatura apresenta uma maior concentração de carga nas extremidades, atingindo $-0,057$ u.c.. Com a adição de mais um elétron, a formação de três regiões concentra cargas com valores iguais nas

regiões terminais, sendo equivalente a $-0,158$ u.c., e outro valor na região central, atingindo $-0,153$ u.c..

Estes valores estão um pouco diferentes do valor no intervalo de reta, o que nos indica que para este sistema de uma curvatura não nula, a concentração eletrônica se distribui de forma mais suave dentro da estrutura. No modelo com curvatura nula, observamos um aumento drástico nos valores nas extremidades, atingindo $-0,186$ u.c. para o intervalo de reta e $-0,158$ u.c. para o intervalo de curvatura.

Dado que realizamos cálculos para sistemas como o intervalo de reta com região curva central e à esquerda decidimos investigar os intervalos de curvatura mencionados dentro do intervalo de curva, ainda com curvatura constante mesmo que o sistema de intervalo de curva não possui curvatura igual a 0, o que poderia causar uma disputa de curvatura dentro do sistema. A Figura 10 apresenta nossos resultados.

Figura 10 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de curva com região curva central: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.



Fonte: A autora.

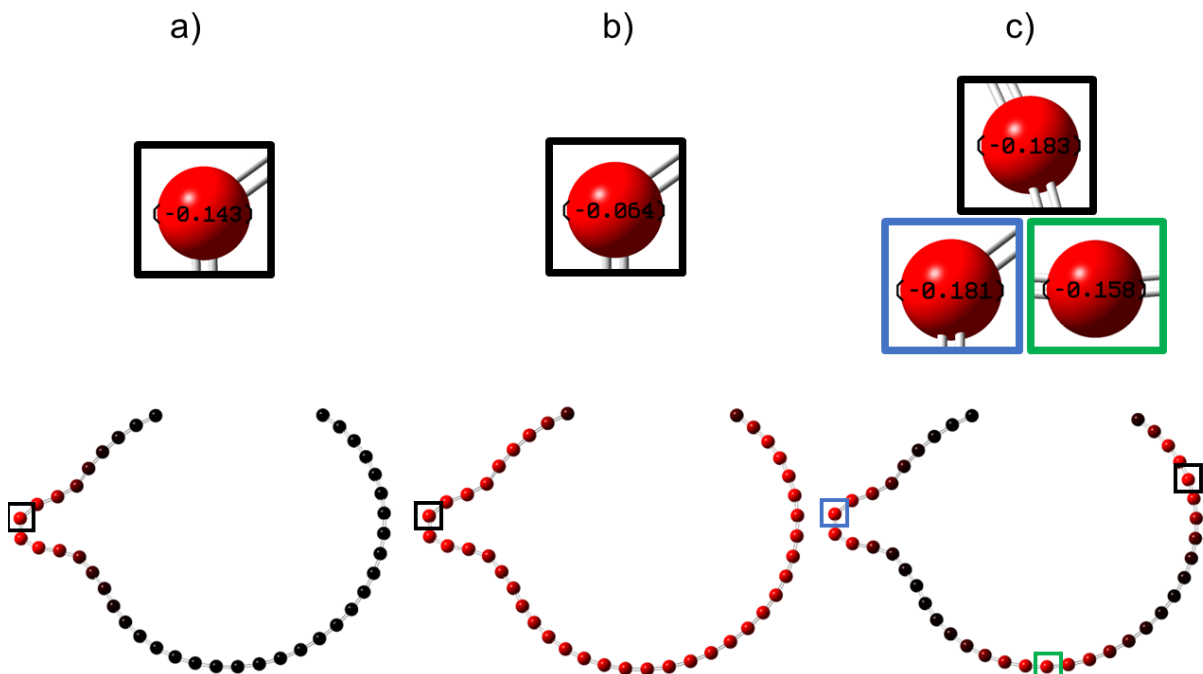
No caso unieletrônico, a maior densidade eletrônica é observada em $L/2$ e diminui à medida que se afasta desta posição, coincidindo com a localização da região curva. Neste cenário, há uma equivalência entre as descrições do modelo intrínseco

e extrínseco, permitindo destacar o efeito do GIP através da visualização do valor da concentração eletrônica de $-0,140$ u.c. no topo da região curva.

Na mesma posição, para o sistema com dois elétrons, observamos o valor máximo da concentração eletrônica de $-0,061$ u.c., apesar da distribuição aparentemente uniforme em todo o sistema. Já para três elétrons, a distribuição eletrônica ocorre em três regiões quase independentes, alcançando o valor máximo no mesmo local dos outros casos, que é de $-0,183$ u.c., com as outras duas regiões restantes simetricamente eletrônicas.

Os cálculos realizados no intervalo de curva com região curva central demonstram um comportamento comparável ao esperado em um confinamento do tipo Da Costa, no qual a região de deformação atrairia mais elétrons. Também analisamos este sistema com a região curva à esquerda entre a extremidade e o centro, considerando um, dois e três elétrons, como descrito na Figura 11.

Figura 11 – Visualização da distribuição de carga eletrônica no intervalo de curva com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.



Fonte: A autora.




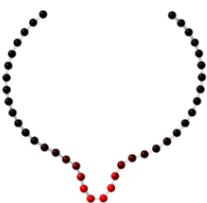

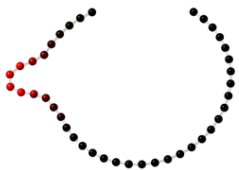
Para o caso unieletrônico, observou-se um aumento no deslocamento, com a carga concentrando-se totalmente em direção ao intervalo de curvatura, seguindo sua

localização à esquerda. Ao analisar o valor de máxima concentração eletrônica, verificou-se que a região curva deslocada atraiu uma maior quantidade de carga, como indicado pelo valor de $-0,143$ u.c..

O mesmo padrão de distribuição foi observado nos sistemas dieletrônicos e trieletrônicos com região central e à esquerda. No caso trieletrônico, a distribuição deixou de ser simétrica, pois a região com maior concentração é oposta à deformação, o que sugere um efeito do potencial de repulsão entre os elétrons. Ao comparar com a distribuição eletrônica observada no trabalho anterior, onde havia um intervalo de reta com região curva à esquerda, parece evidente que a posição da curva influenciou a densidade eletrônica neste sistema.

A partir da semelhança com a distribuição eletrônica para um, dois e três elétrons nos sistemas derivados do intervalo de reta, percebemos que a presença de uma região curva constante causa um efeito semelhante na concentração eletrônica dos modelos. Elaboramos o Quadro 1 para uma melhor comparação entre os sistemas mencionados com um elétron.

Quadro 1 – Distribuição de carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com um elétron.

	Intervalo de reta	Intervalo de curva
		
com região curva central		
com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro		

Fonte: A autora.

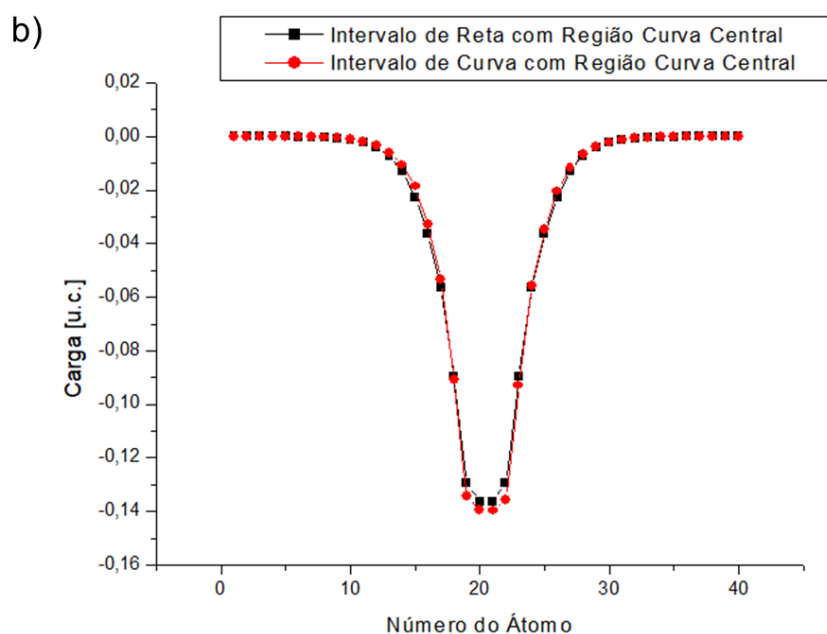
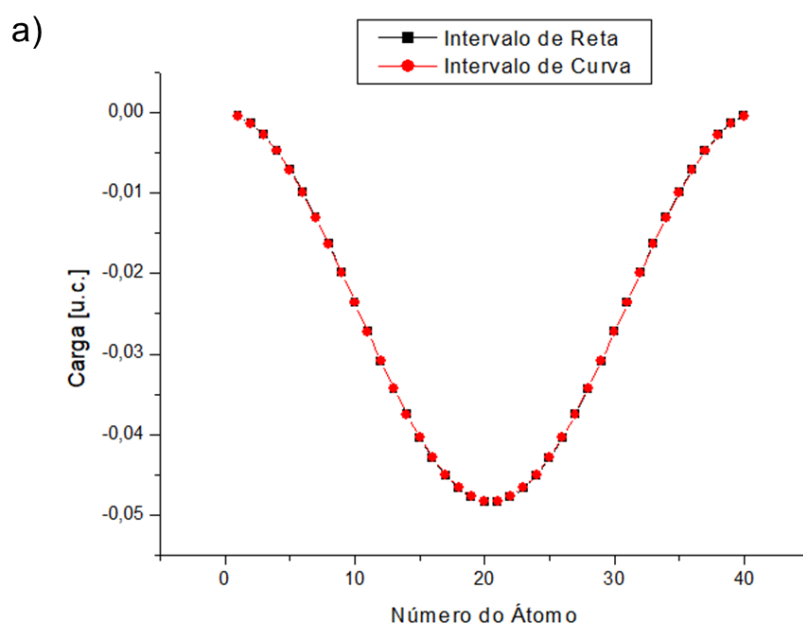
No sistema com um elétron, tanto nos sistemas de intervalo de reta quanto nos de curva, que possuem em comum a presença de uma curvatura constante, o elétron se concentrou na zona central do intervalo de curvatura. Esse resultado é previsto por Schrödinger (1926). É importante ressaltar que todos os resultados demonstrados foram calculados computacionalmente com um hamiltoniano que não inclui um potencial confinante, o que sugere que esse potencial é natural.

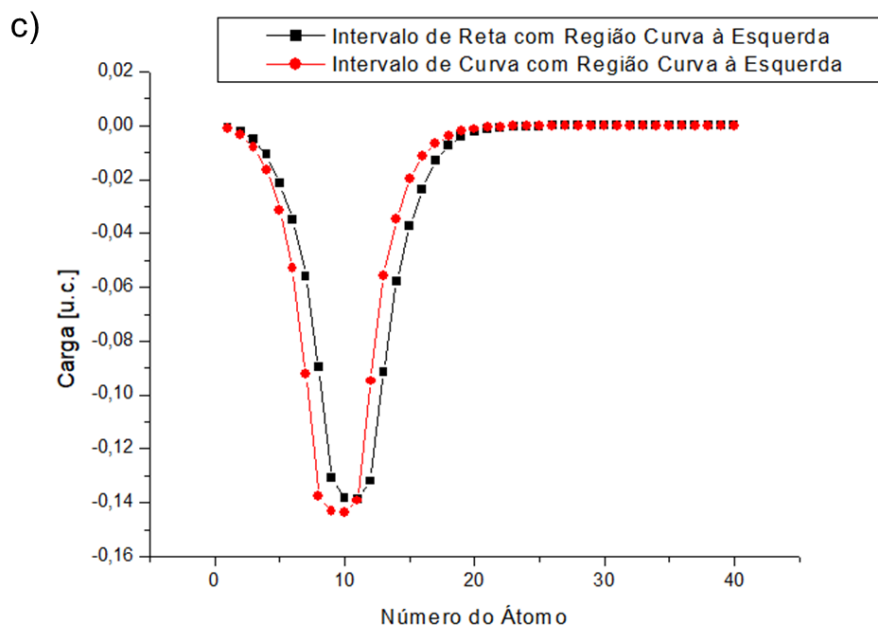
Ao adicionar uma região de curva em ambos os sistemas, seja esta região central ou à esquerda, observamos um comportamento bastante semelhante entre os modelos, o que seria previsto por Da Costa devido à atração da concentração eletrônica pela deformação. Acreditamos que isso ocorra devido ao fato de que a deformação em um sistema unidimensional parece causar um overlap nas funções de onda descritas para os átomos de carbono, possibilitando assim a observação desse efeito.

Parece que a ideia de isômeros topológicos é bem observada nesses sistemas, uma vez que seus modelos base possuem curvatura constante, mesmo que diferentes entre si. A inserção da mesma região curva nas mesmas posições parece provocar o mesmo efeito do GIP.

Essa relação pode ser melhor observada no Gráfico 4, por meio de plots que mostram a posição do átomo no sistema e sua carga, considerando os sistemas unieletrônicos. É importante ressaltar que cada modelo possui quarenta átomos, pois cada ponto nos gráficos representa um átomo, começando na posição 1. Os gráficos foram divididos de acordo com as comparações observadas no Quadro 1.

Gráfico 4 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com um elétron: a) intervalo de reta e intervalo de curva, b) intervalo de reta com região curva central e intervalo de curva com região curva central e c) intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro e intervalo e curva com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro.



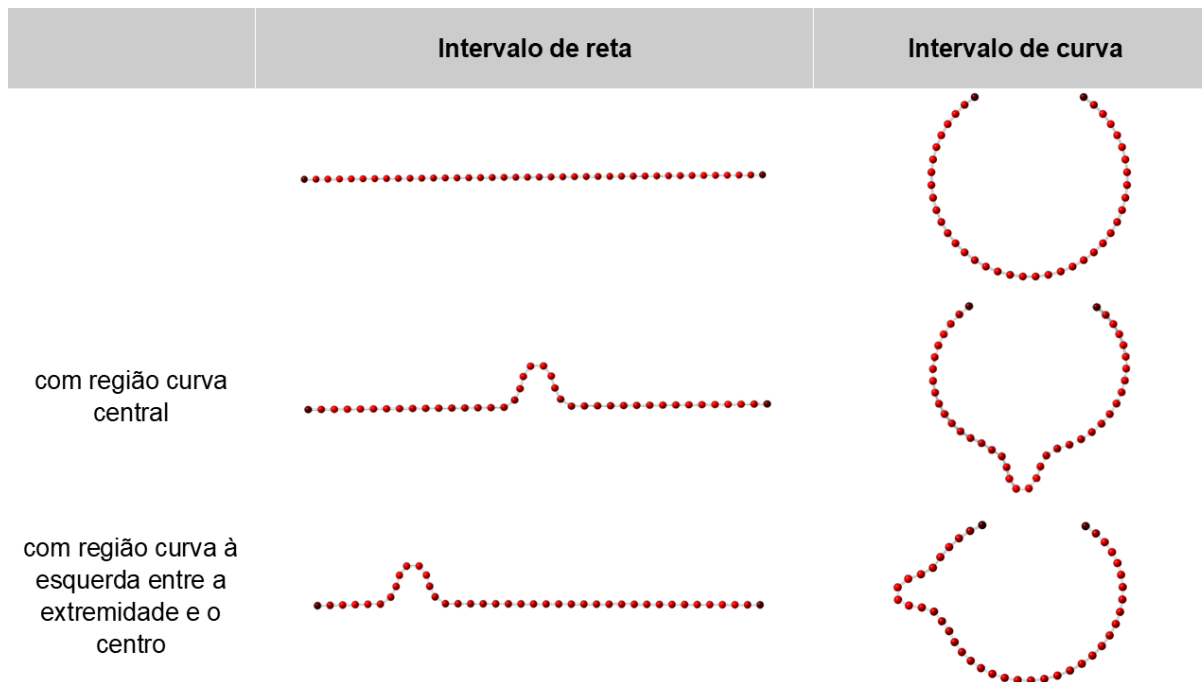


Fonte: A autora.

Os sistemas com intervalo de curvatura constante parecem mostrar, no modelo de confinamento de um elétron, serem precisamente equivalentes. Para o caso com dois e três elétrons, é possível notar que, apesar dos resultados começarem a indicar pequenas diferenças de valor para a distribuição de carga, esta continua bastante semelhante, reforçando que a similaridade entre a concentração eletrônica nos modelos moleculares não é apenas visual.

Para comparar os sistemas com dois elétrons, elaboramos o Quadro 2.

Quadro 2 – Distribuição de carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com dois elétrons.

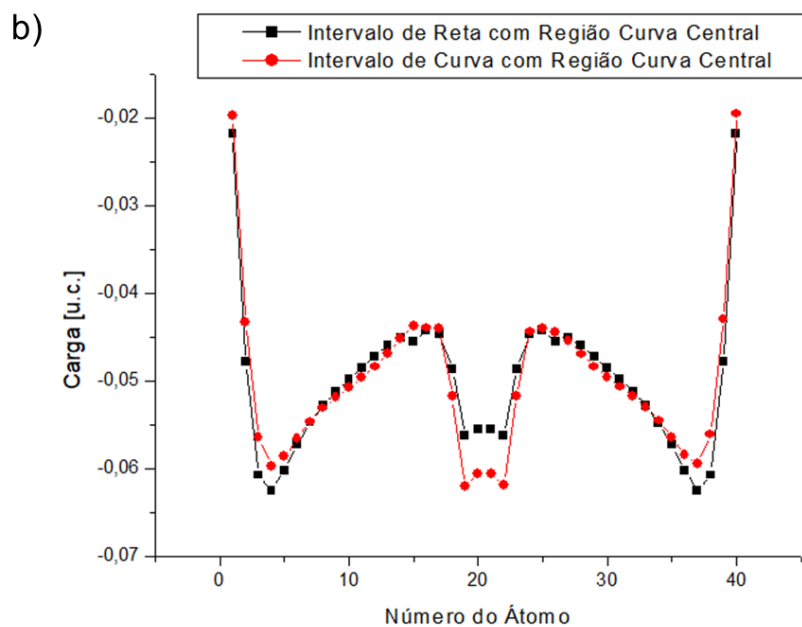
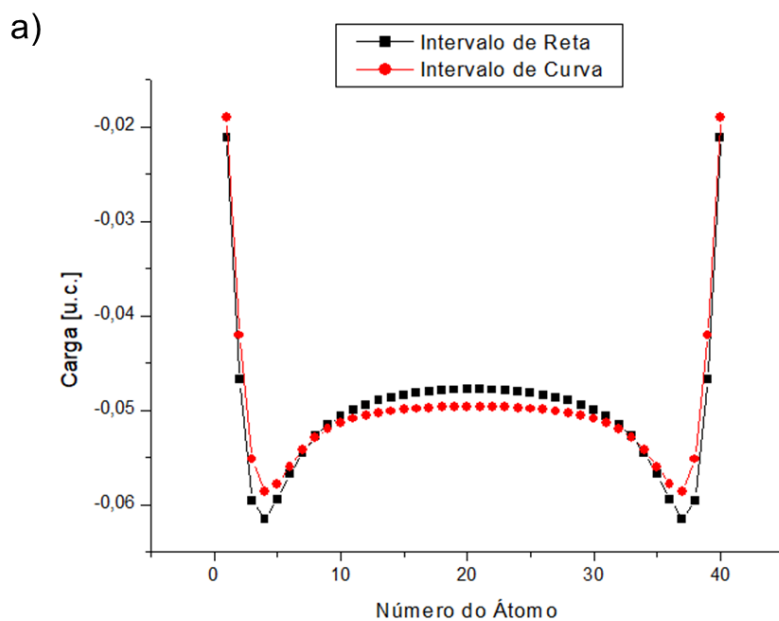


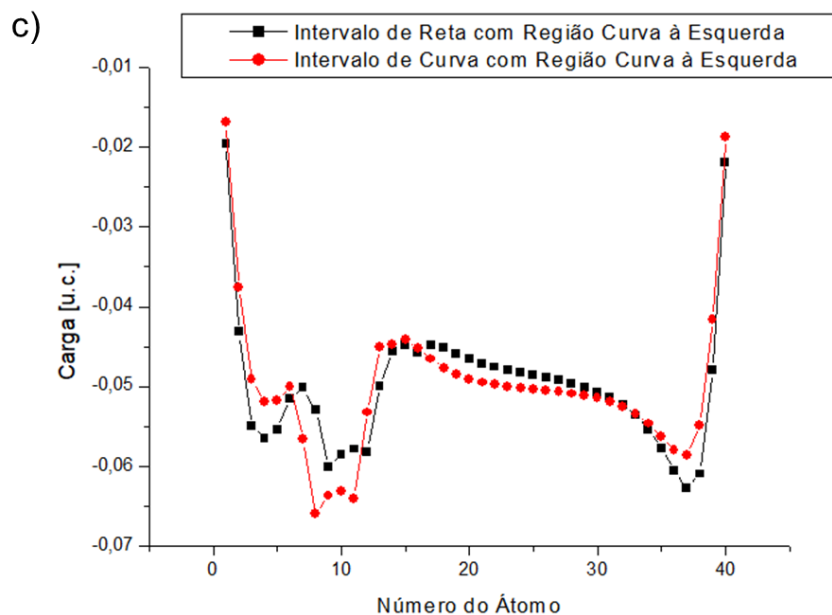
Fonte: A autora.

Estas são, possivelmente, as primeiras imagens de dois elétrons confinados em um intervalo de reta e um intervalo de curva da história, já que, até onde notamos, este resultado não existe na literatura, tornando-se inédito. Para este caso, os padrões dos modelos podem ser explicados pela interação energética entre os elétrons confinados. Observamos um espalhamento uniforme, o que parece ser consequência da coexistência de ambos no sistema. A repulsão eletrônica entre eles ainda não parece causar um efeito nítido.

Também realizamos os gráficos da posição do átomo no sistema e sua carga para o caso com dois elétrons. O Gráfico 5 ilustra estes gráficos. Dividimos os gráficos em relação com as comparações observadas no Quadro 2.

Gráfico 5 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com dois elétrons: a) intervalo de reta e intervalo de curva, b) intervalo de reta com região curva central e intervalo de curva com região curva central e c) intervalo de reta com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro e intervalo e curva com região curva à esquerda entre a extremidade e o centro.



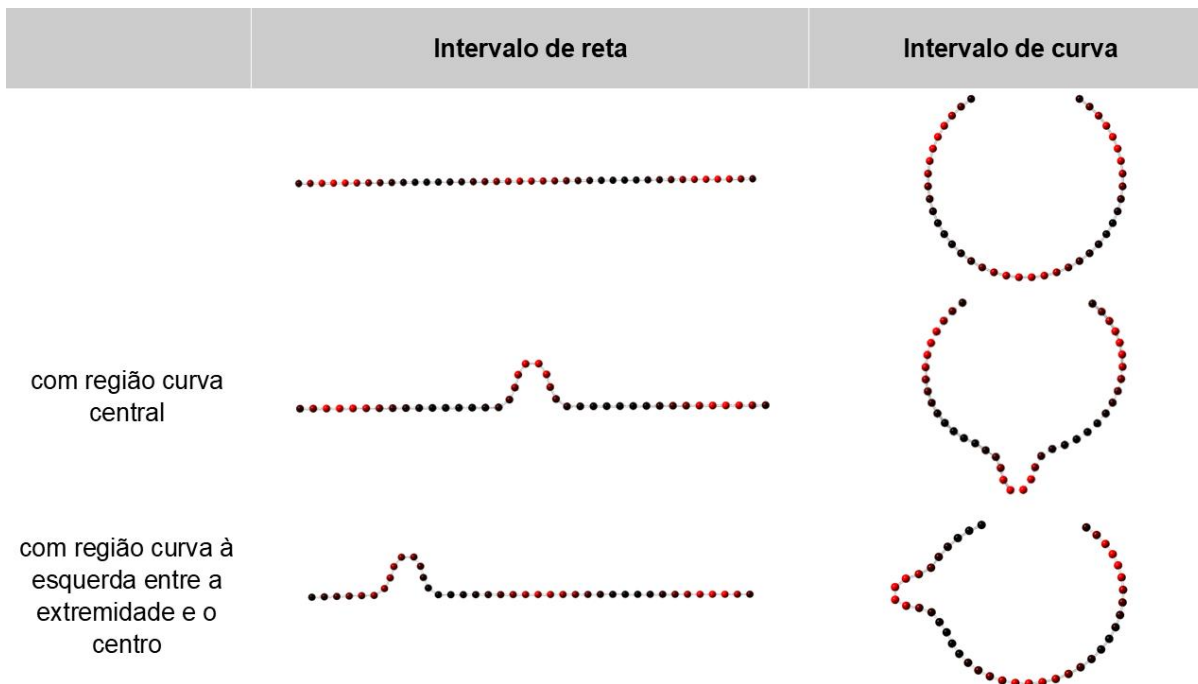


Fonte: A autora.

A distribuição eletrônica nos modelos com mais de um elétron sugere que a presença de uma curvatura não nula distribui de forma mais suave a concentração eletrônica dentro da estrutura. No modelo com curvatura nula, observamos um aumento drástico nos valores nas extremidades. Além disso, os modelos com as regiões curvas inseridas no intervalo de curva parecem apresentar maior concentração eletrônica. Acreditamos que, devido à curvatura constante ser diferente de zero, a suavidade da distribuição eletrônica faz com que o potencial repulsivo não seja significativo.

Finalmente, buscando comparar os sistemas com três elétrons, elaboramos o Quadro 3.

Quadro 3 – Distribuição de carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com três elétrons.

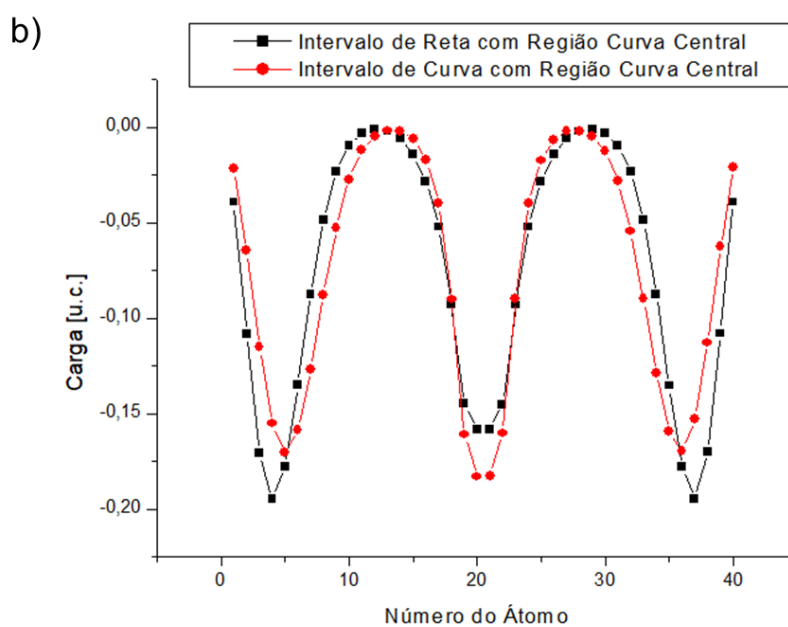
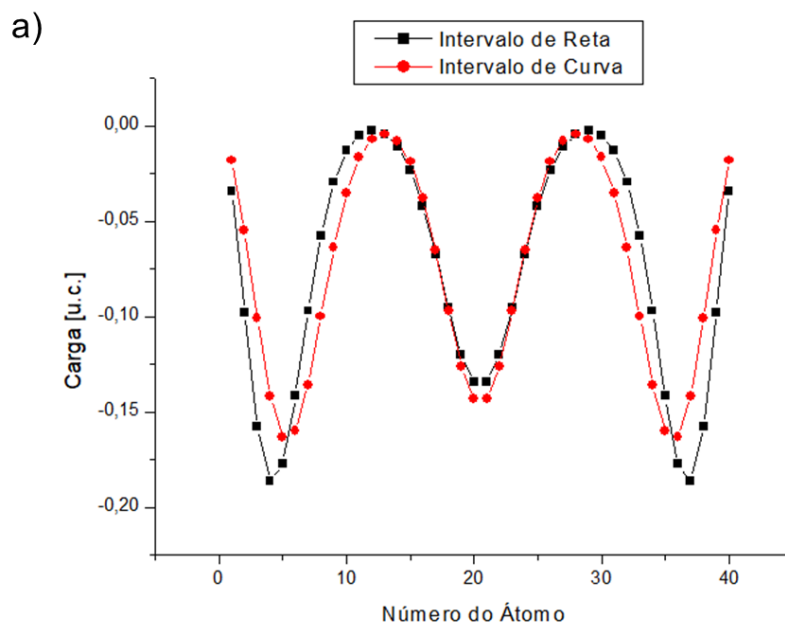


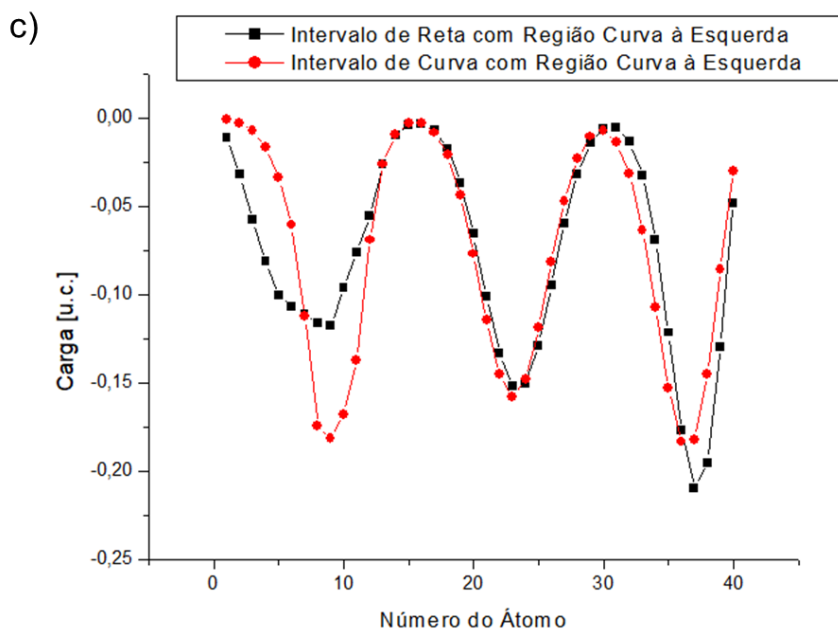
Fonte: A autora.

Em todos os casos com três elétrons, observamos três regiões definidas e simétricas. Acreditamos que a adição da terceira partícula parece originar essas três regiões de confinamento devido à repulsão entre os elétrons. A concentração de cada elétron na região central de cada uma dessas regiões indica que estas regiões formariam caixas independentes decorrente da repulsão.

Por fim, plotamos o gráfico da posição do átomo e sua carga para os sistemas com três elétrons. O Gráfico 6 ilustra os gráficos gerados, que foram divididos de acordo com as comparações observadas no Quadro 3.

Gráfico 6 – Plot comparativo da posição do átomo versus carga nas variações dos sistemas de intervalo de reta e intervalo de curva com três elétrons: a) intervalo de reta e intervalo de curva, b) intervalo de reta com região curva central e intervalo de curva com região curva central e c) intervalo de reta com região curva à esquerda e intervalo e curva com região curva à esquerda.





Fonte: A autora.

Novamente, observamos que a distribuição eletrônica nos modelos com mais de um elétron é suavizada, ao contrário do modelo com curvatura nula. Neste ponto, começamos a perceber os efeitos do potencial de repulsão resultante da inserção do terceiro elétron. Os gráficos a e b sugerem que o intervalo de reta apresenta os maiores máximos de concentração de carga e um aumento significativo no valor da carga na região formada na área central, indicando que a região curva adicionada realmente acentua a distribuição eletrônica. No modelo com a região curva à esquerda, notamos que o intervalo de reta possui um máximo de concentração eletrônica maior, enquanto o intervalo de curva exibe uma distribuição mais simétrica, o que novamente indica a suavidade presente nesse tipo de sistema.

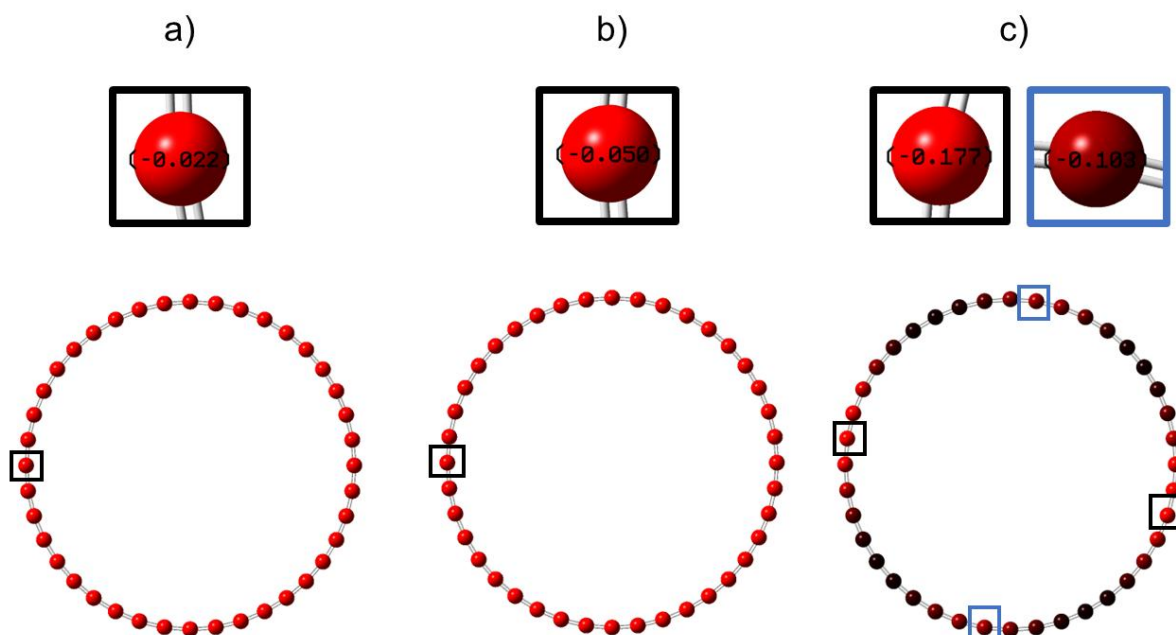
De maneira geral, os sistemas com um e dois elétrons parecem concordar com o formalismo de Da Costa, apresentando maior concentração de carga em regiões de maior curvatura. Já os sistemas com três elétrons começam a mostrar um certo equilíbrio entre comportamentos esperados na forma canônica e na de Da Costa, com concentrações tanto em regiões planas quanto em regiões curvadas. Este fenômeno pode ser atribuído ao potencial de repulsão eletrônica, que tende a aumentar à medida que o número de elétrons aumenta. Desta forma, seu valor pode estar se aproximando do GIP. À medida que os dois potenciais tendem a valores equivalentes, eles se cancelam, resultando no caso canônico, onde só há energia cinética.

Obtivemos resultados satisfatórios para a modelagem do confinamento analítico de Da Costa para topologia aberta, no qual o GIP se manifesta como uma sobreposição entre funções de onda no mesmo plano. Agora, estamos investigando os casos dos sistemas fechados, com o objetivo de observar a manifestação do GIP.

5.1.2 Sistemas de Topologia Fechada

Assim como para os sistemas de topologia aberta, estudamos o confinamento de um, dois e três elétrons a partir de modelos moleculares de topologia fechada. Inicialmente, mostraremos os sistemas circulares (circunferências), em que o intervalo de curvatura do sistema é conhecido e definido como $1/R$, para comparação com os resultados de topologia aberta. A Figura 12 apresenta os resultados para a circunferência.

Figura 12 – Visualização da distribuição de carga eletrônica na circunferência: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.



Fonte: A autora.

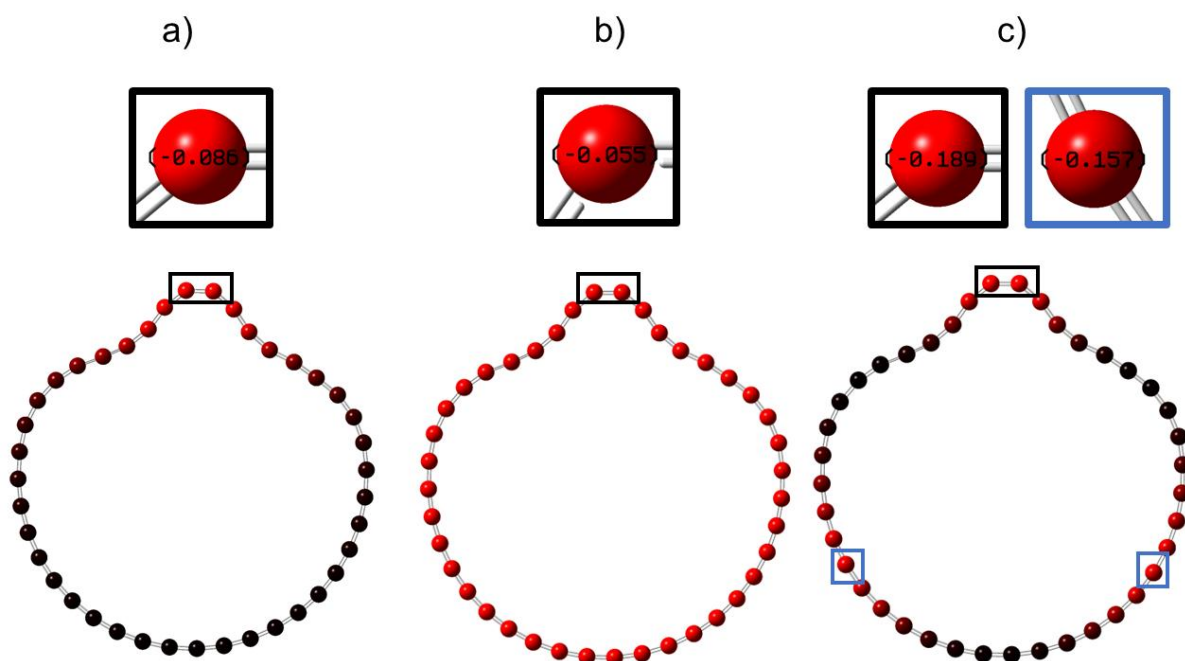
Assim como era esperado no caso unieletrônico, como a partícula não teria como percorrer apenas um local devido a falta de regiões de extremidades, a carga se espalhou uniformemente pela circunferência, com valor de $-0,022$ u. c.. Portanto,

podemos concluir que, da mesma forma que os sistemas de topologia aberta, os sistemas de topologia fechada também seguem as definições dos modelos de confinamento. No caso com dois elétrons, percebemos a mesma visualização da distribuição de carga, de valor $-0,05$ u.c., sendo uniforme por toda a estrutura.

Com três elétrons, este sistema apresenta um resultado distinto e curioso: é possível notar quatro regiões de concentração. Parece que, devido à sua curvatura constante em toda a estrutura e à sua simetria inerente, este modelo tende a dividir simetricamente as regiões dos elétrons. Uma das três partículas divide sua maior probabilidade em duas regiões, em que acreditamos serem equivalentes ao valor de $-0,103$ u.c., criando assim uma distribuição simétrica no sistema.

Os sistemas de circunferência com com região curva também foram calculados para que fosse possível observar os efeitos da presença de duas intervalos de curvatura diferentes, não sendo mais completamente constante como visto nas circunferências anteriores. A Figura 13 ilustra os resultados para a circunferência com região curva.

Figura 13 – Visualização da distribuição de carga eletrônica na circunferência com região curva: a) um elétron, b) dois elétrons e c) três elétrons.



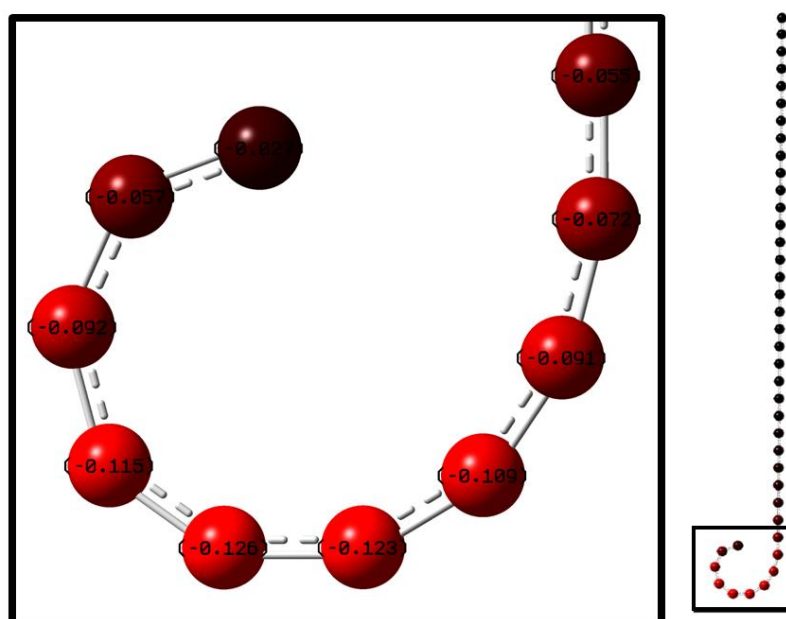
Fonte: A autora.

Com um elétron, os sistemas demonstram que a carga não se espalhou uniformemente, sendo concentrada na região de intervalo de curvatura adicional. Isso nos mostra que, mesmo em sistemas fechados, há efeitos do GIP ao adicionar uma deformação curva ao sistema. Por outro lado, o caso com dois elétrons aparenta possuir o mesmo comportamento observado nos sistemas abertos, em que percebemos um alongamento na região de concentração eletrônica. Quando adicionamos outro elétron neste sistema, que quebra a simetria da circunferência, observamos a presença de três regiões de concentração, sendo a região central de maior concentração, com $-0,189$ u.c..

5.1.3 Aplicação na Microscopia de Tunelamento de Varredura

A partir da ideia que a STM utiliza uma ponta que é trazida para perto da superfície do material a ser analisado, imaginamos esta ponta sendo curva a partir da nossa modelagem. Utilizamos nosso modelo molecular de intervalo de reta com região curva 3 na extremidade para simular a concentração eletrônica, ilustrado pela Figura 14.

Figura 14 – Distribuição de carga em um sistema unieletrônico idealizando uma ponta para ser usada na STM.



Fonte: A autora.

Como se pode observar, a concentração eletrônica se dá justamente na parte curvada, como visto nas sessões anteriores. Uma maior concentração eletrônica na área de contato, pode tornar o processo de tunelamento mais eficiente. Uma ponta curva pode interagir de maneira mais eficaz com os estados eletrônicos da superfície, resultando em medições de corrente mais robustas e precisas. Então acreditamos que nanofios com uma geometria semelhante à do nosso modelo molecular pode aumentar a precisão da STM, trazendo benefícios para a observação de superfícies.

5.2 SISTEMAS COM ELÉTRONS π

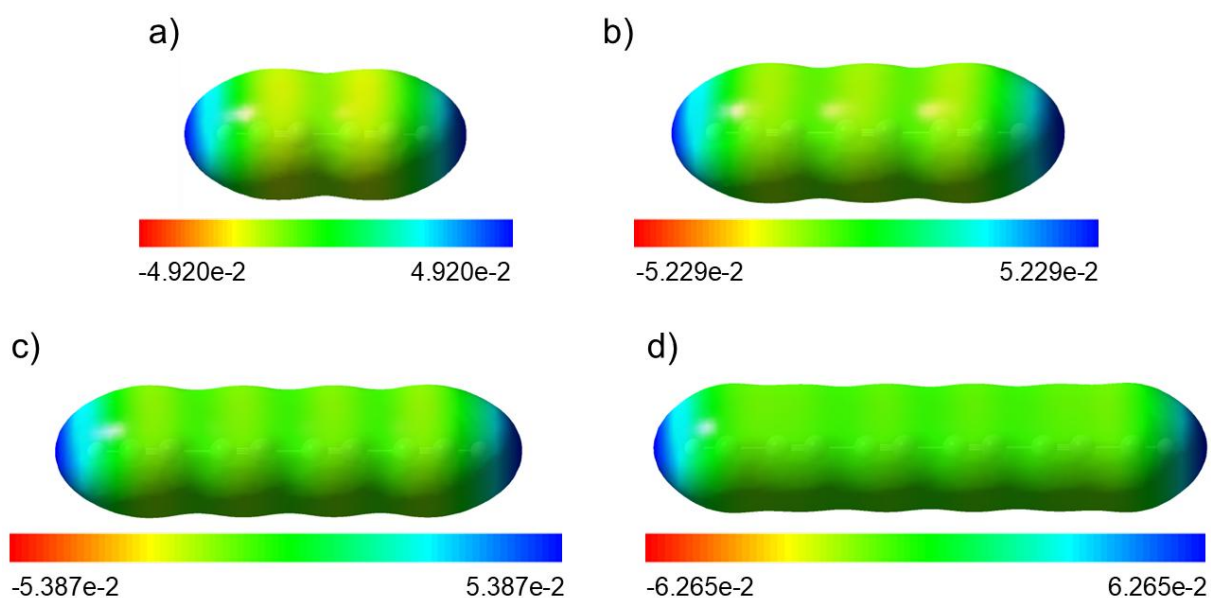
A partir dos nossos resultados, buscamos estudar o comportamento de moléculas reais com geometrias semelhantes aos sistemas que investigamos. Isto seria aplicável a moléculas aproximadamente lineares, como alcenos e alcinos, bem como a cristais cúbicos quando observados apenas de uma das direções. No caso de sistemas com curvatura, existem muitos fragmentos de MOFs (Materiais Metalorgânicos) que podem apresentar esta geometria. Além disto, os resultados obtidos com sistemas de topologia fechada podem ser aplicados ao estudo de sistemas aproximadamente circulares, como benzenos, octaenos e outros compostos cíclicos, independentemente de serem aromáticos ou não.

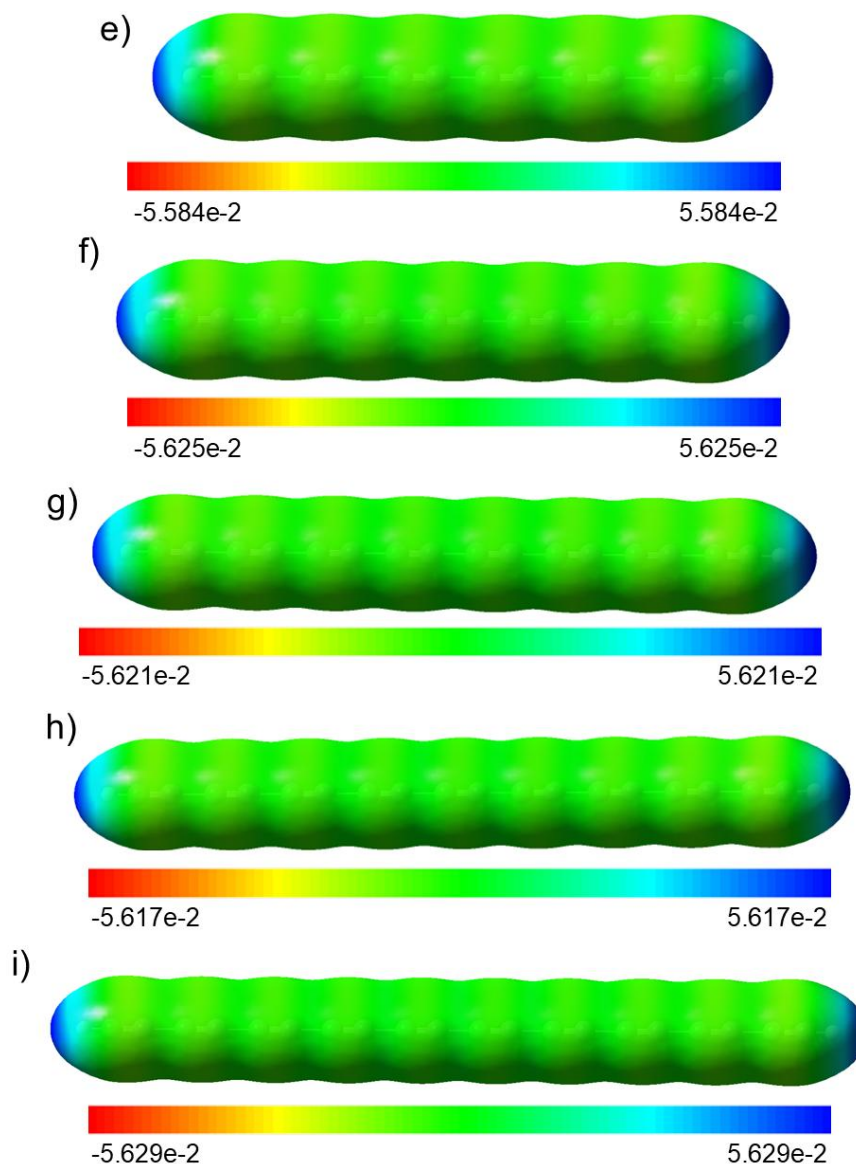
Para ilustrar uma das possíveis aplicações, estudamos tanto os estados neutros quanto os estados ânions de sistemas aproximadamente unidimensionais já sintetizados experimentalmente, os poliínicos, com tamanhos variando de três a vinte carbonos além dos grupos triisopropilsilil (TIPS) e nitrilas terminais para alguns do tipo linear. Estas moléculas têm ligações alternadas entre ligações simples e triplas, o que, em média, permite que reproduzamos nossos sistemas originais, que possuem ligações duplas ressonantes conjugadas. Para visualizar a distribuição eletrônica total, utilizamos o mapa da superfície do potencial eletrostático (ESP, do inglês *Electrostatic Potential*), indicando os valores limites para as regiões mais positivas e mais negativas de cada sistema.

5.2.1 Políinos com Hidrogênios Terminais

Inicialmente, calculamos as simulações mais simples destes sistemas: carbonos com hidrogênios nas extremidades. Variamos a quantidade de carbonos entre quatro e vinte, sendo este último o maior intervalo de variação de tamanho estudada com o mesmo ligante. É possível observar nossos resultados para o estado neutro na Figura 15.

Figura 15 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de políinos com hidrogênios terminais: a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) C_8H_2 , d) $C_{10}H_2$, e) $C_{12}H_2$, f) $C_{14}H_2$, g) $C_{16}H_2$, h) $C_{18}H_2$ e i) $C_{20}H_2$.



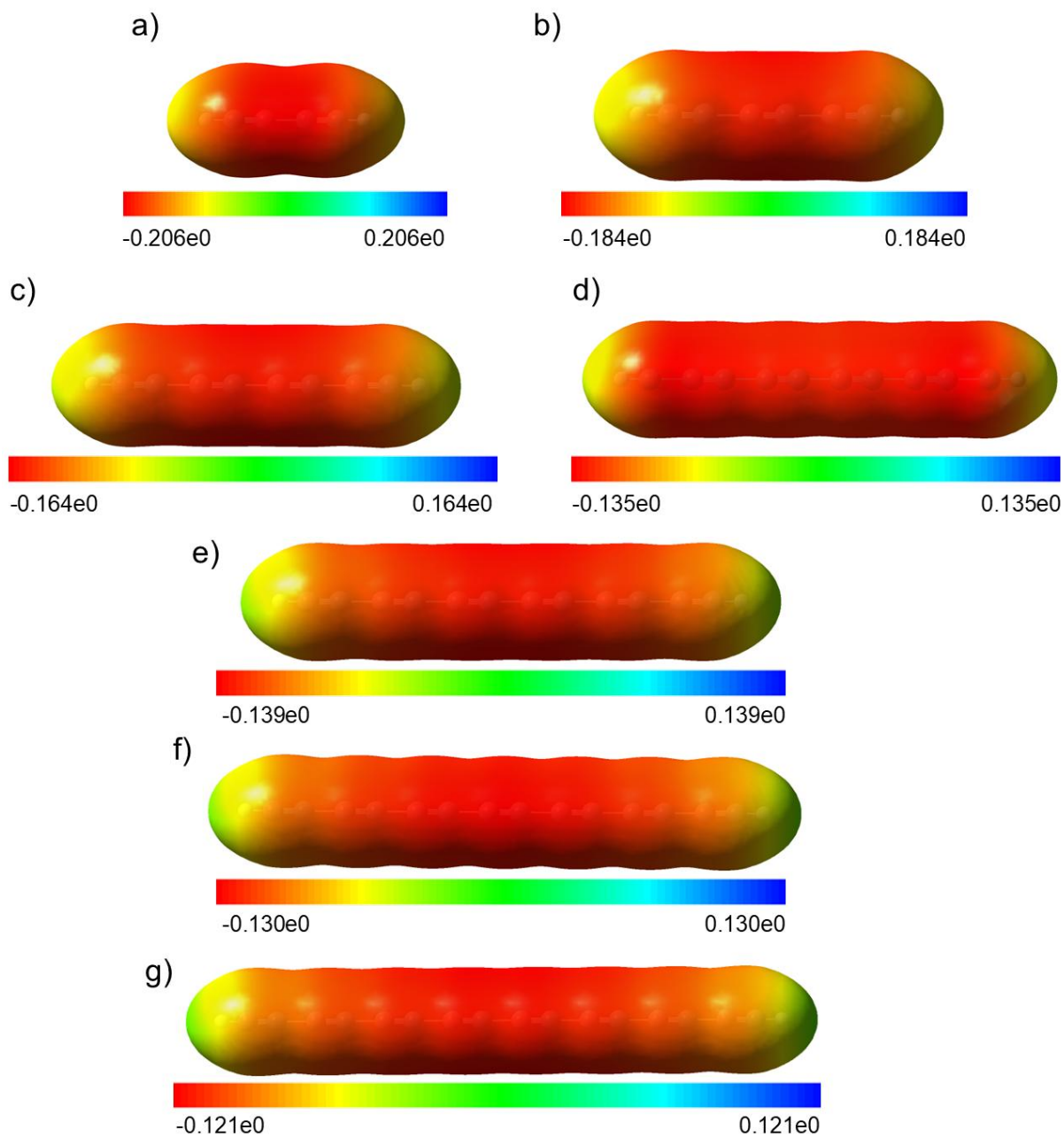


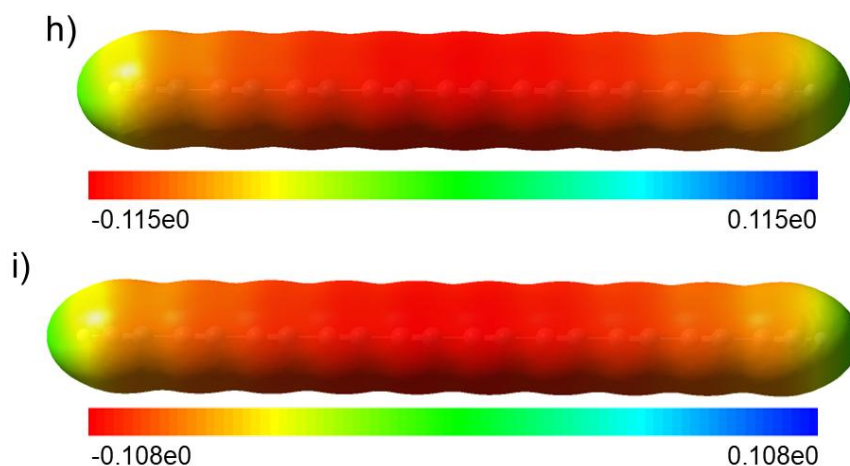
Fonte: A autora.

Note que os sistemas apresentam uma distribuição praticamente neutra na região central. Com o aumento do sistema, há mais liberdade para a movimentação do elétron, concentrando pouca carga negativa e apenas em regiões onde estão localizadas as triplas ligações. Perceba também que as extremidades, onde temos hidrogênios, apresentam carga positiva, o que pode ser entendido pela menor eletronegatividade do átomo em relação ao carbono.

Para investigar o comportamento destes sistemas com um elétron extra, calculamos o ânion e verificamos o comportamento do ESP em relação a esta carga negativa adicional. Estes resultados estão presentes na Figura 16.

Figura 16 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de poliínos com hidrogênios terminais: a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) C_8H_2 , d) $C_{10}H_2$, e) $C_{12}H_2$, f) $C_{14}H_2$, g) $C_{16}H_2$, h) $C_{18}H_2$ e i) $C_{20}H_2$.





Fonte: A autora.

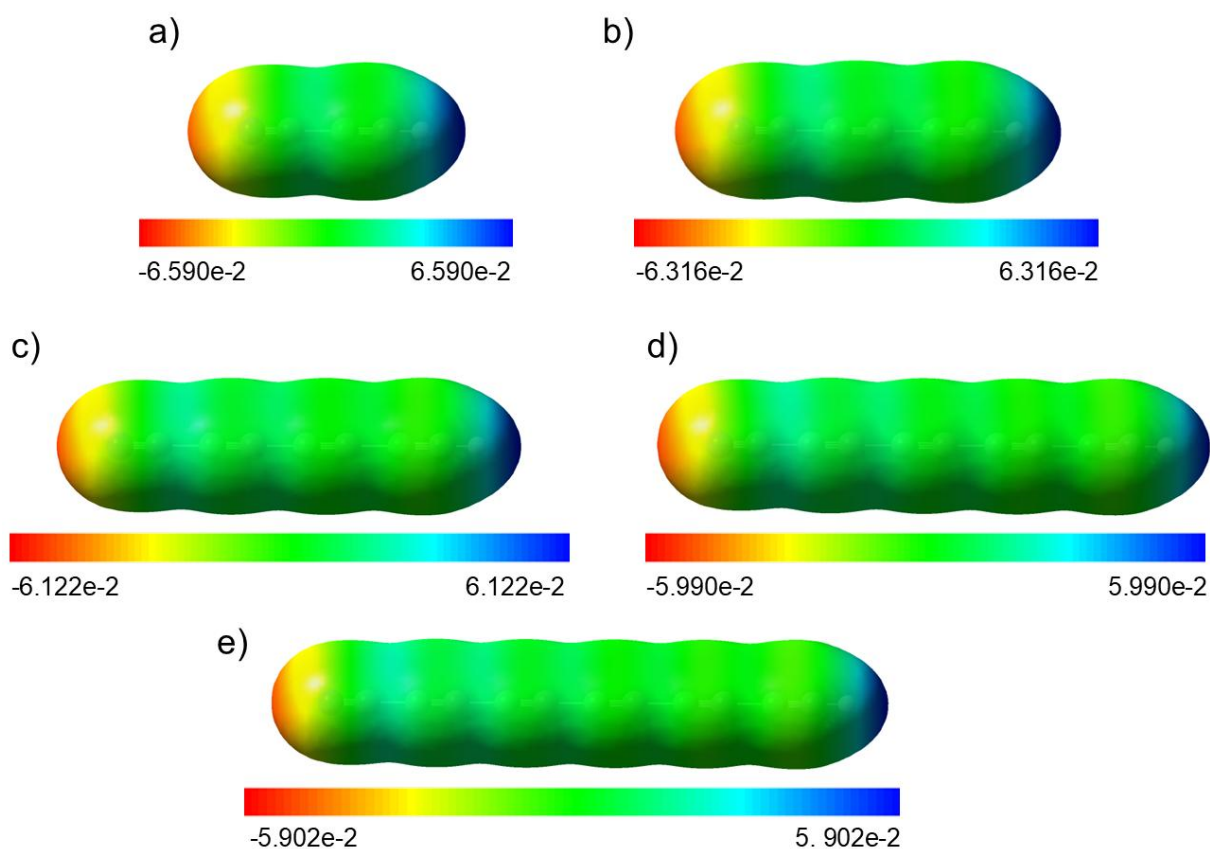
Comparando a tendência dos valores limites nos sistemas neutros e ânions, percebemos que estes poliíons aniônicos concentram mais sítios negativos em decorrência do novo elétron. Também notamos que as pontas, anteriormente positivas, desta vez se encontram neutras, consequência também da concentração negativa na cadeia carbônica das estruturas.

5.2.2 Poliíons com Hidrogênio e Nitrogênio Terminais

Cianopoliíons são compostos que contém grupos ciano, um carbono ligado a uma nitrila terminal, que vêm sido detectados no meio interestelar, sendo de grande interesse para a astroquímica e conhecimentos afins. Inicialmente, calculamos parte destas estruturas, as que possuem apenas uma nitrila terminal, sendo a outra extremidade completa por um átomo hidrogênio. No tópico seguinte, calcularemos os poliíons com duas nitrilas terminais.

Em consequência da estrutura citada, estes modelos foram criados em tamanhos variados entre três a onze carbonos, sendo números ímpares. Investigamos qual efeito eletrônico é causado nesta molécula a partir da existência de diferentes átomos nas extremidades da cadeia linear. A Figura 17 ilustra estes resultados para o estado neutro.

Figura 17 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de poliínos com hidrogênio e nitrogênio terminais: a) HC₃N, b) HC₅N, c) HC₇N, d) HC₉N e e) HC₁₁N.

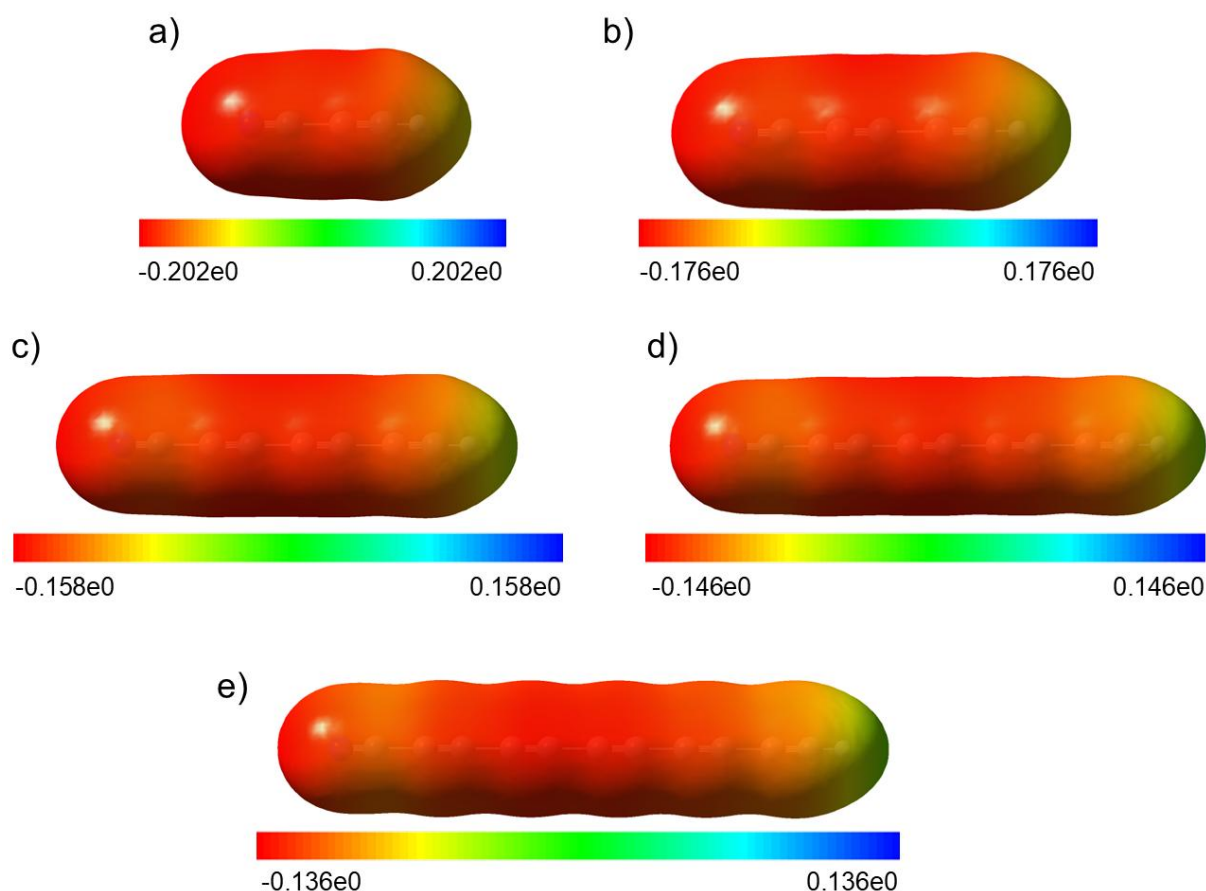


Fonte: A autora.

Os sistemas apresentam, na cadeia carbônica, uma distribuição neutra. Perceba que apenas a região onde o nitrogênio está localizado concentra maior negatividade. Acreditamos que a presença apenas de átomos terminais, tal qual os poliínos hidrocarbonetos, faz com que seja possível que os elétrons se movimentem livremente por toda a molécula. Assim, a atração observada neste resultado seria apenas consequência da diferença de eletronegatividade que favorece a concentração no átomo de nitrogênio, assim como a região positiva observada no hidrogênio.

Realizamos novos cálculos em que adicionamos um elétron externo a este sistema, sendo o estado ânion, para que fosse possível checarmos se aumentaria a densidade negativa na localização do nitrogênio. A Figura 18 nos entrega estes resultados.

Figura 18 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de poliínos com hidrogênio e nitrogênio terminais: a) HC₃N, b) HC₅N, c) HC₇N, d) HC₉N e e) HC₁₁N.



Fonte: A autora.

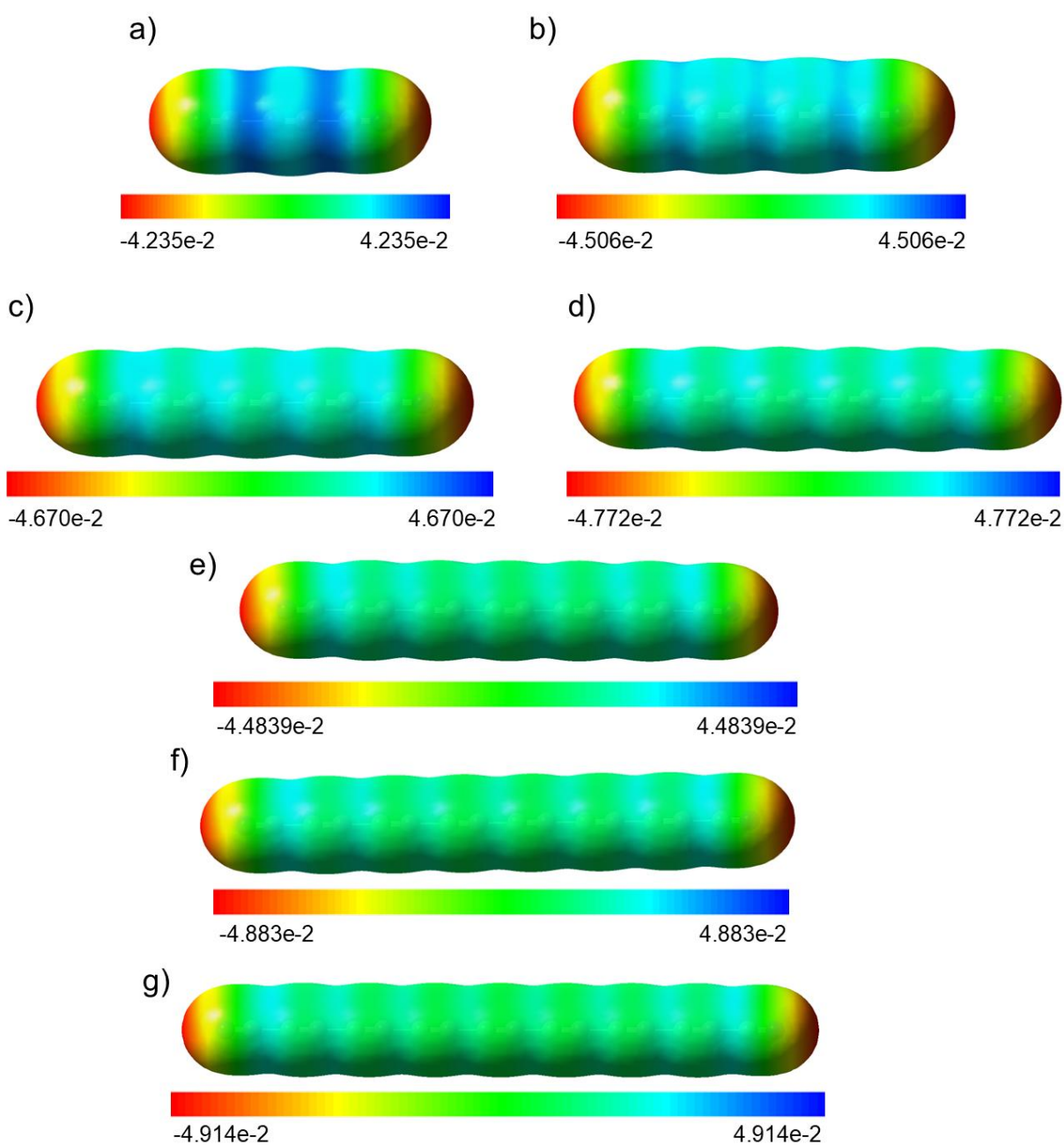
Conseguimos notar que, na verdade, o mapa do ESP demonstra que os elétrons se distribuiriam por todo o sistema, de acordo com os sítios negativos, com exceção da localização do átomo de hidrogênio, que desta vez apresenta neutralidade. É possível notar que, entre os átomos terminais e cadeia linear, a intensidade negativa é reduzida. Acreditamos que isto ocorra por acontecer um efeito semelhante ao confinamento eletrônico canônico, ainda que aconteça o efeito consequente da eletronegatividade no átomo de nitrogênio, fazendo com que a concentração total negativa não seja apenas na região central da molécula.

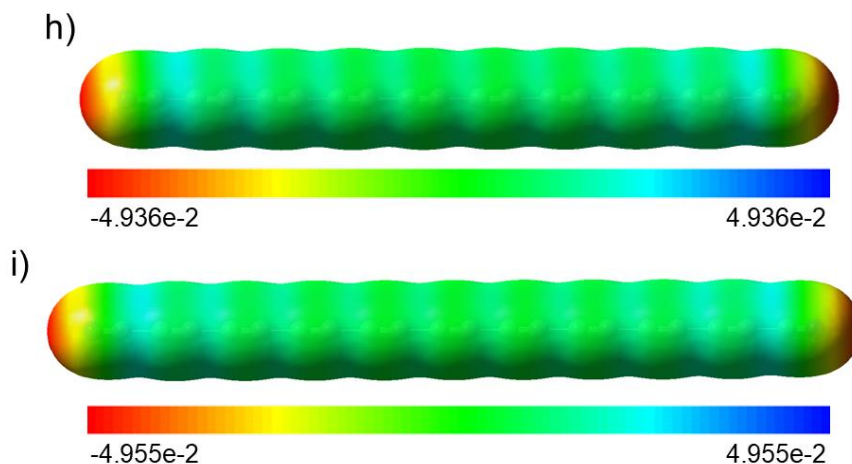
5.2.3 Poliínos com Nitrogênios Terminais

Em consequência de os átomos de nitrogênio estarem presentes nas extremidades destes sistemas, a quantidade de carbonos necessita ser um número

par para que a valência dos átomos de carbono seja respeitada, com os modelos possuindo entre quatro e vinte carbonos. Assim, conseguimos analisar estes cianopoliínicos, com duplo grupo nitrila, com o maior intervalo de variação de tamanho que calculamos de um mesmo ligante, mesmo que alguns existam apenas em forma de estudo teórico. A Figura 19 apresenta os resultados para o estado neutro.

Figura 19 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de poliínicos com nitrogênios terminais: a) C_4N_2 , b) C_6N_2 , c) C_8N_2 , d) $C_{10}N_2$, e) $C_{12}N_2$, f) $C_{14}N_2$, g) $C_{16}N_2$, h) $C_{18}N_2$ e i) $C_{20}N_2$.



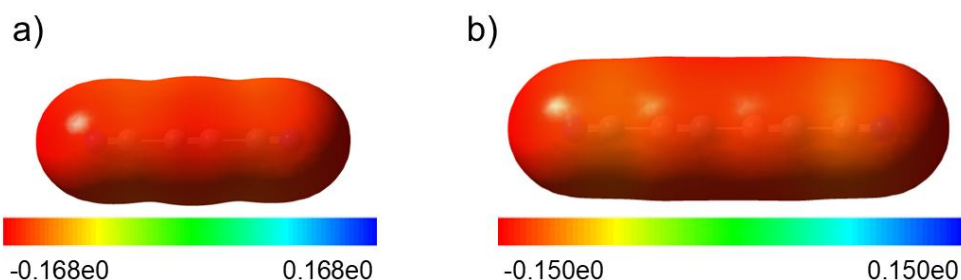


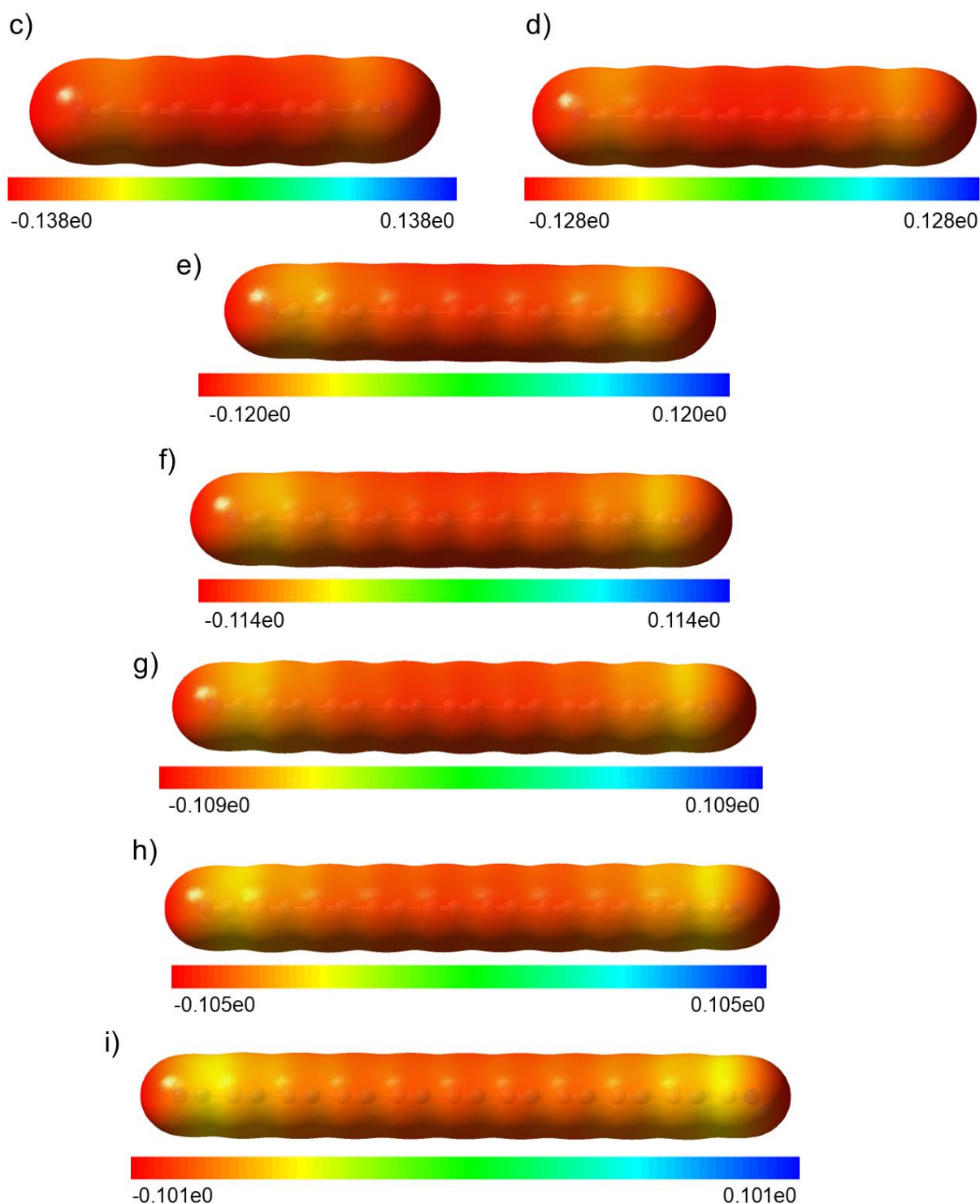
Fonte: A autora.

Decorrente de termos dois grupos muito eletronegativos em ambas extremidades da estrutura linear, percebemos que a cadeia carbônica resulta em uma densidade bastante positiva, principalmente nas moléculas menores em consequência do tamanho da região que os elétrons percorreriam. Este resultado nos mostra que seria possível controlar propriedades eletrônicas para manipulação de nanodispositivos, apenas alterando os átomos terminais deste tipo de sistema.

Como observado nos poliínos hidrocarbonetos e nos outros tipos de cianopoliínos calculados, o ânion do sistema simula um efeito PIB independentemente de quais átomos são terminais. Calculamos os cianopoliínos com dupla nitrila para observar como seria o comportamento destes sistemas com um elétron adicional, demonstrando na Figura 20.

Figura 20 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de poliínos com nitrogênios terminais: a) C_4N_2 , b) C_6N_2 , c) C_8N_2 , d) $C_{10}N_2$, e) $C_{12}N_2$, f) $C_{14}N_2$, g) $C_{16}N_2$, h) $C_{18}N_2$ e i) $C_{20}N_2$.





Fonte: A autora.

Como visualizado no sistema que possuía apenas um nitrogênio terminal, percebemos novamente a presença de uma densidade negativa reduzida na região que antecede os grupos ciano. Note que os valores de intervalo da distribuição são relativamente menores do que os sistemas já calculados no estado ânion. A presença em ambas extremidades faria com que mais elétrons sejam deslocados do centro,

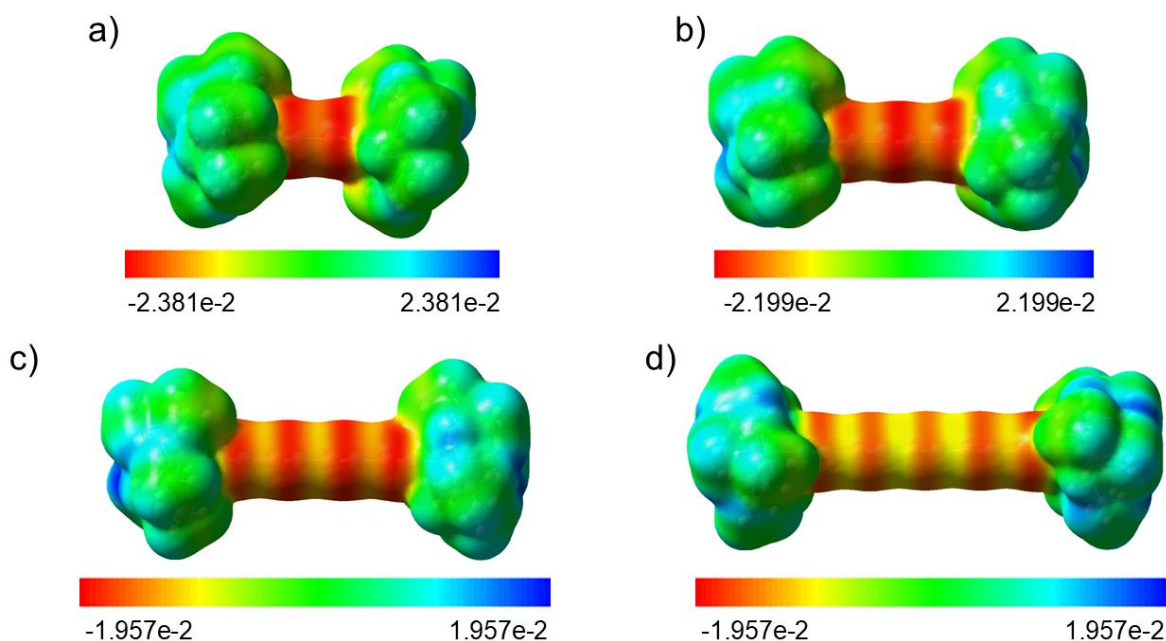
consequência da alta eletronegatividade deste elemento, e aumentaria a liberdade de movimentação das partículas. Ainda assim, note que a região central é negativa.

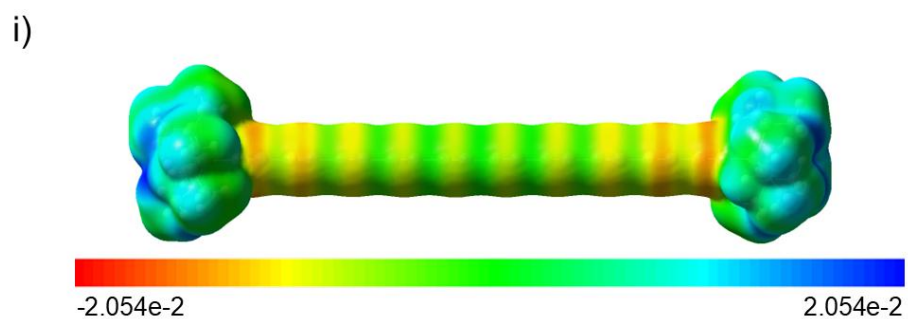
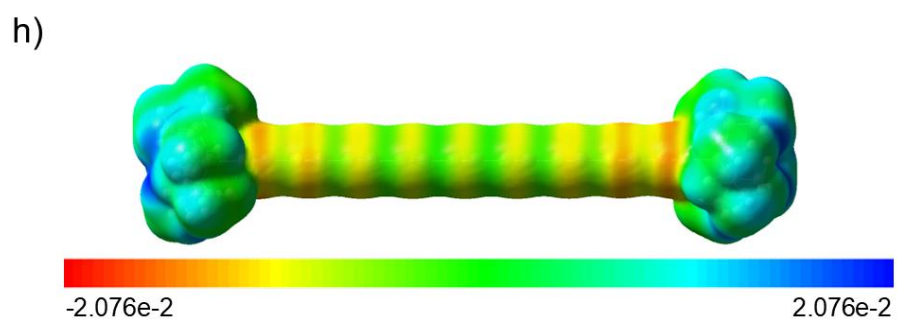
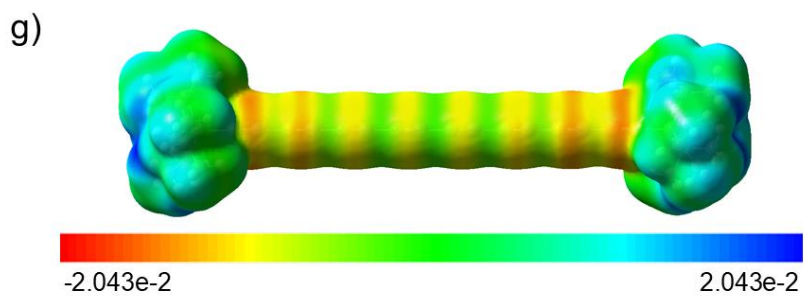
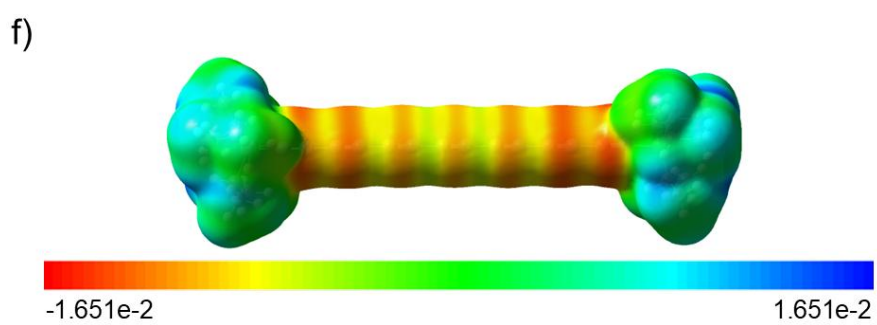
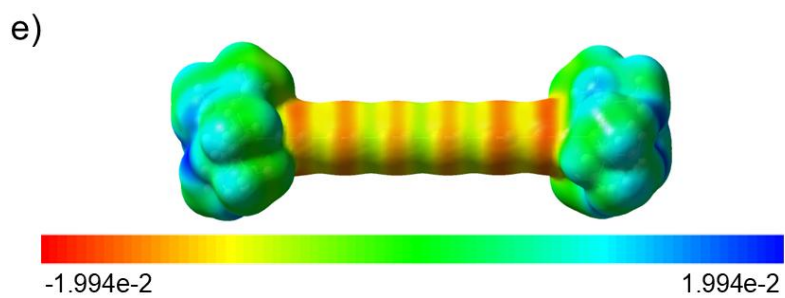
Acreditamos que a presença de átomos terminais diferentes de carbono cria potenciais que causam efeitos na distribuição eletrônica total das moléculas. A presença de hidrogênios terminais cria um efeito semelhante ao observado pelo confinamento intrínseco de topologia aberta em conjunto a formação de uma polarização na molécula, enquanto trocar um destes hidrogênios por um nitrogênio faz com que o sistema não apresente regiões positivas, além de concentrar negativamente uma extremidade por conta da natureza do elemento. Ao trocar o hidrogênio restante por nitrogênio, percebemos três regiões negativas nos modelos moleculares, mantendo a maior distribuição na região central.

5.2.4 Políinos com Triisopropilsilil (TIPS) Terminais

Para estes políinos, estudamos sistemas com quatro a vinte átomos de carbono na cadeia linear. Assim como nos políinos hidrocarbonetos, este intervalo representa a maior variação de tamanho estudada com o mesmo ligante. Na Figura 21 está ilustrado os resultados para o estado neutro.

Figura 21 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de políinos com TIPS terminais: a) $C_4(i-Pr_3Si)_2$, b) $C_6(i-Pr_3Si)_2$, c) $C_8(i-Pr_3Si)_2$, d) $C_{10}(i-Pr_3Si)_2$, e) $C_{12}(i-Pr_3Si)_2$, f) $C_{14}(i-Pr_3Si)_2$, g) $C_{16}(i-Pr_3Si)_2$, h) $C_{18}(i-Pr_3Si)_2$ e i) $C_{20}(i-Pr_3Si)_2$.





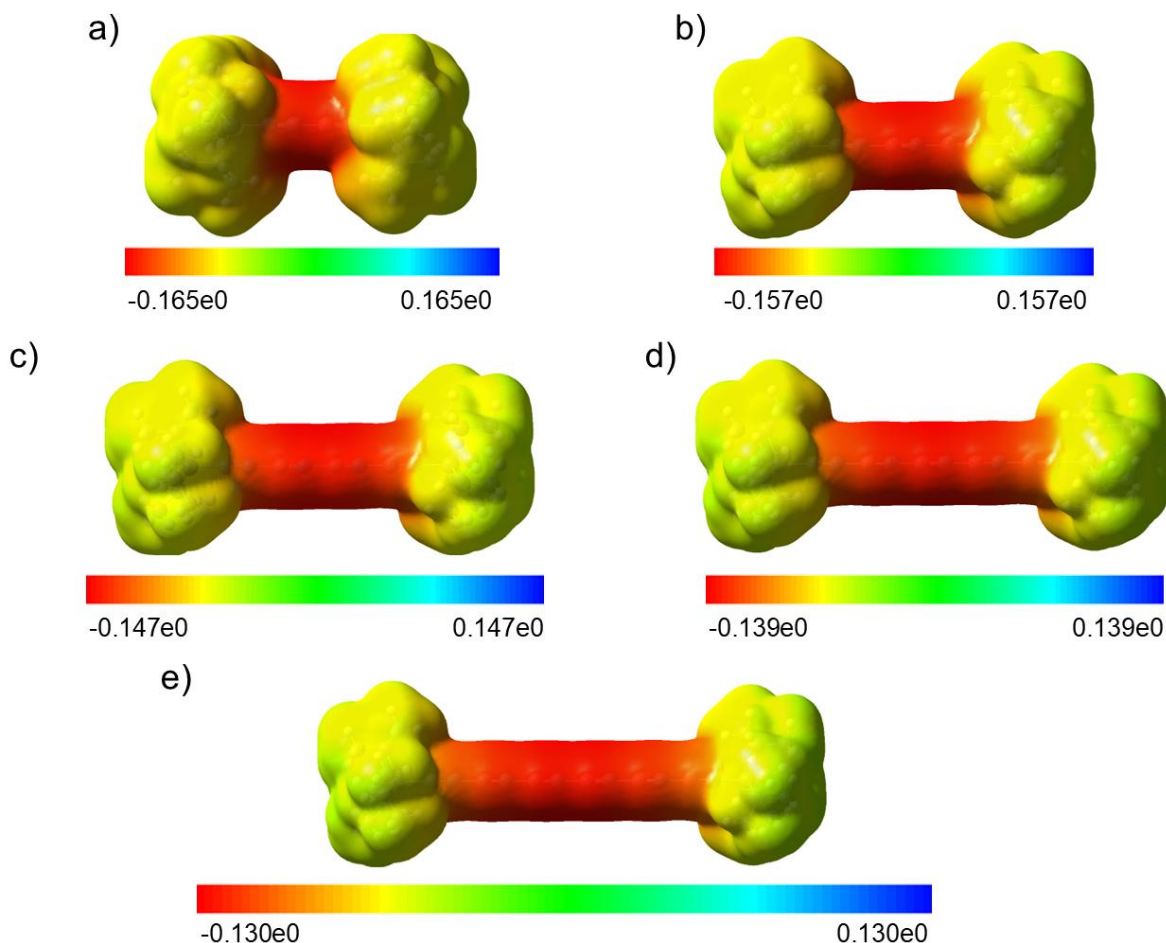
Fonte: A autora.

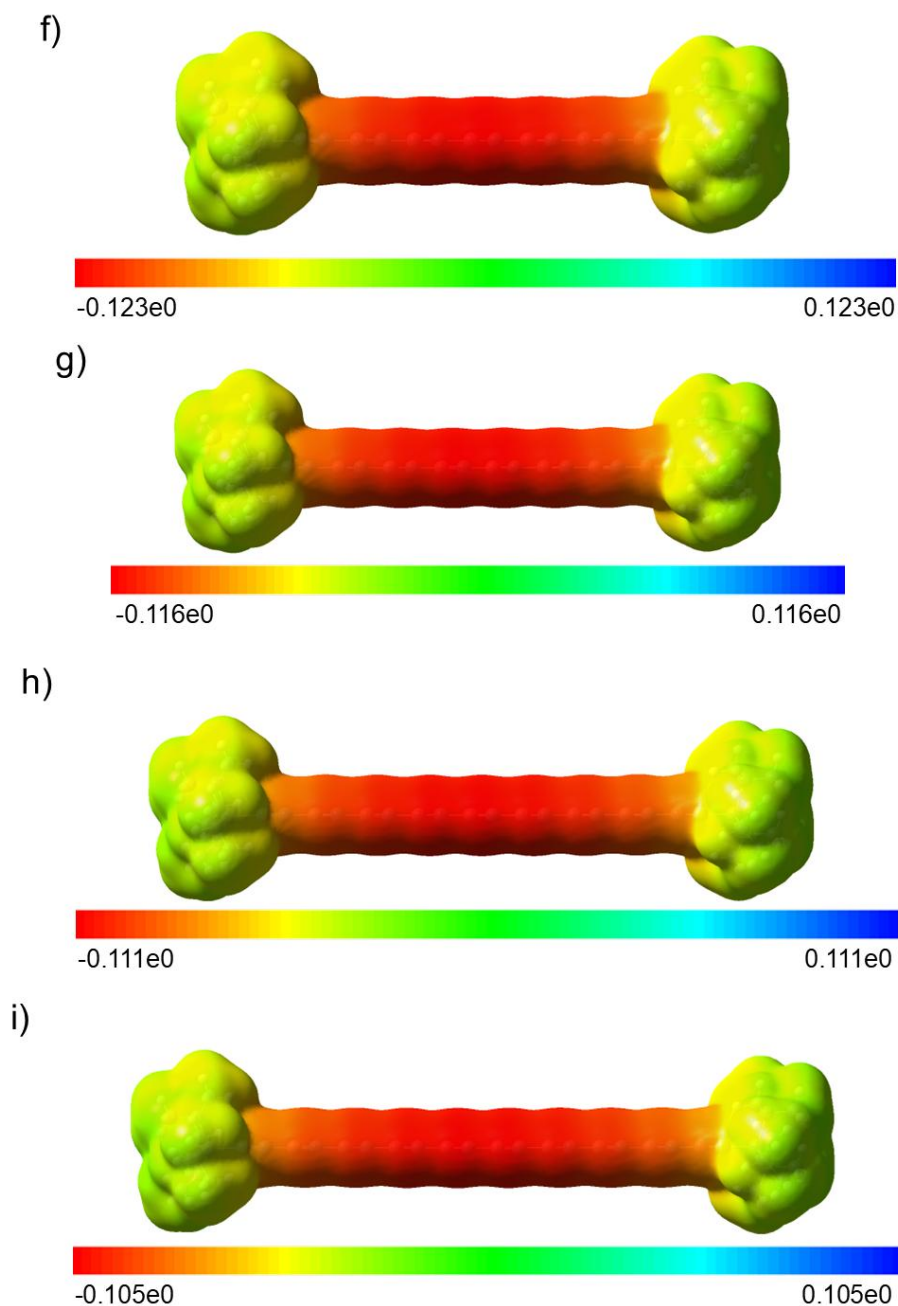
Perceba que, para o estado neutro, a região linear das moléculas parece concentrar toda a densidade negativa, se distribuindo nas triplas ligações. Os menores

sistemas representam melhor este resultado, pois aumentar a cadeia carbônica gera maior neutralidade em decorrência da carga negativa se espalhar, conseguindo percorrer toda região entre os carbonos. Interpretamos que essa concentração na região linear, mesmo no estado neutro, demonstra que os TIPS funcionaríamos como barreiras potenciais aumentando a densidade eletrônica na região central.

Para analisar como esta molécula se comportaria na forma aniônica, calculamos também estes sistemas com a adição de um novo elétron. A Figura 22 ilustra estes resultados.

Figura 22 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de poliínos com TIPS terminais: a) $C_4(i-Pr_3Si)_2$, b) $C_6(i-Pr_3Si)_2$, c) $C_8(i-Pr_3Si)_2$, d) $C_{10}(i-Pr_3Si)_2$, e) $C_{12}(i-Pr_3Si)_2$, f) $C_{14}(i-Pr_3Si)_2$, g) $C_{16}(i-Pr_3Si)_2$, h) $C_{18}(i-Pr_3Si)_2$ e i) $C_{20}(i-Pr_3Si)_2$.





Fonte: A autora.

Para os ânions, a distribuição do ESP se torna homogênea e mais intensa na cadeia principal, o que demonstraria uma preferência do elétron do SOMO por esta região entre potenciais. Esses ânions indicariam um comportamento para este elétron de valência tipo PIB, pois o volume molecular dos grupos TIPS parece isolar a região linear, funcionando de forma análoga à caixa na qual a partícula se move.

No tópico 3.1, com a nossa metodologia de simular o confinamento a partir da observação de modelos moleculares com núcleos zerados, percebemos que para regiões com curvatura constante com um elétron o modelo canônico é observado.

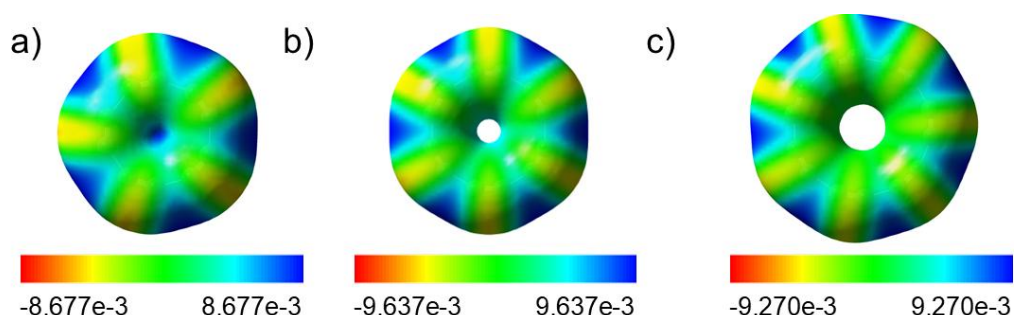
Estes resultados, contendo todos os elétrons, corroboram com nossa observação para sistemas com n elétrons. Para o sistema neutro, é possível inclusive perceber a presença de várias seções de concentração máxima, enquanto adicionar uma partícula externa parece acentuar este efeito.

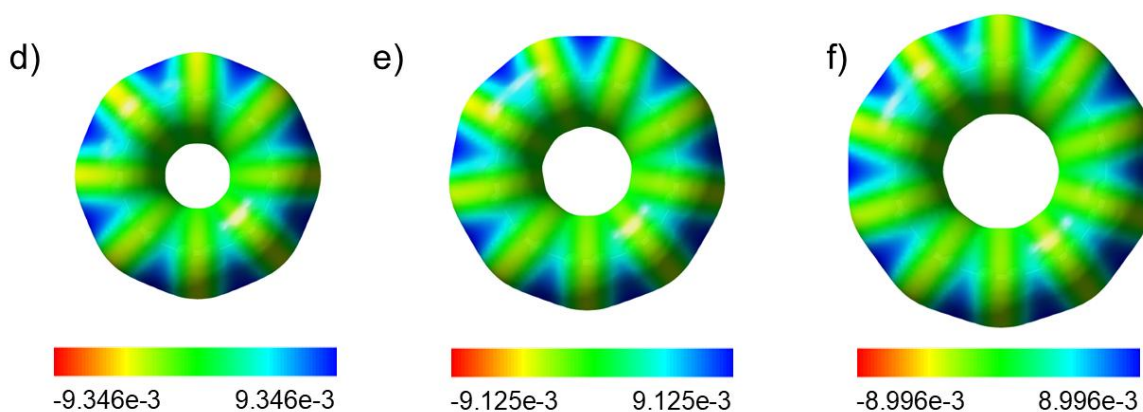
Ao comparar os poliínicos lineares que possuem o grupo TIPS com que possuem nitrilas terminais, é possível distinguir claramente o volume molecular de ambos. Parece que, quando as triplas alternadas estão entre grupos com grande volume molecular, se cria uma barreira potencial nas regiões terminais, o que obrigaria os elétrons a permanecerem na região linear central. Ao diminuir o volume molecular deste grupo, o reduzindo a um átomo, sendo o caso dos cianopoliínicos, não há barreiras potenciais, conseqüentemente não havendo a simulação do modelo canônico de confinamento, desde que não haveria impedimento para a movimentação dos elétrons.

5.2.5 Ciclopoliínicos

Finalmente, estudamos poliínicos cíclicos para analisarmos o comportamento deste tipo de sistema para a topologia fechada. Calculamos tamanhos variando entre dez e vinte carbonos em números pares, decorrente dos tamanhos inferiores ao menor realizado não se apresentarem como circunferência. Aqui, temos apenas o átomo de carbono e parte destas estruturas existem exclusivamente de forma teórica a fim de comparação com os sistemas reais abertos. A Figura 23 apresenta os resultados.

Figura 23 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas neutros de ciclopoliínicos: a) C₁₀, b) C₁₂, c) C₁₄, d) C₁₆, e) C₁₈ e f) C₂₀.



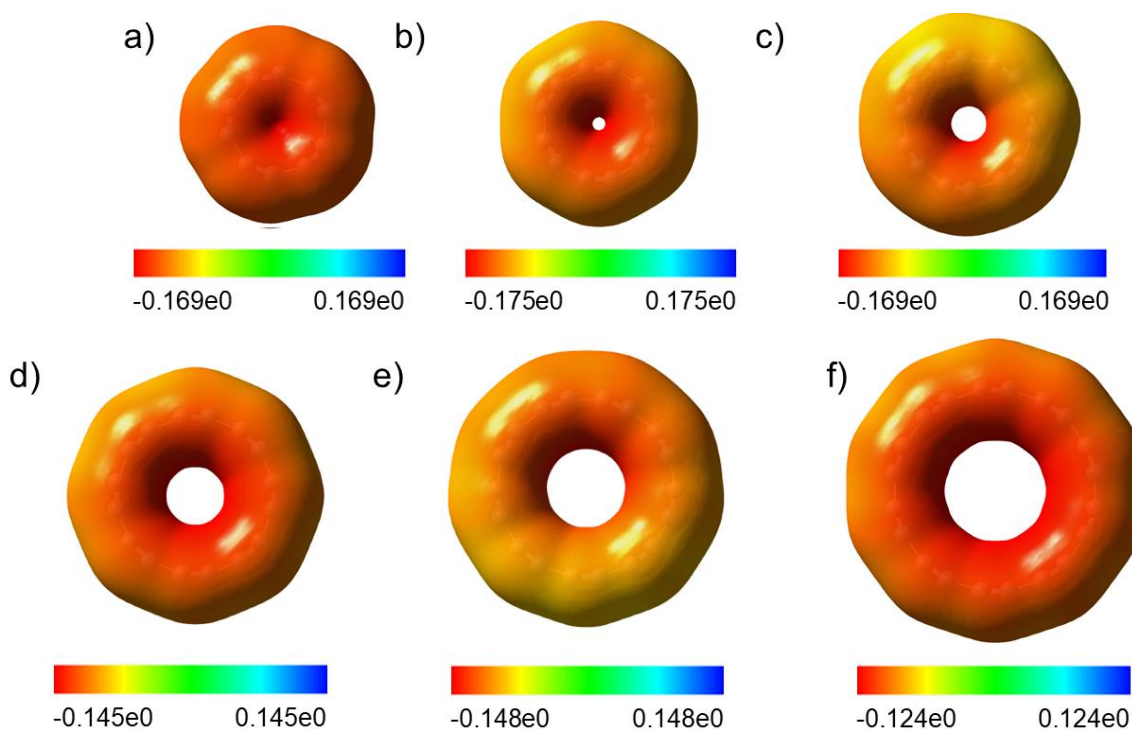


Fonte: A autora.

Note que os sistemas formam um padrão semelhante em todos os casos: uma distribuição neutra que se destaca nas triplas ligações, alternada por sítios positivos. Esta cadeia carbônica, que não possui heteroátomos ou extremidades, conseqüentemente não há volume molecular algum gerando uma barreira potencial, não demonstra simular o efeito observado nos poliínicos anteriores.

Para observar se o estado ânion provoca os efeitos do PIB nesta molécula, assim como nos sistemas de topologia aberta, calculamos os ciclopoliínicos com um elétron extra. A Figura 24 mostra os resultados.

Figura 24 – Superfície equipotencial nas variações dos sistemas ânions de ciclopoliínicos: a) C_{10} , b) C_{12} , c) C_{14} , d) C_{16} , e) C_{18} e f) C_{20} .



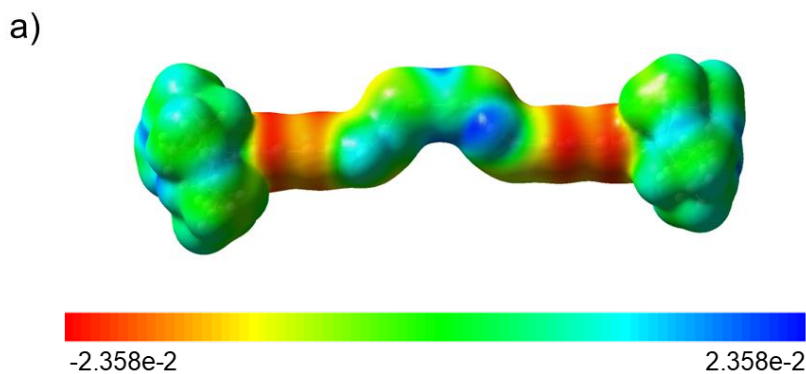
Fonte: A autora.

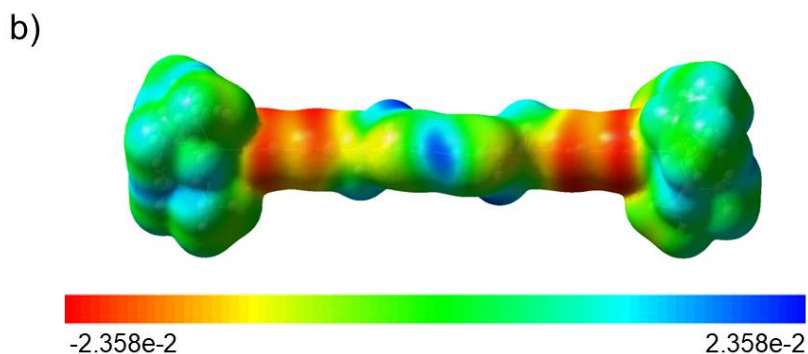
Segundo o PIB, como a topologia deste sistema é fechado, não possui extremidades e, conseqüentemente, não temos como definir uma região específica para a localização dos sítios negativos. É notável que isto acontece, mas acreditamos que a paridade é importante neste caso. Note que, apesar da concentração homogênea, há uma maior concentração negativa nos sistemas com números pares de triplas ligações, C_{12} , C_{18} e C_{20} , e uma menor nos sistemas com números ímpares de triplas ligações, C_{14} e C_{18} . Consideramos que o C_{10} possui um tamanho pequeno e, por isso, apresenta uma distribuição em forma de disco, sem o orifício característico do sistema.

5.2.6 Proposta de Variações em Poliínos com Efeito Geométrico

Tendo em vista a densidade negativa observada nos poliínos neutros de maiores tamanhos, pensamos em uma possibilidade de como este sistema poderia concentrar mais elétrons: com efeito de um GIP. Para isto, quebramos a linearidade, adicionando uma “curva” central na molécula de $C_{16}(i-Pr_3Si)_2$, com as ligações dos pontos de curva sendo duplas, e calculamos apenas a forma neutra deste sistema, tendo em vista que não precisamos da forma aniônica para visualizar uma concentração negativa neste tipo de poliíno. A Figura 25 ilustra nossos resultados.

**Figura 25 – Superfície equipotencial do poliíno $C_{16}(i-Pr_3Si)_2$ com região curva central:
a) visão de frente e b) visão de cima.**



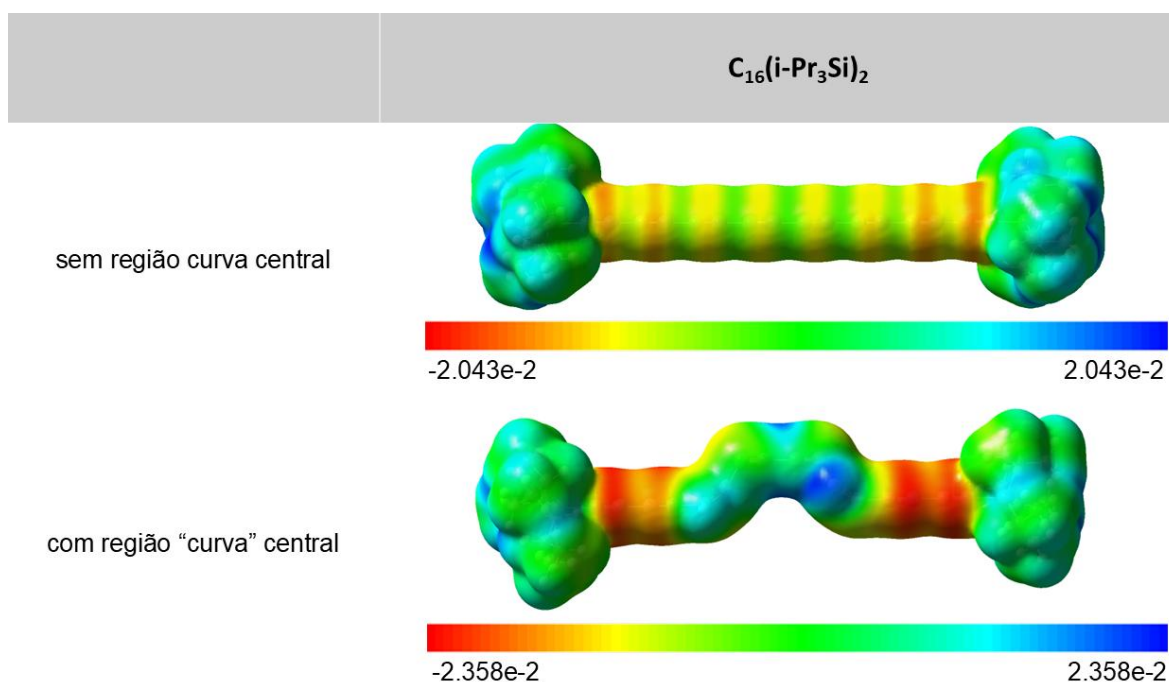


Fonte: A autora.

A modificação realizada, a “curva”, no sistema demonstra uma distribuição majoritariamente positiva, como também observado no grupo TIPS. Além disso, esta nova adição provocou uma visível concentração negativa nas regiões lineares da cadeia, entre o centro e as extremidades do sistema. Assim, acreditamos que esta curva também age como uma barreira potencial, concentrando uma densidade negativa entre ela e o grupo TIPS terminal.

Para comparar diretamente este sistema com o original, sem região curva central, elaboramos o Quadro 4 a seguir.

Quadro 4 – Comparação entre os sistemas $C_{16}(i-Pr_3Si)_2$ sem e com região curva central.



Fonte: A autora.

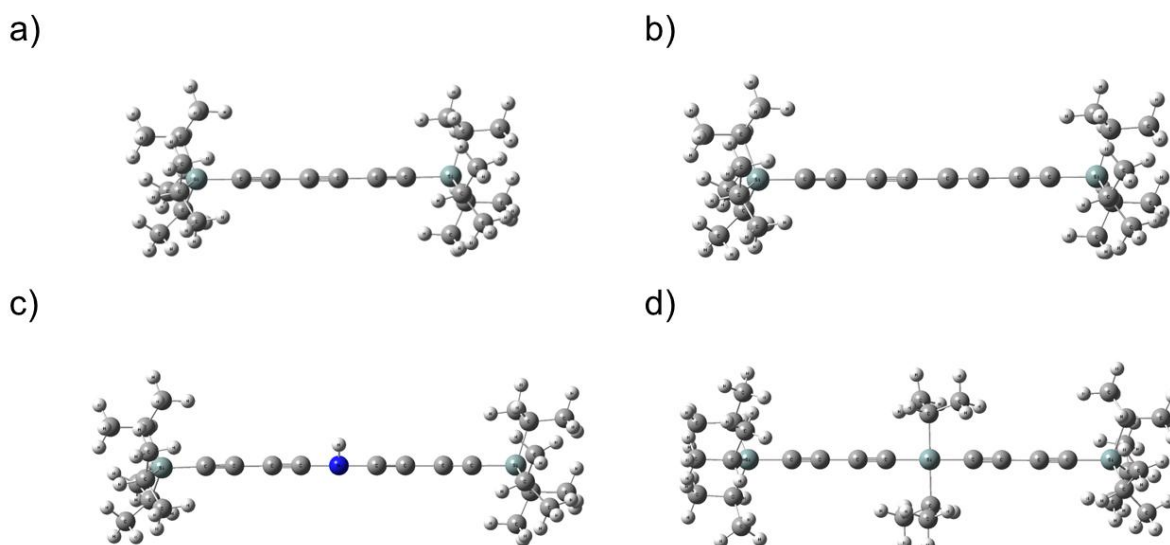
Note que, por consequência do tamanho do sistema, a distribuição negativa praticamente não existia antes da adição da “curva”. Isto nos mostra que, para confinar elétrons em regiões lineares em um sistema como esse, que na forma neutra já evidencia efeitos análogo ao PIB, adicionar uma nova “curvatura” geraria estes sítios de maior concentração eletrônica por efeitos de um GIP.

5.2.7 Aplicação para Polímeros Semicondutores

É possível utilizar nossa análise para o estudo do confinamento eletrônico para investigar se nossos sistemas têm potencial para se comportarem como polímeros condutores, uma vez que a geometria molecular influenciaria a deslocalização de elétrons π , podendo contribuir para o design de materiais com propriedades elétricas e ópticas específicas.

Identificamos anteriormente que os poliínos com TIPS terminais apresentavam um comportamento eletrônico análogo ao PIB, mesmo no estado neutro, em decorrência do volume molecular do grupo, agindo como barreira potencial. Assim, construímos variações da molécula $C_8(i-Pr_3Si)_2$, acrescentando um nitrogênio ligado a um hidrogênio, para completar valência, ou diisopropilsilil (DIPS), a fim de analisar “híbridos” teóricos dos poliínos anteriormente estudados. A Figura 26 apresenta estes modelos.

Figura 26 – Modelos moleculares construídos: a) $C_4(i-Pr_3Si)_2$, b) $C_8(i-Pr_3Si)_2$, c) $C_8(i-Pr_3Si)_2NH$ e d) $C_8i-Pr_8Si_2$.



Fonte: A autora.

Apenas para o estado neutro, calculamos computacionalmente estes sistemas para determinar o valor do *gap* HOMO/LUMO de cada molécula, tendo em vista uma aplicação semicondutora a elas. Os valores de cada estrutura, tal qual o tamanho do sistema estudado, pode ser visualizado na Tabela 2.

Tabela 2 – Tamanho do sistema (L) e cálculo do *gap* HOMO/LUMO (Δ HL) para sistemas poliínicos.

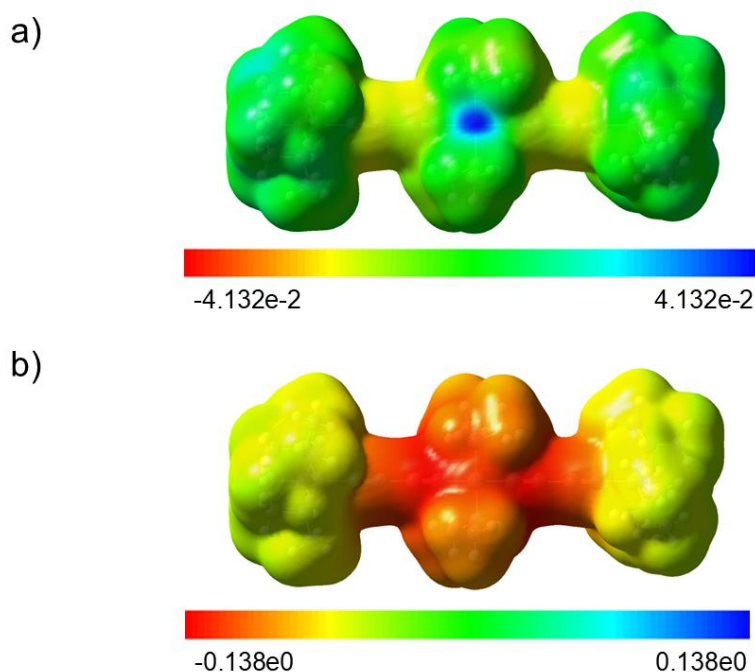
Sistema Poliínico	L (Å)	Δ HL (eV)
C₄(i-Pr₃Si)₂	10.50637	-6,177123857
C₈(i-Pr₃Si)₂	13.30809	-5,573194045
C₈(i-Pr₃Si)₂NH	14.90908	-3,378132042
C₈i-Pr₈Si₃	15.40814	-3,028846511

Fonte: A autora.

O método DFT tende a calcular energias mais baixas à medida que o sistema é expandido em uma mesma direção. No entanto, é importante observar que as distâncias entre nossos sistemas não variam mais do que 2 Å, o que sugere que a mudança na estrutura eletrônica ocorre devido a fatores além do tamanho. Ao comparar os quatro sistemas, com o objetivo de simular um dímero da Figura 25.a, podemos perceber que a adição de um heteroátomo no centro da cadeia carbônica resulta em uma queda significativa no *gap*. Isso ocorre mesmo com a variação mínima no tamanho da cadeia, indicando o potencial dessas estruturas como semicondutoras, especialmente naquelas que contêm o DIPS.

Em consequência do resultado positivo observado no poliíno C₈i-Pr₈Si₃, analisamos a superfície do ESP deste sistema no estado neutro e ânion, como mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Superfície equipotencial do poliíno $C_8i-Pr_8Si_3$: a) estado neutro e b) estado ânion.

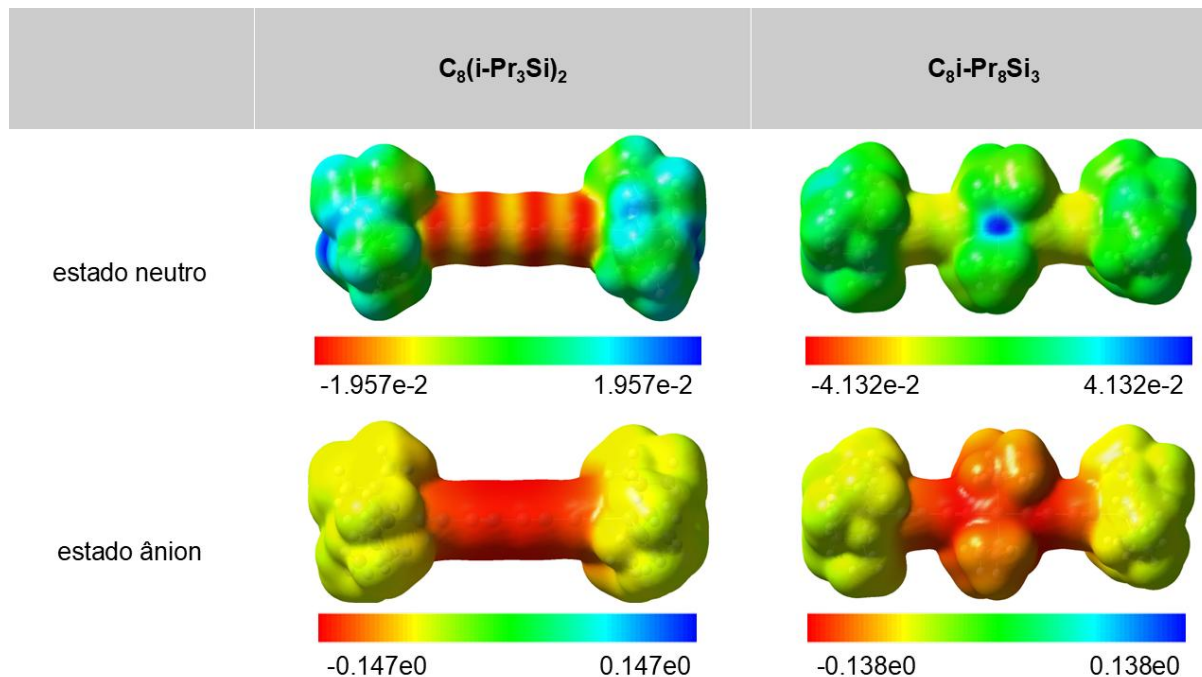


Fonte: A autora.

Note que a adição do DIPS no centro do sistema induz a neutralidade no sistema neutro. Embora este grupo se comporte como uma barreira potencial em sistemas neutros, sua presença no centro do sistema parece ter um efeito distinto em sistemas aniônicos. Nesse caso, um grupo grande como o DIPS atua como um atrator, resultando em uma maior concentração de cargas próximas ao centro, o que indica que, nesse contexto, ele exerce um efeito atrativo.

Para fazer uma comparação direta destes sistemas com o poliíno originário, o $C_8(i-Pr_3Si)_2$, elaboramos o Quadro 5.

Quadro 5 – Comparação entre os sistemas $C_8(i-Pr_3Si)_2$ e $C_8i-Pr_8Si_3$ nos estados neutro e ânion.



Fonte: A autora.

Note que o intervalo entre os limites de distribuição potencial da superfície do ESP para o estado neutro aumenta consideravelmente, enquanto no estado ânion ele diminui. Isso sugere que, para este tamanho de sistema, a adição de uma barreira potencial no centro, ao introduzir um grupo grande, cria uma barreira que interrompe o fluxo eletrônico, como era esperado. No entanto, esse comportamento parece se inverter no caso aniônico, assim como ocorre na ausência do grupo.

Propomos que se investigue a aplicação desses compostos como semicondutores, com ênfase em sua viabilidade para chaves lógicas do tipo junções PN e sistemas avançados de transmissão de corrente e computação. A confirmação experimental de que moléculas reais reproduzem o comportamento previsto pelo modelo da partícula confinada reforça o potencial desses materiais, impulsionando sua exploração para o desenvolvimento de polímeros funcionais e dispositivos tecnológicos.

6 CONCLUSÃO

O estudo computacional desenvolvido, utilizando o método Hartree-Fock (HF) com a função de base LanL1MB e a DFT com a função de base 6-31G, permitiu investigar aspectos fundamentais do confinamento eletrônico em sistemas unidimensionais com diferentes geometrias e topologias. A análise de isômeros topológicos e a aplicação do formalismo de da Costa evidenciaram a influência do GIP na formação de potenciais atrativos em regiões de curvatura, conforme demonstrado pelos resultados inéditos obtidos.

O comportamento eletrônico em sistemas multieletrônicos revelou uma interação complexa entre a repulsão dos elétrons e os efeitos do GIP, destacando a importância da sobreposição de funções de onda no plano do sistema. Além disso, a comparação de sistemas com curvaturas constantes diferentes, sendo uma zero e a outra diferente de zero, permitiu visualizar a mesma distribuição eletrônica ao variar parâmetros como posição e quantidade de carbonos. Apesar da similaridade, ainda observamos o efeito do GIP, sugerindo a possibilidade de controle de propriedades eletrônicas por meio de ajustes geométricos.

Os cálculos realizados com a DFT em políinos, estruturas reais que já foram sintetizadas experimentalmente, demonstraram a aplicabilidade dos conceitos de confinamento quântico em moléculas reais. A análise do estado ânion dessas moléculas revelou comportamentos análogos ao modelo PIB sendo fortemente influenciados pelas propriedades dos grupos terminais. Estruturas com grupos volumosos, como os TIPS, evidenciaram o impacto do volume terminal na formação de barreiras potenciais, restringindo a densidade eletrônica ao centro da molécula e ampliando o entendimento do efeito PIB.

Os resultados apresentados não apenas corroboram os efeitos descritos pelo GIP, mas também estabelecem novos horizontes para o estudo do confinamento quântico em sistemas com geometrias e topologias diversas. Os modelos investigados sugerem aplicações promissoras em dispositivos eletrônicos, como chaves lógicas, reforçando o potencial prático das moléculas estudadas. O desenvolvimento da metodologia PIGA e sua aplicação a novos sistemas representam perspectivas para a continuidade deste trabalho, com o objetivo de expandir o conhecimento sobre o comportamento eletrônico em diferentes cenários de confinamento quântico.

REFERÊNCIAS

- ALHASSID, Y. The Statistical theory of quantum dots. **Rev. Mod. Phys.**, v. 72, n. 4, p. 895-968. 2000.
- ANDERSON, B. D. Cyclic Polyynes as Examples of the Quantum Mechanical Particle on a Ring. *Journal of Chemical Education*, v. 89, n.6, p. 724–727. 2012.
- ANJOS, E. V. S.; PAVÃO, A. C.; DA SILVA, L. C. B.; BASTOS, C. C. Quantum mechanics of particles constrained to spiral curves with application to polyene chains. **Journal of Molecular Modeling**, v. 30, n. 237. 2024.
- ATANASOV, V.; DANDOLOFF, R. Quantum-elastic bump on a surface. **Eur. J. Phys.**, v. 38, n. 1, p. 015405. 2017.
- BACSKAY, G. B. A quadratically convergent Hartree-Fock (QC-SCF) method. Application to closed shell systems. **Chemical Physics**, v. 61, n. 3, p. 385–404. 1981.
- BASTOS, C. C. PAVÃO, A. C.; LEANDRO, E. S. G. On the quantum mechanics of a particle constrained to generalized cylinders with application to Möbius strips. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 54, n. 9, p.1822–1834. 2016.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100. 1988.
- BIANCHI, E.; REMIJAN, A.; CODELLA, C.; CECCARELLI, C.; LIQUE, F.; SPEZZANO, S.; BALUCANI, N.; CASELLI, P.; HERBST, E.; PODIO, L.; VASTEL, C.; MCGUIRE, B. Cyanopolyne Chemistry in the L1544 Prestellar Core: New Insights fromGBT Observations. **ApJ**, v. 944, n. 2, p. 208. 2023.
- BISWAS, D.; GHOSH, S. Quantum mechanics of a particle on a torus knot: Curvature and torsion effects. **EPL**, v. 132, n. 1, p. 10004. 2020.
- CAMPO, A. D.; BOSHIER, M. G.; SAXENA, A. Bent waveguides for matter-waves: supersymmetric potentials and reflectionless geometries. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 1–6. 2014.
- CAPELLE, K. W. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343. 2006.
- CARMO, M. P. **Geometria diferencial de curvas e superfícies**. 6ª Edição. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Matemática, 2022.
- COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum Mechanics**. Volume 1. Nova York: John Wiley & Sons, 1977.
- DA COSTA, R. C. T. Quantum mechanics of a constrained particle. **Phys. Rev. A**, v. 23, n. 4, p. 1986. 1981.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, p. 724–728. 1971.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, n. 5, p. 2257–2261. 1972.

EISLER, S.; SLEPKOV, A. D.; ELLIOTT, E.; LUU, T.; MCDONALD, R.; HEGMANN, F. A.; TYKWINSKI, R. R. Polyynes as a Model for Carbyne: Synthesis, Physical Properties, and Nonlinear Optical Response. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, n. 8, p. 2666–76. 2005.

FENG, H.; XU, X.; DU, Y.; DOU, S.X. Application of scanning tunneling microscopy in electrocatalysis and electrochemistry. **Electrochemical Energy Reviews** v. 4, n. 2, p. 249–268. 2021.

FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n.1-2, p. 126–148. 1930.

FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 102, p. 7211-18. 1980.

FRISCH, H. L.; WASSERMAN, E. Chemical Topology. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 83, n. 18, p. 3789– 3795. 1961.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; IZMAYLOV, A. F.; SONNENBERG, J. L.; WILLIAMS-YOUNG, D.; DING, F.; LIPPARINI, F.; EGIDI, F.; GOINGS, J.; PENG, B.; PETRONE, A.; HENDERSON, T.; RANASINGHE, D.; ZAKRZEWSKI, V. G.; GAO, J.; REGA, N.; ZHENG, G.; LIANG, W.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; THROSELL, K.; MONTGOMERY, Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; ADAMO, C.; CAMMI, R.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; FOX, D. J. **Gaussian**. Versão 09. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016. Revision A.02.

GINEITYTE, V. A local perspective on the conjugation of double bonds in acyclic polyenes. **Monatsh Chem.**, v. 151, n. 6, p. 899–916. 2020.

GRONOWSKI, M.; KOLOS, R. A DFT Study on the Excited Electronic States of Cyanopolyynes: Benchmarks and Applications. **Molecules**, v. 27, n. 18, p. 5829. 2022.

GUO, Y.; GUTIERREZ, E. M.; REY, D.; BADR, T.; PERRIN, A.; LONGCHAMBON, L.; BAGNATO, V. S.; PERRIN, H.; DUBESSY, R. Expansion of a quantum gas in a shell trap. **New J. Phys.**, v. 24, n. 1, p. 093040. 2022.

HADDON, R.C. π -electrons in three dimensions. **Acc. Chem. Res.**, v. 21, n. 6, p. 243–249. 1988.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270–283. 1985.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 284–293. 1985.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 299–310, 1985.

HARTREE, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 1, p. 89–110. 1928.

HARTREE, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 1, p. 111–132. 1928.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871. 1964.

HURLEY, A.C.; LENNARD-JONES, J.; POPLE, J.A. The molecular orbital theory of chemical valency. xvi. a theory of paired-electrons in polyatomic molecules. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 220, n. 1143, p. 446–455. 1953.

JENSEN, H.E.; KOPPE, H. Quantum mechanics with constraints. **Annals of Physics**, v. 63, n. 2, p. 586–91. 1971.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138. 1965.

KUDIN, K. N.; SCUSERIA, G. E.; CANCEÈS, E. A black-box self-consistent field convergence algorithm: One step closer. **J. Chem. Phys.**, n. 116, p. 8255-61. 2002.

LEE, C.; YANG, C. W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789. 1988.

LIMA, J. D. M.; GOMES, E.; FILHO, F. F. S.; MORAES, F.; TEIXEIRA, R. Geometric effects on the electronic structure of curved nanotubes and curved graphene: the case

of the helix, catenary, helicoid, and catenoid. **The European Physical Journal Plus**, v. 136, n. 551. 2021.

MARCUS, R.A. On the analytical mechanics of chemical reactions. Quantum mechanics of linear collisions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 12, p. 4493–4499. 1966.

MURAD, A.; IRAQI, A.; AZIZ, S. B.; ABDULLAH, S.; BRZA, M. A. Conducting Polymers for Optoelectronic Devices and Organic Solar Cells: A Review. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2627. 2020.

PENG, W.; WANG, H.; LU, H.; YIN, L.; WANG, Y.; GRANDIDIER, B.; PI, X. Recent progress on the scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of semiconductor heterojunctions. **Small**, v. 17, n. 24, p. 2100655. 2021.

PEREIRA, L. F. C.; ANDRADE, F. M.; FILGUEIRAS, C.; SILVA, E. O. Modifications of electron states, magnetization, and persistent current in a quantum dot by controlled curvature. **Annalen der Physik**, v. 531, n. 11, p. 1900254. 2019.

REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer. **J. Chem. Phys.**, v. 78, p. 4066–73. 1983.

REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural Localized Molecular Orbitals. **J. Chem. Phys.**, v. 83, p. 1736–40. 1985.

REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural-population analysis. **J. Chem. Phys.**, v. 83, p. 735–46. 1985.

REY, D.; THOMAS, S.; SHARMA, R.; BADR, T.; LONGCHAMBON, L.; DUBESSY, R.; PERRIN, H. Loading a quantum gas from a hybrid dimple trap to a shell trap. **Journal of Applied Physics**, v. 132, n. 21, p. 214401. 2022.

ROOTHAAN, C. C. J. New Developments In Molecular Orbital Theory. **Rev. Mod. Phys.**, v. 23, n. 1, p. 69. 1951.

SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. **Mecânica Quântica Moderna**. De Souza, C. M. S. (Trad.). 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

SANTOS, F.; FUMERON, S.; BERCHE, B.; MORAES, F. Geometric effects in the electronic transport of deformed nanotubes. **Nanotechnology**, v. 27, n. 13, p. 135302. 2016.

SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. **Annalen Der Physik**, v. 384, n. 4, p. 361. 1926.

SEEGER, R.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 16. Numerically stable direct energy minimization procedures for solution of Hartree-Fock equations. **J. Chem. Phys.**, n. 65, p. 265-71. 1976.

SHIRAKAWA, H.; MCDIARMID, A.; HEEGER, A. Twenty-five years of conducting polymers. **Chemical Communications**, n. 1, p. 1–4. 2003.

DA SILVA, L.C.B.; BASTOS, C.C.; RIBEIRO, F.G. Quantum mechanics of a constrained particle and the problem of prescribed geometry-induced potential. **Annals of Physics**, v. 379, n. 1, p. 13–33, 2017.

STEWART, J. J. P. **MOPAC**. Versão 2016. Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry, 2016.

TOBE, Y.; WAKABAYASHI, T. **Polyynes: synthesis, properties, and applications**. Cataldo, F. (Ed.). 1. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.

TONONI A.; SALASNICH, L. Low-dimensional quantum gases in curved geometries. **Nature Reviews Physics**, v.5, n. 7, p. 398–406. 2023.

TRIVERS, M. J.; MCCARTHY, M. C.; KALMUS, P.; GOTTLIEB, C. A.; THADDEUS, P. Laboratory Detection of the Linear Cyanopolyne HC₁₁N. **Astrophysical Journal Letters**, v. 469, n. 1, p. 65. 1996.

URIE, Brendon Boyd; WILSON, Brent Matthew; ROSS, George Ryan; SMITH, Spencer James. The Only Difference Between Martyrdom And Suicide Is Press Coverage. *A Fever You Can't Sweat Out*, Nova Iorque: Fueled by Ramen, 2005. Disponível em: <https://open.spotify.com/intl-pt/track/4E89wfYbGzoNolObrFhoG4?si=28d07295bfba4e96>. Acesso em: 25 nov. 2024.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211. 1980.

WANG, Y.; JIANG, H.; ZONG, H. Geometric influences of a particle confined to a curved surface embedded in three-dimensional Euclidean space. **Physical Review A**, v. 96, n. 2, p. 022116. 2017.

WANG, Y.; LAI, M.; WANG, F.; ZONG, H.; CHEN, Y. Geometric effects resulting from square and circular confinements for a particle constrained to a space curve. **Physical Review A**, v. 97, n. 4, p. 042108. 2018.

ZHAO, C.; JIA, X.; SHU, K.; YU, C.; WALLACE, G. G.; WANG, C. Conducting polymer composites for unconventional solid-state supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 9, p. 4677–4699. 2020.

APÊNDICE A – ARTIGO PRÉ PRINT

Você já viu um sistema quântico formado apenas por elétrons ser calculado com química quântica ?
Simulando um ou mais elétrons confinados em uma região.

Bruna M. G. Oliveira¹, Eduardo V. S. Anjos²,
Luiz C. B. da Silva^{3*}, Fábio G. Ribeiro⁴, Cristiano C. Bastos¹

¹Department of Chemistry, Rural Federal University of Pernambuco, Recife, 52171-900, Brazil.

²Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Recife, 50740-540, Brazil.

³Division of Mathematics, School of Science and Engineering, University of Dundee, Dundee DD1 4HN, Scotland, UK.

⁴Physics Laboratory, {Federal Institute of Education, Science and Technology of Paraíba, Campus João Pessoa, 58015-435, Brazil.

*Corresponding author(s). E-mail(s):
LBarbosaDaSilva001@dundee.ac.uk;

Contributing authors: bruna.mgoliveira@ufrpe.com;
eduardo.anjos@ufpe.br; cristiano.bastos@ufrpe.br;
fabio.ribeiro@ifpb.edu.br;

Abstract

Simulamos sistemas formados apenas por elétrons em nível (HF,MP2)/6-31G. Quando um elétron é colocado em uma região de intervalo de reta, a distribuição eletrônica mostra maior concentração na parte central, como previsto pela teoria quântica no modelo da partícula na caixa (PIB). Quando impomos um encurvamento na região linear, nesta curvatura se concentra mais carga, o que contraria

a previsão do PIB em que não haveria alteração no padrão da carga central. Para sistemas com mais de um elétron, a região encurvada também causa uma maior concentração de carga, mas não chega a ser maior que o potencial de repulsão eletrônica. Por exemplo, três elétrons na região linear com uma curvatura central, as laterais concentram mais elétrons. As energias cinéticas calculadas com o modelo PIB, tendem a ordem de meV para tamanhos acima de trinta angstrom. Já os cálculos de química quântica estabilizam a energia em torno de oito eV. Este resultado parece ser mais realista, uma vez que o elétron tende a ter uma energia cinética mínima. A metodologia usada neste trabalho pode ser expandida para o estudo do confinamento de muitos elétrons interagentes em outras regiões, incluindo superfícies.

Keywords: Confinamento Quântico, Geometria Diferencial, Modelos Moleculares, Cálculos Ab Initio

1 Introdução

Modelos de confinamento quântico são utilizados como uma abordagem inicial do comportamento eletrônico em moléculas e nanoestruturas podendo servir para projetar dispositivos e novos materiais condutores, proporcionando uma compreensão aproximada de suas propriedades e comportamentos [1–8]. O modelo da partícula confinada (PIB) prevê que, independentemente da região unidimensional ser linear ou não, que a densidade de probabilidade é maior em torno do meio desta. Por outro lado, Da Costa indica que a densidade eletrônica deve se localizar preferencialmente onde houver curvatura, consequência de um potencial induzido por geometria (GIP) [9].

Simulamos sistemas eletrônicos utilizando os níveis de cálculo Hartree-Fock (HF) e Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) utilizando a função de base LanL1MB. Todas as simulações foram realizadas no programa Gaussian [10]. Observamos que, em regiões lineares, a densidade eletrônica se concentra na parte central, conforme previsto pelo PIB. No entanto, ao introduzir uma curvatura na região linear, verificamos que a carga eletrônica se acumula preferencialmente na área curva, contrariando a previsão do PIB, que não indicaria alterações na distribuição eletrônica. Esse comportamento está de acordo com o modelo GIP, que sugere que modificações geométricas aumentam a densidade eletrônica na região curva. Além disso, mesmo quando a curvatura é deslocada em relação ao centro, ela continua atraindo maior densidade eletrônica. Em sistemas com mais de um elétron, a região curva também apresenta maior concentração de carga, embora a repulsão eletrônica atenuie esse efeito.

2 Metodologia

Construímos as regiões para colocar os elétrons, utilizando uma cadeia de átomos fantasmas, ie, não contendo núcleo nem elétrons, apenas funções de onda. Montamos sistemas de átomos de carbono em distâncias de ligações típicas de duplas ressonantes,

1.42 Å. Para o sistema contendo uma região central curvada, há alterações nos ângulos de maneira simétrica. Após a seleção dos oito átomos centrais, o ângulo foi alterado de 180° para 150° nos átomos, aumentando de 10° em 10° até que os dois átomos mais ao centro alcançassem um ângulo de 180° entre si. Para o de região curvada à esquerda, seguimos a mesma metodologia, mas a região se encontra em oito carbonos entre a extremidade e o centro. Para o caso linear usamos dez regiões, partindo de cinco carbonos, aumentando de cinco em cinco átomos até cinquenta átomos, visando comparar os valores de energia dos nossos cálculos com o PIB.

Nossa estratégia de simular regiões contendo apenas elétrons (Particle in Ghost Atoms, FIGA), nos permite estudarmos estes sistemas com uma quantidade de elétrons controlável, o que não é possível com PIB nem com GIP. Estamos interessados em analisar a distribuição de carga NBO [11], que por se tratar da densidade eletrônica máxima, parece ser adequada para nosso fins. O modelo de Da Costa traz um segundo termo, além do cinético, que descreve um potencial geométrico atrativo. Sua equação é definida como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{ds^2} \psi(s) - \frac{\hbar^2 k^2(s)}{8m} \psi(s) = E \psi(s), \quad (1)$$

onde o primeiro termo é o mesmo operador cinético descrito anteriormante. Já seu segundo termo surge como um potencial atrativo, sendo $k(s)$ a curvatura da curva parametrizada pelo comprimento de arco. E da mesma forma, $\psi(s)$ e E representam a função de onda e o espectro de energia do sistema, respectivamente. Podemos interpretar o termo potencial que depende apenas da geometria, conhecido como GIP. Numa região linear, $k(s) = 0$, o espectro obtido é o mesmo ao obtido no PIB.

3 RESULTADOS

Houve a convergência de todos os cálculos para os sistemas com um até três elétrons. Ambos os níveis de cálculo apresentaram resultados semelhantes, indicando o mesmo comportamento eletrônico. O padrão de distribuição de carga na região linear com apenas um elétron segue o previsto com o PIB. Ao posicionar uma curva na região central do sistema linear, observamos o aumento da densidade de carga na região central. Este padrão não é previsto pelo PIB, mas pelo GIP. Deslocamos a região curva em relação ao centro e observamos que a concentração máxima de carga é nesta região. Para sistemas com mais de um elétron, a região encurvada também atrai concentração de carga, mas não chega a ser maior que o potencial de repulsão eletrônica. Por exemplo, no sistema linear com três elétrons as laterais concentram mais elétrons que a região central, mesmo impondo uma curvatura. As distribuições de cargas descritas aqui podem ser melhor observadas na Figura 1.

As regiões de mínimo no gráfico representam a região de maior carga negativa, logo, com maior probabilidade de encontrar elétrons. As regiões de máximo correspondem aos átomos neutros. Cada ponto do plot representa um átomo, então se inicia na posição 1, e é importante lembrar que cada modelo tem quarenta átomos. Acreditamos na possibilidade que quando deformamos uma região do sistema, contribuimos

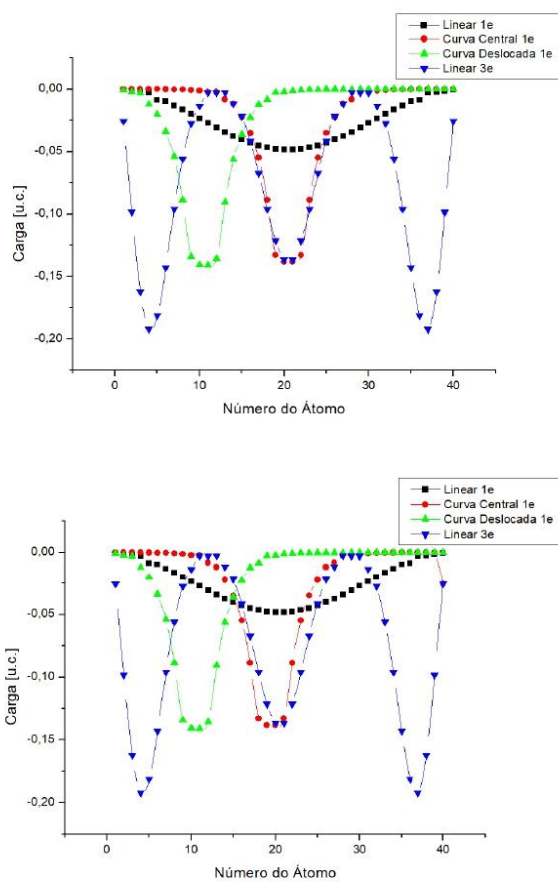


Fig. 1 Gráfico comparativo da posição do átomo versus carga no sistema linear com um e três elétrons, incluindo curvas central e deslocada para o sistema com um elétron. Acima: HF. Abaixo: MP2.

para o maior *overlap* das funções de onda, que resultam em regiões de ligação mais forte e criam localmente uma maior região espacial para o elétron se localizar.

No sistema linear com dois elétrons, a carga é mais uniforme na parte central, enquanto nas extremidades ocorre uma maior concentração, sugerindo o início de repulsão

eletrônica. No sistema linear com curva central, a carga se distribui de maneira semelhante à linear, porém com um mínimo local na região curvada, resultado do equilíbrio entre a atração causada pela curvatura e a repulsão entre os elétrons. Já sistema linear com curva deslocada, a carga máxima se concentra na região oposta à curvatura, enquanto na área curvada aparece um mínimo local, indicando uma tentativa de equilíbrio entre os potenciais opostos causados pela curvatura e pela repulsão eletrônica.

No sistema linear trieletrônico, a distribuição de carga forma três regiões distintas, simétricas, com maior concentração nas extremidades devido à necessidade de compensar a repulsão eletrônica entre os três elétrons. Essas regiões são separadas por áreas praticamente neutras, indicando que cada elétron se confina em uma região específica em resposta ao potencial repulsivo. No caso com curva central, também surgem três regiões bem definidas, mas com um aumento da carga na região central, possivelmente influenciado pelo efeito da curvatura sobre os potenciais. No com curva deslocada, as três regiões se posicionam na área oposta à curva, na região central e na lateral da deformação, evidenciando uma tentativa de equilíbrio entre os potenciais atrativos e repulsivos devido à deformação geométrica. É importante destacar que o sistema com curva central com um elétron possui uma distribuição equivalente na parte central da região linear com três elétrons, mostrando que o potencial de repulsão sobre o elétron se compara ao geométrico criado pela curva central.

Realizamos uma análise entre a energia obtida para sistemas lineares de diferentes tamanhos pelo PIB e pelo PIGA. A tabela 1 mostra os valores do comprimento da região (L), da energia calculada pelo PIB (E_{PIB}) e aquelas calculadas para um sistema molecular de mesmo tamanho usando átomos fantasmas (E_{QQ}). Segundo o PIB, a energia tende a zero quando L tende a infinito. Na prática, para um tamanho acima de cinco angstrom a energia já é menor que um elétron-volt, indo para zero perto de trinta angstrom. Esta previsão não parece realista, uma vez que um elétron não pode perder sua energia cinética totalmente. Nossos resultados indicam uma energia cinética mínima em torno de oito elétrons-volt. A Eq. (2) mostra uma relação entre as energias cinéticas nos modelos PIB e PIGA:

$$E_{PIB} \approx \frac{5}{2}(E_{TOM} - 8.17)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

Claramente a energia do elétron não podendo ser nula, surge um termo de translação entre as energias nos dois modelos. Os cálculos também indicam que a energia cinética não cai de forma tão rápida com o tamanho.

4 Conclusão

Usando (HF,MP2)/6-31G obtivemos para uma região linear com um elétron, o mesmo padrão de densidade eletrônica que o previsto pelo PIB. Para uma região linear com curvatura, na região central e fora dela, observamos um aumento significativo na concentração eletrônica na região curva, demonstrando que qualquer curvatura no sistema linear gera um potencial atrativo, como previsto pelo GIP. Atribuímos estes fenômenos

Table 1 Número de carbonos ($\#C$), Tamanho do sistema (L), Energias calculadas pelo PIB (E_{PIB}) e Energias calculadas pelo HF (E_{QQ}).

$\#C$	L	E_{PIB}	E_{QQ}
	(Å)	(eV)	(eV)
5	5.684	1.164	8.733
10	12.789	0.230	8.353
15	19.894	0.095	8.264
20	26.999	0.052	8.231
25	34.104	0.032	8.214
30	41.209	0.022	8.205
35	48.314	0.016	8.199
40	55.419	0.012	8.196
45	62.524	0.010	8.193
50	69.629	0.008	8.191

ao maior overlap das funções de onda nestas regiões curvas em que os átomos se aproximam e sofrem uma maior tensão em suas ligações, sendo equilibradas pela presença de mais carga. Observamos ainda que, enquanto no PIB o aumento do sistema tende a energia zero, nos cálculos com química quântica haveria uma energia mínima que mostra uma energia cinética limite para o elétron, relacionada ao PIB por meio da Eq.(2). Uma perspectiva deste trabalho é aplicar a ideia de partículas em átomos fantasmas à nanotubos curvos, como os peanut-shaped e comparar com as previsões utilizando GIP.

References

- [1] Szameit, A., Dreisow, F., Heinrich, M., Keil, R., Nolte, S., Tünnermann, A., Longhi, S.: Geometric potential and transport in photonic topological crystals. *Physical Review Letters* **104**(15), 150403 (2010) <https://doi.org/10.1103/physrevlett.104.150403>
- [2] Campo, A.d., Boshier, M.G., Saxena, A.: Bent waveguides for matter-waves: supersymmetric potentials and reflectionless geometries. *Scientific Reports* **4**(1), 1–6 (2014) <https://doi.org/10.1038/srep05274>
- [3] Santos, F., Fumeron, S., Berche, B., Moraes, F.: Geometric effects in the electronic transport of deformed nanotubes. *Nanotechnology* **27**(13), 135302 (2016) <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/13/135302>
- [4] da Silva, L.C.B., Bastos, C.C., Ribeiro, F.G.: Quantum mechanics of a constrained particle and the problem of prescribed geometry-induced potential. *Annals of Physics* **379**, 13–33 (2017) <https://doi.org/10.1016/j.aop.2017.02.012>

- [5] Atanasov, V., Dandoloﬀ, R.: Quantum-elastic bump on a surface. *European Journal of Physics* **38**(1), 015405 (2016) <https://doi.org/10.1088/0143-0807/38/1/015405>
- [6] Pereira, L.F.C., Andrade, F.M., Filgueiras, C., Silva, E.O.: Modifications of electron states, magnetization, and persistent current in a quantum dot by controlled curvature. *Annalen der Physik* **531**(11), 1900254 (2019) <https://doi.org/10.1002/andp.201900254>
- [7] Lima, J.D.M., Gomes, E., Silva Filho, F.F., et al.: Geometric eﬀects on the electronic structure of curved nanotubes and curved graphene: the case of the helix, catenary, helicoid, and catenoid. *The European Physical Journal Plus* **136**(551) (2021) <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01533-6>
- [8] Anjos, E.V.S., Pavão, A.C., Silva, L.C.B., Bastos, C.C.: Quantum mechanics of particles constrained to spiral curves with application to polyene chains. *Journal of Molecular Modeling* **30**, 237 (2024) <https://doi.org/10.1007/s00894-024-06030-y>
- [9] da Costa, R.C.T.: Quantum mechanics of a constrained particle. *Phys. Rev. A* **23** (1981) <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.23.1982>
- [10] Frisch, M.J., et al.: Gaussian 03, revisiond.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004)
- [11] Reed, A.E., Weinstock, R.B., Weinhold, F.: Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics* **83**(2), 735–746 (1985) <https://doi.org/10.1063/1.449486>

ACKNOWLEDGMENT

We acknowledge the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for their financial support of this work.

ANEXO A – INICIAÇÃO CIENTÍFICA



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
INSTITUTO IPÊ
NÚCLEO DE PESQUISA - NUPESQ
COORDENADORIA DE GESTÃO DE PROGRAMAS DE PESQUISA E DA
PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA - CGPROD

DECLARAÇÃO

Declaramos, para os devidos fins, que **BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA (CPF: 13494749400)** participou do Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC/PIBIC-Af/CNPq/UFRPE), no período de Setembro de 2022 a Agosto de 2023, com o projeto "Estudo teórico de fenômenos em geometria não-euclidiana" e plano de trabalho "Estudo topológico de moléculas" com carga horária semanal de 20h, sob a orientação do(a) professor(a) **CRISTIANO COSTA BASTOS**.

Recife, 22 de abril de 2024.

UFRPE



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
INSTITUTO IPÊ
NÚCLEO DE PESQUISA - NUPESQ
COORDENADORIA DE GESTÃO DE PROGRAMAS DE PESQUISA E DA
PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA - CGPROD

DECLARAÇÃO

Declaramos, para os devidos fins, que **BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA (CPF: 13494749400)** participou do Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC/PIBIC-Af/CNPq/UFRPE), no período de Setembro de 2023 a Agosto de 2024, com o projeto "Estudo teórico de fenômenos em geometria não-euclidiana" e plano de trabalho "Estudo topológico e geométrico de sistemas quânticos via Teoria do Orbital Molecular" com carga horária semanal de 20h, sob a orientação do(a) professor(a) **CRISTIANO COSTA BASTOS**.

Recife, 4 de fevereiro de 2025.

ANEXO B – TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho "**TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE E MODELOS DE CONFINAMENTO QUÂNTICO PARA SISTEMAS CURVOS**" de autoria de **Bruna Maria Gomes de Oliveira, Eduardo dos Anjos, Cristiano Costa Bastos**, foi apresentado no forma de Apresentação Pôster no **XXII Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT)**, que foi realizado no período de 23 a 26 de outubro de 2023 em Niterói - RJ.


 XXII SIMPÓSIO
BRASILEIRO DE
QUÍMICA TEÓRICA

Certification by Galoá




7º ENCONTRO DE QUÍMICA E FORMAÇÃO DOCENTE
 A IMPORTÂNCIA DA QUÍMICA NA ERA DO ANTROPOCENO


UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho intitulado **Teoria do Orbital Molecular para Confinamento Eletrônico Aplicado a Polienos** foi apresentado por **Bruna Maria Gomes de Oliveira**, no **7º Encontro de Química e Formação Docente da UFRPE**.

Recife, 22 de novembro de 2024



Certificado

Certificamos que o trabalho intitulado: **GEOMETRIA E QUÍMICA: ESTUDO DE ESTRUTURAS RESSONANTES** com autoria de **BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA, EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS, CRISTIANO COSTA BASTOS**, foi apresentado por **BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA** durante a **XXIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão – XXIII JEPEX: Ciência para o desenvolvimento socioambiental**, realizada entre os dias 18 a 20 de fevereiro de 2025 na Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE.



Certificado

Certificamos que o trabalho intitulado: **VISUALIZANDO PARTÍCULAS CONFINADAS: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MODELOS** com autoria de **BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA, EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS, CRISTIANO COSTA BASTOS**, foi apresentado por **BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA** durante a **XXIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão – XXIII JEPEX: Ciência para o desenvolvimento socioambiental**, realizada entre os dias 18 a 20 de fevereiro de 2025 na Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE.





Certificado

Certificamos que o trabalho intitulado: **ESTUDO TOPOLÓGICO E GEOMÉTRICO DE SISTEMAS MOLECULARES VIA TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR** com autoria de **BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA, EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS, CRISTIANO COSTA BASTOS**, foi apresentado por **BRUNA MARIA GOMES DE OLIVEIRA** durante a **XXIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão – XXIII JEPEX: Ciência para o desenvolvimento socioambiental**, realizada entre os dias 18 a 20 de fevereiro de 2025 na Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE.



ANEXO C – PRÊMIOS DURANTE A GRADUAÇÃO



Certificado

A Comissão Organizadora da XXIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão (JEPEX) da UFRPE confere **Menção Honrosa** pela distinção ao trabalho “Estudo topológico e geométrico de sistemas quânticos via Teoria do Orbital Molecular” apresentado no XXXIII Congresso de Iniciação Científica (CIC) de autoria de Bruna Maria Gomes de Oliveira e, sob orientação do Prof. Cristiano Costa Bastos.



ANEXO D – DISCIPLINA DE PÓS-GRADUAÇÃO CURSADA



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins que **Bruna Maria Gomes de Oliveira** cursou, como aluna especial não vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE, a disciplina de **Técnicas Computacionais em Química 1** (QUI 912 - 60 horas), no primeiro semestre de 2024, obtendo o conceito **A** na referida disciplina.

Recife, 26 de dezembro de 2024.