



RENATA SILVA DE FRANÇA RAMOS

**CONFINAMENTO ELETRÔNICO EM HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS**

Recife
2021

RENATA SILVA DE FRANÇA RAMOS

**CONFINAMENTO ELETRÔNICO EM HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura
em Química da Universidade
Federal Rural de Pernambuco, como requisito
para obtenção do título de Licenciada
em Química.

Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Costa Bastos

Recife

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R175c Ramos, Renata Silva de França
Confinamento eletrônico em hidrocarbonetos policíclicos aromáticos / Renata Silva de França Ramos. -
2021.
66 f. : il.
- Orientador: Cristiano Costa Bastos.
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Licenciatura em Química, Recife, 2021.
1. equação de Schrödinger. 2. partícula confinada. 3. HPAs. I. Bastos, Cristiano Costa, orient. II. Título

RENATA SILVA DE FRANÇA RAMOS

**CONFINAMENTO ELETRÔNICO EM HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura
em Química da Universidade
Federal Rural de Pernambuco, como requisito
para obtenção do título de Licenciada
em Química.

Trabalho aprovado. Recife, 23 de Julho de 2021:

Orientador – Prof. Dr. Cristiano Costa Bastos
Departamento de Química - UFRPE

Avaliadora – Prof. Dra. Ruth Do Nascimento Firme
Departamento de Química - UFRPE

Avaliador – Prof. Dr. Renato César Silva
Departamento de Química - UFPE

Recife
2021

“a química quântica computacional está a revolucionar toda a química” -
Comissão Nobel 1998

Ao meu cúmplice eterno, Kelvyn, dedico todos os meus pensamentos.

*“O amor é assim mesmo
Vive para a eternidade
Ainda que andando a esmo
Encontra o lar cedo ou tarde”
– Jorge Camargo*

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Cristiano Bastos pelo conhecimento, que fez tanta questão de compartilhar, pela orientação paciente e humilde, transparência e apoio;

Aos colegas Robson, Janaína, Catarina, Sara, Alex, Patrícia e Esterfânia pela amizade e ciência;

Ao colega de laboratório Franklin, que com tanta paciência me auxiliou;

Aos professores e funcionários da UFRPE Cristiano, Valberes, Ruth, Edênia, Rufino, Euzébio, Ivoneide, Liesen, Clécio e Kátia, por marcarem a minha formação com a beleza da química;

Aos amigos Adamys e Géssica por toda a conversa intelectual;

Às amigas Lucimar, Débora, Kelly e Lucicleide pelo incentivo e amizade longa e sincera;

À minha querida família:

Meu esposo amado Kelvyn, que faz da minha vida a mais doce poesia e me incentiva a ser uma pessoa melhor; à minha mãe Rosa, mulher dedicada e trabalhadora que sempre me incentivou a estudar independente das circunstâncias e dificuldades; ao meu pai Josias, um dos maiores exemplos de superação que pude testemunhar; à minha avó Luiza que tanto fez por mim; ao meu padrasto Iran por todo amor de pai que pude receber; e às minhas irmãs Luanda e Iranessa, pelo apoio e incentivo;

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para este trabalho;

Agradeço a Deus, o principal autor de todo o conhecimento a ser desvendado, pelas incontáveis bençãos imerecidas durante todo esse processo.

Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos que contêm dois ou mais anéis benzênicos geminados em sua estrutura. Sendo assim existem nesses sistemas moleculares elétrons π ressonantes que podem ser considerados como mais fracamente ligados. Essa ressonância é um dos aspectos determinantes da aromaticidade de uma molécula. A ressonância está relacionada a fusão de estruturas de um composto e aos elétrons deslocalizados que distribuem o caráter da ligação múltipla. Esses elétrons π ressonantes dos HPA podem ser vistos como elétrons livres confinados na região da molécula. A teoria quântica traz um modelo intrínseco para o confinamento eletrônico, neste não é considerado o ambiente externo à molécula. Para outra abordagem, o modelo extrínseco, considera-se o ambiente externo à molécula. A abordagem do modelo intrínseco pode ser estudada levando à solução dos espectros eletrônicos das moléculas para este confinamento. No presente trabalho consideramos que nos HPA podemos ter mais de uma região de confinamento. Como consequência direta temos mais possibilidades, por exemplo para o primeiro estado de transição. Os HPA apresentam transições eletrônicas na região dos espectros do UV-Vis, a qual buscamos nesse trabalho correlacionar com as teorias de confinamento. Utilizando apenas o modelo da partícula em que os resultados são obtidos através do confinamento intrínseco e extrínseco. A menos das energias do nível, as diferenças de energia nas duas abordagens são as mesmas. Aplicamos o modelo intrínseco dos elétrons π para as moléculas de benzeno, naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno, hexaceno, heptaceno, octaceno, nonaceno e decaceno. Conseguimos prever um pico para o benzeno, um pico para o pentaceno e cinco picos para o espectro do tetraceno. Foi possível prever os comprimentos de onda máximo do UV-Vis para os HPA estudados. Para este modelo a aplicação em HPA se mostrou coerente com os resultados encontrados na literatura. Comparamos esses resultados de comprimentos de onda do espectro UV-Vis utilizando o método de química quântica teórico modelo da partícula confinada e o método computacional ZINDO.

Palavras-chave: equação de Schrödinger, partícula confinada, HPAs

Abstract

The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are compounds that contain one or more benzene rings together. Therefore, exist in these molecular systems the called resonance π electrons that could be more weakly connected. This resonance it is one of the determining aspects of the aromaticity molecular. The resonance is related the fusion structure on one compound and to displaced electrons that has distributed the character of the multiple bonds. The PAHs's resonance π electrons can be seen how free electrons confined in the region molecule. The quantum theory brings a intrinsic model for the electronic confinement, in this case the molecular external ambient is not considered. For another approach, the extrinsic model we consider the molecular external ambient. The intrinsic model approach can be studied leading to the solution of the electronic spectra of molecules for this confinement. In the present work we consider that in PAH we can have more than one confinement region. As a direct consequence we have more possibilities, for example for the first transition state. The PAH present electronic transitions in the region of the UV-Vis spectra, which we seek in this work to correlate with the confinement theories. Using only the particle model in which the results are obtained through intrinsic and extrinsic confinement. Other than the level energies, the energy differences in the two approaches are the same. We apply the intrinsic π electron model to benzene, naphthalene, anthracene, tetracene, pentacene, hexacene, heptacene, octacene, nonacene and decacene molecules. We were able to predict one peak for benzene, one peak for pentacene and five peaks for the tetracene spectrum. It was possible to predict the maximum UV-Vis wavelengths for the studied PAHs. For this model, the application in PAH was consistent with the results found in the literature. We compared these wavelength results from the UV-Vis spectrum using the theoretical quantum chemistry method of the confined particle model and the computational ZINDO method.

Keywords: Schrodinger equation, confined particle, PAHs.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	18
2.1.1 Aromaticidade	18
2.1.2 Ressonância	19
2.2 Espectro no Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	21
2.3 Mecânica Quântica.....	23
2.4 Levantamento bibliográfico do confinamento eletrônico para os HPA	25
3. OBJETIVOS	26
3.1 Geral.....	26
3.2 Específicos	26
4. METODOLOGIA.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Benzeno	29
5.2 Naftaleno.....	31
5.3 Antraceno	35
5.4 Tetraceno	38
5.5 Pentaceno	42
5.6 Hexaceno	44
5.7 Heptaceno.....	48
5.8 Octaceno.....	51
5.9 Nonaceno.....	54
5.10 Decaceno	57
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
 Referências	 64

Lista de abreviações, siglas e símbolos

Å – Unidade de comprimento Ångstrom

AM1 – Austin Method 1

C-C – Ligação carbono-carbono

Exp. – Experimental

$e^- \pi$ – elétrons π

HOMO – Highest Orbital Molecular Occupied

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

L – Comprimento de ligação carbono-carbono

LUMO – Lowest Orbital Molecular Unoccupied

m^* - massa efetiva

m_e – massa do elétron estático

n_i – Nível Inicial

n_f – Nível Final

TOM – Teoria do Orbital Molecular

UV-Vis – Ultravioleta-visível

ZINDO – Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap

λ – Comprimento de onda

λ_{ANAL} – Comprimento de onda teórico analítico

λ_{COMP} – Comprimento de onda teórico computacional

Lista de Figuras

Figura 1 – 1H-ciclopenta[a]naftaleno.....	15
Figura 2 – 2,5-dihidroovaleno.....	16
Figura 3 – Naftaleno	19
Figura 4 – Antraceno	19
Figura 5 – Esquematização das estruturas de ressonância do benzeno.	20
Figura 6 – Esquematização das estruturas de ressonância do naftaleno.....	21
Figura 7 - Pentaceno	22
Figura 8 – Espectro UV-Vis do Tetraceno	22
Figura 9 – Representação artística da molécula tetraceno	28
Figura 10 – Representação da região de confinamento do benzeno.....	29
Figura 11 – Espectro ultravioleta-visível do benzeno.....	30
Figura 12 – Representação artística das regiões de confinamento do naftaleno.....	31
Figura 13 – Espectro ultravioleta-visível para o naftaleno.....	32
Figura 14 – Representação artística das regiões de confinamento do antraceno.....	35
Figura 15 - Espectro ultravioleta-visível para o antraceno.....	36
Figura 16 - Representação artística das regiões de confinamento do tetraceno.....	39
Figura 17 – Representação artística das regiões de confinamento do pentaceno.....	42
Figura 18 – Espectro ultravioleta-visível para o pentaceno	43
Figura 19 – Representação artística das regiões de confinamento do hexaceno.....	45
Figura 20 – Representação artística das regiões de confinamento do heptaceno.....	48
Figura 21- Representação artística das regiões de confinamento do octaceno.....	52
Figura 22 - Representação artística das regiões de confinamento do nonaceno.....	55
Figura 23 – Representação artística das regiões de confinamento do decaceno.....	58

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comparação dos comprimentos de onda e m^*/m_e da partícula confinada considerando $6 e\pi$ para o benzeno	31
Tabela 2 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $6 e\pi$ para o naftaleno	33
Tabela 3 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $12 e\pi$ para o naftaleno	34
Tabela 4 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $6 e\pi$ para o antraceno	37
Tabela 5 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $10 e\pi$ para o antraceno	38
Tabela 6. Espectro experimental ultravioleta-visível para o tetraceno	39
Tabela 7 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $10 e\pi$ para o tetraceno	40
Tabela 8 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $14 e\pi$ para o tetraceno	41
Tabela 9 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $14 e\pi$ para o pentaceno	44
Tabela 10. Espectro experimental ultravioleta-visível para o hexaceno.....	45
Tabela 11 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $10 e\pi$ para o hexaceno	46
Tabela 12 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $14 e\pi$ para o hexaceno	47
Tabela 13. Espectro experimental ultravioleta-visível para o heptaceno	49
Tabela 14 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $10 e\pi$ para o heptaceno	49
Tabela 15 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $14 e\pi$ para o heptaceno	51
Tabela 16 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $10 e\pi$ para o octaceno	53
Tabela 17 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $14 e\pi$ para o octaceno	54
Tabela 18 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $10 e\pi$ para o nonaceno	56
Tabela 19 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $14 e\pi$ para o nonaceno	57
Tabela 20 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $10 e\pi$ para o decaceno	59

Tabela 21 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 14 $e^- \pi$ para o decaceno	60
--	----

Lista de Esquemas

Esquema 1 – Diagrama eletrônico do benzeno	30
Esquema 2 – Diagrama eletrônico da região do naftaleno considerando 6 $e^- \pi$	33
Esquema 3 – Diagrama eletrônico do naftaleno com 12 $e^- \pi$	34
Esquema 4 – Diagrama eletrônico da região do antraceno considerando 6 $e^- \pi$	36
Esquema 5 – Diagrama eletrônico do antraceno considerando 10 $e^- \pi$	37
Esquema 6 – Diagrama eletrônico do tetraceno considerando 10 $e^- \pi$	40
Esquema 7 – Diagrama eletrônico do tetraceno considerando 14 $e^- \pi$	41
Esquema 8 – Diagrama eletrônico do pentaceno considerando 14 $e^- \pi$	43
Esquema 9 – Diagrama eletrônico do hexaceno considerando 10 $e^- \pi$	46
Esquema 10 – Diagrama eletrônico do hexaceno considerando 14 $e^- \pi$	47
Esquema 11 – Diagrama eletrônico do heptaceno considerando 10 $e^- \pi$	50
Esquema 12 – Diagrama eletrônico do heptaceno considerando 14 $e^- \pi$	50
Esquema 13 – Diagrama eletrônico do octaceno considerando 10 $e^- \pi$	52
Esquema 14 – Diagrama eletrônico do octaceno considerando 14 $e^- \pi$	53
Esquema 15 – Diagrama eletrônico do nonaceno considerando 10 $e^- \pi$	55
Esquema 16 – Diagrama eletrônico do nonaceno considerando 14 $e^- \pi$	56
Esquema 17 – Diagrama eletrônico do decaceno considerando 10 $e^- \pi$	58
Esquema 18 – Diagrama eletrônico do decaceno considerando 14 $e^- \pi$	59

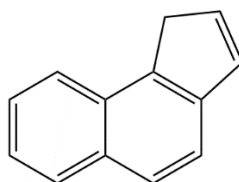
1. Introdução

As substâncias que possuíam determinados odores como o benzeno (do destilado do carvão) e o tolueno (do destilado de Tolu) eram conhecidas como aromáticas (MCMURRY, 2012). E até o final do século XIX acreditava-se que a característica principal de um composto aromático era o seu aroma agradável, e por isso havia extração de óleos naturais proveniente de alguns vegetais. Porém os químicos desse mesmo século, entendiam que essa classe de compostos se distinguia das outras no comportamento químico. Sabe-se hoje, que existe uma diversidade de moléculas aromáticas sem odor e que o nome dado a essa classe de compostos tem a ver com suas propriedades eletrônicas. São essas propriedades que permitem um aprofundamento nos estudos de suas características físico-químicas.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos compreendem moléculas com dois ou mais anéis benzênicos geminados. Os elétrons π ressonantes estão presente em todos os hidrocarbonetos policíclicos, sendo representados pelas simples e duplas ligações alternadas. Porém a aromaticidade é uma propriedade de alguns desses compostos, que pode ser definida considerando diversos fatores como planaridade da molécula, propriedade magnética típica, estabilidade e pela regra de Huckel considerando a quantidade de elétrons π ressonantes presente na molécula (CARAMORI, 2009). A aromaticidade presente nesses compostos é o que os tornam particulares (SOLOMONS, 2018). O aprofundamento no estudo dessas características eletrônicas pode revelar novidades que precisam de explicação.

Na Figura 1 temos um exemplo de um HPA, com dois anéis benzênicos em sua estrutura e um anel de cinco membros. É um composto derivado do naftaleno, um dos compostos estudados neste trabalho.

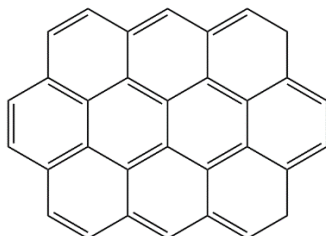
Figura 1 – 1H-ciclopenta[a]naftaleno



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 2, temos um exemplo de HPA contendo dez anéis benzênicos geminados.

Figura 2 – 2,5-dihidroovaleno



Fonte: Elaborado pelo autor

Os espectros dos HPA UV-Vis podem revelar características que ainda não foram descobertas. O espectro no ultravioleta-vísível (UV-Vis) é um dado espectroscópico que determina a quantidade de radiação eletromagnética absorvida por determinado composto. A quantidade exata de radiação absorvida depende da estrutura do composto e do comprimento de onda da radiação. Várias regiões para o ultravioleta-vísível podem ser encontradas no espectro de determinada substância, devido ao grande número de transições possíveis para diferentes níveis de energias.

A mecânica quântica tem sido uma aliada no tratamento de sistemas moleculares. A equação de Schrödinger em geral, não pode ser resolvida completamente. Muitas vezes, é necessário estudá-la além de métodos teóricos-analíticos também utilizando métodos computacionais. Com essa equação é possível prever várias propriedades de sistemas quânticos em geral, e de moléculas em particular. Já o confinamento eletrônico pode contribuir para o estudo de moléculas e nanoestruturas além de dispositivos eletrônicos (BASTOS, 2016).

Nessa perspectiva podemos imaginar que os HPA por possuírem elétrons π ressonantes podem servir ao estudo do confinamento intrínseco e extrínseco, ajudando no entendimento de qual modelo devemos seguir, e também relacionar a teoria quântica com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Estudos mostram que no espaço unidimensional só existem dois espectros possíveis de confinamento eletrônico. O espaço unidimensional por sua vez, topologicamente, só admite dois isomorfismos: com a reta ou com o círculo. Foi

mostrado que em uma dimensão o confinamento instrínseco segue o caráter topológico (BASTOS, 2012).

Neste trabalho buscamos estudar os elétrons π ressonantes segundo a modelagem intrínseca para os seguintes HPA: benzeno; naftaleno; antraceno; tetraceno; pentaceno; hexaceno; heptaceno; octaceno; nonaceno; e decaceno. E buscamos saber se esse modelo consegue prever a quantidade de picos e os comprimentos de onda presentes no espectro UV-Vis.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos que contém em sua estrutura dois ou mais anéis benzênicos unidos entre si, e a nível de simplificação de nomenclatura são mais conhecidos como HPA. Os avanços no estudo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos têm crescido em diversas áreas da química, principalmente devido ao fato de muitas dessas moléculas serem consideradas altamente cancerígenas e mutagênicas. A partir da descoberta de que os compostos aromáticos tinham características similares as do benzeno e que não eram em sua totalidade compostos com odor, houve um amplo avanço científico culminando na descoberta do poder cancerígeno dos HPA. Atualmente existem diversos métodos que estudam o grau de periculosidade nesses compostos, bem como dados experimentais que descrevem as principais propriedades dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Nessa seção, citamos a ressonância e a aromaticidade como aspectos cruciais para o estudo na modelagem do confinamento quântico.

2.1.1 Aromaticidade

Foram definidas características que servem como base para definir se um composto é aromático. São elas:

- O composto deve ser planar;
- O composto deve ser cíclico;
- O composto deve possuir um sistema π de elétrons deslocalizados;
- O composto deve obedecer a regra de Huckel: número $e^- \pi = 4n + 2$.

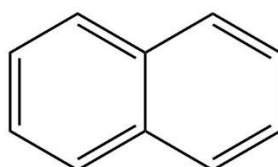
Modelos teóricos propõem critérios para a determinação da aromaticidade de um composto, considerando fatores geométricos, energéticos e magnéticos. Mesmo sendo um avanço, cada critério possui suas limitações (CARAMORI, 2009).

Com base na mecânica quântica, a regra de Huckel consegue definir se um composto é anti-aromático, não-aromático ou aromático. Os mesmos critérios

utilizados para determinar a aromaticidade de um composto monocíclico podem ser estendidos para compostos polinucleares, como a aplicação da regra de Huckel (MCMURRY, 2012).

Na Figura 3 temos o naftaleno como um exemplo de HPA.

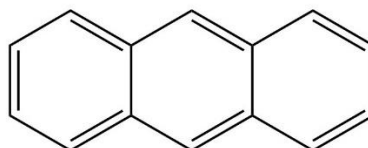
Figura 3 – Naftaleno



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 4, o antraceno como outro exemplo de HPA:

Figura 4 – Antraceno



Fonte: Elaborado pelo autor

É importante notar que a sua geometria pode variar de acordo com a quantidade e posição dos átomos de carbono. Este é um fator que tem influência em determinadas pesquisas da química teórica, ponto de discussão deste trabalho. Com o crescimento dos métodos experimentais e teórico-computacionais, o estudo desses compostos têm mostrado eficiência em muitos resultados.

2.1.2 Ressonância

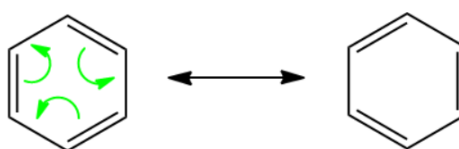
Estudos experimentais demonstram que o benzeno possui os comprimentos de ligação iguais, de forma que mesmo que haja a contribuição dos elétrons π ressonantes com as ligações alternadas, não há portanto, comprimentos de ligação

que diferencie as ligações simples das duplas, onde cada ligação C-C mede 1,39 Å (SOLOMONS, 2018). Para explicar esse problema, utiliza-se a teoria da ressonância e a teoria do orbital molecular. Para efeitos de melhor assimilação deste trabalho, vamos nos ater apenas ao primeiro caminho.

A teoria da ressonância explica o motivo do benzeno possuir todas as suas ligações com o mesmo comprimento. O que acontece é que um híbrido de ressonância é formado, e assim não há o caráter de ligação simples ou dupla, mas um híbrido dos dois, e como resultado o comprimento de ligação será menor do que o de uma ligação simples e maior do que uma ligação dupla, favorecendo um comprimento de ligação intermediário.

Estes estudos e conclusões se estendem para os derivados do benzeno, como a classe de compostos objeto desse estudo, os HPA. Percebe-se que enquanto aumenta-se o número de anel benzênico geminado no composto, aumenta-se também a quantidade dos híbridos de ressonância. Sendo para o benzeno um total de duas estruturas de ressonância (Figura 5).

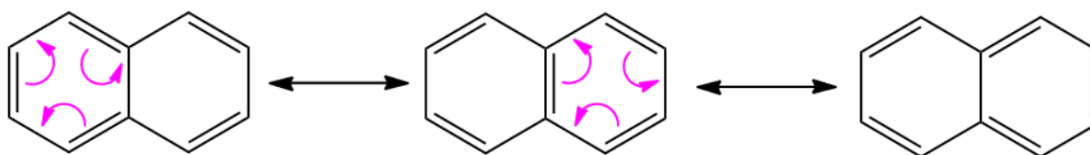
Figura 5 – Esquematização das estruturas de ressonância do benzeno.



Fonte: Elaborado pelo autor

E para o naftaleno um total de três estruturas de ressonância são formadas (Figura 6).

Figura 6 – Esquemática das estruturas de ressonância do naftaleno.



Fonte: Elaborado pelo autor

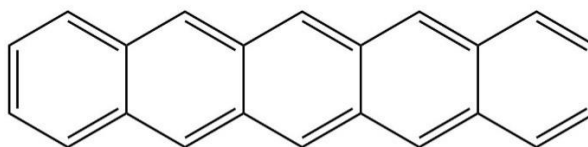
A estrutura de ressonância de maior contribuição para o híbrido será a que possuir a maior estabilidade, e isso é definido através de fatores como: quantidade de ligações covalentes; separação de cargas e estrutura de gás nobre.

É importante entender que a ressonância é uma teoria, não consideramos que as estruturas de ressonância são reais, mas que efetivamente um híbrido dessas estruturas é formado. E por isso, a utilidade dessa teoria têm sido fortemente comprovada em diversos estudos, que envolvem as mais diversas áreas da química.

2.2 Espectro no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Segundo a TOM (Teoria do Orbital Molecular), é comum tratar os elétrons π ressonantes como os elétrons presentes no orbital ocupado de mais alta energia. É comum a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ser calculada como a transição do orbital ocupado de mais alta energia para o orbital desocupado de mais baixa energia. Para uma dada molécula, pode-se obter um espectro que mostra graficamente todas as transições eletrônicas possíveis. Tomamos como exemplo a molécula do pentaceno, uma das moléculas estudadas neste trabalho (Figura 7).

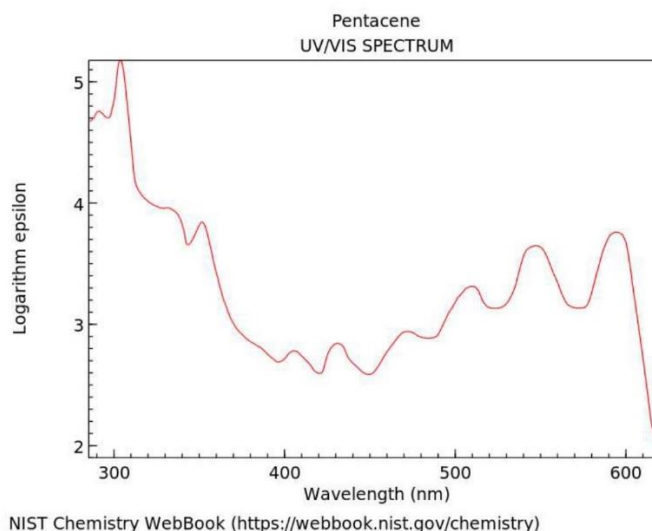
Figura 7: Pentaceno



Fonte: Elaborado pelo autor

E o seu espectro do UV-Vis na Figura 8.

Figura 8 – Espectro UV-Vis do Pentaceno



Fonte: NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

A espectroscopia no ultravioleta-visível é útil na determinação da natureza do sistema eletrônico π conjugado. Aplicando-se uma irradiação UV que é absorvida pelo elétron, um gráfico é gerado com o comprimento de onda correspondente à quantidade de energia absorvida no momento da excitação eletrônica. O gráfico detecta essa excitação em termos de comprimento de onda e absorbância (Figura 8). O instrumento utilizado para o experimento é o espectrofotômetro, que obtém o resultado das linhas referentes às transições eletrônicas das moléculas (PAVIA, 2015).

A previsão empírica para as moléculas dos HPA não é eficiente visto que essas moléculas possuem transições que podem variar entre $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. No espectro de um sistema aromático, geralmente são encontrados valores de λ acima de 200 nm e são verificados comprimentos de onda maiores à medida que as moléculas aumentam de tamanho.

2.3 Mecânica Quântica

Para descrição de um sistema quântico, utilizamos a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

Sendo \hat{H} o operador hamiltoniano; o ψ é a função de onda que descreve o sistema; e E é a energia.

A resolução analítica da equação de Schrödinger é possível para poucos casos. Porém, para sistemas multieletrônicos existem, hoje, métodos computacionais que conseguem determinar a função de onda ψ e a energia do sistema.

Uma das aplicações da equação de Schrödinger para a mecânica quântica é o cálculo do hamiltoniano de acordo com a geometria do sistema, que nos permite trabalhar com o tratamento da partícula confinada de modo extrínseco, considerando o ambiente externo ao sistema molecular e também com o intrínseco, não considerando o ambiente externo ao sistema molecular. O modelo da partícula confinada serve como ponto de partida para o estudo de sistemas eletrônicos como moléculas e nanoestruturas (BASTOS, 2016). Pretendemos ampliar esse estudo para sistemas com elétrons π ressonantes e faremos uso da equação de Schrödinger para o cálculo do confinamento eletrônico intrínseco.

A utilidade deste modelo tem sido comprovada para o entendimento da equação de Schrödinger, pois possibilita a obtenção do Hamiltoniano, que é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.2)$$

Para o cálculo do comprimento de onda associado à variação de energia obtida a cada transição eletrônica, temos que:

$$\Delta E = (E_{nf} - E_{ni}) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

Sendo h a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda correspondente.

Note-se que para o hamiltoniano podem ser feitas interpretações que podem depender da geometria do sistema. De forma que a partir dele (Equação 2.4), pode-se obter o cálculo para uma região de confinamento intrínseco.

$$H_i = - \frac{h^2}{2m} \frac{d^2}{ds^2} \quad (2.4)$$

Ao considerarmos uma região aberta de confinamento intrínseco, obtemos a Equação 2.5. Através dela é possível calcular a variação de energia relacionada com as transições eletrônicas de cada nível.

$$\Delta E_n = \frac{h^2 (nf^2 - ni^2)}{8m L^2} \quad (2.5)$$

Porém, com o mesmo objetivo de obter a variação de energia das transições eletrônicas dos HPA, trabalhamos nessa pesquisa com a interpretação do hamiltoniano intrínseco para uma região fechada (Equação 2.6).

$$\Delta E_n = \frac{h^2 (nf^2 - ni^2)}{2m L^2} \quad (2.6)$$

2.4 Levantamento bibliográfico do confinamento eletrônico para os HPA

Fizemos um levantamento bibliográfico dos últimos 10 anos no portal de periódicos da CAPES relacionado à química teórica e computacional no estudo dos HPA.

Efetuada uma busca utilizando as palavras-chave “química teórica” e/ou “theoretical chemistry” junto à “HPA” e/ou “APH” de forma que, para essas palavras-chave não foram encontrados artigos relacionados na busca. Um levantamento feito utilizando as palavras “computacional” junto à “HPA” mostrou como resultados apenas artigos relacionados à (hPA) sendo pressão atmosférica.

Realizamos um levantamento na literatura utilizando as palavras-chave “APH” junto à “AM1” e/ou “HPA” junto a “AM1” e apenas um artigo foi encontrado. O qual trata da determinação da carcinogenicidade desses compostos (BERNARDO; BARROS; SILVA; PAVÃO, 2016) através do cálculo utilizando o método computacional AM1, com uma comparação com os dados experimentais da literatura.

Em pesquisa realizada na plataforma de periódicos da CAPES, fizemos uma busca com as palavras-chave “equação de Schrödinger”, “partícula confinada” e “HPA”. Não foram encontrados artigos relacionados.

Conclui-se que, o estudo recente dos HPA e seu comportamento eletrônico, e a previsão da quantidade de picos nos espectros UV-Vis através da equação de Schrödinger se torna inovadora. E por extensão, cresce a importância do estudo pelos tratamentos intrínseco para essa classe de compostos.

3. Objetivos

3.1 Geral

Estudar HPAs a partir de modelos químico quânticos de confinamento.

3.2 Específicos

- Aplicar o modelo do confinamento quântico intrínseco em HPA;
- Prever os comprimentos de onda UV-Vis de HPA, posição e quantidade de picos;
- Prever a quantidade de picos correspondentes.

4. Metodologia

Neste trabalho selecionamos as seguintes moléculas: benzeno; naftaleno; antraceno; tetraceno; pentaceno; hexaceno; heptaceno; octaceno; nonaceno; e decaceno. Montamos computacionalmente as estruturas dos HPA estudados com a interface gráfica do programa Gaussian 09 , usado para a otimização de geometria com o método AM1 e também para cálculo dos espectros pelo método ZINDO. Os cálculos foram feitos em um desktop com processador AMD Ryzen 3300x.

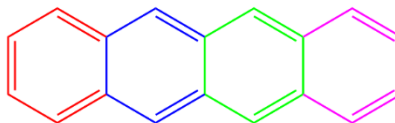
Tratamos os elétrons π destas moléculas como sistema de partículas confinadas em curvas fechadas dadas por geometria intrínseca, onde não participa o ambiente do espaço euclidiano.

A partir da molécula otimizada via AM1 utilizamos o comprimento de suas ligações para os cálculos analíticos dos comprimentos de onda, utilizando o hamiltoniano, de forma que para o intrínseco, após um rearranjo da Equação 2.3 com a Equação 2.4, obtemos:

$$\lambda = \frac{2mL^2c}{h(nf^2 - ni^2)} \quad (4.1)$$

Como exemplo da modelagem utilizada mostramos o tetraceno (Figura 9) que possui quatro anéis benzênicos geminados, ele foi modelado como contendo cinco regiões de confinamento, formando um perímetro para cada região. Uma região com 4 $e^- \pi$ correspondendo ao anel benzênico cor de rosa; uma segunda região considerando o anel benzênico com 6 $e^- \pi$; uma terceira região considerando o perímetro com 10 $e^- \pi$; a quarta região considerando o perímetro com 14 $e^- \pi$; e por último uma região que corresponde a toda a molécula contendo os 18 $e^- \pi$.

Figura 9 – Representação artística da molécula tetraceno



Fonte: Elaborado pelo autor

Em uma das etapas da metodologia utilizada fizemos um levantamento na literatura em busca dos comprimentos de onda correspondente a cada molécula estudada. Além da comparação dos resultados computacionais e analíticos, obtivemos uma comparação com os comprimentos de onda e quantidade de picos experimentais.

Realizamos o cálculo da massa efetiva (SANTOS, 2016) para relacionar com a massa do elétron em repouso, e assim obter a massa que a partícula teria ao se movimentar intrinsecamente em determinado sistema. Relacionada a energia gerada e utilizando o comprimento de onda experimental, calculamos a massa efetiva da partícula na região para obter a razão m^*/m_e . Acreditamos ser possível que a massa efetiva calculada aqui irá se aproximar da utilizada na física do estado sólido utilizada na literatura, ou seja, que ela irá diminuir com o aumento da cadeia do HPA.

5. Resultados e Discussão

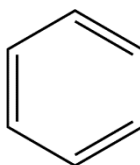
Nesta seção, descrevemos os resultados de cada HPA. É importante perceber a relação do comprimento de ligação para cada região e a quantidade de elétrons π considerada com o comprimento de onda correspondente. Ao observar a massa efetiva, acreditamos que esta será tanto menor quanto maior for o sistema.

Consideramos cada região como sendo a variação de energia para a primeira transição eletrônica, região provável para a variação de energia provocada pela partícula do nível mais alto ocupado para o nível mais alto desocupado de mais alta energia. Para cada região são efetuados os cálculos do Hamiltoniano para obter o comprimento de onda utilizando a Equação 4.1.

5.1 Benzeno

O benzeno tem um anel com 6 $e^- \pi$ (Figura 10). Neste caso, temos uma região possível para a transição eletrônica no modelo da partícula confinada.

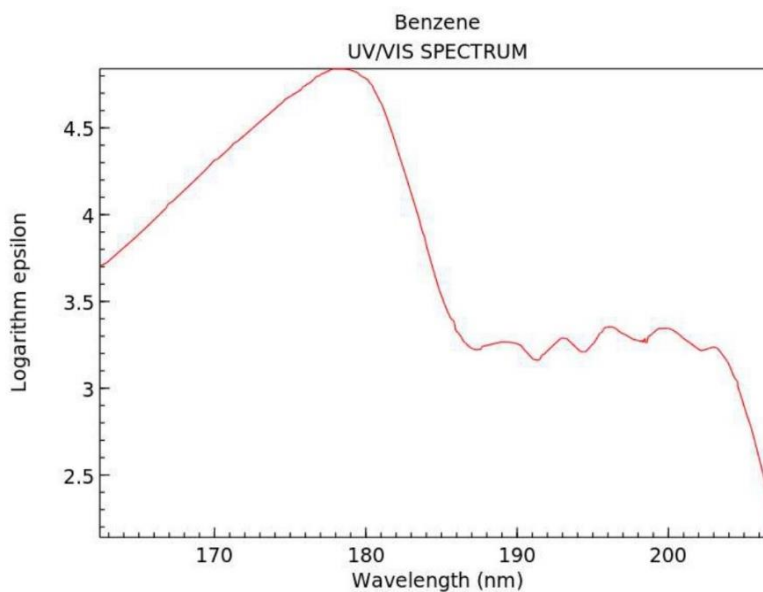
Figura 10 – Representação da região de confinamento do benzeno



Fonte: Elaborado pelo autor

O espectro de absorção do UV-Vis experimental (Figura 11) para esta molécula mostra um $\lambda_{\text{máx}}$ relativo ao seu comprimento de onda e mais 5 picos do λ com bandas mais fracas.

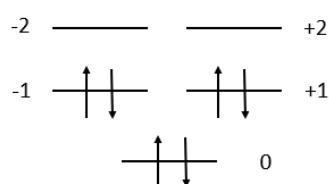
Figura 11 – Espectro ultravioleta-visível do benzeno



Fonte: NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

O cálculo relativo ao benzeno foi feito considerando a transição de energia do último nível ocupado para o primeiro nível desocupado. Consideramos para o cálculo do espectro UV-Vis do benzeno os níveis $n_f = 2$ e $n_i = 1$, conforme mostra o Esquema 1:

Esquema 1 – Diagrama eletrônico do benzeno



Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 1), encontramos um pico no espectro UV-Vis computacional e um pico analítico que coincidem com o $\lambda_{\text{máx}}$ encontrado na literatura.

Tabela 1 – Comparação dos comprimentos de onda e m^*/m_e da partícula confinada considerando 6 $e\pi$ para o benzeno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
8,37	199	192	179	1,03

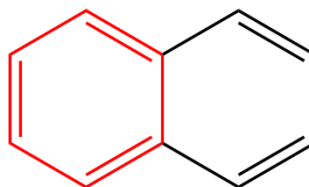
Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Para o benzeno, o modelo da partícula confinada não conseguiu prever a quantidade de picos. Mas a previsão do comprimento de onda máximo foi adequada aos resultados encontrados na literatura e obtidos computacionalmente.

5.2 Naftaleno

Na molécula do naftaleno (Figura 12) foram consideradas três regiões distintas possíveis, sendo um anel com 4 $e\pi$ representado pela cor preta; um anel com 6 $e\pi$ representado pela cor vermelha; e o terceiro anel compondo todo o perímetro da molécula contendo 12 $e\pi$ ressonantes. Sendo assim, buscamos a previsão teórica de 3 picos experimentais.

Figura 12 – Representação artística das regiões de confinamento do naftaleno.

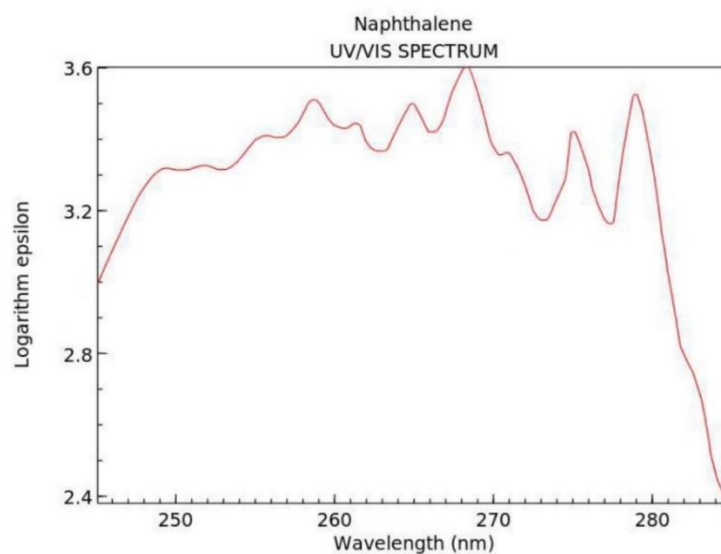


Fonte: Elaborado pelo autor

No espectro experimental do naftaleno percebe-se 10 picos de comprimentos de onda para cada transição eletrônica deste composto. Sendo duas equivalentes ao

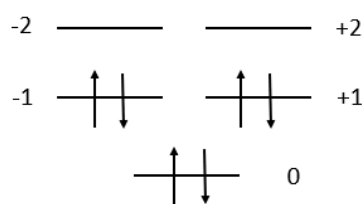
$\lambda_{\text{máx}}$ (Figura 13). A nível de comparação com os resultados obtidos para dois dos $\lambda_{\text{máx}}$ encontrados na literatura, consideramos duas das três regiões de confinamento teóricas para o naftaleno.

Figura 13 – Espectro ultravioleta-visível para o naftaleno



Fonte: NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Para a região de confinamento com $6 e^{-}\pi$, consideramos o $n_f = 2$ e o $n_i = 1$. Segue abaixo o diagrama de energia do naftaleno (Esquema 2) utilizado no cálculo teórico-analítico do comprimento de onda.

Esquema 2 – Diagrama eletrônico da região naftaleno considerando 6 $e^- \pi$ 

Fonte: Elaborado pelo autor

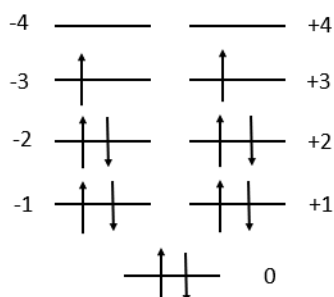
Analizando ainda a região do naftaleno com 6 $e^- \pi$, é importante notar a diferença no resultado final do λ_{TEO} (Tabela 2) com o λ_{TEO} do benzeno. Mesmo com os níveis finais e iniciais coincidindo, os comprimentos de onda foram compatíveis cada qual com um dos picos do seu próprio espectro experimental. Isso acontece pelo fato de os comprimentos de ligação serem diferentes para as duas moléculas. Enquanto o benzeno é formado por somente um anel com um comprimento de ligação de 8,3701 Å, o naftaleno tendo dois anéis benzênicos geminados, nos dá para o anel com 6 $e^- \pi$ um comprimento de ligação de 8,42477 Å.

Tabela 2 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 6 $e^- \pi$ para o naftaleno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
8,42	234	195	220	1,14

Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Para a região de confinamento com 12 $e^- \pi$, os níveis considerados foram $n_f = 4$ e o $n_i = 3$, contando ainda com dois elétrons desemparelhados no nível 3. Temos o seguinte diagrama de energia:

Esquema 3 – Diagrama eletrônico do naftaleno com 12 e⁻π

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Tabela 3 indicamos o resultado analítico-teórico e o computacional a partir do qual utilizamos o comprimento de ligação usado como perímetro para toda a molécula.

Tabela 3 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 12 e⁻π para o naftaleno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
15,43	293	280	275	1,49

Fonte: Elaborado pelo autor Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Neste caso, os anéis com 6 e⁻π (Tabela 2) e 12 e⁻π (Tabela 3) mostraram maior proximidade com os picos encontrados, sendo de 195 nm e 280 nm respectivamente. O resultado para uma região com 4 e⁻π foi de 148 nm, que não corresponde aos $\lambda_{máx}$ encontrados além de estar fora da região do espectro experimental.

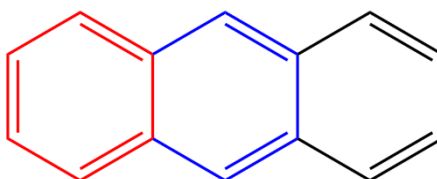
Para o naftaleno, portanto, o modelo da partícula confinada não atendeu a previsão esperada da quantidade de picos. De fato, no espectro UV-Vis experimental são encontrados três $\lambda_{máx}$ com valores próximos um do outro, porém a quantidade de

picos teóricos encontrados foram de dois correspondentes ao espectro experimental. O modelo, portanto foi eficiente para prever os $\lambda_{\text{máx}}$ do naftaleno.

5.3 Antraceno

Para o HPA com três anéis benzênicos unidos entre si (Figura 14), foram consideradas 5 regiões, sendo elas: uma região com 4 $e^{-}\pi$ representada pela cor preta; uma região com 6 $e^{-}\pi$ representada pela cor vermelha; duas regiões com 10 $e^{-}\pi$ cada, sendo uma representada pela união dos anéis vermelho e azul e a outra representada pela união dos anéis preto e azul; e uma região com 14 $e^{-}\pi$ representando todo o perímetro da molécula. Nos resultados obtidos para o antraceno consideramos as regiões com 6 $e^{-}\pi$ e 10 $e^{-}\pi$, pois foram as regiões correspondentes aos resultados esperados para essa molécula.

Figura 14 – Representação artística das regiões de confinamento do antraceno.

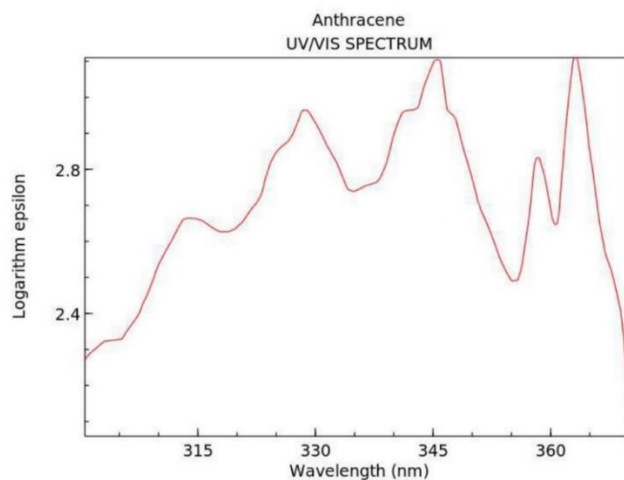


Fonte: Elaborado pelo autor

No espectro experimental do antraceno (Figura 15), é possível identificar sete cinco picos correspondentes às transições de energia.

O estudo eletrônico através do método da partícula confinada conseguiu distinguir as transições do último nível ocupado para o primeiro nível desocupado relacionadas às regiões com 6 $e^{-}\pi$ e com 10 $e^{-}\pi$.

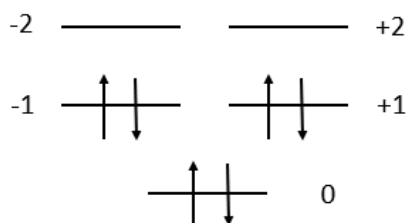
Figura 15. Espectro ultravioleta-visível para o antraceno



Fonte: NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Sendo uma das transições possíveis para o antraceno com 6π , utilizamos no cálculo a variação de energia para os níveis $n_f = 2$ e o $n_i = 1$. Conforme mostra o diagrama abaixo (Esquema 4).

Esquema 4 – Diagrama eletrônico do antraceno considerando 6π



Fonte: Elaborado pelo autor

Analisando a Tabela 4, verifica-se um aumento no comprimento de onda em relação ao naftaleno. Isso pode ser explicado devido ao fato de ter um aumento no anel benzênico para o sistema aromático. O que torna as transições menos extensas energeticamente.

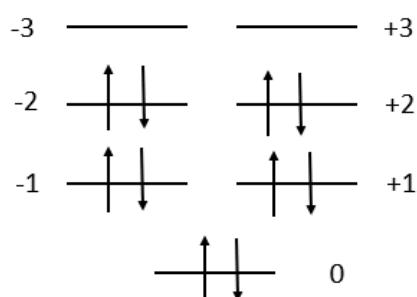
Tabela 4 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 6 $e^{-}\pi$ para o antraceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
8,45	262	196	252	1,29

Fonte: Elaborado pelo autor Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

No Esquema 5, temos o diagrama eletrônico para a região com 10 $e^{-}\pi$ do antraceno, onde utilizamos a variação de energia para os níveis $n_f = 3$ e o $n_i = 2$.

Esquema 5 – Diagrama eletrônico da região do antraceno considerando 10 $e^{-}\pi$



Fonte: Elaborado pelo autor

Novamente, ocorreu a proximidade dos valores experimental, computacional e analítico. Conforme demonstra a Tabela 5.

Tabela 5 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 10 $e^- \pi$ para o antraceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
15,47	367	394	375	1,33

Fonte: Elaborado pelo autor Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Existe uma concordância nos resultados dos comprimentos de onda para dois picos do antraceno. No cálculo analítico da região com 4 $e^- \pi$ o resultado obtido foi de 196 nm, idêntico ao da região com 6 $e^- \pi$. Concluimos que, como a camada para esta região é aberta, na prática deve ser muito mais fácil excitar o elétron de valência. Nesse caso o nosso modelo não conseguiu distinguir a camada fechada e a camada aberta de cada região. O resultado obtido para a região com 14 $e^- \pi$ foi de aproximadamente 463 nm, que é um comprimento de onda muito acima do esperado no espectro. O espectro UV-Vis experimental do antraceno consta de 6 picos, e nenhum desses picos se aproxima do resultado para região com 14 $e^- \pi$.

A razão m^*/m_e obtida para a região com 10 $e^- \pi$ é maior do que para a região com 6 $e^- \pi$ o que indica uma concordância no modelo utilizado.

Para a molécula do antraceno o modelo não conseguiu prever a quantidade de picos do espectro UV-Vis, porém conseguiu prever dois $\lambda_{máx}$ do espectro experimental, obtendo valores bem próximos aos da literatura.

5.4 Tetraceno

Consideramos 5 regiões para o tetraceno (Figura 16), sendo: uma região com 4 $e^- \pi$ representada pela cor preta; uma região com 6 $e^- \pi$ representada pela cor vermelha; uma região com 10 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis vermelho com o azul escuro; uma região com 14 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis vermelho,

azul escuro e azul claro; e uma região com 18 e π correspondente a todo comprimento da molécula.

Figura 16. Representação artística das regiões de confinamento do tetraceno.



Fonte. Elaborado pelo autor.

Para a molécula do tetraceno são encontrados em seu espectro experimental 5 picos diferentes correspondentes ao comprimento de onda, sendo três picos $\lambda_{\text{máx}}$ e os outros dois picos mínimos. O espectro experimental do tetraceno não foi encontrado graficamente na literatura.

A Tabela 6 mostra dados experimentais espectroscópicos para o tetraceno, constando de todas as transições possíveis e comprimentos de onda relacionados.

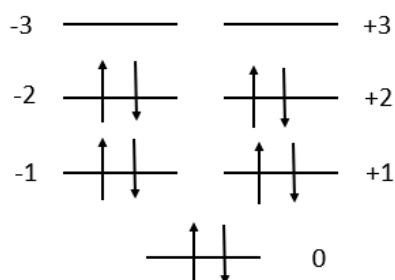
Tabela 6. Espectro experimental ultravioleta-visível para o tetraceno

UV-Vis	
λ_p , nm	λ_β , nm
471	274
441	265
415	

Fonte: Oña-Ruales e Ruiz-Morales (2015)

Corroborando com o modelo teórico adotado neste trabalho, o espectro experimental do tetraceno nos mostra que haveria 5 regiões possíveis de confinamento quântico.

Para a região com 10 e π , os cálculos foram feitos adotando os níveis $n_f = 3$ e o $n_i = 2$ como os níveis de transição de energia para a partícula confinada. Conforme diagrama a seguir:

Esquema 6 – Diagrama eletrônico da região do tetraceno considerando 10 e π 

Fonte: Elaborado pelo autor

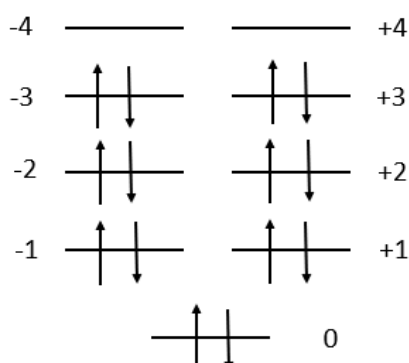
Na comparação para o $\lambda_{\text{máx}}$ encontrado teoricamente, a Tabela 7 mostra a concordância com a literatura e com o $\lambda_{\text{máx comp}}$.

Tabela 7 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 10 e π para o tetraceno

L (Å)	λ_{Com} (nm)	$\lambda_{\text{Teó}}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
12,62	286	262	274	1,45

Fonte: Elaborado pelo autor Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{\text{Teó}}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Para a região com 14 e π foram considerados os níveis $n_f = 4$ e $n_i = 3$. Conforme mostra o diagrama a seguir:

Esquema 7 – Diagrama eletrônico do tetraceno com 14 $e^- \pi$ 

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Tabela 8, comparamos o $\lambda_{\text{máx}}$ obtido teoricamente e nota-se a proximidade com os $\lambda_{\text{máx exp}}$ e com o $\lambda_{\text{máx comp}}$.

Tabela 8 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 14 $e^- \pi$ para o tetraceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{\text{Teó}}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
14,06	439	391	471	2,23

Fonte: Elaborado pelo autor Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{\text{Teó}}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Para a região com 18 $e^- \pi$ foi obtido $\lambda = 584$ nm, uma região muito acima do espectro experimental e computacional. E para a região com 6 $e^- \pi$ obtemos $\lambda = 197$ nm, pouco abaixo do esperado. Por isso esses λ não foram considerados neste trabalho.

É importante notar que para o tetraceno, o modelo da partícula confinada consegue prever a quantidade de picos correspondente para o espectro no UV-Vis do tetraceno e os picos correspondentes para as regiões com 10 e 14 $e^- \pi$ para seu $\lambda_{\text{máx}}$.

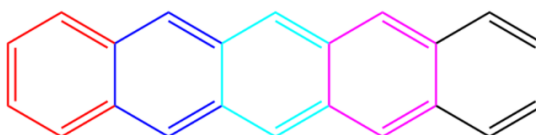
Além disso, note-se que a razão m^*/m_e aumenta conforme o comprimento de onda máximo do HPA aumenta.

5.5 Pentaceno

De todos os HPA estudados aqui, o pentaceno foi o único que apresentou uma concordância maior relacionado ao $\lambda_{\text{máx}}$ considerando apenas uma região do sistema de elétrons π ressonantes.

Considerando que no pentaceno existem 6 regiões de confinamento (Figura 17), sendo: uma região com 4 $e^- \pi$ representada pela região preta; uma região com 6 $e^- \pi$ representada pela região vermelha; uma região com 10 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis vermelho com o anél azul escuro; uma região com 14 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis vermelhos, azul escuro e azul claro; uma região com 18 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis vermelho, azul escuro, azul claro e rosa; e uma região para todo o perímetro da molécula.

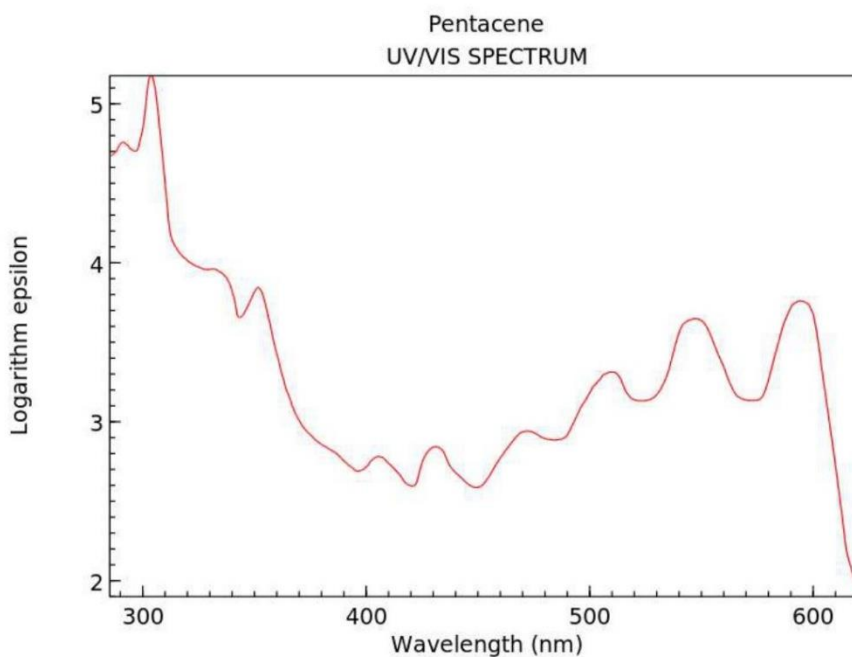
Figura 17 – Representação artística das regiões de confinamento do pentaceno.



Fonte. Elaborado pelo autor.

O espectro experimental do pentaceno da Figura 18 mostra uma maior quantidade de picos se comparada ao espectro do tetraceno. O resultado encontrado analiticamente na modelagem intrínseca corresponde ao pico máximo próximo de 600 nm do espectro experimental. Percebe-se que a molécula do pentaceno mostra em seu espectro experimental 10 picos. Sendo que os picos entre 400 e 500 nm são os que possuem uma menor intensidade no espectro.

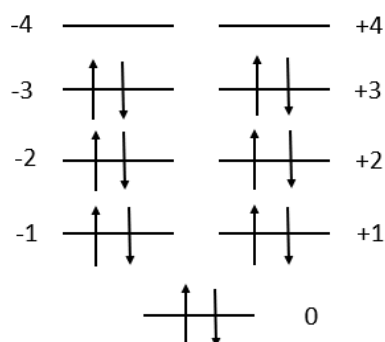
Figura 18 – Espectro ultravioleta-visível para o pentaceno



Fonte: NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Para a região possível de confinamento com $14 e^- \pi$, consideramos os níveis $n_f = 4$ e $n_i = 3$. E novamente, consideramos os elétrons emparelhados no nível 3. Conforme o Esquema 8.

Esquema 8 – Diagrama eletrônico da região do pentaceno considerando $14 e^- \pi$



Fonte: Elaborado pelo autor

A região de confinamento que obteve o resultado compatível com o encontrado experimental e computacionalmente foi a região com $14 e^{-}\pi$ (Tabela 9). O comprimento de onda encontrado de forma analítica, concorda com um, de vários picos presentes no espectro experimental da molécula do pentaceno (Figura 18).

Tabela 9 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $14 e^{-}\pi$ para o pentaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
19,67	507	455	580	2,10

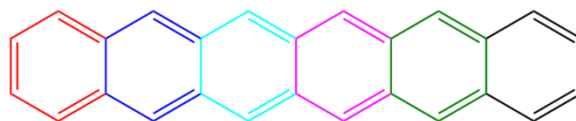
Fonte: Elaborado pelo autor Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Os valores de λ encontrados para as regiões com $18 e^{-}\pi$ e $22 e^{-}\pi$ foram muito elevados, sendo de $\lambda = 832$ nm e $\lambda = 1005$ nm, respectivamente. O modelo não conseguiu prever a quantidade de picos para o espectro do pentaceno, mas foi muito eficiente na previsão do comprimento de onda máximo da molécula. A razão m^*/m_e para a região do pentaceno com $14 e^{-}\pi$ também aumentou consideravelmente quando comparada as razões m^*/m_e do tetraceno.

5.6 Hexaceno

Para o hexaceno existem 7 regiões (Figura 19), sendo: uma região com $4 e^{-}\pi$ representada pelo anél preto; uma região com $6 e^{-}\pi$ representada pela região vermelha; uma região com $10 e^{-}\pi$ representada pela junção dos anéis vermelho com o anél azul escuro; uma região com $14 e^{-}\pi$ representada pela junção dos anéis vermelho, azul escuro e azul claro; uma região com $18 e^{-}\pi$ representada pela junção dos anéis vermelho, azul escuro, azul claro e rosa; uma região com $22 e^{-}\pi$ representada pela junção dos anéis na cor vermelho, azul escuro, azul claro, rosa e verde. E uma região para todo o perímetro da molécula com $26 e^{-}\pi$.

Figura 19 – Representação artística das regiões de confinamento do hexaceno.



Fonte. Elaborado pelo autor.

Conforme mostra a Tabela 10, existem na literatura quatro picos para os comprimentos de onda experimental. Sendo esperado na teoria do nosso modelo, que haja pelo menos 4 regiões possíveis de confinamento da partícula. O gráfico do espectro não foi encontrado.

Tabela 10. Espectro experimental ultravioleta-visível para o hexaceno

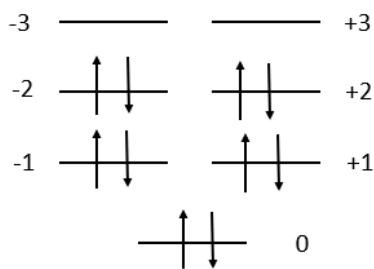
UV-Vis	
λ_p , nm	λ_β , nm
678	325
624	
580	

Fonte: Oña-Ruales e Ruiz-Morales (2015)

O espectro analítico para o hexaceno contém apenas um pico mais agudo do que o pico no espectro do pentaceno. Porém, os resultados obtidos pelo programa Gaussian e de forma analítica, demonstram proximidade nos valores para a região com 10π (Tabela 11).

Para essa região consideramos a variação de energia entre os níveis $n_f = 3$ e $n_i = 2$.

Esquema 9 – Diagrama eletrônico da região do hexaceno considerando 10 e⁻π.



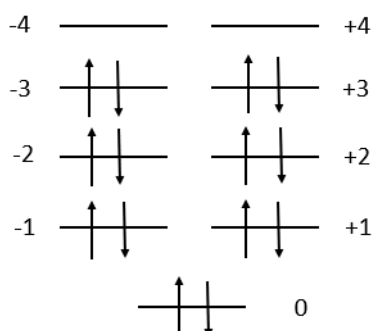
Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 11 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 10 e⁻π para o hexaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
14,07	335	326	325	1,02

Fonte: Elaborado pelo autor
Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Para a região com 14 e⁻π, a variação de energia considerada foi entre os níveis $n_f = 4$ e $n_i = 3$ conforme Esquema 10.

Esquema 10 – Diagrama eletrônico do hexaceno considerando 14 e π 

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a região com 14 e- π (Tabela 12), de forma semelhante aos compostos apresentados anteriormente, concorda com o comprimento de onda experimental.

Tabela 12 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 14 e- π para o hexaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
19,69	427	456	678	1,47

Fonte: Elaborado pelo autor Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

É importante destacar que para as regiões de confinamento com a quantidade de elétrons π acima de 14, os λ correspondentes obtidos analiticamente apresentam valores extremamente altos. Como é o caso da região do hexaceno com 18 e- π que possui um comprimento de onda de 1317 nm.

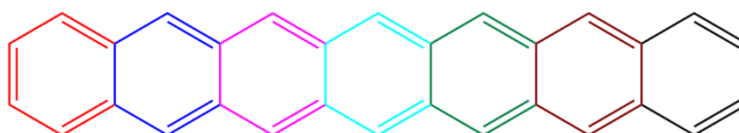
Comparando as Tabelas 11 e 12, nota-se que os valores encontrados para os comprimentos de onda do hexaceno variam também, de acordo com o comprimento

de ligação, fator importante na modelagem da partícula confinada. Houve uma diminuição nas razões m^*/m_e para o comprimento de onda máximo das duas regiões de 10 e 14 $e\pi$.

5.7 Heptaceno

Para o heptaceno (Figura 20), segue-se o mesmo raciocínio utilizado para os cálculos analíticos dos HPA anteriores: um anel com 4 $e\pi$ representado pela cor preta; um anel com 6 $e\pi$ representado pela cor vermelha; uma região com 10 $e\pi$ representada pela junção dos anéis vermelhos com a região azul escura; uma região com 14 $e\pi$ representada pela junção dos anéis vermelho, azul escuro e rosa; uma região com 18 $e\pi$ representada pela junção dos anéis vermelho, azul escuro, rosa e azul claro; uma região com 22 $e\pi$ representada pela junção dos anéis de cor vermelho, azul escuro, rosa, azul claro e verde; uma região com 26 $e\pi$ representada pela junção dos anéis na cor vermelho, azul escuro, rosa, azul claro, verde e marrom; E uma região com 30 $e\pi$ representando o perímetro para toda a molécula. Formando um total de 8 regiões de confinamento.

Figura 20 – Representação artística das regiões de confinamento do heptaceno.



Fonte. Elaborado pelo autor.

No espectro experimental do heptaceno (Tabela 13) foram encontrados na literatura cinco picos correspondentes, porém não encontramos gráficos relacionados.

Tabela 13. Espectro experimental ultravioleta-visível para o heptaceno

UV-Vis	
λ_p , nm	λ_β , nm
836	380
736	
657	
594	

Fonte: *Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds*

Para o λ_{\min} encontrado no espectro experimental, a região correspondente $\lambda_{\text{Teó}}$ é a região com 10 $e^- \pi$ (Tabela 14).

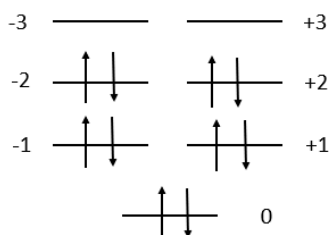
Tabela 14 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 10 $e^- \pi$ para o heptaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{\text{Teó}}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
15,53	387	397	380	0,972

Fonte: Elaborado pelo autor Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{\text{Teó}}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Cuja energia calculada foi a proveniente da variação entre os níveis $n_f = 3$ e $n_i = 2$.

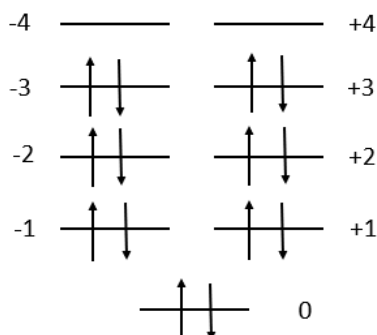
Esquema 11 – Diagrama eletrônico da região do heptaceno considerando $10 e^- \pi$.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os níveis utilizados no cálculo analítico para a região com $14 e^- \pi$ foram os $n_f = 4$ e $n_i = 3$. Conforme mostra o Esquema 10 abaixo:

Esquema 12 – Diagrama eletrônico do heptaceno considerando $14 e^- \pi$



Fonte: Elaborado pelo autor

O heptaceno contém um pico máximo em seu espectro analítico UV-Vis experimental, de forma que a região teórico-analítica que melhor corresponde ao λ_{Exp} é a região com $14 e^- \pi$ (Tabela 15).

Tabela 15 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 14 $e^- \pi$ para o heptaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
22,57	625	600	657	1,12

Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Os resultados nas Tabelas 14 e 15 se alinham com os λ encontrados na literatura. Assim, percebe-se um aumento nos comprimentos de onda em nm com relação aos HPA com menor quantidade de anel benzênico em sua estrutura. Por outro lado, a diferença na quantidade de picos experimentais entre o hexaceno e o heptaceno é pequena.

O valor da m^* da partícula para a região com 10 $e^- \pi$ é um valor que aparentemente dissona dos outros resultados. Porém continua dentro do esperado, acima de 0,173 (SANTOS, 2016). A massa efetiva no heptaceno é menor se comparada com a dos outros HPA aqui estudados.

5.8 Octaceno

Foram consideradas 9 regiões com elétrons π ressonantes, no caso do octaceno (Figura 21). Sendo: um anel com 4 $e^- \pi$ representado pela região de cor preta; um anel com 6 $e^- \pi$ representado pela região de cor vermelha; uma região com 10 $e^- \pi$ representada pela junção das cores vermelha, azul escuro; uma região com 14 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis nas cores vermelho, azul escuro, rosa; uma região com 18 $e^- \pi$ representada pela junção das cores vermelho, azul escuro, rosa e azul claro; uma região com 22 $e^- \pi$ representada pela junção das cores vermelho, azul escuro, rosa, azul claro e marrom; uma região com 26 $e^- \pi$ representada pela junção das cores vermelho, azul escuro, rosa, azul claro, marrom e verde; uma região com 30 $e^- \pi$ representada pela junção das cores vermelho, azul escuro, rosa, azul claro,

marrom e verde; e a última região com um total de 34 $e^- \pi$ representando todo o perímetro da molécula.

Figura 21. Representação artística das regiões de confinamento do octaceno.

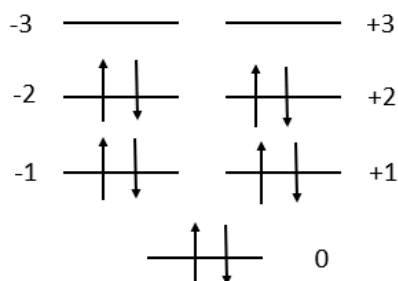


Fonte. Elaborado pelo autor

O heptaceno foi o último dos HPA até agora discutidos que apresentou dados espectroscópicos experimentais encontrados na literatura. Do octaceno ao decaceno, esses dados não foram encontrados, e portanto a comparação será feita entre os resultados computacionais e analíticos intrínsecos.

Para a região com 10 $e^- \pi$ consideramos os níveis de energia $n_f = 3$ e $n_i = 2$. Conforme Esquema 13 abaixo:

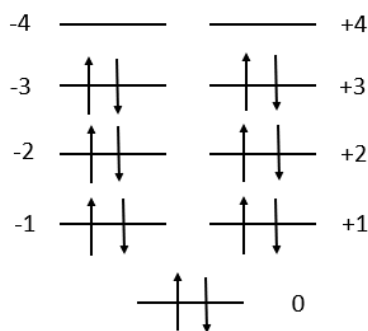
Esquema 13 – Diagrama eletrônico do octaceno considerando 10 $e^- \pi$.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os níveis utilizados no cálculo analítico para a região com $14 e^- \pi$ do octaceno foram os $n_f = 4$ e $n_i = 3$. Conforme mostra o Esquema 14 abaixo:

Esquema 14 – Diagrama eletrônico do octaceno considerando $14 e^- \pi$



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Tabela 16, comparamos os λ teóricos e computacionais., visto que não foi encontrado espectro experimental na literatura.

Tabela 16 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando $10 e^- \pi$ para o octaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
14,08	370	327	*	1,13

Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Na Tabela 17 para $14 e^- \pi$, consideramos a variação de energia entre os níveis $n_f = 4$ e $n_i = 3$ (Esquema 14).

Tabela 17 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 14 $e^- \pi$ para o octaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
21,13	530	525	*	2,29

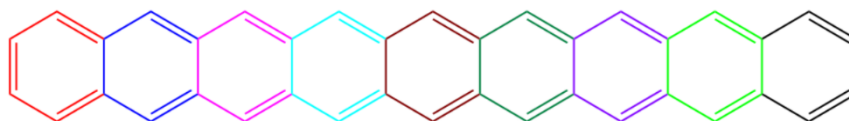
Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Os dados experimentais para o espectro do octaceno seriam de grande eficácia para o estudo desse sistema molecular, para a identificação da quantidade de picos e dos valores possíveis de comprimentos de onda.

5.9 Nonaceno

De um total de 10 regiões para o nonaceno (Figura 22), apenas duas correspondem entre si com relação ao comprimento de onda. As regiões consideradas foram: um anel com 4 $e^- \pi$ correspondente a região de cor preta; um anel com 6 $e^- \pi$ correspondente a região na cor vermelha; uma região com 10 $e^- \pi$ representada pela junção das cores vermelha e azul escuro; uma região com 14 $e^- \pi$ representada pela junção das cores vermelha, azul escuro e rosa; uma região com 18 $e^- \pi$ correspondente a junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa e azul claro; uma região com 22 $e^- \pi$ correspondente a junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa, azul claro e marrom; uma região com 26 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa, azul claro, marrom e verde escuro; uma região com 30 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa, azul claro, marrom, verde escuro e roxo; uma região com 34 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa, azul claro, marrom, verde escuro, roxo e verde claro; e uma região completa considerando os 38 $e^- \pi$ ressonantes no perímetro de toda a molécula.

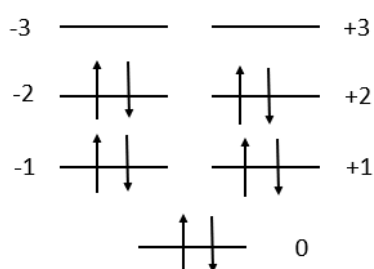
Figura 22. Representação artística das regiões de confinamento do nonaceno.



Fonte. Elaborado pelo autor.

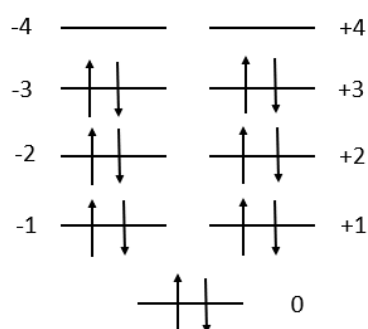
Consideramos para a variação de energia os níveis $n_f = 3$ e $n_i = 2$. Conforme Esquema 15.

Esquema 15 – Diagrama eletrônico do nonaceno considerando $10 e^- \pi$.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os níveis utilizados no cálculo analítico para a região com $14 e^- \pi$ do nonaceno foram os $n_f = 4$ e $n_i = 3$. Conforme mostra o Esquema 16 abaixo:

Esquema 16 – Diagrama eletrônico do nonaceno considerando 14 e^- 

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Tabela 18 consideramos a região com 10 e^- sendo encontrados valores semelhantes aos do octaceno. Isso pode ser explicado devido ao comprimento de ligação ser semelhante na região com 10 e^- das duas moléculas.

Tabela 18 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 10 e^- para o nonaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
14,09	390	327	*	1,19

Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Para a região com 14 e^- nota-se que o modelo consegue prever os comprimentos de onda computacional e teórico (Tabela 19), ainda que não haja dados espectroscópicos. Obtemos esse resultado para uma variação de energia considerando so níveis $n_f = 4$ e $n_i = 3$.

Tabela 19 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 14 e⁻π para o nonaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
21,14	570	526	*	2,45

Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

É importante ressaltar que valores de comprimentos de onda acima de 1000 nm foram encontrados para as regiões acima de 14 e⁻π. Mas para efeito desse estudo, os resultados não serão utilizados.

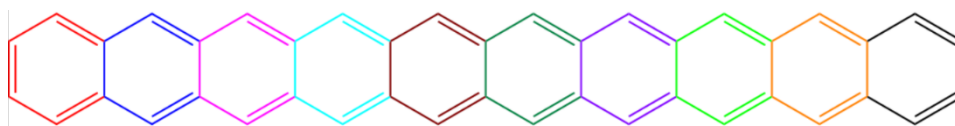
Assim como foi com o octaceno, não foram encontrados na literatura dados experimentais do espectro do UV-Vis para o nonaceno. De forma que a comparação dos resultados foi feita considerando o modelo analítico da partícula confinada e a modelagem computacional pelo ZINDO. Resultados esses que corroboram entre si.

5.10 Decaceno

Para o decaceno, utiliza-se o mesmo procedimento de determinação das regiões de confinamento com seus elétrons π ressonantes (Figura 23). Sendo assim, temos: um anel com 4 e⁻π correspondente a região de cor preta; um anel com 6 e⁻π correspondente a região na cor vermelha; uma região com 10 e⁻π representada pela junção das cores vermelha e azul escuro; uma região com 14 e⁻π representada pela junção das cores vermelha, azul escuro e rosa; uma região com 18 e⁻π correspondente a junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa e azul claro; uma região com 22 e⁻π correspondente a junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa, azul claro e marrom; uma região com 26 e⁻π representada pela junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa, azul claro, marrom e verde escuro; uma região com 30 e⁻π representada pela junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa, azul claro, marrom, verde escuro e roxo; uma região com 34 e⁻π representada pela junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa, azul claro,

marrom, verde escuro, roxo e verde claro; uma região com 38 $e^- \pi$ representada pela junção dos anéis nas cores vermelha, azul escuro, rosa, azul claro, marrom, verde escuro, roxo, verde claro e laranja; e uma região com 42 $e^- \pi$ equivalente a todo o perímetro da molécula.

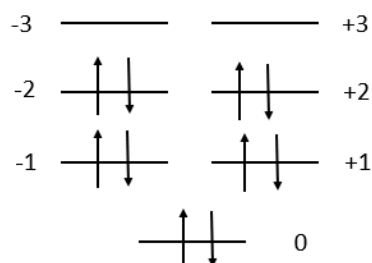
Figura 23 – Representação artística das regiões de confinamento do decaceno.



Fonte. Elaborado pelo autor.

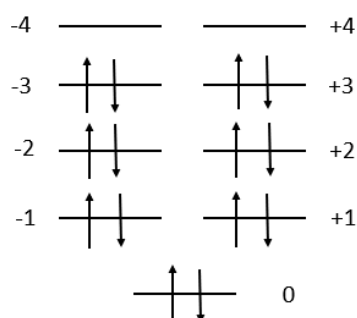
Consideramos para a variação de energia os níveis $n_f = 3$ e $n_i = 2$. Conforme Esquema 17.

Esquema 17 – Diagrama eletrônico do decaceno considerando 10 $e^- \pi$.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os níveis utilizados no cálculo analítico para a região com 14 $e^- \pi$ do decaceno foram os $n_f = 4$ e $n_i = 3$. Conforme mostra o Esquema 16 abaixo:

Esquema 18 – Diagrama eletrônico do decaceno considerando 14 e^- 

Fonte: Elaborado pelo autor

O comprimento de onda encontrado para o decaceno com 10 e^- de forma analítica, é bem próximo ao obtido computacionalmente (Tabela 20). O espectro experimental não foi encontrado na literatura.

Tabela 20 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 10 e^- para o decaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
14,09	423	330	*	1,23

Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Para a região com 14 e^- os comprimentos de onda encontrados são próximos entre si (Tabela 21).

Tabela 21 – Comparação dos comprimentos de onda e massa efetiva da partícula confinada considerando 14 e π para o decaceno

L (Å)	λ_{Comp} (nm)	$\lambda_{Teó}$ (nm)	λ_{Exp} (nm)	m^*/m_e
19,70	466	457	*	1,01

Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

Diante dos resultados obtidos e da análise feita neste trabalho, confirma-se a aplicabilidade do modelo da partícula confinada para HPA. É importante destacar que a exclusão dos cálculos e resultados obtidos para determinadas regiões no presente trabalho não torna inválida a aplicação desse modelo visto que foram encontrados resultados já consolidados na literatura. Ainda que não sejam encontrados dados espectroscópicos referente a cada molécula, ou que a molécula seja inexistente em alguns casos, é possível comparar os resultados analíticos e computacionais.

Considerando $m^* = 0,173m_e$, concluímos que a m^* da partícula confinada para os HPA estudados, é superior a massa esperada para a partícula confinada em uma nanoestrutura de carbono (SANTOS, 2016). Logo, diferente do caso das nanoestruturas que espera-se uma razão m^*/m_e a 0,173, para os HPA espera-se um aumento da massa efetiva m^* caso ocorra uma diminuição na energia liberada na excitação do elétron entre o último nível ocupado e o primeiro nível desocupado. Esses resultados foram obtidos ao analisar as massas das moléculas a partir do hexaceno que diminuem dependendo das regiões de confinamento consideradas.

Note-se que, ainda que não encontrados na literatura picos correspondentes para os espectros analíticos e método ZINDO. O modelo responde bem aos resultados esperados de forma que, mesmo que a molécula não tenha sido sintetizada poderá ser feita uma correlação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos apresentados neste trabalho com HPA derivados que possuam dados já registrados na literatura.

Quadro 1 - Síntese dos resultados obtidos

	L (Å)	λ_{Comp}(nm)	$\lambda_{\text{Teó}}$(nm)	λ_{Exp}(nm)	m^*/m_e
Benzeno	8,37	199	192	179	1,03
Naftaleno 6 e ⁻ π	8,42	234	195	220	1,14
Naftaleno 12 e ⁻ π	15,43	293	280	275	1,49
Antraceno 6 e ⁻ π	8,45	262	196	252	1,29
Antraceno 10 e ⁻ π	15,47	367	394	375	1,33
Tetraceno 10 e ⁻ π	12,62	286	262	274	1,45
Tetraceno 14 e ⁻ π	14,06	439	391	471	2,23
Pentaceno 14 e ⁻ π	19,67	507	455	580	2,10
Hexaceno 10 e ⁻ π	14,07	335	326	325	1,02
Hexaceno 14 e ⁻ π	19,69	427	456	678	1,47
Heptaceno 10 e ⁻ π	15,53	387	397	380	0,972
Heptaceno 14 e ⁻ π	22,57	625	600	657	1,12
Octaceno 10 e ⁻ π	14,08	370	327	*	1,13
Octaceno 14 e ⁻ π	21,13	530	525	*	2,29
Nonaceno 10 e ⁻ π	14,09	390	327	*	1,19

Nonaceno 14 e ⁻ π	21,14	570	526	*	2,45
Decaceno 10 e ⁻ π	14,09	423	330	*	1,23
Decaceno 14 e ⁻ π	19,70	466	457	*	1,01

Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: L – Comprimento de ligação dado pelo Gaussian em angstrom; λ_{Comp} – Comprimento de onda computacional em nanômetros; $\lambda_{Teó}$ – Comprimento de onda teórico-analítico em nanômetros; λ_{Exp} – Comprimento de onda experimental em nanômetros ; m^*/m_e - Razão da massa efetiva encontrada com a massa do elétron estático.

6. Conclusões

Calculamos os espectros HPA. Calculamos a massa efetiva para cada comprimento de onda correspondente. E obtivemos a comparação com os espectros experimentais para analisar a compatibilidade do modelo da partícula na região com a literatura. Foi possível aplicar o modelo do confinamento quântico para elétrons π HPA. Conseguimos calcular as moléculas benzeno, naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno, hexaceno, heptaceno, octaceno, nonaceno e decaceno. Esses resultados foram concordantes com a literatura analisada do benzeno até o heptaceno, não sendo encontrados dados experimentais para as moléculas do octaceno, nonaceno e decaceno.

Conseguimos prever a quantidade de picos para a molécula do tetraceno. E obtemos os $\lambda_{\text{máx}}$ para todas as moléculas aqui estudadas. Foi possível definir que a massa efetiva para sistemas de HPA mostram valores maiores do que para nanoestruturas, concluímos que à medida que aumentamos o perímetro da molécula, a massa efetiva diminui.

Como novas perspectivas, pretendemos estender este estudo para outras classes moleculares sintetizadas ou que ainda não foram encontradas. De forma que a contribuição seja satisfatória em diversas área de estudo. De acordo com os resultados observados, verificamos que o método do confinamento quântico utilizado, potencializa os resultados experimentais encontrados na literatura. E quando não encontrados, são eficientes para determinar o espectro UV-Vis em HPA. Portanto, pretendemos estudar moléculas maiores.

Referências

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. [S.l.]: OUP Oxford, 2014. ISBN 9780199697403.

BASTOS, C. C.; PAIVA, G. S.; LEANDRO, E. S. G.; PAVÃO, A. C. An extension of the particle in a one dimensional box model. **Physics Education**, v. 28, n. 4, p. 3–6, 2012.

BASTOS, C. C.; PAVÃO, A. C.; LEANDRO, E. S. G. On the quantum mechanics of a particle constrained to generalized cylinders with application to Möbius strips. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 54, n. 9, p. 1822–1834, out. 2016. ISSN 0259-9791.

BERNARDO, Douglas L. *et al.* CARCINOGENICIDADE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS. **Química Nova**, Recife, v. 39, n. 7, p. 789-794, jun. 2016. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/AR20150765.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2021.

CARAMORI, Giovanni Finoto; OLIVEIRA, Kleber Thiago de. Aromaticidade - Evolução histórica do conceito e critérios quantitativos. **Revista Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 8, p. 1871-1884, jul. 2009. Disponível em: <http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n7/33-RV08416.pdf?agreq=resson%C3%A2ncia%20e%20aromaticidade&agrep=qn,qnint>. Acesso em: 25 mar. 2021.

CUSTODIO, Rogério *et al.* QUATRO ALTERNATIVAS PARA RESOLVER A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO. **Química Nova**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 159-170, jan. 2001.

DA COSTA, R. C. T. Quantum mechanics of a constrained particle. **Physical Review A**, v. 23, n. 4, p. 1982–1987, 1981. ISSN 10502947.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; IZMAYLOV, A. F.; SONNENBERG, J. L.; WILLIAMS-YOUNG, D.; DING, F.; LIPPARINI, F.; EGIDI, F.; GOINGS, J.; PENG, B.; PETRONE, A.; HENDERSON, T.; RANASINGHE, D.; ZAKRZEWSKI, V. G.; GAO, J.; REGA, N.; ZHENG, G.; LIANG, W.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; THROSELL, K.; MONTGOMERY Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M. J.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E. N.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T. A.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A. P.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; ADAMO, C.; CAMMI, R.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; FOX, D. J. **Gaussian 09 Revision W.09**. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 97th Edition. [S.l.]: CRC Press, 2016. ISBN 9781498754293.

LEAL, Régis Casimiro *et al.* A QUÍMICA QUÂNTICA NA COMPREENSÃO DE TEORIAS DE QUÍMICA ORGÂNICA. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1211-1215, abr. 2010. Disponível em: http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol33No5_1211_36-ED09825.pdf. Acesso em: 12 jan. 2021.

MISTRY, B. D.. Ultraviolet Spectroscopy. In: MISTRY, B. D.. **A HANDBOOK OF SPECTROSCOPIC DATA CHEMISTRY**. Jaipur: Oxford Book Company, 2009. p. 6-30.

MORGON, Nelson H.. ESTUDO TEÓRICO DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS USANDO MÉTODOS SIMPLES E SOFISTICADOS. **Química Nova**, Campinas, v. 36, n. 4, p. 593-599, fev. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000400019>. Acesso em: 04 nov. 2020.

OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

OÑA-RUALES, Jorge O; RUIZ-MORALES, Yosadara. The Predictive Power of the Annellation Theory: The Case of the C₂₆H₁₆ Cata-Condensed Benzenoid Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **The Journal Of Physical Chemistry A**. Gaithersburg, p. 26-26. 30 jul. 2015.

P.J.B.,Kenzo Hirayama, Handbook of ultraviolet and visible absorption spectra of organic compounds. **Journal of Molecular Structure**, v. 4, n. 1, p. 111-112, 1969.

PAVIA, Donald L. *et al.* Espectroscopia no Ultravioleta. In: PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 5. ed. Bellingham: Cengage Learning, 2015. p. 559-589.

SANTOS, F.; FUMERON, S.; BERCHE, B.; MORAES, F. Geometric effects in the electronic transport of deformed nanotubes. **Nanotechnology**, v. 27, n. 13, p. 1-6, fev. 2016.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.. Hidrocarbonetos: Alcanos, Alquenos, Alquinos e Compostos Aromáticos. In: SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.. **Química Orgânica**. 12. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2018. p. 58.

UNITED STATES OF AMERICA. U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE. . **NIST Chemistry WebBook**: srd 69. SRD 69. 2018. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 12 jul. 2021

ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M.. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? **Química Nova**, Curitiba, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, out. 2013. Disponível em: <http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2013/vol36n10/08-NE13510.pdf?agreq=NANOESTRUTURAS&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq>. Acesso em: 04 out. 2020.

BERNARDO, Douglas L.; BARROS, Karina A.; SILVA, Renato C.; PAVÃO, Antonio C..
CARCINOGENICIDADE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS. **Química Nova**, Recife, v. 39, n. 7, p. 789-794, jun. 2016. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160093>. Acesso em: 30 jun. 2021.