



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA (CCEN)
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL (DQF)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQUI)

EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS

MECÂNICA QUÂNTICA DO CONFINAMENTO EM CURVAS ESPIRAIS:
Modo Zero e Transições Eletrônicas de Políenos Lineares

Recife
2025

EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS*

**MECÂNICA QUÂNTICA DO CONFINAMENTO EM CURVAS ESPIRAIS:
Modo Zero e Transições Eletrônicas de Políenos Lineares**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Teórica.

Orientador: Antonio Carlos Pavão DQF UFPE
Co-orientador: Cristiano Costa Bastos DQ UFRPE

*Bolsista CAPES

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Anjos, Eduardo Victor Santana Dos.

Mecânica quântica do confinamento em curvas espirais: modo zero e transições eletrônicas de políenos lineares / Eduardo Victor Santana Dos Anjos. - Recife, 2025.

60f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.

Orientação: Antonio Carlos Pavão.

Coorientação: Cristiano Costa Bastos.

Inclui referências e apêndices.

1. Políenos; 2. Potencial induzido por geometria; 3. Elétrons π ; 4. Modo zero. I. Pavão, Antonio Carlos. II. Bastos, Cristiano Costa. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS

**"MECÂNICA QUÂNTICA DO CONFINAMENTO EM CURVAS ESPIRAIS:
MODO ZERO E TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DE POLIENOS
LINEARES"**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 22/01/2025

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente
ANTONIO CARLOS PAVÃO
Data: 24/01/2025 09:10:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Antonio Carlos Pavão (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco



Documento assinado digitalmente
DENYS EWERTON DA SILVA SANTOS
Data: 27/01/2025 23:19:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Denys Ewerton da Silva Santos

Universidade Federal de Pernambuco



Documento assinado digitalmente
JOSE WELLINGTON ROCHA TABOSA
Data: 24/01/2025 10:07:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. José Wellington Rocha Tabosa

Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho ao meu avô, Célio José de Santana, que não me viu finalizar este ciclo, mas estaria imensamente orgulhoso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, Paulinha, e minha avó, Verônica, pilares fundamentais em minha vida, por todo amor, suporte e ensinamentos que me guiaram até aqui.

À minha futura esposa, Bruna, pela paciência, carinho e apoio incondicional em todos os momentos, mostrando que juntos nada é difícil de se realizar.

Aos meus sogros, James e Sandra, que sempre estão prontos para me auxiliar em qualquer situação.

Aos meus amigos Irina, Murilo e Bianca, por tornarem os finais de semana mais leves e divertidos.

Ao meu querido sexteto, Duda, Gabi, Kaio, Kauana, Keyla, Victor pelos encontros que, apesar de quase impossíveis de marcar, sempre valeram a pena.

À Bibias, Ingrid, Jeleinha, Lu e Luna, que sempre estão à disposição para me ouvir e me ajudar com qualquer circunstância.

À Luísa Sonza e Oliver Sykes, por me acompanhar em diversos momentos de desespero durante a Pós-graduação.

Sou profundamente grato aos professores que tive durante o mestrado, cuja dedicação e conhecimento foram essenciais para minha formação. Em particular, Denys e Urquiza, que incentivaram meu lado teórico.

Não posso deixar de mencionar os funcionários da secretaria, sempre prestativos e dispostos a ajudar que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esta dissertação fosse possível.

Aos meus amigos de laboratório, Andreza, Ita, Hugo, Murilo e Yuri que sempre colaboraram com suas pesquisas e trocaram conhecimentos comigo, criando um ambiente de aprendizado mútuo e crescimento.

Um agradecimento especial ao professor Pavão, por ser uma fonte inesgotável de inspiração, apoio e paciência, incentivando-me a superar meus limites.

Ao Professor Cristiano Bastos, sou muito grato por tudo que aprendi e pela inspiração que continuará a guiar meus passos futuros. Obrigado por acreditar no meu potencial, mesmo nas horas em que eu lhe entreguei resultados duvidosos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro, ao Laboratório Nachbin-Pauling (LnP), a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e a Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) por todo o apoio a este trabalho.

À todos vocês, meus mais sinceros e profundos agradecimentos.

"Os únicos que podem atirar são aqueles que estão preparados para levar um tiro." -
Lelouch vi Britannia, Code Geass. (Taniguchi e Ōkouchi, 2006).

RESUMO

Devido aos avanços na síntese de materiais de dimensões inferiores, existe o desafio de encontrar a equação de onda que descreva efetivamente as partículas quânticas que se movem em domínios 1D e 2D. Jensen, Koppe e Da Costa introduziram independentemente um formalismo de potencial confinante mostrando que a dinâmica restrita efetiva está sujeita a um potencial induzido por geometria escalar. O potencial depende da função de curvatura da curva. Para descrever os elétrons π nos polienos, utilizamos um potencial de Coulomb enfraquecido associado a uma curva espiral. A solução da equação de Schrödinger estacionária com condições de contorno de Dirichlet produz funções de Bessel, e o espectro é obtido analiticamente. As transições π - π^* dos polienos deca-2,4,6,8-tetraeno ($C_{10}H_{14}$), dodeca-2,4,6,8,10-pentaeno ($C_{12}H_{16}$), tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaeno ($C_{14}H_{18}$), e hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaeno ($C_{16}H_{20}$) foram calculadas em boa concordância experimental, mas agora com funções de onda diferentes da solução trivial. Calculamos o modo zero da equação de Schrödinger utilizando o mesmo potencial para descrever os elétrons π destes polienos. No modo zero, quando aumenta o número de elétrons, diminui a energia cinética assim como a amplitude da função de onda, o que está de acordo com dados experimentais e mostra que os elétrons π têm comportamento de elétrons de baixa energia. Trata-se de um novo estado, que não existe na descrição do modelo da partícula na caixa.

Palavras-chave: Polienos, Potencial induzido por geometria, Elétrons π , Modo zero.

ABSTRACT

Due to advances in the synthesis of lower-dimensional materials, there is a challenge to find the wave equation that effectively describes quantum particles moving in 1D and 2D domains. Jensen, Koppe, and Da Costa independently introduced a confining potential formalism showing that the effective constrained dynamics is subject to a potential induced by scalar geometry. The potential depends on the curvature function of the curve. To describe the π -electrons in polyenes, we use a weakened Coulomb potential associated with a spiral curve. The solution of the stationary Schrödinger equation with Dirichlet boundary conditions yields Bessel functions, and the spectrum is obtained analytically. The π - π^* transitions of the polyenes deca-2,4,6,8-tetraene (C₁₀H₁₄), dodeca-2,4,6,8,10-pentaene (C₁₂H₁₆), tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaene (C₁₄H₁₈), and hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaene (C₁₆H₂₀) were calculated in good experimental agreement, but now with wave functions different from the trivial solution. We calculated the zero mode of the Schrödinger equation using the same potential to describe the π -electrons of these polyenes. In the zero mode, as the number of electrons increases, the kinetic energy and amplitude of the wave function decrease, which is in good agreement with experimental data and shows that the π -electrons behave like low-energy electrons. This is a new state, which does not exist in the description of the particle model in the box.

Keywords: Polyenes, Geometry-induced potential, π -Electrons, Zero mode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação do confinamento descrito por Jensen e Koppe (1971).	18
Figura 2 –	Representação do potencial de confinamento descrito por Da Costa (1981).	19
Figura 3 –	Representação de uma curva qualquer onde uma partícula estaria confinada.	20
Figura 4 –	O perfil da superfície, onde a densidade máxima de probabilidade na superfície é representada pela faixa escura.	21
Figura 5 –	Representações gráficas de: (a) Nanotubo ondulado. (b) potencial induzido por geometria devido à deformação mostrada em (a) para diferentes números de solavancos. (c) Transmitância como uma função da energia incidente (em meV).	22
Figura 6 –	Níveis de energia de um ponto quântico em função do número quântico m na faixa de campos magnéticos fracos das cinco primeiras sub-bandas ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) para diferentes valores de curvatura.	23
Figura 7 –	Esquerda: Biswas e Ghosh (2020) (curva vermelha) e o de Sreedhar (2015) (curva azul) concordam com o resultado simulado (curva verde). Direita: o resultado de Sreedhar (2015) desvia da linha verde, mas o resultado de Biswas e Ghosh (2020) está mais próximo do resultado simulado.	24
Figura 8 –	Representação da densidade de probabilidade correspondente ao estado fundamental de uma partícula restringida (a) a um helicóide infinito e (b) a um catenóide. Quanto mais brilhante a região, maior a probabilidade de encontrar a partícula.	25
Figura 9 –	Representação do modelo da partícula na caixa.	26
Figura 10 –	Relação do ponto s , do vetor tangente $\alpha'(t)$ e do vetor $\alpha''(t)$.	28
Figura 11 –	Polienos. (a) deca-2,4,6,8-tetraeno; (b) dodeca-2,4,6,8,10-pentaeno; (c) tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaeno; (d) hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaeno.	32

- Figura 12 – Gráficos de curvas de polieno, ou seja, curvas com função de 37
curvatura $k = 1/\sigma s$. (a) deca-2,4,6,8-tetraeno; (b)
dodeca-2,4,6,8,10-pentaeno; (c) tetradeca
2,4,6,8,10,12-hexaeno; (d) hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaeno.
- Figura 13 – Ajuste do parâmetro σ para cada curva de polieno e comparação 38
com o PIB.
- Figura 14 – Funções de onda $\psi(s)$ e densidade de probabilidade $|\psi(s)|^2$ do 41
último nível energético ocupado do modo zero para cada
polieno.
- Figura 15 – Comparação dos valores da coordenada s nos primeiros quatro 43
picos.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valores de σ e ω para cada polieno.	36
Tabela 2 –	Valores de n , ω e R (calculado com DFT) para os polienos.	40
Tabela 3 –	Valores da coordenada s nos picos da densidade de probabilidade.	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	MODELOS DE CONFINAMENTO ELETRÔNICO E APLICAÇÕES	16
2.2	SISTEMAS RESSONANTES E MODELOS DE CONFINAMENTO	25
2.3	DESCRIÇÃO DE CURVAS NA GEOMETRIA DIFERENCIAL	27
2.4	MODO ZERO	29
3	METODOLOGIA	30
3.1	CÁLCULOS ANALÍTICOS	30
3.2	DETALHES COMPUTACIONAIS	31
4	RESULTADOS	34
4.1	ESPECTRO E TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS	34
4.2	MODO ZERO PARA ELÉTRONS π EM POLIENOS	38
5	CONCLUSÃO	44
	REFERÊNCIAS	45
	APÊNDICE A – PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS	50
	APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO	51
	APÊNDICE C – NOTA DE IMPRENSA	60

1 INTRODUÇÃO

Graças aos avanços nas técnicas experimentais, agora é possível sintetizar materiais uni e bidimensionais que exibem propriedades notáveis (Mannix *et al.*, 2017). No entanto, isso traz o desafio de encontrar a equação de onda apropriada para descrever partículas quânticas em tais materiais. O confinamento quântico nesses materiais exige considerar as relações de incerteza e a influência dos graus de liberdade na direção normal à região confinamento. Na década de 1950, De Witt (1957) tentou abordar o confinamento quântico em espaços curvos, mas enfrentou problemas na definição precisa dos estados quânticos. Jensen e Koppe (1971), na década de 1970, e Da Costa (1981), na década de 1980, desenvolveram formalismos mostrando que a dinâmica restrita efetiva pode ser descrita por um potencial induzido por geometria. Jensen e Koppe (1971) encontraram que, em confinamento entre duas superfícies paralelas, a equação de Schrödinger incorpora um potencial induzido por geometria, enquanto Da Costa (1981) usou um potencial confinante explícito e obteve um hamiltoniano com um potencial induzido por geometria dependente da curvatura da curva em que a partícula está confinada.

Diversos estudos exploraram o formalismo de Jensen-Koppe-Da Costa. Del Campo *et al.* (2014) investigaram como potenciais induzidos pela geometria podem melhorar a transmitância em guias de onda curvados. Atanasov e Dandolo (2016) investigaram o comportamento de uma quase-partícula confinada em uma superfície curva bidimensional, semelhante a uma membrana elástica. Eles concluíram que os valores máximos da probabilidade de localizar a quase-partícula coincidem com as regiões de maior concentração de energia elástica, onde a curvatura da superfície é máxima. Santos *et al.* (2016) exploraram a geometria de nanotubos ondulados, ajustando suas curvaturas por meio de deformações e observando mudanças significativas em suas propriedades eletrônicas. Foi constatado que a curvatura provoca fenômenos como a abertura de *bandgaps* e a formação de junções *p-n*.

Ainda nesta direção a respeito do papel da curvatura, Pereira *et al.* (2019) analisaram estados eletrônicos, magnetização e correntes persistentes influenciados pela curvatura em pontos quânticos. Eles observaram que a curvatura da superfície modifica as energias dos estados eletrônicos, resultando em energias maiores em comparação com pontos quânticos em espaço plano. Além disso, a curvatura altera o número de sub-bandas ocupadas na energia de Fermi. Biswas and Ghosh (2020)

também abordaram os efeitos da curvatura, estudando o impacto do potencial induzido por geometria em partículas confinadas em um toro. Eles descobriram novos resultados no espectro de energia, contrastando com descrições que não consideram o efeito do ambiente e os potenciais geométricos associados. Lima *et al.* (2021) analisaram as implicações do potencial induzido por geometria para o confinamento numa hélice, catenária, helicóide e catenóide. Eles concluíram que, para a hélice, o momento angular é quantizado devido à geometria, e que nos demais casos é observado uma banda de energia contínua consequente da partícula possuir estados excitados. Alternativamente, Bastos *et al.* (2016) estudaram como a topologia, mais do que a geometria da seção transversal, afeta o confinamento em cilindros generalizados, como tiras de Möbius e moléculas aromáticas.

Os elétrons em regime balístico, menos influenciados pela estrutura da rede, podem frequentemente ser descritos como partículas livres, desde que sua massa seja devidamente normalizada, levando ao conceito de massa efetiva (Oshikiri et al., 1996). De maneira semelhante, elétrons π , que estão em ligações π (tipicamente mais fracas que as ligações sigma), podem, em alguns casos, ser descritos como partículas em uma caixa (Ruedenberg e Scherr, 1953; Scherr, 1953; Platt, 1953). Nesse contexto, suas funções de onda são descritas pelas funções trigonométricas habituais, como seno e cosseno.

Neste trabalho, fornecemos uma descrição alternativa dos elétrons π modelando-os confinados numa curva espiral utilizando um potencial induzido por geometria. Ao incorporar um comportamento espiral, as novas funções de onda são dadas por certas funções de Bessel. As funções de Bessel exibem um comportamento mais complexo do que as funções trigonométricas usuais e introduzem novos fatores, como modos zero e dependência da amplitude da onda no nível de energia. Aplicamos esta ideia para caracterizar os elétrons π em cadeias lineares de políenos. Especificamente, resolvemos a equação de Schrödinger para uma partícula confinada em uma curva espiral e seu modo zero, considerando os elétrons π como sendo de baixa energia. Além de oferecer dados para a espectroscopia na detecção destes estados, este estudo pode trazer desdobramentos em física de superfície e também impulsionar avanços tecnológicos na eletrônica molecular.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O ano de 2025, *International Year of Quantum Science and Technology*, marca 100 anos desde que a mecânica quântica surgiu. Erwin Schrödinger formulou uma das mais fundamentais equações da mecânica quântica, apresentada em 1926 (Schrödinger, 1926). Esta equação desempenhou um papel central na compreensão do comportamento quântico de partículas subatômicas, estabelecendo as bases da mecânica ondulatória. A seguir falaremos um pouco sobre seus impactos no estudo do confinamento.

2.1 MODELOS DE CONFINAMENTO ELETRÔNICO E APLICAÇÕES

Quando De Broglie trouxe à tona a dualidade da matéria em se comportar como onda ou como partícula, houve uma necessidade do desenvolvimento de uma nova mecânica que conseguisse descrever o mundo quântico. Schrödinger (1926) propôs uma nova mecânica ondulatória, usando equações diferenciais para descrever um sistema a partir de funções de onda:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + V(r)\psi(\xi) = E\psi(\xi) \quad (1)$$

Inicialmente ele aplicou esta ideia ao átomo de hidrogênio usando o potencial: $V(r) = -\frac{e^2}{r}$, que representa as interações de Coulomb entre próton e elétron. A partir disso, ele achou uma solução adequada que corretamente previu os valores de energia a partir da seguinte equação:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} \quad (2)$$

onde m é a massa do elétron, e a carga elementar, h a constante de Planck e n o nível energético do sistema.

Contudo, Schrödinger nunca chegou a considerar o ambiente em que o sistema está imerso, então sua abordagem era definida como intrínseca. Com os anos, variados trabalhos adotaram uma perspectiva extrínseca, considerando o

ambiente, o que os levou a novos potenciais inerentes a forma como os modelos de confinamento eram descritos.

Jensen e Koppe (1971) estudaram o movimento clássico de uma partícula sobre uma superfície, forçando a partícula a se mover entre duas superfícies paralelas com distância d . Inicialmente eles estudam o movimento em um anel, onde a equação completa é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \right\} = E \psi \quad (3)$$

onde $\hbar$ é constante de planck dividida por 2π , ψ é a função de onda do sistema, r e θ são as coordenadas polares e E é a energia total.

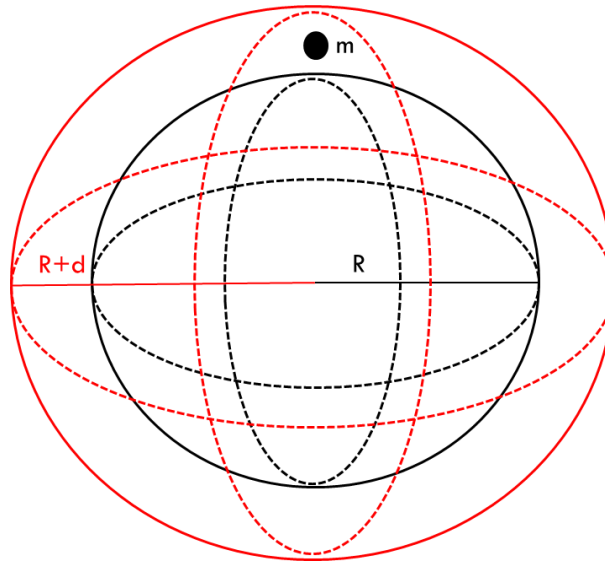
A solução é obtida a partir de funções de Bessel de ordem m , usando os desenvolvimentos assintóticos, no limite $d \rightarrow 0$. Neste limite eles obtiveram uma equação que difere da equação proposta originalmente por Schrodinger por um potencial adicional dependendo do raio do anel. A equação resultante pode ser facilmente resolvida, os autovalores são:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} + \frac{\hbar^2}{2mR^2} \left[\left(n^2 - \frac{1}{4} \right) + \frac{0}{(d)} \right] \quad (4)$$

onde $\hbar^2$ é constante de planck dividida por 2π , m é a massa da partícula, n é a ordem da função de Bessel solução, R é o raio do esfera e d é a distância o círculo e a superfície S .

Já para o caso do movimento entre superfícies equidistantes, eles agora estão no caso mais geral, onde a partícula está confinada ao espaço entre duas superfícies concêntricas a uma distância $d/2$ de uma dada superfície S (A Fig. 1 mostra um exemplo para duas esferas).

Figura 1 - Representação do confinamento descrito por Jensen e Koppe (1971).



Fonte: O Autor.

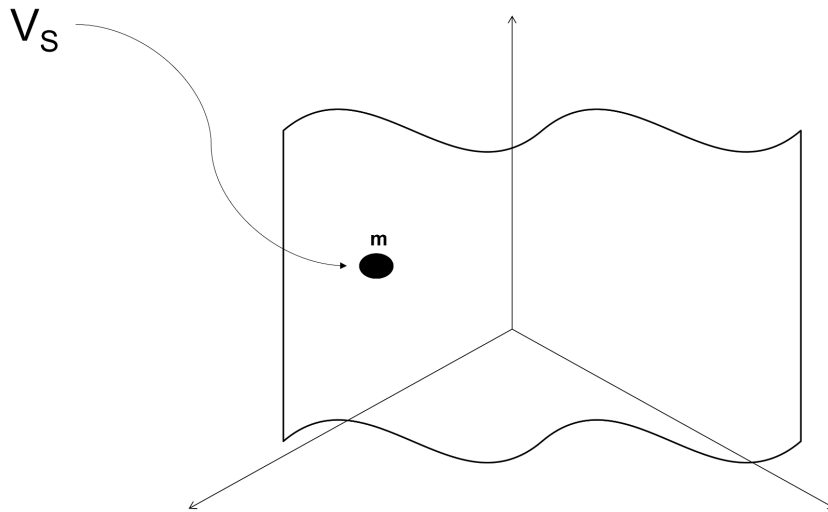
No fim, eles chegam a um potencial induzido por geometria dependente dos dois raios principais da curvatura das superfícies:

$$V(R) = -\frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)^2 \quad (5)$$

Note, que para uma esfera, o potencial se torna zero, pois neste caso os dois raios de curvatura são iguais. Portanto, somente neste caso, o método dá o mesmo resultado descrito por Schrödinger.

Da Costa (1981) formalizou esta abordagem restringindo a partícula a uma superfície predefinida a partir de um potencial infinitamente forte (Fig. 2). Isso leva a uma separação de variáveis na equação de Schrödinger, onde a parte da superfície da função de onda é tratada independentemente das variáveis associadas ao potencial de confinamento.

Figura 2 - Representação do potencial de confinamento descrito por Da Costa (1981).



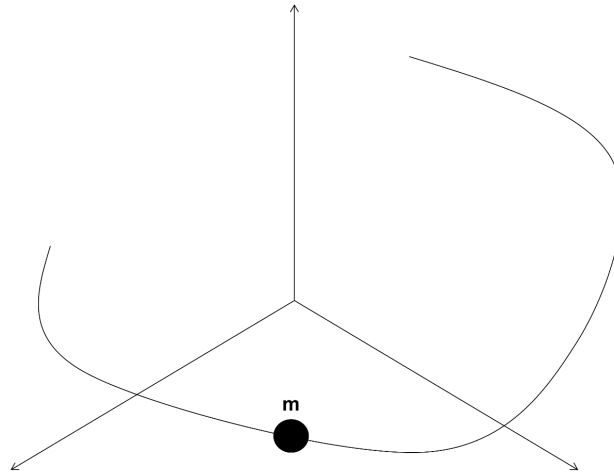
Fonte: Autor.

Como resultado temos uma equação de Schrödinger com um potencial atrativo que demonstra uma dependência do confinamento desta partícula com as curvaturas média (M) e gaussiana (K) da superfície (Eq. 6). Essas curvaturas tem relação com as curvaturas principais da superfície, k_1 e k_2 , $M = (k_1 + k_2)/2$ e $K = k_1 k_2$.

$$V_S = -\frac{\hbar^2}{2m}(M^2 - K) \quad (6)$$

Utilizando este mesmo procedimento, de separar o potencial de confinamento das variáveis do sistema onde a partícula está confinada, Da Costa (1981) estuda o confinamento em uma curva de comprimento de arco s (Fig. 3).

Figura 3 - Representação de uma curva qualquer onde uma partícula estaria confinada.



Fonte: O Autor.

Ele obtém uma equação dependente da curvatura da curva que evidencia a importância da curvatura na descrição de um sistema (Eq. 7).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{d^2 \psi(s)}{ds^2} + \frac{k^2(s) \psi(s)}{4} \right\} = E \psi(s), \quad (7)$$

onde $\hbar^2$ é constante de planck dividida por 2π , m é a massa da partícula e $k(s)$ é a curvatura da curva.

Aplicando esta equação para uma partícula confinada num círculo, que possui $k = 1/R$, por exemplo, é possível obter uma expressão muito semelhante ao modelo da partícula na caixa e que nos remete a um dos termos da equação obtida por Jensen e Koppe (1971):

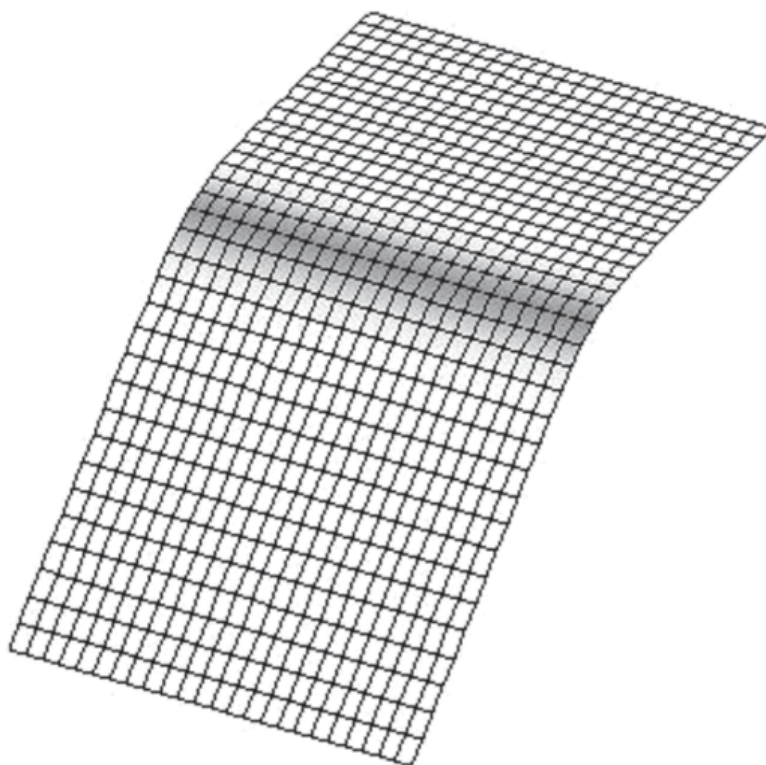
$$E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \left(n^2 - \frac{1}{4} \right) \quad (8)$$

A descrição geométrica para o confinamento vem sendo utilizada em muitos trabalhos que buscam explicar propriedades de cristais, nanoestruturas e até na proposta de dispositivos eletrônicos (Atanasov e Dandoloﬀ, 2016; Santos *et al.*, 2016; Lima *et al.*, 2021).

Com o intuito de analisar efeitos geométricos no confinamento, Atanasov e Dandoloﬀ (2016) estudaram o caso de uma quase-partícula contida na superfície de

uma membrana elástica, que é essencialmente uma superfície bidimensional (Fig. 4), a partir de uma solução exata da equação de Schrödinger usando o potencial da Da Costa (Eq. 7) com curvatura gaussiana, K , nula. Eles concluem que em regiões onde a curvatura da superfície é máxima tanto a probabilidade de encontrar a partícula quanto a energia elástica também são máximas.

Figura 4 - O perfil da superfície, onde a densidade máxima de probabilidade na superfície é representada pela faixa escura.



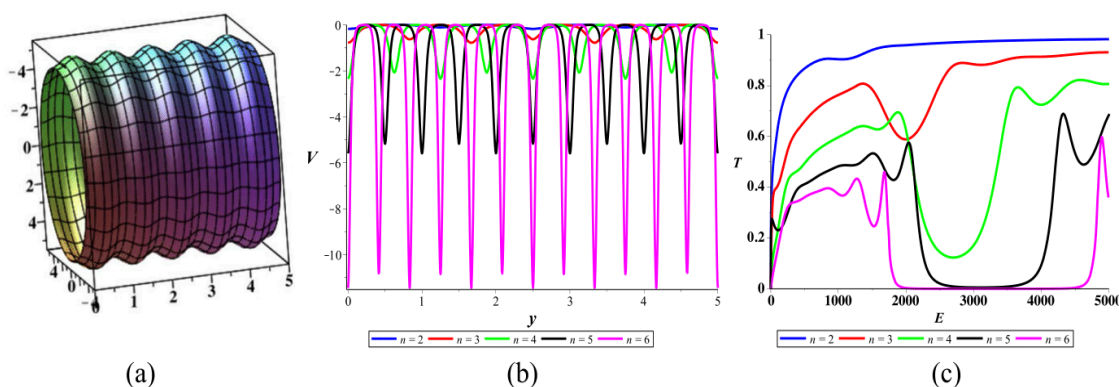
Fonte: Atanasov e Dandoloﬀ (2016).

Na figura, a área escura destacada, que coincide com a região curvada, marca a região onde a densidade de probabilidade de encontrar a partícula é mais alta. Nesta mesma área, a energia elástica também é máxima. Mostrando uma relação entre a curvatura e propriedades do sistema estudado.

Em relação a como efeitos da geometria podem afetar sistemas reais, Santos *et al.* (2016) investigam como a curvatura de superfícies quasi-bidimensionais (sistemas que, embora tecnicamente tenham três dimensões, possuem uma característica dominante que os aproxima de um comportamento bidimensional), como os nanotubos, influenciam o comportamento de partículas carregadas. O

estudo revela que a deformação da geometria do nanotubo, como a introdução de "bumps" ou ondulações, pode abrir lacunas de banda e criar junções p-n induzidas por curvatura (Fig. 5).

Figura 5 - Representações gráficas de: (a) Nanotubo ondulado. (b) potencial induzido por geometria devido à deformação mostrada em (a) para diferentes números de solavancos. (c) Transmitância como uma função da energia incidente (em meV).

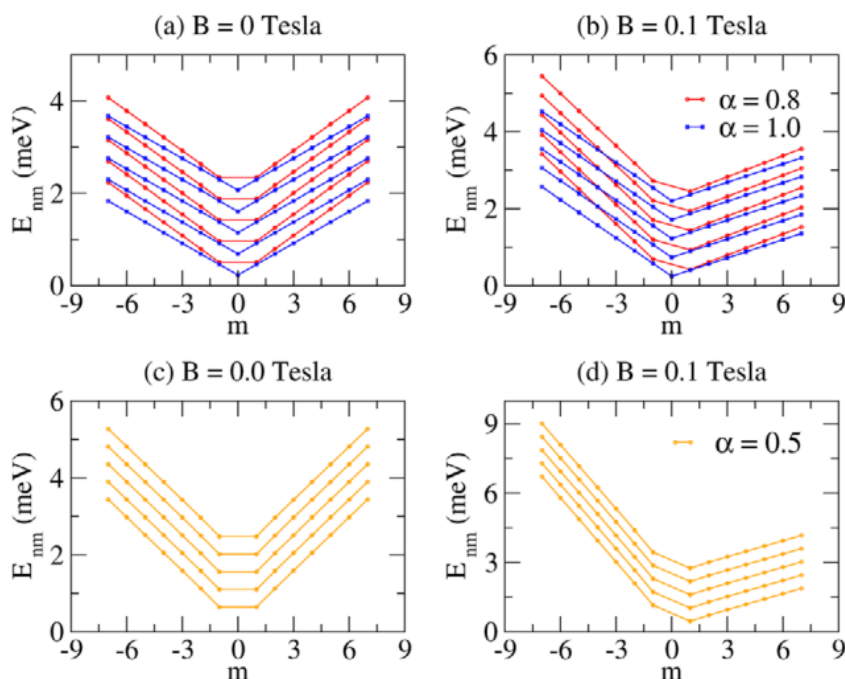


Fonte: Santos *et al.* (2016).

Essa figura demonstra como a periodicidade das regiões de potencial, resultante das deformações geométricas, leva à formação de um padrão que ilustra claramente a abertura de lacunas de banda na estrutura eletrônica dos nanotubos deformados. Isso sugere que a manipulação da forma dos nanotubos pode ser uma estratégia eficaz para projetar dispositivos eletrônicos com propriedades específicas.

Ainda nesta direção de efeitos geométricos em sistemas reais, Pereira *et al.* (2019) investigam os efeitos da curvatura em pontos quânticos (quantum dots) sob a influência de um campo magnético externo, utilizando o procedimento de quantização em camada fina. Um dos principais achados é a ausência do estado $m = 0$, que impacta a energia de Fermi e, consequentemente, as propriedades termodinâmicas do sistema. A curvatura da superfície modifica as energias dos estados eletrônicos, resultando em energias maiores em comparação com pontos quânticos em espaço plano (Figura 6). Além disso, a curvatura altera o número de sub-bandas ocupadas na energia de Fermi, sugerindo que sua manipulação pode ser uma ferramenta valiosa para otimizar dispositivos quânticos.

Figura 6 - Níveis de energia de um ponto quântico em função do número quântico n na faixa de campos magnéticos fracos das cinco primeiras sub-bandas ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) para diferentes valores de curvatura.

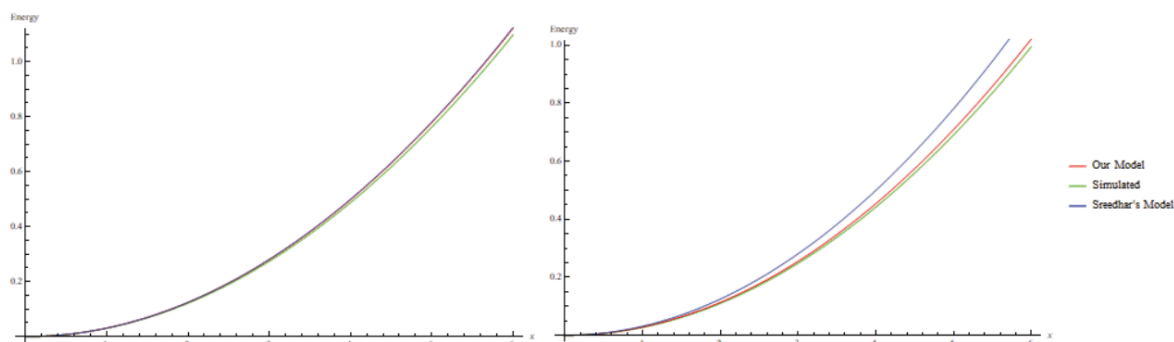


Fonte: Pereira *et al.* (2019).

A figura ilustra como a curvatura afeta a forma das sub-bandas e a degeneração dos estados eletrônicos, mostrando que a energia dos estados de um elétron em um ponto quântico em uma amostra curva é maior do que em uma amostra plana. Essa relação é fundamental para entender os efeitos da curvatura nas propriedades eletrônicas do sistema.

Recentemente, alguns trabalhos buscaram entender o papel da curvatura no confinamento de partículas em diferentes superfícies. Biswas e Ghosh (2020) investigam os efeitos da curvatura na mecânica quântica de uma partícula restrita em um nó toroidal. Eles abordam como um potencial induzido por geometria (GIP) influencia no comportamento da partícula. Eles ainda comparam seus resultados com uma simulação numérica e com resultados prévios sobre o confinamento em um toro (Sreedhar, 2015) (Fig. 7).

Figura 7 - Esquerda: Biswas e Ghosh (2020) (curva vermelha) e o de Sreedhar (2015) (curva azul) concordam com o resultado simulado (curva verde). Direita: o resultado de Sreedhar (2015) desvia da linha verde, mas o resultado de Biswas e Ghosh (2020) está mais próximo do resultado simulado.

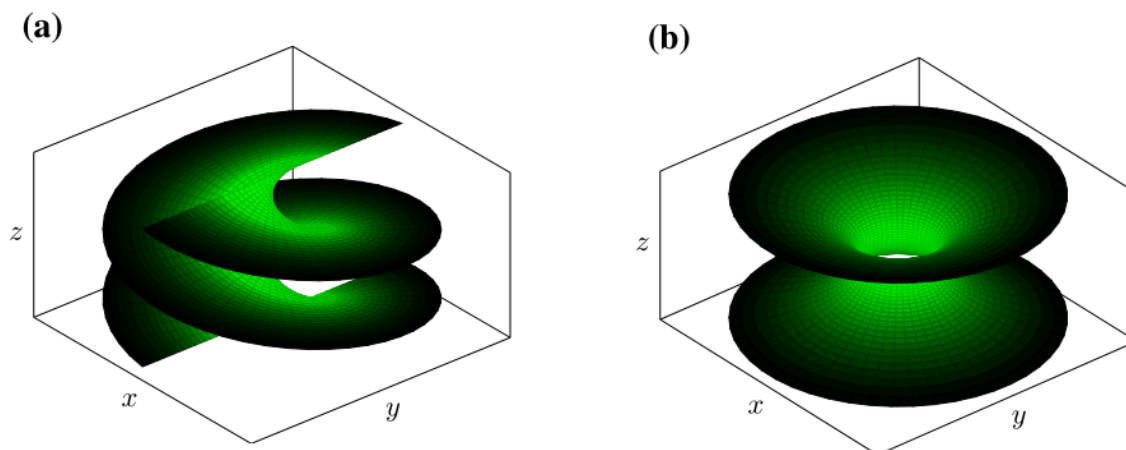


Fonte: Biswas e Ghosh (2020).

O estudo revela que a energia não depende apenas dos parâmetros do nó toroidal, mas também da curvatura do espaço em que está inserida. Isso resulta em um comportamento quântico mais rico e complexo, destacando a importância da curvatura na dinâmica quântica de partículas em geometrias não triviais.

Lima *et al.* (2021) exploram como a curvatura de superfícies, como o helicóide e o catenóide, influencia a dinâmica quântica de partículas confinadas. Eles observam que a presença de curvatura resulta num potencial efetivo, que é atrativo para certos valores do momento angular. Isso significa que a geometria da superfície altera as condições sob as quais as partículas podem formar estados ligados. A curvatura da superfície influencia a forma da densidade de probabilidade (Fig. 8). Em geral, eles concluem que a probabilidade de encontrar a partícula é maior em regiões que não estão muito próximas de pontos como bordas ou vértices, onde a geometria pode criar barreiras.

Figura 8 - Representação da densidade de probabilidade correspondente ao estado fundamental de uma partícula restringida (a) a um helicóide infinito e (b) a um catenóide. Quanto mais brilhante a região, maior a probabilidade de encontrar a partícula.



Fonte: Lima *et al.* (2021).

Eles concluem que há quantização do momento angular. No helicóide é infinito e no catenóide, estados ligados só são possíveis para valores específicos de momento angular, evidenciando como a geometria influencia a dinâmica quântica.

2.2 SISTEMAS RESSONANTES E CONFINAMENTO ELETRÔNICO

Os elétrons π são fundamentais em diversas áreas da química, especialmente na química orgânica e na teoria dos orbitais moleculares. Eles são encontrados em ligações π , que são formadas pela sobreposição lateral de orbitais p. Os elétrons π são essenciais para a estabilidade de compostos conjugados, como os políenos. Esses elétrons podem ser excitados de níveis de energia mais baixos para níveis de energia mais altos quando absorvem UV ou luz visível. Essa absorção resulta em transições $\pi \rightarrow \pi^*$ que são importantes na espectroscopia UV-Vis. Os orbitais π e π^* geralmente servem como orbitais de fronteira, cruciais para prever a reatividade química de uma molécula (Akash e Rehman, 2020).

A consideração dos elétrons π é essencial para a estabilidade de certos compostos de carbono (Hückel, 1931; Penney, 1934). Nestes compostos, os elétrons π podem frequentemente ser aproximados como partículas em uma caixa (Ruedenberg e Scherr, 1953; Scherr, 1953; Platt, 1953). O modelo da partícula na caixa, PIB, traz a ideia de confinamento numa região com potencial zero limitada por

potenciais infinitos (Fig. 9). Para uma partícula confinada em uma caixa unidimensional de comprimento L , a solução para a equação de Schrödinger fornece a função de onda:

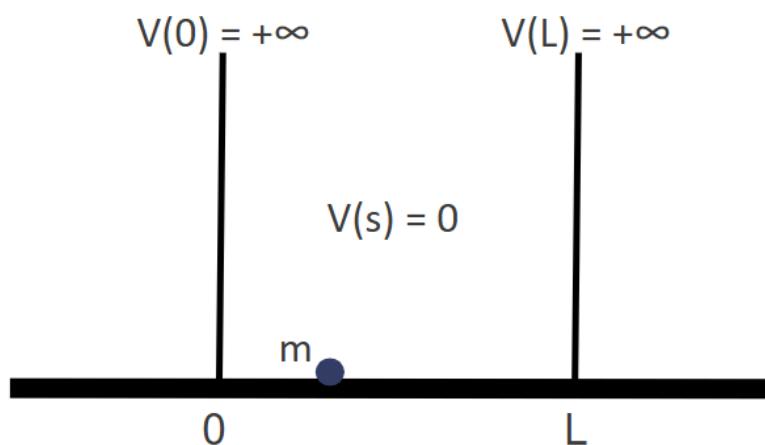
$$\psi_n(s) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi s}{L}\right). \quad (9)$$

Com isso, é possível definir o espectro de partículas confinadas em sistemas quânticos. Os níveis de energia permitidos, E_n , são quantizados e dados por:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (10)$$

Este modelo fornece uma boa aproximação para moléculas conjugadas com alternância mínima de comprimentos de ligação, pois podemos considerar seus elétrons π como aproximadamente livres (Ruedenberg e Scherr, 1953).

Figura 9 - Representação do modelo da partícula da caixa.



Fonte: O Autor.

Esta abordagem é muitas vezes utilizada para calcular e prever propriedades de sistemas ressonantes como ionização e transições eletrônicas por meio da relação entre a variação de energia e o comprimento de onda:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (11)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e h a constante de Planck.

É possível comprovar experimentalmente um fenômeno previsto pelo PIB, de que com o aumento da cadeia, haveria uma diminuição da energia e consequentemente, via Eq. 10, um aumento do comprimento de onda da transição calculada (Dale *et al.*, 1954). No entanto, para sistemas com alternância significativa de comprimento de ligação, como polienos de cadeia longa, o modelo não pode descrever adequadamente o limite de comprimento de onda de absorção finito do sistema, exigindo, portanto, ajustes (Autschbach, 2007).

Uma das formas de se melhorar o modelo de partícula em uma caixa, é incorporando uma massa efetiva no operador Laplaciano. Essa abordagem envolve avaliar qual valor de massa prevê com precisão os comprimentos de onda das transições experimentais. Particularmente para os polienos estudados aqui, as massas efetivas calculadas foram $0,531m_e$, $0,457m_e$, $0,440m_e$ e $0,384m_e$ para moléculas de deca-2,4,6,8-tetraeno, dodeca-2,4,6,8,10-pentaeno, tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaeno e hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaeno, respectivamente. Esses valores, inversamente proporcionais ao aumento do comprimento das cadeias, alinham-se com as expectativas de modelos de elétrons balísticos em nanoestruturas e cristais, que tendem a 0,173 (Santos *et al.*, 2016).

2.3 DESCRIÇÃO DE CURVAS NA GEOMETRIA DIFERENCIAL

Na geometria diferencial, uma curva é definida por uma função suave, o que significa que ela possui derivadas de todas as ordens em todos os seus pontos. Uma vez que a curva esteja parametrizada, podemos interpretá-la como a imagem de uma função α que mapeia os pontos de um intervalo $I = [a,b]$ para o $\mathbb{R}^n$ (Do Carmo, 2016). Como estamos tratando de curvas planas, consideramos que elas estão contidas em $\mathbb{R}^2$.

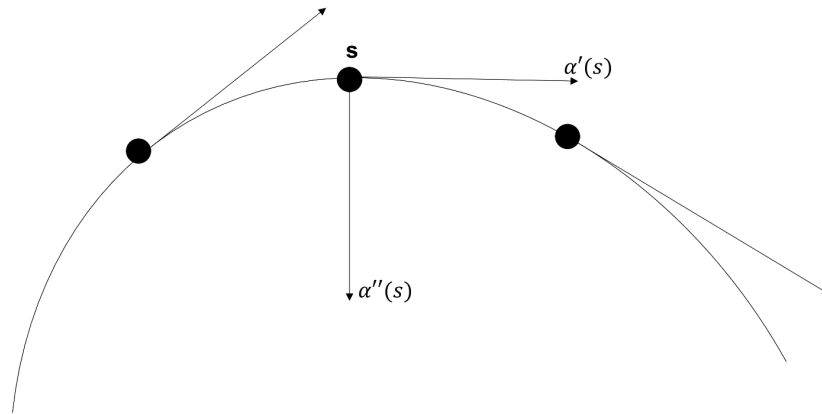
A função é dada por $\alpha(t) = (x(t), y(t))$, onde cada valor de t , que é o parâmetro da curva, no intervalo é mapeado para um ponto no plano, e as funções $x(t)$ e $y(t)$ são diferenciáveis.

Neste trabalho, buscamos curvas chamadas de regulares, que são aquelas que podem ser parametrizadas por comprimento de arco, uma vez que $\alpha'(t) \neq 0 \forall t \in I$ e a definição do comprimento é dada por

$$s(t) = \int_{t_0}^t |\alpha'(t)| dt. \quad (12)$$

Outra propriedade fundamental das curvas é a sua curvatura, k . Como o vetor tangente nunca é nulo para curvas regulares, o módulo $|\alpha''(t)|$ também será não nulo. Este novo vetor representa a taxa de variação do ângulo entre as tangentes próximas ao ponto s em relação à tangente no próprio s (Fig. 10).

Figura 10 - Relação do ponto s , do vetor tangente $\alpha'(t)$ e do vetor $\alpha''(t)$.



Fonte: O Autor.

Podemos então definir $k(t)$ como uma medida que indica o quanto a curva se desvia de uma linha reta. Assim,

$$k(t) = |\alpha''(t)|. \quad (13)$$

Cada função de curvatura corresponde a uma única curva. Por exemplo, para uma linha reta, a curvatura é zero em todos os pontos, enquanto para um círculo de raio constante R , a curvatura é constante e igual a $1/R$. Com isso, sabendo quem é $k(t)$ é possível encontrar a parametrização da curva associada a partir da seguinte relação:

$$\alpha(t) = \left(\int_{t_0}^t \cos \left(\int_{t_0}^t k(t) dt \right) dt, \int_{t_0}^t \sin \left(\int_{t_0}^t k(t) dt \right) dt \right), \quad (14)$$

onde t_0 é o ponto inicial do comprimento de arco.

2.4 MODO ZERO

O modo zero é definido como o modo em que os autovalores da equação de Schrödinger são nulos. Fisicamente isto corresponde a sistemas que possuem energia próximas de zero. A introdução de $E = 0$ simplifica a análise matemática da equação, alterando a maneira como o potencial $V(x)$ interage com a partícula (Kobayashi e Shimbori, 2002). Não existe modo zero no modelo PIB, o que não permite analisar este tipo de condição. A solução da equação de Schrödinger para $E = 0$ busca descrever estados onde a energia cinética dos elétrons é comparável à energia potencial local (Kumar et al., 2023). A existência de um modo zero na equação de Schrödinger permite o estudo de variados fenômenos envolvendo elétrons de baixa energia (LEE).

Os LEE desempenham um papel crucial em diversas áreas da ciência e tecnologia devido à sua capacidade de interagir de forma significativa com superfícies e interfaces de materiais (Heil & Hollweg, 1967; Heil, 1967). São particularmente relevantes em processos de espalhamento e interações de superfície, exigindo uma base teórica adequada para descrever o comportamento de elétrons em condições de baixa energia (Moshhammer *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2014). Uma modelagem possível é considerar os elétrons π como de baixa energia, e dessa forma correlacionar com as soluções para $E = 0$.

Ziatdinov *et al.* (2017) estudaram o modo zero em grafenos e concluíram que características associadas a este modo podem resultar no aparecimento de momentos magnéticos em elétrons π nas bordas do sistema. Outro exemplo de aplicação do LEE, é o controle de reações para a formação de produtos complexos (Böhler, Warneke, e Swiderek, 2013). Lafosse et al. (2005) mostraram que a interação de elétrons de baixa energia com moléculas de CH_3CN condensadas em substratos de diamante hidrogenados induz à funcionalização do diamante.

Neste trabalho, explorou-se o modo zero da equação de Schrödinger, utilizando um potencial confinante para modelar os elétrons π nos políenos. No contexto do modo zero, isso resulta em uma solução onde a energia cinética é minimizada, refletindo o comportamento de estados de baixa energia.

3 METODOLOGIA

Neste t3pico, discutiremos em detalhes a metodologia adotada no desenvolvimento deste trabalho, que est3 estruturada em dois eixos principais: os c3lculos anal3ticos e os detalhes computacionais. No eixo dos c3lculos anal3ticos, descreveremos as equa33es fundamentais que sustentam o desenvolvimento do trabalho. Isso inclui a formula333o matem3tica das express3es principais, os pressupostos adotados, e as simplifica33es realizadas para viabilizar a an3lise. No eixo dos detalhes computacionais, detalharemos o n3vel de c3lculo implementado para a resolu333o num3rica e a simula333o do problema em quest33o.

3.1 C3LCULOS ANAL3TICOS

Os el3trons π n33o est33o fortemente ligados 3 cadeia, com intera333es mais fracas do que aquelas entre cargas, especialmente percept3veis em sistemas de cadeia longa, como polienos. Neste trabalho, propomos descrever el3trons π nos polienos deca-2,4,6,8-tetraeno ($C_{10}H_{14}$), dodeca-2,4,6,8,10-pentaeno ($C_{12}H_{16}$), tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaeno ($C_{14}H_{18}$) e hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaeno ($C_{16}H_{20}$) (Christensen *et al.*, 2008) (Fig. 10) usando confinamento com potencial induzido por geometria definido como:

$$V_{gip} = -\frac{\hbar^2}{8m\sigma^2 s^2}, \quad (15)$$

onde s 3 a vari3vel comprimento de arco e σ um par3metro que ser3 associado a cada sistema descrito.

H3 duas maneiras de se estudar o el3tron numa mol3cula. A primeira, 3 analisar qual o efeito da geometria da mol3cula, como campo no el3tron. A outra, entender qual o efeito do campo da mol3cula geometricamente. Aqui, buscamos modular de outra forma. Iremos definir um campo e trat3-lo como um potencial do Da Costa (Eq. 15). N33o estamos simulando a geometria da mol3cula como um potencial, estamos simulando um campo. Nosso objetivo 3 representar um tipo de intera3333o m3dia entre a mol3cula e os el3trons π e entender se essa metodologia pode nos dar novas informa333es. Essa intera3333o seria eletromagn3tica, mais fraca do que uma intera3333o Coulomb convencional, mas mais forte do que intera3333es de

dipolo ou forças de Van der Waals. Como partimos do formalismo de Jensen-Koppe-Da Costa, nosso potencial é consequência de uma curvatura. Usamos $k(s) = 1/(\sigma s)$, pois esta família de curvaturas de lei de potência, $k(s) = \sigma s^{-p}$, já foi utilizada na descrição do potencial eletromagnético do hidrogênio (Anjos *et al.*, 2024).

Utilizamos o programa Mathematica (Wolfram, 2024) para obter soluções da Eq. (16), que posteriormente foram confirmadas analiticamente.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(s)}{ds^2} - \frac{\hbar^2}{8m\sigma^2 s^2} \psi(s) = E\psi(s) \quad (16)$$

Consideramos $E = 0$ da equação estacionária de Schrödinger como forma de estudar o comportamento de elétrons π em políenos, uma vez que, estes podem estar em um regime semelhante ao de elétrons condutores em metais (K & Rout, 2021), disponíveis para ionização e condução, ou seja, em um estado em que sua energia cinética se aproxima de sua energia potencial. Resolvemos a equação estacionária de Schrödinger. Essa modelagem leva à equação:

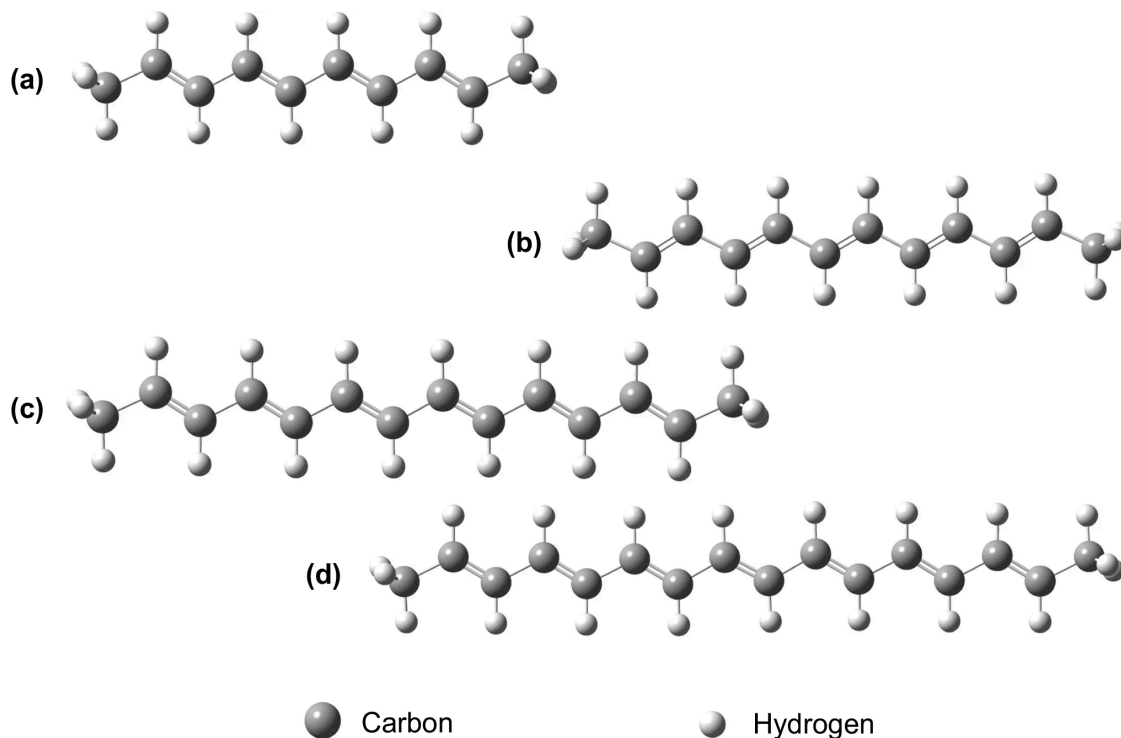
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial s^2} \psi(s) + \frac{1}{4\sigma^2 s^2} \psi(s) \right) = 0, \quad (17)$$

onde m é a massa da partícula confinada, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π e $1/(4\sigma^2 s^2)$ é o potencial induzido por geometria da curvatura $k = 1/(\sigma s)$.

3.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

Especificamente no estudo modo zero, não utilizamos o comprimento do sistema, L , mas sim o raio, R , do sistema, que consideramos como sendo o comprimento disponível para a movimentação dos elétrons π . O raio desses políenos foi obtido a partir do cálculo do volume molecular. Os volumes foram obtidos pela utilização do programa Gaussian09 (Frisch *et al.*, 2016) usando o funcional de densidade B3LYP e função de base 6-311+G(3d) em modelos moleculares destes sistemas (Fig. 11). Este nível de cálculo se mostrou robusto para cálculos envolvendo esta propriedade (Jalbout, 2003).

Figura 11 - Polienos. (a) deca-2,4,6,8-tetraeno; (b) dodeca-2,4,6,8,10-pentaeno; (c) tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaeno; (d) hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaeno.



Fonte: Anjos *et al.* (2024).

Métodos como Hartree-Fock (HF) lidam com a função de onda, que é uma entidade de alta dimensionalidade, dependendo das coordenadas de N elétrons (Roothaan, 1951). Isso torna os cálculos computacionalmente “caros” para sistemas grandes. Por outro lado, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) fornece uma forma eficiente de calcular propriedades eletrônicas de moléculas e materiais com base na densidade eletrônica, uma função tridimensional que contém toda a informação necessária para descrever o sistema, ao invés da função de onda do sistema (Hohenberg e Kohn, 1964; Kohn e Sham, 1965).

Escolhemos o funcional híbrido B3LYP que, formado pelo funcional de troca (Exchange) de Becke e o de correlação de Lee-Yang-Parr, é definido por:

$$B3LYP = 0.20Ex(HF) + 0.80Ex(Slater) + 0.72DEx(B88)GGA + 0.19Ec(VWN)LDA + 0.81DEc(LYP)GGA \quad (18)$$

Ex é a energia de Exchange, Ec é a energia de correlação e HF, B88, VWN, LYP são, respectivamente, os termos de Hartree-Fock, Becke, Vosko-Wilk-Nusair e Lee-Yang-Parr (Becke, 1988; Vosko, Wilk e Nusair, 1980; Lee, Yang e Parr, 1988).

As funções de base gaussianas são usadas para tentar descrever com precisão o comportamento dos orbitais atômicos reais, especialmente perto do núcleo (Ditchfield, Hehre, Pople, 1971; 1972). Para melhorar a precisão, são feitas combinações lineares destas funções. A função 6-311G é uma base de valência tripla dividida, ou seja, as funções que descrevem os elétrons de valência são divididas em três componentes, enquanto os elétrons do núcleo usam um único conjunto de funções mais compactas. Particularmente esta função é uma combinação linear de seis funções gaussianas descreve o núcleo, uma função de valência contraída usando três gaussianas e duas funções de valência puras. O “+” representa a adição de funções difusas, que são gaussianas com expoentes muito pequenos, que estendem os orbitais atômicos para descrever elétrons que se afastam mais do núcleo. E “(3d)” é referente a adição de funções de polarização, neste caso particular, a adição de três conjuntos de funções d.

4 RESULTADOS

Os resultados apresentados nesta dissertação abordam a solução da equação de Schrödinger estacionária com um potencial induzido por geometria. Esta abordagem foi aplicada para investigar as transições eletrônicas em uma série de polienos conjugados e posteriormente seu modo zero. Nos próximos tópicos, detalharemos os resultados obtidos, ressaltando sua relevância para a compreensão das propriedades eletrônicas de sistemas conjugados.

4.1 ESPECTRO E TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Nesta seção, fornecemos uma descrição alternativa de elétrons π confinados em uma caixa curva unidimensional. Vamos definir $\alpha_p(s)$ por uma curva plana cuja função de curvatura correspondente é da forma $k(s) = \frac{1}{\sigma s}$. Vamos nos referir a ela como uma curva dos polienos. A curva dos polienos foi obtida a partir da relação entre a parametrização da curva e sua curvatura (Eq. 14). Ela pertence à família de curvas com uma função de curvatura de lei de potência e é definida como

$$\alpha_p(s) = \frac{\sigma s}{1 + \sigma^2} \left(\cos\left(\frac{\ln s}{\sigma}\right) + \sigma \sin\left(\frac{\ln s}{\sigma}\right), \sin\left(\frac{\ln s}{\sigma}\right) - \sigma \cos\left(\frac{\ln s}{\sigma}\right) \right). \quad (19)$$

Rearranjando a Eq. (19) do potencial induzido pela geometria das curvas de polienos

$$-\frac{d}{ds^2}\psi(s) = \left(\epsilon + \frac{1}{4\sigma^2 s^2} \right) \psi(s), \quad \epsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (20)$$

cujas soluções gerais são expressas como uma combinação linear de funções de Bessel do primeiro ($J_\omega(s)$) e segundo ($Y_\omega(s)$) tipo, respectivamente:

$$\psi(s) = c_1 \sqrt{s} J_\omega(\sqrt{\epsilon} s) + c_2 \sqrt{s} Y_\omega(\sqrt{\epsilon} s), \quad \omega = \frac{1}{2} \sqrt{\left| 1 - \frac{1}{\sigma^2} \right|}. \quad (21)$$

O valor σ foi parametrizado usando a relação entre o comprimento de onda λ de transição e a variação de energia (ΔE). A partir da Eq. 23 foi possível determinar os valores de sigma que melhor reproduzem os dados experimentais. Então cada σ resulta numa solução dependente de um índice de Bessel, ω , diferente criando uma relação matemática entre eles.

A comparação com valores experimentais de λ (Christensen *et al.*, 2008) nos permite estimar os valores correspondentes de σ . Observe que os níveis de energia apropriados usados para calcular ΔE dependem de quantos elétrons as cadeias de polieno têm, a saber, 8 para a molécula de $C_{10}H_{14}$ ($n=4$), 10 para a molécula de $C_{12}H_{16}$ ($n=5$), 12 para a molécula de $C_{14}H_{18}$ ($n=6$) e 14 para a molécula de $C_{16}H_{20}$ ($n=7$).

Queremos uma solução no intervalo $[0, L]$ e, portanto, devemos impor a condição $c_2 = 0$ (funções de Bessel do segundo tipo divergem na origem). Aplicando as condições de contorno de Dirichlet ($\psi(0) = 0$ e $\psi(L) = 0$) na Eq. 21, as soluções estão sujeitas à relação

$$L = \frac{j_{\omega,n}}{\sqrt{\epsilon}}, \quad (22)$$

onde $j_{\omega,n}$ denota o n -ésimo zero de J_{ω} . Dessa forma, é possível obter o espectro de energia do sistema, sendo

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2mL^2} j_{\omega,n}^2. \quad (23)$$

Para determinar o valor de c_1 , podemos usar a condição de normalização

$$1 = \int_0^L |\psi_n(s)|^2 ds = c_1^2 \int_0^L \left| \sqrt{s} J_{\omega}(\sqrt{\epsilon} s) \right|^2 ds, \quad (24)$$

obtendo assim

$$c_1 = \frac{\sqrt{2}}{L \sqrt{J_{\omega}(\sqrt{\epsilon} s) - J_{\omega-1}(\sqrt{\epsilon} s) J_{\omega+1}(\sqrt{\epsilon} s)}}. \quad (25)$$

Usando que $\sqrt{\epsilon} = \frac{j_{\omega,n}}{L}$ e $J_{\omega}(j_{\omega,n}) = 0$, temos

$$c_1 = \frac{\sqrt{2}}{L \sqrt{-J_{\omega-1}(j_{\omega,n}) J_{\omega+1}(j_{\omega,n})}}. \quad (26)$$

Assim, a função de onda completa para esta descrição é

$$\psi_n(s) = \frac{\sqrt{2}}{L \sqrt{-J_{\omega-1}(j_{\omega,n}) J_{\omega+1}(j_{\omega,n})}} \sqrt{s} J_{\omega}\left(\frac{j_{\omega,n}}{L} s\right). \quad (27)$$

As funções de Bessel exibem comportamento mais complexo do que as funções trigonométricas usuais e introduzem novos fatores, como modos zero

(Kobayashi e Shimbori, 2002) e a dependência da amplitude da onda no nível de energia. Para cada polieno, valores específicos de σ e ω foram obtidos, representando mudanças na estrutura do sistema. A Tabela 1 mostra esses valores para quatro sistemas distintos.

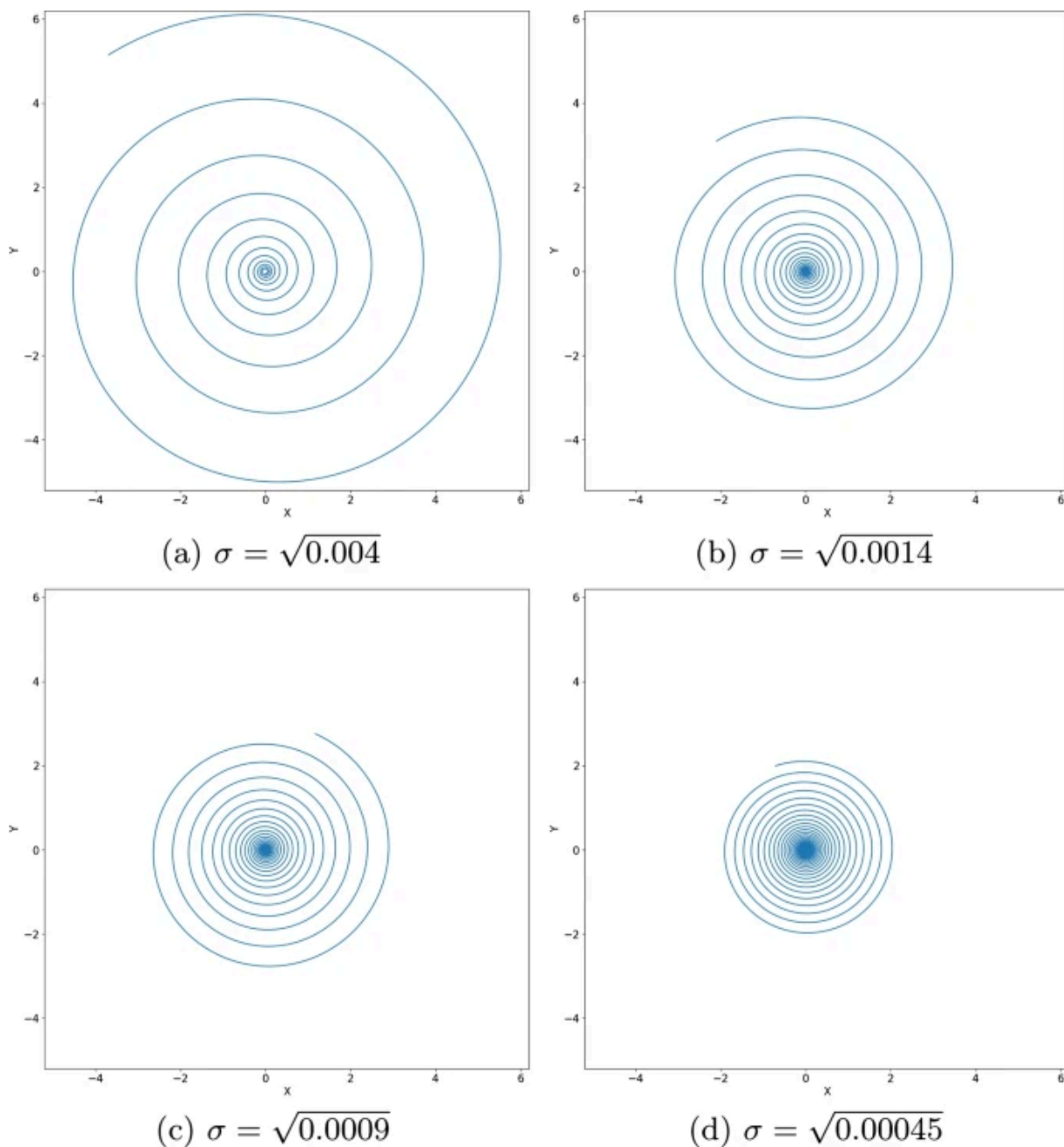
Tabela 1 - Valores de σ e ω para cada polieno.

Polieno	σ	ω
$C_{10}H_{14}$	$\sqrt{0.004}$	7.88987
$C_{12}H_{16}$	$\sqrt{0.0014}$	13.35370
$C_{14}H_{18}$	$\sqrt{0.0009}$	16.65920
$C_{16}H_{20}$	$\sqrt{0.00045}$	23.56490

Fonte: Anjos *et al.* (2024).

As curvas de polieno, ou seja, curvas planas com curvatura $k = 1/\sigma s$, são representadas na Fig. 12. Essas curvas espirais têm uma função de curvatura que se assemelha àquela usada para simular o átomo de hidrogênio (Anjos *et al.*, 2024). Os potenciais de lei de potência $V \propto s^{-p}$ também descrevem interações como carga-carga, dipolo dipolo e também Van der Waals, uma classe muito importante de potenciais em química. A relação entre σ , o número de elétrons π e a geometria espiral parece estar estabelecida, pois é evidente que o passo da curva, ou seja, a distância entre dois pontos após uma revolução da espiral, tende a diminuir com a redução de σ e o aumento do número de elétrons π . Em outras palavras, σ se aproxima de zero com o aumento do número de elétrons π . Isso é equivalente a um aumento no potencial induzido pela geometria, justificando a diminuição da energia.

Figura 12 - Gráficos de curvas de polieno, ou seja, curvas com função de curvatura $k = 1/\sigma s$. (a) deca-2,4,6,8-tetraeno; (b) dodeca-2,4,6,8,10-pentaeno; (c) tetradeca 2,4,6,8,10,12-hexaeno; (d) hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaeno.

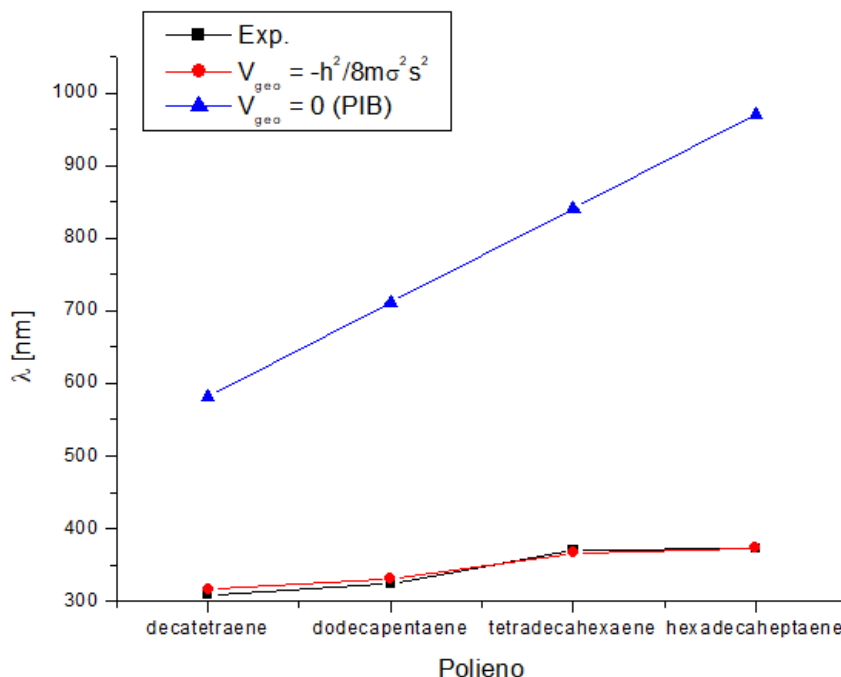


Fonte: Anjos *et al.* (2024).

No caso do átomo de hidrogênio, o sentido em direção ao centro da espiral indica a atração do núcleo. No entanto, para elétrons π , essa a geometria da molécula não está vinculada a definição do potencial confinante. Comparando nossos resultados calculados usando V_{gip} de polienos com os valores de absorção

experimental, observamos boa concordância (Fig. 13). Os erros obtidos são 2,30% para o $C_{10}H_{14}$, 1,85% para o $C_{12}H_{16}$, 0,81% para o $C_{14}H_{18}$ e 0,00% para o $C_{16}H_{20}$.

Figura 13 - Ajuste do parâmetro σ para cada curva de polieno e comparação com o PIB.



Fonte: O Autor..

A Figura 13 mostra que as transições π - π^* são descritas satisfatoriamente com o potencial induzido pela geometria. Vale a pena notar que resultados precisos para essas transições também podem ser obtidos com um modelo de partícula em uma caixa usando uma massa efetiva apropriada.

4.2 MODO ZERO PARA ELÉTRONS π EM POLIENOS

Supondo que os elétrons π em polienos possam se comportar como LEE, podemos considerar que sua energia cinética será muito pequena. Desta forma, podemos estudar $E = 0$, o modo zero, na equação de Schrödinger para avaliar os impactos que esta abordagem pode ter no tratamento destes sistemas. Consideramos o mesmo potencial utilizado para descrever as transições eletrônicas.

No modo zero, a solução geral da equação de Schrödinger que descreve o confinamento eletrônico num potencial induzido por geometria espiral é:

$$\psi(s) = A_1 \sqrt{s} \sin(\omega \log(s)) + A_2 \sqrt{s} \cos(\omega \log(s)) \quad (28)$$

onde ω é o índice da função de Bessel. Porém, existe uma singularidade na solução para $s = 0$, pois $\log(0)$ é uma indeterminação, o que impede a aplicação da condição de contorno de Dirichlet. A mudança de variável de s para $s + 1 = z$ na Eq. 17 contorna esse problema:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d}{dz^2} \psi(z) + \frac{1}{4\sigma^2 z^2} \psi(z) \right) = 0, \quad (29)$$

cujas soluções são:

$$\psi(z) = A_1 \sqrt{z} \sin(\omega \log(z)) + A_2 \sqrt{z} \cos(\omega \log(z)) \quad (30)$$

Agora a função de onda em relação à variável s do comprimento de arco é:

$$\psi(s) = A_1 \sqrt{s+1} \sin(\omega \log(s+1)) + A_2 \sqrt{s+1} \cos(\omega \log(s+1)) \quad (31)$$

A aplicação da condição de Dirichlet ($\psi(0) = 0$ e $\psi(R) = 0$) leva à solução com a função seno, exigindo que $A_2 = 0$. Como a função seno zera em $n\pi$, podemos usar a seguinte relação:

$$\psi(R) = 0 \Leftrightarrow n\pi = \omega \log(R+1) \quad (32)$$

Esta é uma expressão semelhante à do modelo da partícula na caixa, porém com o potencial induzido por geometria, ao invés de R , a dependência será com $\log(R+1)$, o que representa um decaimento mais lento da função em comparação ao PIB. A função de onda se torna:

$$\psi(s) = A_1 \sqrt{s+1} \sin\left(\frac{n\pi}{\log(R+1)} \log(s+1)\right) \quad (33)$$

Os valores de A_1 podem ser obtidos pela relação de normalização:

$$\int_i^f \left| A_1 \sqrt{s} \sin\left(\frac{n\pi}{\log(R+1)} \log(s+1)\right) \right|^2 ds = 1 \quad (34)$$

Os valores de n , ω e R calculado para cada polieno estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de n , ω e R (calculado com DFT) para os polienos.

Polieno	n	ω	R [Å]
$C_{10}H_{14}$	4	7.88987	3,85
$C_{12}H_{16}$	5	13.35370	3,90
$C_{14}H_{18}$	6	16.65920	4,09
$C_{16}H_{20}$	7	23.56490	4,35

Fonte: O Autor.

Uma vez definidos esses parâmetros, as funções de onda completas para o $C_{10}H_{14}$, $C_{12}H_{16}$, $C_{14}H_{18}$ e $C_{16}H_{20}$ são, respectivamente:

$$\psi_{C_{10}H_{14}}(s) = 0.42474\sqrt{s+1} \sin\left(\frac{4\pi}{\log(R+1)} \log(s+1)\right) \quad (35)$$

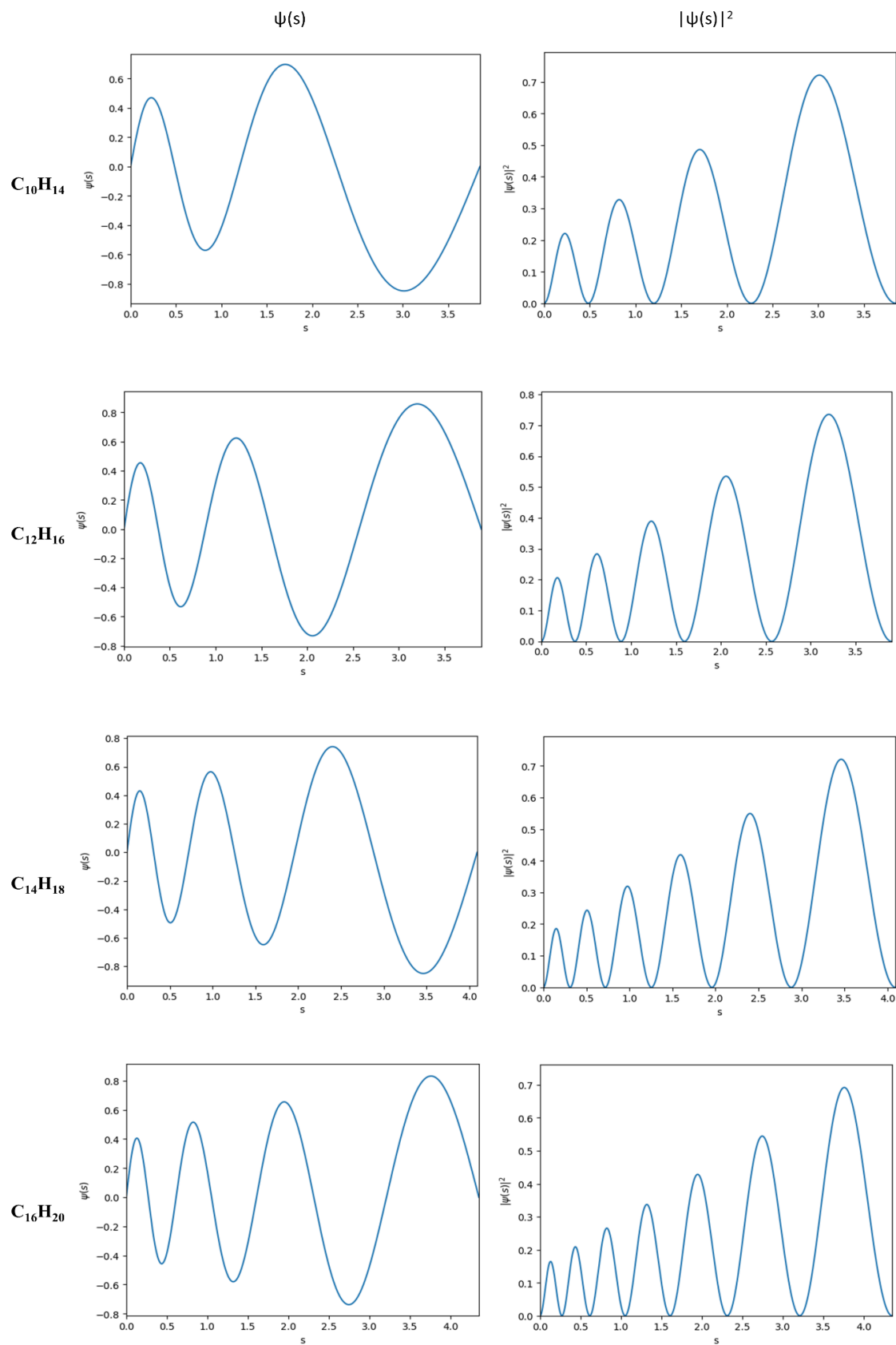
$$\psi_{C_{12}H_{16}}(s) = 0.41907\sqrt{s+1} \sin\left(\frac{5\pi}{\log(R+1)} \log(s+1)\right) \quad (36)$$

$$\psi_{C_{14}H_{18}}(s) = 0.40223\sqrt{s+1} \sin\left(\frac{6\pi}{\log(R+1)} \log(s+1)\right) \quad (37)$$

$$\psi_{C_{16}H_{20}}(s) = 0.38164\sqrt{s+1} \sin\left(\frac{7\pi}{\log(R+1)} \log(s+1)\right) \quad (38)$$

A Figura 14 mostra o comportamento das funções $\psi(s)$ e a densidade de probabilidade $|\psi(s)|^2$ para as funções do modo zero dos polienos nos intervalos de 0 a R .

Figura 14 - Funções de onda $\psi(s)$ e densidade de probabilidade $|\psi(s)|^2$ do último nível energético ocupado do modo zero para cada polieno.



Fonte: O Autor.

É possível observar que a função de onda do modo zero fica mais constrangida à medida que o número de elétrons π aumenta. A aproximação dos picos em direção à origem da função reflete a ideia de que o sistema está formando mais estados ligados e que o potencial exercido pela molécula sobre os elétrons π está aumentando. Os picos nos gráficos de densidade de probabilidade indicam as regiões da molécula de maior probabilidade de encontrar os elétrons π (Tabela 3).

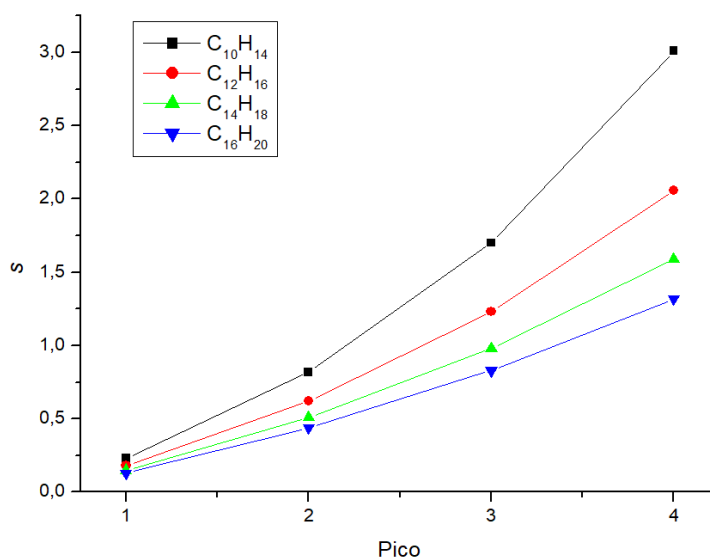
Tabela 3 - Valores da coordenada s nos picos da densidade de probabilidade.

$C_{10}H_{14}$	$C_{12}H_{16}$	$C_{14}H_{18}$	$C_{16}H_{20}$
0.23	0.18	0.15	0.13
0.82	0.62	0.51	0.44
1.70	1.23	0.98	0.83
3.01	2.06	1.59	1.32
-	3.20	2.40	1.95
-	-	3.46	2.75
-	-	-	3.76

Fonte: O Autor.

Os resultados mostram que as coordenadas de um mesmo pico se aproximam da origem, com os valores diminuindo com o aumento da cadeia, indicando que os elétrons estão mais próximos da origem do potencial. A Fig. 15 mostra a comparação entre os primeiros quatro picos.

Figura 15 - Comparação dos valores da coordenada s nos primeiros quatro picos.



Fonte: O Autor.

A densidade de probabilidade aumenta à medida que nos afastamos do ponto inicial do potencial, mostrando que os elétrons tendem a estarem preferencialmente em regiões afastadas, onde o efeito do potencial é menor. As regiões de maior probabilidade ficam mais próximas à medida que aumenta o número de elétrons π , mostrando o crescimento no potencial de confinamento, o que atrai resulta numa maior atração e direção a fonte do potencial. Estes resultados mostram que o aumento da cadeia pode causar uma maior atração, mas na medida que os elétrons se tornam mais externos temos uma ação menos efetiva, podendo indicar que sistemas ressonantes com um número muito grande de elétrons π teriam uma concentração maior longe da origem do potencial.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho empregamos um método para obter o espectro de elétrons usando o formalismo de potencial confinante de Jensen-Koppe-Da Costa. Tratar elétrons como presos em uma caixa espiral curva 1D leva a uma equação de Schrödinger sujeita a um potencial induzido pela geometria da curva. O espectro obtido analiticamente nos permitiu descrever as transições π - π^* das cadeias de polienos deca-2,4,6,8-tetraeno, dodeca-2,4,6,8,10-pentaeno, tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaeno e hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaeno. As soluções são dadas por funções de Bessel, que fornecem descrições que vão além do modelo de partícula em uma caixa, como amplitude depende do nível de energia e modo zero.

A solução de modo zero da equação de Schrodinger com um potencial induzido por geometria espiral mostra que os elétrons π de polienos podem ser tratados como elétrons de baixa energia. Resolvemos a equação de Schrödinger para os quatro polienos mencionados acima. A análise das funções de onda e da densidade de probabilidade dos elétrons π no estado de modo zero mostra uma aproximação dos picos de densidade de probabilidade com o aumento do número de elétrons. No modo zero, com o aumento do número de elétrons, a energia cinética diminui, assim como a amplitude da função de onda. É um novo estado, que não existe na descrição do modelo da partícula na caixa. Este estudo aponta para futuras investigações sobre o papel dos LEE na descrição de elétrons π em moléculas ressonantes, na formação de estados de superfície, no controle de reações e em outros fenômenos envolvendo interações eletrônicas de baixa energia. Parte de nossos resultados foi publicada no *J Mol Model* 30, 237, 2024 (Apêndice B).

A análise de diferentes sistemas quânticos deve demonstrar novos usos do potencial induzido pela geometria. A variedade de geometrias que pode ser utilizada aponta para a perspectiva promissora da abordagem do modo zero na descrição de outros sistemas de confinamento, incluindo o de quarks.

REFERÊNCIAS

- AKASH, M.S.H.; REHMAN, K. Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy. In: **Essentials of Pharmaceutical Analysis**. Springer, Singapore, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1547-7_3
- 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. **J Mol Model**. 30, 237, 2024. <https://doi.org/10.1007/s00894-024-06030-y>
- ATANASOV, V.; DANDOLOFF, R. Quantum-elastic bump on a surface. **Eur. J. Phys.**, 38(1), 015405, 2016. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/38/1/015405>
- AUTSCHBACH, J. Why the particle-in-a-box model works well for cyanine dyes but not for conjugated polyenes. **J Chem Educ**. 84(11), 1840, 2007. <https://doi.org/10.1021/ed084p1840>
- 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**. 54, 1822, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10910-016-0652-5>
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**. 38, 3098, 1988. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- BISWAS, D.; GHOSH, S.; Quantum mechanics of a particle on a torus knot: Curvature and torsion effects. **Europhysics Letters**. 132(1), 2020. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/132/10004>
- CHRISTENSEN, R. L.; GALINATO, M. G. I; CHU, E. F.; HOWARD, J. N.; BROENE, R. D.; FRANK, H. A. Energies of Low-Lying Excited States of Linear Polyenes. **The Journal of Physical Chemistry A**. 2008. <https://doi.org/10.1021/jp8060202>
- DA COSTA, R. C. T. Quantum mechanics of a constrained particle. **Physical Review A**. 1981. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.23.1982>
- 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**, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.aop.2017.02.012>

DEL CAMPO, A.; BOSHIER, M. G.; SAXENA, A. Bent waveguides for matter-waves: supersymmetric potentials and reflectionless geometries. **Scientific reports**, 2014. <https://doi.org/10.1038/srep05274>

DE WITT, B. S. Dynamical theory in curved spaces. I. a review of the classical and quantum action principles. **Rev. Mod. Phys.** 29, 377, 1957. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.29.377>

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**, 54, 724–728, 1971. <https://doi.org/10.1063/1.1674902>

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**, 56, 2257–2261, 1972. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>

DO CARMO, M. P. **Differential Geometry of Curves and Surfaces**: Revised and updated. 2. ed. New York, USA: Prentice-Hall, 2016.

GAUSSIAN 09, Revision A.02, Frisch, M. J. *et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

HEIL, H.; HOLLWEG, J. V. , Electron Reflection Coefficient at Zero Energy. I. Experiments. **Physical Review**, 164(3), 881–886, 1967. <https://doi.org/10.1103/physrev.164.881>

HEIL, H. Electron Reflection Coefficient at Zero Energy. II. Computer Experiments on the Reflection of Slow Electrons in the Electrostatic Field of Surface Patches. **Physical Review**, 164(3), 887–895, 1967. <https://doi.org/10.1103/physrev.164.887>

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, 136(3B), B864–B871, 1964. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>

HÜCKEL, E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. **Z Phys**, 70, 204–286, 1931. <https://doi.org/10.1007/BF01339530>

JALBOUT, A. F. Theoretical calculations of the molar volumes of atoms and molecules. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, 624(1-3), 81–85, 2003. [https://doi.org/10.1016/s0166-1280\(02\)00673-5](https://doi.org/10.1016/s0166-1280(02)00673-5)

JENSEN, H.; KOPPE, H. Quantum mechanics with constraints. **Annals of Physics**, 1971. [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(71\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0003-4916(71)90031-5)

KOBAYASHI, T.; SHIMBORI, T. Zero-energy solutions and vortices in Schrödinger equations. **Phys Rev A**. 65, 2002. <https://doi.org/10.1103/physreva.65.042108>

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, 140(4A), A1133–A1138, 1965. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>

KUMAR, S.; SINGH, H. K.; BHATTACHARYYA, H. P.; SARMA, M. Low energy electron interaction with citric acid: a local complex potential based time-dependent wavepacket study. **J. Chem. Sci.** 135, 88, 2023. <https://doi.org/10.1007/s12039-023-02200-2>

LAFOSSE, A.; BERTIN, M.; CÁCERES, D.; JÄGGLE, C.; SWIDEREK, P.; PLISZKA, D.; AZRIA, R. Electron induced functionalization of diamond by small organic groups. **Eur. Phys. J. D** 35, 363–366, 2005. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00238-x>

LEE, C.; YANG, W. E.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**. 37. 785, 1988. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>

LIMA, J. D. M.; GOMES, E.; DA SILVA FILHO, F. F.; 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**, 2021. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01533-6>

MANNIX, A. J.; KIRALY, B.; HERSAM, M. C.; GUISINGER, N. P. Synthesis and chemistry of elemental 2D materials. **Nature Rev. Chem.** 1(2):0014, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0014>

MOSHAMMER, R.; ULLRICH, J.; FEUERSTEIN, B. FISCHER, D.; DORN, A.; SCHRÖTER, C. D.; CRESPO LOPEZ-URRUTIA, J. R.; HOEHR, C.; ROTTKE, H.; TRUMP, C.; WITTMANN, M.; KORN, G.; SANDNER, W. Rescattering of Ultralow-Energy Electrons for Single Ionization of Ne in the Tunneling Regime. **Physical Review Letters**, 91(11), 113002, 2003. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.91.113002>

ONOE, J.; ITO, T.; SHIMA, H.; YOSHIOKA, H.; KIMURA, S-I. Observation of Riemannian geometric effects on electronic states. **Europhys. Lett.** 98, 27001, 2012. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/98/27001>

OSHIKIRI, M.; TAKEHANA, K.; ASANO, T.; KIDO, G. Far-infrared cyclotron resonance of wide-gap semiconductors using pulsed high magnetic fields. **Physica B** 216(3–4), 351–353, 1996. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(95\)00515-3](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00515-3)

PENNEY, W. G. The theory of the stability of the Benzene ring and related compounds. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and**

Engineering Sciences. 146(856), 223–238, 1934.

<https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0151>

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**, 1900254, 2019.

<https://doi.org/10.1002/andp.201900254>

PLATT, J. R. Free-electron network model for conjugated systems. III. A demonstration model showing bond order and “free valence” in conjugated hydrocarbons. **J. Chem. Phys.** 21(9), 1597–1600, 1953.

<https://doi.org/10.1063/1.1699301>

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Rev. Mod. Phys.** 23, 69, 1951.

<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>

RUEDENBERG, K.; SCHERR, C. W. Free-electron network model for conjugated systems. I. Theory **J. Chem. Phys.** 21(9), 1565–1581, 1953.

<https://doi.org/10.1063/1.1699299>

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

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/13/135302>

SCHERR C. W. Free-electron network model for conjugated systems. II. Numerical calculations. **J. Chem. Phys.** 21(9), 1582–1596, 1953.

<https://doi.org/10.1063/1.1699300>

SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. **Annalen Der Physik**,

1926. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>

SREEDHAR, V. V. The classical and quantum mechanics of a particle on a knot.

Annals of Physics. 359, 20–30, 2015 <https://doi.org/10.1016/j.aop.2015.04.004>

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. **Can. J. Phys.** 58. 1200, 1980.

<https://doi.org/10.1139/p80-159>

TANIGUCHI, G.; ŌKOUCHI, I. **Code Geass: Lelouch of the Rebellion**. Episódio 3, Temporada 1. Sunrise, 2006.

WOLFRAM RESEARCH, I.: **Mathematica Online**, Champaign, IL (2024).

ZHANG, J.-Y.; YANG, Y.-J.; QIAN, Y.; YAN, Z.-C.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Scattering of near-zero-energy electrons and positrons by H₂. **Physical Review A**, 89(4), 042703, 2014. <https://doi.org/10.1103/physreva.89.042703>

ZIATDINOV, M.; LIM, H.; FUJII, S. KUSAKABE, K.; KIGUCHI, M.; ENOKI, T.; KIMB, Y. Chemically induced topological zero mode at graphene armchair edges. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 19, 5145-5154, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6cp08352h>

APÊNDICE A - PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho "**CONFINEMENT OF QUANTUM PARTICLES IN CURVED SPACES**" de autoria de **Eduardo dos Anjos, Antonio Carlos Pavão, 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


José Walkimar de Mesquita Carneiro
Presidente da Comissão Organizadora

Certification by Galoá



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


José Walkimar de Mesquita Carneiro
Presidente da Comissão Organizadora

Certification by Galoá



APÊNDICE B - ARTIGO PUBLICADO

Journal of Molecular Modeling (2024) 30:237
<https://doi.org/10.1007/s00894-024-06030-y>

ORIGINAL PAPER



Quantum mechanics of particles constrained to spiral curves with application to polyene chains

Eduardo V. S. Anjos¹ · Antonio C. Pavão¹ · Luiz C. B. da Silva² · Cristiano C. Bastos³

Received: 7 February 2024 / Accepted: 16 June 2024 / Published online: 1 July 2024
 © Crown 2024

Abstract

Context Due to advances in synthesizing lower-dimensional materials, there is the challenge of finding the wave equation that effectively describes quantum particles moving on 1D and 2D domains. Jensen and Koppe and Da Costa independently introduced a confining potential formalism showing that the effective constrained dynamics is subjected to a scalar geometry-induced potential; for the confinement to a curve, the potential depends on the curve's curvature function.

Method To characterize the π electrons in polyenes, we follow two approaches. First, we utilize a weakened Coulomb potential associated with a spiral curve. The solution to the Schrödinger equation with Dirichlet boundary conditions yields Bessel functions, and the spectrum is obtained analytically. We employ the particle-in-a-box model in the second approach, incorporating effective mass corrections. The π - π^* transitions of polyenes were calculated in good experimental agreement with both approaches, although with different wave functions.

Keywords Geometry-induced potential · Differential geometry · Bessel wave functions · Polyenes · π electrons · Effective mass

Introduction

Thanks to tremendous advances in experimental techniques, synthesizing lower-dimensional materials became a reality (see Ref. [1] and references therein). Such materials often display formidable properties that offer countless opportunities.

With such advances comes the challenge of finding the wave equation that effectively describes quantum particles moving on 1D and 2D materials. To find the effective wave equation for a particle confined to move on a lower-dimensional region, it is necessary to account for the uncertainty relations since any confinement involves the full knowledge of the degrees of freedom associated with the motion along the direction orthogonal to the constraining region. In the 1950s, De Witt attempted to describe quantum confinement in a curved space through a quantization procedure, which resulted in an ordering ambiguity [2]. A formalism that does not suffer from this ambiguity has been proposed independently by Jensen and Koppe [3] in the 1970s and by Da Costa in the 1980s [4]: their formalism shows that the effective constrained dynamics is subjected to a scalar geometry-induced potential. Jensen and Koppe analysed a case where confinement occurs between two parallel surfaces. They obtained that the Schrödinger equation depends on a geometry-induced potential V_{gip} that incorporates the geometry of the confinement region [3]. On the other hand, Da Costa arrived at the same result by employing an explicit strong confining potential to restrict the particle's motion to the desired lower-dimensional region [4]; for the confinement of a quantum particle to a curve, he obtained a Hamiltonian

✉ Luiz C. B. da Silva
 L.BarbosaDaSilva001@dundee.ac.uk

Eduardo V. S. Anjos
 eduardo.anjos@ufpe.br

Antonio C. Pavão
 antonio.pavao@ufpe.br

Cristiano C. Bastos
 cristiano.bastos@ufrpe.br

¹ Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Recife 50740–540, Brazil

² Division of Mathematics, School of Science and Engineering, University of Dundee, Dundee DD1 4HN, UK

³ Department of Chemistry, Rural Federal University of Pernambuco, Recife 52171–900, Brazil

whose geometry-induced potential depends on the curve's curvature function.

Several works have exploited the Jensen-Koppe-Da Costa's formalism. For example, there are studies of charge transport in semiconductors or carbon nanostructures [5–7]. Del Campo et al. studied geometry-induced potentials that result in better transmittance in bent waveguides [5]. Da Silva et al. studied the problem of prescribed geometry-induced potential for invariant surfaces, showing that the probability density distribution can be controlled if we add an extra charge to the surface [6]. Lima et al. calculated the energy and analysed the implications of the geometry-induced potential for confinement in a helix, catenary, helicoid, and catenoid, concluding that for the helix, the angular momentum is quantized due to the geometry and that in the other cases, a continuous energy band of excited states appears [7]. Experimentally, Onoe et al. reported the observation of effects due to the geometry-induced potential on the Tomanaga-Luttinger liquid exponent in a 1D metallic C_{60} polymer with an uneven periodic peanut-shaped structure [8]. As an alternative to Jensen-Koppe-Da Costa's formalism, Bastos et al. studied the effects of intrinsic geometry on a particle confined in a generalized cylinder with a smooth cross-section. They noted that the topology, and not the geometry of the cross-section, plays a fundamental role in solving the problem in a Möbius strip and aromatic molecules [9].

Electrons moving in the ballistic regime are less affected by the lattice structure and can often be described as free particles if we properly renormalize their mass [10], thus giving rise to the concept of effective mass. A similar situation happens for π electrons, i.e. electrons on a π bond. The π bonds are usually weaker than sigma bonds. Consequently, π electrons can sometimes be reasonably described as a particle in a box [11–13]. The π electron wave functions are the usual trigonometric functions in such a regime.

In this work, we provide an alternative description of π electrons by modelling them confined to a spiral-like curved 1D box. By incorporating a spiral behaviour, the new wave functions are given by certain Bessel functions. Bessel functions exhibit a more complex behaviour than the usual trigonometric functions and introduce new factors, such as zero modes and wave amplitude dependence on the energy level. We apply this idea to characterize the π electrons in linear polyenes chains (Fig. 2). Specifically, we solve the Schrödinger equation for a particle confined in certain spiral curves that can describe the 1D hydrogen atom and polyene linear chains. Our findings suggest a correlation between the electronic confinement, the effective mass, and the geometry-induced potential.

This work is divided as follows. The “Constrained quantum dynamics on plane curves” section presents Jensen-Koppe-Da Costa's formalism for quantum particles constrained to move on a plane curve. The “1D hydrogen atom as

a constrained quantum dynamics problem” section discusses the geometry of plane curves with power-law curvature functions and applies it to the 1D hydrogen atom seen as a constrained quantum dynamics problem. The “Polyene chains as a constrained quantum dynamics problem” section introduces the family of plane curves that will be used to model π electrons on polyene chains and presents the corresponding energy spectrum. Finally, in the “Conclusion” section, we present our concluding remarks.

Constrained quantum dynamics on plane curves

Assume we want to describe the motion of a quantum particle of mass m constrained to move along a plane curve $\alpha : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}^2$. To find the equations for the constrained dynamics, we could follow Jensen and Koppe [3] and describe the confinement by starting from the dynamics in the region between two neighbouring parallel curves and imposing homogeneous boundary conditions along them. If we denote the distance between the two neighbouring curves by $1/\lambda$, then taking the limit $\lambda \rightarrow \infty$, one obtains the equations that govern the constrained dynamics. In other words, Jensen and Koppe considered the confinement via a particle-in-a-box model: the particle is subject to a potential V_λ such that $V_\lambda(\vec{r}) = 0$ if the distance from $\vec{r} \in \mathbb{R}^2$ to α is smaller than or equal to $\frac{1}{2}\lambda^{-1}$, and $V_\lambda(\vec{r}) = \infty$ if otherwise (see Fig. 1).

Alternatively, following Da Costa [4], we may apply a family of explicit strong confining potentials V_λ to restrict

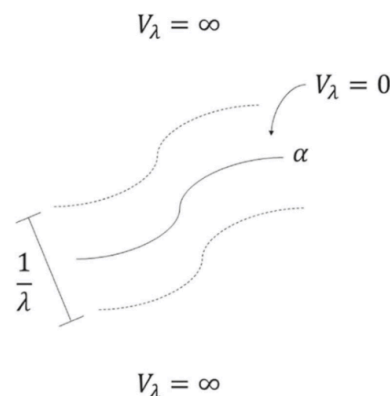


Fig. 1 Particle-in-a-box constraining potential in the confinement of a quantum particle to a plane curve $\alpha : [a, b] \subseteq \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^2$. The particle is subject to a potential V_λ that is zero on the points whose distance from α is smaller than or equal to $\frac{1}{2}\lambda^{-1}$, and infinity if otherwise. In the limit $\lambda \rightarrow \infty$, one obtains the behaviour (1)

the particle's motion to the desired curve:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} V_{\lambda}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \in \alpha \\ \infty, & \vec{r} \notin \alpha \end{cases}. \quad (1)$$

These procedures allow us to decouple the tangential and normal degrees of freedom in the limit $\lambda \rightarrow \infty$. In other words, one separates the Hamiltonian into a term that governs the low energy motion in the tangent direction, which is the effective Hamiltonian along the constraint region, and a high energy motion in the normal direction.

Employing the Jensen-Koppe-Da Costa formalism is necessary to account for the uncertainty relations since any confinement involves the full knowledge of some degrees of freedom, namely the motion along the directions orthogonal to the constraining region. De Witt's description of quantum confinement in a curved space resulted in an ordering ambiguity [2]. The Jensen-Koppe-Da Costa formalism does not suffer from this ambiguity. In addition, it shows that the effective constrained dynamics is subjected to a scalar geometry-induced potential V_{gip} .

The (effective) Schrödinger equation for a quantum particle constrained to move on a plane curve $\alpha(s) = (x(s), y(s))$ is given by [4]

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

where s denotes the arc length parameter, i.e. $\alpha'(s) \cdot \alpha'(s) = 1$, and k is the curvature function; $k(s) = \|\alpha''(s)\|$.

If we were to describe the constrained quantum dynamics on a plane curve α without the geometry-induced potential, then the resulting energy spectrum would not depend on the geometry of α but only on whether α is a closed or an open curve [14]. Indeed, solving Eq. (2) without V_{gip} with homogeneous boundary conditions (open curve of length L) gives

$$E_n^{\text{op}} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}, \quad (3)$$

while solving (2) without V_{gip} with periodic boundary conditions (closed curve of length L) gives

$$E_n^{\text{cl}} = 4E_n^{\text{op}} = \frac{\hbar^2 n^2}{2mL^2}. \quad (4)$$

1D hydrogen atom as a constrained quantum dynamics problem

If we consider a function of the form $k(s) = \frac{1}{\sigma \sqrt{s}}$, where σ is a real parameter, then confining a particle to move on a

plane curve with curvature k can lead to a geometry-induced corresponding to the 1D hydrogen atom:

$$V_{gip} = -\frac{\hbar^2}{8m} k(s)^2 = -\frac{\hbar^2}{8m\sigma^2 s} = -K \frac{q_1 q_2}{s}, \quad (5)$$

where K denotes the permittivity of free space, $K = 9 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}$, q_1 denotes the charge of the nucleus, and q_2 the charge of the electron. Indeed, take the constant $\sigma = \sqrt{\frac{\hbar}{8mKq_1q_2}}$. We shall refer to a curve $\alpha_H : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}^2$ whose corresponding curvature function k satisfies (5) as a *hydrogen curve*.

Plane curves with power-law curvature function

A plane curve $\alpha(s)$ with curvature function $k(s)$ can be parametrized as [15]

$$s \mapsto \alpha(s) = \left(\int_{s_0}^s \cos\left(\int_{s_0}^v k(u) du\right) dv, \int_{s_0}^s \sin\left(\int_{s_0}^v k(u) du\right) dv \right). \quad (6)$$

For a generic parametrization $\alpha(t)$, the arc length parameter can be obtained as a function of t by the expression $s = \int_{t_0}^t \|\dot{\alpha}(\tau)\| d\tau$, while the curvature function is $k = \|\dot{\alpha} \times \ddot{\alpha}\| / \|\dot{\alpha}\|^3$.

The hydrogen curve belongs to the family of curves with a power-law curvature function

$$k(s) = \frac{1}{\sigma s^p}, \quad \sigma > 0 \quad \text{and} \quad p \in \mathbb{R}. \quad (7)$$

The hydrogen curve α_H has $p = 1/2$. Power-law curvature functions lead to spiral-like curves.

Every plane curve satisfies the Frenet equations

$$\begin{cases} \mathbf{t}'(s) = k(s) \mathbf{n}(s) \\ \mathbf{n}'(s) = -k(s) \mathbf{t}(s) \end{cases}, \quad (8)$$

where $\mathbf{t} = \alpha'$ denotes the curve's unit tangent and $\mathbf{n}$ is the principal normal vector field. The geometric interpretation of the vector fields $\mathbf{t}$ and $\mathbf{n}$ is as follows. If we think of a plane curve as describing the motion of a particle in the plane, the unit normal $\mathbf{n}$ points in the direction of the centripetal acceleration vector. Indeed, applying the chain rule, $\frac{d\alpha}{dt} = v \frac{d\alpha}{ds}$, $v = \|d\alpha/dt\|$, from which we obtain that $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{dv}{dt} \mathbf{t} + v^2 k \mathbf{n}$.

The solutions of Eq. 8 for the power-law case, Eq. 7, are given by

$$\begin{aligned} \mathbf{t}(s) &= \mathbf{a} C_p(s) + \mathbf{b} S_p(s) \quad \text{and} \quad \mathbf{n}(s) \\ &= \sigma s^p \mathbf{t}'(s) = -\mathbf{a} S_p(s) + \mathbf{b} C_p(s), \end{aligned}$$

where $\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}$ are constant vectors and the real functions C_p and S_p are defined as

$$C_p(s) = \begin{cases} \cos\left(\frac{s^{1-p}}{\sigma(1-p)}\right), & p \neq 1 \\ \cos(\sigma^{-1} \ln s), & p = 1 \end{cases} \quad \text{and} \\ S_p(s) = \begin{cases} \sin\left(\frac{s^{1-p}}{\sigma(1-p)}\right), & p \neq 1 \\ \sin(\sigma^{-1} \ln s), & p = 1 \end{cases}. \quad (9)$$

If $p = \frac{1}{2}$, then

$$\int C_{\frac{1}{2}}(s) ds = \sigma\sqrt{s} S_{\frac{1}{2}}(s) + \frac{\sigma^2}{2} C_{\frac{1}{2}}(s) + c_1 \quad (10)$$

and

$$\int S_{\frac{1}{2}}(s) ds = -\sigma\sqrt{s} C_{\frac{1}{2}}(s) + \frac{\sigma^2}{2} S_{\frac{1}{2}}(s) + c_2, \quad (11)$$

where c_1 and c_2 are arbitrary constants.

Assuming for simplicity that $\mathbf{t}(s_0) = (1, 0)$ and $\mathbf{n}(s_0) = (0, 1)$, integration of the unit tangent, $\alpha_H = \int^s \mathbf{t}$, allows us to explicitly parametrize the hydrogen curve as

$$\alpha_H(s) = R_{\frac{1}{2}}(s_0) \begin{pmatrix} \frac{\sigma^2}{2} & \sigma\sqrt{s} \\ -\sigma\sqrt{s} & \frac{\sigma^2}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\frac{1}{2}}(s) \\ S_{\frac{1}{2}}(s) \end{pmatrix} + \alpha_0, \quad (12)$$

where $\alpha_0 \in \mathbb{R}^2$ is a constant point and we have defined a “rotation” matrix $R_p(s)$

$$R_p(s) = \begin{pmatrix} C_p(s) & S_p(s) \\ -S_p(s) & C_p(s) \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Note that $\|\alpha_H(s) - \alpha_0\| = \sigma\sqrt{s + \frac{\sigma^2}{4}} \sim s^{1/2}$, which shows that α_H spirals around a point.

Solution of the 1D hydrogen atom

In the 1950s, Loudon solved the 1D hydrogen atom on the line [16]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\psi^2}{dx^2} - \frac{e^2}{|x|} \psi = E\psi, \quad (14)$$

where e is the electric charge of the electron and ψ is a complex function defined over the real line: $\psi: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$. The difficulty of solving the 1D hydrogen atom lies in the existence of a pole at $x = 0$. The idea is to solve the equation for the regions $x < 0$ and $x > 0$ and then join the two solutions at $x = 0$ by approaching the actual potential as the

limit of a nonsingular potential $V(x)$, see, e.g., Fig. 1 of Ref. [16].

If we write the eigenfunction along the hydrogen curve as a function of the arc length parameter $s > 0$, we have the following wave function along the curve

$$\psi = B e^{-\frac{z}{2}} z L_N^1(z), \quad z = \frac{2s}{Na_0}, \quad (15)$$

where B is a normalizing constant, $a_0 = \hbar^2/me^2$, and $L_a^b(z)$ denotes an associated Laguerre polynomial. Note that this solution is not equal to the radial solution of the 3D hydrogen atom:

$$R_{N\ell}(r) = B_{N\ell} e^{-\frac{r}{2}} z^\ell L_N^{2\ell+1}(z), \quad z = \frac{2r}{Na_0}, \quad (16)$$

where $B_{N\ell}$ is a normalizing constant. However, taking into account the use of spherical coordinates to describe the radial part, one obtains the same probability density in both cases: $dP_{1D} = |\psi_{1D}|^2 ds = dP_{3D} = r^2 |\psi_{1D}|^2 dr$, where one must take $\ell = 0$ in the 3D solution to compare the solutions in both dimensions properly. As expected, this means that in the 1D solution, only s orbitals make sense and, therefore, a 1D periodic table will have 2 columns only [17, 18].

Polyene chains as a constrained quantum dynamics problem

The consideration of π electrons is essential for the stability of certain carbon compounds, such as polyenes [19, 20]. In these compounds, π electrons can often be approximated as particles in a box [11–13]. For a particle confined in a one-dimensional box of length L , the solution to the Schrödinger equation gives the wave function

$$\psi_n(s) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi s}{L}\right). \quad (17)$$

The allowed energy levels, E_n , of the particle are quantized and given by

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (18)$$

This model provides a good approximation for conjugated molecules with minimal alternation of bond lengths. However, for systems with significant bond length alternation, such as long-chain polyenes, the model cannot adequately describe the finite absorption wavelength limit of the system, thus requiring adjustments [21].

It is possible to improve the particle-in-a-box model by incorporating an effective mass into the Laplacian operator.

This approach involves assessing which mass value accurately predicts the wavelengths of experimental transitions. Specifically, the calculated effective masses were $0.531m_e$, $0.457m_e$, $0.440m_e$, and $0.384m_e$ for deca-2,4,6,8-tetraene, dodeca-2,4,6,8,10-pentaene, tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaene, and hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaene molecules, respectively. These values, inversely proportional to the increase in the chains' length, align with expectations from models of ballistic electrons in nanostructures and crystals, which tend towards $0.173m_e$ [22].

The π electrons are not strongly bound to the chain, with interactions weaker than those between charges, especially noticeable in long-chain systems such as polyenes. In this work, we propose to describe π electrons using confinement with geometry-induced potential

$$V_{\text{gip}} = -\frac{\hbar^2}{8m\sigma^2 s^2}. \quad (19)$$

We aim to represent a kind of average interaction between the molecule and the π electrons. However, this interaction would be electromagnetic, weaker than a conventional Coulomb interaction but stronger than dipole interactions or Van der Waals forces.

Polyene curve

Let us denote by α_P a plane curve whose corresponding curvature function is of the form $k = \frac{1}{\sigma s}$, i.e. Equation 7 with $p = 1$. We shall refer to α_P as a *polyene curve*.

For $p = 1$, the auxiliary functions C_p and S_p defined in Eq. 9 have the form

$$\int C_1(s) ds = \frac{\sigma s}{1 + \sigma^2} [S_1(s) + \sigma C_1(s)] + c_1 \quad (20)$$

and

$$\int S_1(s) ds = -\frac{\sigma s}{1 + \sigma^2} [C_1(s) - \sigma S_1(s)] + c_2, \quad (21)$$

where c_1 and c_2 are arbitrary real constants.

Assuming for simplicity that $\mathbf{t}(s_0) = (1, 0)$ and $\mathbf{n}(s_0) = (0, 1)$, integration of the unit tangent, $\alpha_P = \int^s \mathbf{t}$, allows us to explicitly parametrize the polyene curve as

$$\alpha_P(s) = \frac{\sigma s}{1 + \sigma^2} R_1(s_0) \begin{pmatrix} \sigma & 1 \\ 1 & -\sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1(s) \\ S_1(s) \end{pmatrix} + \alpha_0, \quad (22)$$

where $\alpha_0 \in \mathbb{R}^2$ is constant and $R_1(s)$ is defined as in Eq. 13.

Note that $\|\alpha_P(s) - \alpha_0\| = \frac{\sigma}{\sqrt{1 + \sigma^2}} s$, which shows that α_P spirals around a point, as happens for the hydrogen curve. Note that polyene curves approach its initial point α_0 faster than the hydrogen curve: $\frac{\|\alpha_P(s) - \alpha_0\|}{\|\alpha_H(s) - \alpha_0\|} \xrightarrow{s \rightarrow 0} 0$. In addition,

polyene curves rotate around its initial point α_0 more than the hydrogen curve, as a comparison between $\{C_1(s), S_1(s)\}$ and $\{C_{\frac{1}{2}}(s), S_{\frac{1}{2}}(s)\}$ indicates.

Spectrum of π electrons in polyene chains

In this section, we provide an alternative description of π electrons confined in a 1D curved box, as defined by the polyene curves discussed in the previous section. Bessel functions exhibit more complex behaviour than usual trigonometric functions and introduce new factors such as zero modes [23] and the dependence of wave amplitude on the energy level. We apply (2) to describe the π electrons in the polyenes deca-2,4,6,8-tetraene, dodeca-2,4,6,8,10-pentaene, tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaene, and hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaene [24] (Fig. 2).

The polyene curve parametrization is given by

$$\alpha_P(s) = \frac{\sigma s}{1 + \sigma^2} \left(\cos\left(\frac{\ln s}{\sigma}\right) + \sigma \sin\left(\frac{\ln s}{\sigma}\right), \sin\left(\frac{\ln s}{\sigma}\right) - \sigma \cos\left(\frac{\ln s}{\sigma}\right) \right), \quad (23)$$

where we have set $s_0 = 1$ and $\alpha_0 = (0, 0)$ in Eq. 22.

For the geometry-induced potential of polyenes curves, $V_{\text{gip}} = -\frac{\hbar^2}{8m\sigma^2 s^2}$, Eq. 2 becomes

$$-\frac{d^2\psi}{ds^2} = \left(\epsilon + \frac{1}{4\sigma^2 s^2} \right) \psi, \quad \epsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (24)$$

whose general solution is expressed as a linear combination of Bessel functions $J_\omega(s)$ and $Y_\omega(s)$ of the first and second types, respectively:

$$\psi_n(s) = c_1 \sqrt{s} J_\omega(\sqrt{\epsilon} s) + c_2 \sqrt{s} Y_\omega(\sqrt{\epsilon} s), \quad \omega = \frac{1}{2} \sqrt{\left| 1 - \frac{1}{\sigma^2} \right|}. \quad (25)$$

We want a solution on the interval $[0, L]$ and, therefore, must impose the condition $c_2 = 0$ (Bessel functions of the second type diverge at the origin). Applying the homogeneous boundary conditions in Eq. 25, the solutions are subject to the relationship

$$L = \frac{j_{\omega,n}}{\sqrt{\epsilon}} \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2}{2mL^2} j_{\omega,n}^2, \quad (26)$$

where $j_{\omega,n}$ denotes the n -th zero of J_ω .

To determine the value of c_1 , we can use the normalization condition

$$1 = \int_0^L |\psi_n(s)|^2 ds = c_1^2 \int_0^L |\sqrt{s} J_\omega(\sqrt{\epsilon} s)|^2 ds, \quad (27)$$

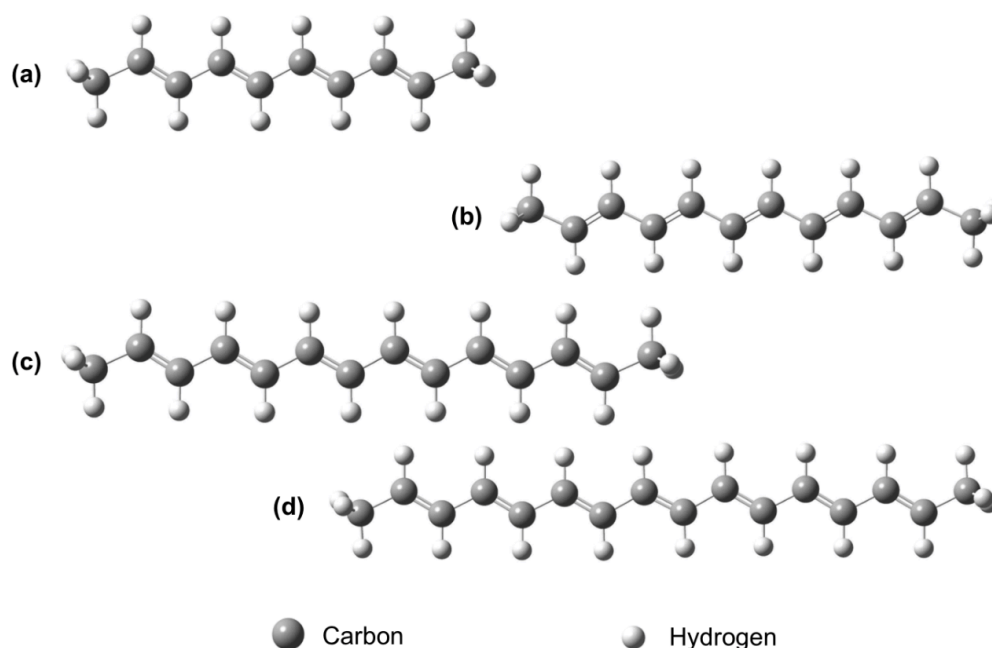


Fig. 2 Polyenes. (a) deca-2,4,6,8-tetraene; (b) dodeca-2,4,6,8,10-pentaene; (c) tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaene; (d) hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaene

and obtain

$$c_1 = \frac{\sqrt{2}}{L\sqrt{J_\omega(\sqrt{\epsilon}s) - J_{\omega-1}(\sqrt{\epsilon}s)J_{\omega+1}(\sqrt{\epsilon}s)}}. \quad (28)$$

Using that $\epsilon = \frac{j_{\omega,n}}{L}$ and $J_\omega(j_{\omega,n}) = 0$, we have

$$c_1 = \frac{\sqrt{2}}{L\sqrt{-J_{\omega-1}(j_{\omega,n})J_{\omega+1}(j_{\omega,n})}}. \quad (29)$$

Thus, the complete basis of wave functions is

$$\psi_n(s) = \frac{\sqrt{2}}{L\sqrt{-J_{\omega-1}(j_{\omega,n})J_{\omega+1}(j_{\omega,n})}} \sqrt{s} J_\omega\left(\frac{j_{\omega,n}}{L}s\right). \quad (30)$$

For each polyene, specific values of σ and ω were obtained, representing system structure changes. Table 1 shows these values for four distinct systems. The value of σ was determined using the relationship between the wavelength of transition λ and the energy change ΔE : $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$, where c is the velocity of light in vacuum and h the Planck constant. Comparison with experimental values of λ [24]

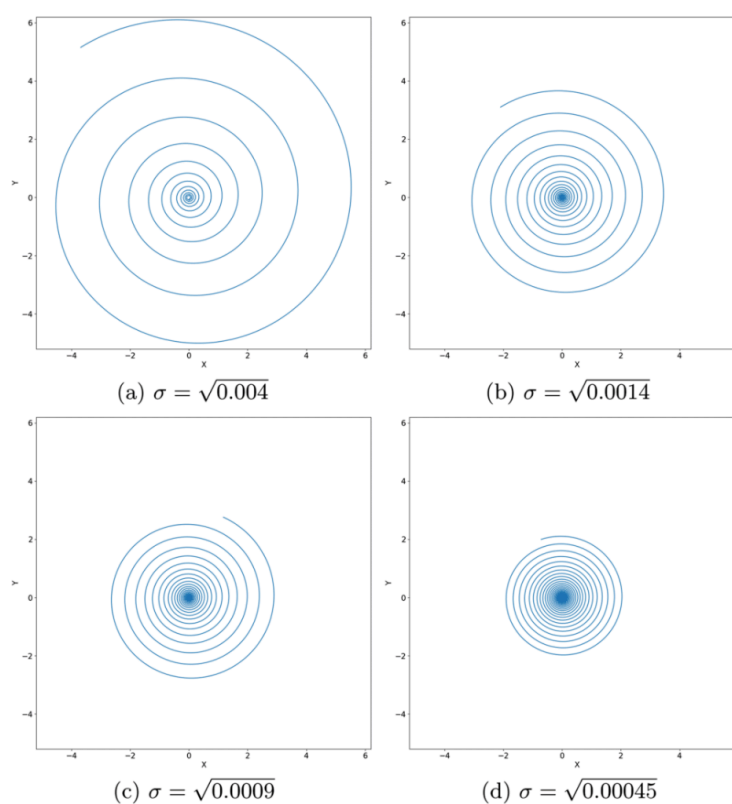
allows us to estimate the corresponding values of σ . Note that the appropriate energy levels used to compute ΔE depend on how many π electrons the polyene chains have, namely, 8 for the deca-2,4,6,8-tetraene molecule ($n = 4$), 10 for the dodeca-2,4,6,8,10-pentaene molecule ($n = 5$), 12 for the tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaene molecule ($n = 6$), and 14 for the hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaene molecule ($n = 7$).

The polyene curves, i.e. plane curves with curvature $k(s) = \frac{1}{\sigma s}$, are depicted in Fig. 3. These spiral curves have a curvature function that resembles that used to simulate the hydrogen atom (“1D hydrogen atom as a constrained quantum dynamics problem” section). Power-law potentials $V \propto s^{-p}$ also describe interactions such as charge-charge,

Table 1 Values of σ and ω for distinct polyene chains

System	σ	ω
deca-2,4,6,8-tetraene	$\sqrt{0.004}$	7.88987
dodeca-2,4,6,8,10-pentaene	$\sqrt{0.0014}$	13.35370
tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaene	$\sqrt{0.0009}$	16.65920
hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaene	$\sqrt{0.00045}$	23.56490

Fig. 3 Plots of polyene curves, i.e. curves with curvature function $k(s) = \frac{1}{\sigma s}$. (a) deca-2,4,6,8-tetraene; (b) dodeca-2,4,6,8,10-pentaene; (c) tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaene; (d) hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaene



dipole-dipole, and also Van der Waals, a very important class of potentials in chemistry. The relationship between σ , the number of π electrons, and the spiral geometry seems to be established, as it is evident that the curve's pitch, i.e. the distance between two points after a revolution of the spiral, tends to decrease with the reduction of σ and the increase in the number of π electrons. In other words, σ approaches zero with an increase in the number of π electrons. This is equivalent to an increase in the geometry-induced potential, justifying the decrease in energy.

In the case of the hydrogen atom, the direction towards the spiral's centre indicates the nucleus's attraction. However, for π electrons, this association of potential to geometry is not as direct. Comparing our results with the experimental absorption values calculated using V_{gip} of polyenes, we observe good agreement (Fig. 4). The errors obtained are 2.30% for deca-2,4,6,8-tetraene, 1.85% for dodeca-2,4,6,8,10-pentaene, 0.81% for tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaene, and 0.00% for hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaene.

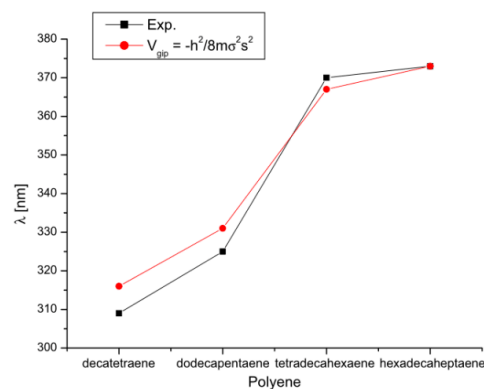


Fig. 4 Adjustment of the parameter σ for each polyene curve

Figure 4 shows that the π - π^* transitions are satisfactorily described with the geometry-induced potential. It is worth noting that accurate results for these transitions can also be obtained with a particle-in-a-box model using an appropriate effective mass.

Conclusion

In this work, we employed a method to obtain the π electron spectrum using the Jensen-Koppe-Da Costa's confining potential formalism. Treating π electrons as trapped in a 1D curved spiral box leads to a Schrödinger equation subjected to a geometry-induced potential depending on the geometry of the corresponding spiral curve. The analytically obtained spectrum allowed us to describe the π - π^* transitions of the polyenes chains deca-2,4,6,8-tetraene, dodeca-2,4,6,8,10-pentaene, tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaene, and hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaene. The solutions are given by Bessel functions, which provide descriptions beyond the particle-in-a-box model. Studying different systems with π resonances should demonstrate new uses of the geometry-induced potential.

Acknowledgements We acknowledge the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for their financial support of this work.

Author Contributions E.V.S.A., A.C.P., L.C.B.S., and C.C.B. contributed equally to this work. All authors reviewed the manuscript.

Data Availability No datasets were generated or analysed during the current study.

Declarations

Conflict of interest The authors declare no competing interests.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Mannix AJ, Kiraly B, Hersam MC, Guisinger NP (2017) Synthesis and chemistry of elemental 2D materials. *Nature Rev Chem* 1(2):0014. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0014>
- De Witt BS (1957) Dynamical theory in curved spaces. I. a review of the classical and quantum action principles. *Rev Mod Phys* 29:377. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.29.377>
- Jensen H, Koppe H (1971) Quantum mechanics with constraints. *Ann Phys* 63:586–591. [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(71\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0003-4916(71)90031-5)
- Da Costa RCT (1981) Quantum mechanics of a constrained particle. *Phys Rev A* 23:1982. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.23.1982>
- del Campo A, Boshier MG, Saxena A (2014) Bent waveguides for matter-waves: supersymmetric potentials and reflectionless geometries. *Sci Rep* 4:5274. <https://doi.org/10.1038/srep05274>
- da Silva LCB, Bastos CC, Ribeiro FG (2017) Quantum mechanics of a constrained particle and the problem of prescribed geometry-induced potential. *Ann Phys* 379:13–33. <https://doi.org/10.1016/j.aop.2017.02.012>
- Lima JDM, Gomes E, da Silva Filho FF, Moraes F, Teixeira R (2021) Geometric effects on the electronic structure of curved nanotubes and curved graphene: the case of the helix, catenary, helicoid, and catenoid. *Eur Phys J Plus* 136:551. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01533-6>
- Onoe J, Ito T, Shima H, Yoshioka H, Kimura S-I (2012) Observation of Riemannian geometric effects on electronic states. *Europhys Lett* 98(2):27001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/98/27001>
- Bastos CC, Pavão AC, Leandro ESG (2016) On the quantum mechanics of a particle constrained to generalized cylinders with application to Möbius strips. *J Math Chem* 54:1822–1834. <https://doi.org/10.1007/s10910-016-0652-5>
- Oshikiri M, Takehana K, Asano T, Kido G (1996) Far-infrared cyclotron resonance of wide-gap semiconductors using pulsed high magnetic fields. *Physica B* 216(3–4):351–353. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(95\)00515-3](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00515-3)
- Ruedenberg K, Scherr CW (1953) Free-electron network model for conjugated systems. I. Theory *J Chem Phys* 21(9):1565–1581. <https://doi.org/10.1063/1.1699299>
- Scherr CW (1953) Free-electron network model for conjugated systems. II. Numerical calculations. *J Chem Phys* 21(9):1582–1596. <https://doi.org/10.1063/1.1699300>
- Platt JR (1953) Free-electron network model for conjugated systems. III. A demonstration model showing bond order and “free valence” in conjugated hydrocarbons. *J Chem Phys* 21(9):1597–1600. <https://doi.org/10.1063/1.1699301>
- Bastos CC, Paiva GS, Leandro ESG, Pavão AC (2012) An extension of the particle in a one dimensional box model. *Phys Education* 28:1
- Do Carmo MP (1976) Differential geometry of curves and surfaces. Prentice Hall, New Jersey
- Loudon R (1959) One-dimensional hydrogen atom. *Am J Phys* 27:649. <https://doi.org/10.1119/1.1934950>
- Loos P-F, Ball CJ, Gill PMW (2015) Chemistry in one dimension. *Phys Chem Chem Phys* 17:3196. <https://doi.org/10.1039/C4CP03571B>
- Ball CJ, Gill PMW (2015) Chem1D: a software package for electronic structure calculations on one-dimensional systems. *Mol Phys* 113:1843. <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1017018>
- Hückel E (1931) Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. *Z Phys* 70:204–286. <https://doi.org/10.1007/BF01339530>
- Penney WG (1934) The theory of the stability of the Benzene ring and related compounds. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 146(856):223–238. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0151>
- Autschbach J (2007) Why the particle-in-a-box model works well for cyanine dyes but not for conjugated polyenes. *J Chem Educ* 84(11):1840. <https://doi.org/10.1021/ed084p1840>
- Santos F, Fumeron S, Berche B, Moraes F (2016) Geometric effects in the electronic transport of deformed nanotubes. *Nanotechnology* 27:135302. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/13/135302>

23. Kobayashi T, Shimbori T (2002) Zero-energy solutions and vortices in Schrödinger equations. *Phys Rev A* 65. <https://doi.org/10.1103/physreva.65.042108>
24. Christensen RL, Galinato MGI, Chu EF, Howard JN, Broene RD, Frank HA (2008) Energies of low-lying excited states of linear polyenes. *J Phys Chem A* 112:12629–12636. <https://doi.org/10.1021/jp8060202>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

APÊNDICE C - NOTA DE IMPRENSA

Descoberto um novo estado quântico, o modo zero

Título do Trabalho: Mecânica quântica do confinamento em curvas espirais: modo zero e transições eletrônicas de polienos lineares

A identificação de um novo estado eletrônico quântico ocorreu durante o mestrado de Eduardo Victor Santana dos Anjos no PPG Química da UFPE. A descrição quântica do comportamento dos elétrons π em moléculas orgânicas conhecidas como polienos revelou a existência de um estado quântico inédito, o chamado modo zero. Ele surgiu na solução da equação de Schrödinger com potenciais geométricos associados a curvas espirais, o que aponta para uma nova perspectiva na descrição de fenômenos quânticos em dimensões reduzidas 1D e 2D. Os resultados mostraram excelente concordância com dados experimentais transições π - π^* para os polienos deca-2,4,6,8-tetraeno ($C_{10}H_{14}$), dodeca-2,4,6,8,10-pentaeno ($C_{12}H_{16}$), tetradeca-2,4,6,8,10,12-hexaeno ($C_{14}H_{18}$), e hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaeno ($C_{16}H_{20}$). Neste novo estado quântico eletrônico de energia total $E=0$, a energia cinética é muito pequena, zero ou quase zero, indicando a presença de elétrons de baixa energia, o que não é previsto pelo conhecido modelo da partícula na caixa. O resultado representa um avanço na compreensão das propriedades eletrônicas não apenas de polienos, mas com aplicações em materiais orgânicos e na engenharia de moléculas para dispositivos optoeletrônicos. A descoberta do modo zero surge como um brinde ao centenário da equação de Schrödinger em 2025, escolhido como o *International Year of Quantum Science and Technology* pelas Nações Unidas, mostrando toda a vitalidade desta equação fundamental da natureza. A pesquisa foi orientada pelo Prof. Antonio Pavão do DQF da UFPE, com co-orientação do Prof. Cristiano Bastos do DQ da UFRPE e colaboração do Prof. Luiz Carlos da Silva, da Universidade de Dundee, Escócia. A bolsa de mestrado durante dois anos foi concedida pela CAPES e um artigo foi publicado no prestigioso *Journal of Molecular Modeling* em Julho de 2024, Volume 30, number 237 com o título: *Quantum mechanics of particles constrained to spiral curves with application to polyene chains*.