



**UNIVERSIDADE
FEDERAL RURAL
DE PERNAMBUCO**



FRANKLIN FERREIRA DA SILVA FILHO

MODELOS DE QUÍMICA QUÂNTICA APLICADOS À NANOESTRUTURAS

Recife

2018

FRANKLIN FERREIRA DA SILVA FILHO

MODELOS DE QUÍMICA QUÂNTICA APLICADOS À NANOESTRUTURAS

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

Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química

Orientador: Cristiano Costa Bastos

Coorientador: Luiz Carlos Barbosa da Silva

Recife

2018

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

S586m Silva Filho, Franklin Ferreira da.
Modelos de química quântica aplicados à nanoestruturas /
Franklin Ferreira da Silva Filho. - Recife, 2018.
45 f.: il.

Orientador(a): Cristiano Costa Bastos.
Coorientador(a): Luiz Carlos Barbosa da Silva.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade
Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife,
BR-PE, 2018.

Inclui referências.

1. Nanoestrutura 2. Geometria diferencial 3. Mecânica
quântica I. Bastos, Cristiano Costa, orient. II. Silva, Luiz Carlos
Barbosa da, coorient. III. Título

CDD 546

FRANKLIN FERREIRA DA SILVA FILHO

MODELOS DE QUÍMICA QUÂNTICA APLICADOS À NANOESTRUTURAS

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

Trabalho aprovado. Recife, 13 de agosto de 2018:

Cristiano Costa Bastos

Orientador - Departamento de Química
UFRPE

Luiz Carlos Barbosa da Silva

Coorientador - Departamento de
Matemática - UFPE

Fernando Jorge Sampaio Moraes

Departamento de Física - UFRPE

Jonas Romero Fonseca de Lima

Departamento de Física - UFRPE

Recife
2018

*"I could have done it in a much more complicated way", said the Red Queen,
immensely proud.
(Lewis Carroll)*

Dedico aos amigos, família e à Débora Brígida.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Cristiano Bastos pela orientação e toda música, filosofia e política compartilhada;

Ao Prof. Luiz pela coorientação, direcionamento, e singular apoio no terreno matemático;

Ao Prof. Valberes por ser uma referência e pelos primeiros ensinamentos em química e ciência;

Aos colegas de laboratório, Eudes, Jéssica, Renata, Anjos, Hemily e Gleyce, por toda ciência e amizade;

Aos colegas de intercâmbio, Júlio, Daniel e Letícia, pelos cafés filosóficos antes das provas;

Aos professores e funcionários da UFRPE, Prof. Ruth, Prof. Hércio, Prof. Liesen, Alba, Evandro e Davi pela disposição e boa vontade;

Ao meu pai, minha mãe, meus irmãos e toda família que me apoiou por toda a graduação;

Aos amigos Alexandre, Evandro, Cayo, André e Diêgo pelo grupo mais intelectualmente rico da Zona da Mata;

À Débora Brígida pelo amor, carinho, paciência e por todo projeto de vida compartilhada.

Resumo

Notando a versatilidade das nanoestruturas em gerar compostos com geometrias variadas e bem definidas, usar modelagens que incluam elementos de geometria diferencial parece ser um caminho natural. Dentro dessa perspectiva, uma das possíveis análises que pode ser feita no problema do confinamento de uma partícula é a utilização de hamiltonianos extrínsecos, que incorporam elementos do ambiente que contém o sistema físico na forma de um termo potencial. Este trabalho, então, busca estudar o confinamento em estruturas bidimensionais (planos, cilindros, esferas e cones), explorar seus hamiltonianos, espectros energéticos, funções de onda e trazer relações com as propriedades físicas e químicas dos nanomateriais equivalentes via simulação computacional. Apresentamos resultados de densidade eletrônica simulados computacionalmente que se mostraram coerentes com os modelos teóricos, e exploramos uma aplicação no controle de acidez-basicidade de nanoestruturas por sua curvatura.

Palavras-chave: nanoestrutura, geometria diferencial, mecânica quântica.

Abstract

Considering the remarkable versatility of nanostructures on generating compounds with varied and well-defined geometry, to study models that include elements of differential geometry seems to be a natural path. On this perspective, one of the possible analysis is the use of extrinsic Hamiltonians, which incorporate elements of the ambient that contains the physical system in the form of a potential term. This work aim to study the confinemnt on bidimensional structures (planes, cylinders, spheres and cones), to explore its Hamiltonians, energy spectra and seeks relationships with physical and chemical properties of equivalent nanomaterials via computational simulation. We present computational simulated electron density results that are consistent with the theoretical models, and we explore an application in the acidity-basicity control of nanostructures using their curvature.

Keywords: nanostructure, differential geometry, quantum mechanics.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1	Elementos de geometria diferencial	11
2.1.1	Curvas	11
2.1.2	Superfícies	12
2.2	Mecânica Quântica	14
3	OBJETIVOS	16
3.1	Geral	16
3.2	Específicos	16
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1	Modelos Teóricos	17
4.1.1	Plano	17
4.1.2	Cilindro circular	20
4.1.3	Cilindro elíptico	23
4.1.4	Cone circular	24
4.1.5	Cone elíptico	30
4.1.6	Esfera	31
4.1.7	Esferoide	34
4.2	Simulações Computacionais	35
4.2.1	Estudos de dopagem	36
4.2.2	Fulerenos	37
4.2.3	Nanocones	37
4.2.4	Nanotubos elípticos	38
4.2.5	Funcionalizações, efeitos geométricos e pKa	39
5	CONCLUSÕES	42
	REFERÊNCIAS	43

1 Introdução

Nanoestruturas são compostos que possuem dimensões na ordem nanométrica (10^{-9}m). Algumas das estruturas mais estudadas são os nanotubos, nanocones, fulerenos e o grafeno, devido a sua complexa gama de propriedades físico-químicas (OLIVEIRA, 2013). Destas, também é possível obter compostos modificados como nanotubos de carbono com deformações geométricas controladas (ONOE et al., 2012), heterofulerenos dopados com boro e nitrogênio (POKROPIVNY et al., 2000), etc. Esses nanomateriais possuem inúmeras aplicações, que vão de dispositivos eletrônicos até biologia molecular (GUPTA; SAXENA, 2014). Faz-se necessária, então, a elaboração de modelos que possam auxiliar o entendimento dessa classe de materiais.

O estudo das interações entre geometria diferencial e mecânica quântica vem atraindo atenção, oferecendo cada vez mais novas ferramentas de estudo de sistemas quânticos. A geometria diferencial é uma área decisiva para estabelecer conexões entre a matemática e a físico-química. Aspectos das nanoestruturas estão intimamente relacionados com a geometria diferencial de curvas e superfícies (GUPTA; SAXENA, 2011). A estrutura eletrônica e aspectos relacionados podem ser estudados através da equação de Schrödinger. Uma das possíveis abordagens é com respeito à modelagem do operador Hamiltoniano. A abordagem mais simples constrói o hamiltoniano independente do espaço ambiente. A dinâmica da partícula é vinculada à variedade, tipicamente uma curva regular ou uma superfície suave, e o hamiltoniano depende apenas da métrica herdada do ambiente. A abordagem extrínseca por outro lado considera o espaço ambiente que contém o sistema, dependendo não só da métrica, mas explicitamente da curvatura do espaço (SILVA; BASTOS; RIBEIRO, 2017). Usualmente estudamos sistemas físicos contidos no espaço euclidiano 3D (DA COSTA, 1981), mas em outros contextos, também podemos analisar o problema do confinamento em ambientes não-euclidianos.

Na primeira seção deste trabalho buscamos explorar um conjunto de superfícies análogas a nanomateriais pela perspectiva intrínseca e extrínseca, e na segunda seção analisar possíveis propriedades físico-químicas derivadas destes modelos por simulação computacional.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Elementos de geometria diferencial

Nessa seção citamos os principais elementos de geometria diferencial utilizados durante o trabalho, sem o rigor de suas definições (DO CARMO, 2016). Em geral, analisaremos curvas e superfícies suaves, contínuas, diferenciáveis e sem auto-interseções, de modo que os princípios do cálculo sejam aplicáveis.

2.1.1 Curvas

Uma curva $\gamma : I \rightarrow \mathbb{R}^3$ é uma variedade parametrizável por,

$$t \in I \mapsto \gamma(t) = (x(t), y(t), z(t)) \in \mathbb{R}^3.$$

Por exemplo, consideremos uma possível parametrização de uma circunferência como $\gamma(t) = R(\cos t, \sin t, 0)$. Uma das maneiras de caracterizar tal curva é pensar em seu vetor velocidade $\dot{\gamma}(t)$ que é tangente à curva, e o vetor $\ddot{\gamma}(t)$ que é seu vetor aceleração (Figura 1).

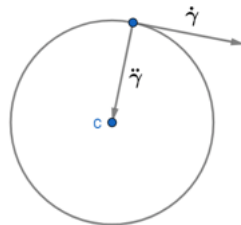


Figura 1 – Vetor velocidade ($\dot{\gamma}$) e aceleração ($\ddot{\gamma}$) em um círculo.

Note que a parametrização escolhida não é a única possível para descrever a curva. Poderíamos reparametrizar tal curva por:

$$\vec{\alpha}(s) = R(\cos(s/R), \sin(s/R), 0). \quad (2.1)$$

Tal escolha nos levaria a,

$$\begin{aligned} \dot{\vec{\alpha}}(s) &= (-\sin(s/R), \cos(s/R), 0), \\ \ddot{\vec{\alpha}}(s) &= -\frac{1}{R}(\cos(s/R), \sin(s/R), 0). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Por essa parametrização a norma desses vetores é:

$$\begin{aligned} \|\dot{\vec{\alpha}}(s)\| &= \sqrt{\sin^2(s/R) + \cos^2(s/R)} = 1, \\ \|\ddot{\vec{\alpha}}(s)\| &= \frac{1}{R} \sqrt{\cos^2(s/R) + \sin^2(s/R)} = \frac{1}{R}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Desse modo, o vetor velocidade $\|\dot{\vec{\alpha}}(s)\|$ é unitário. Nesse caso, dizemos que a curva é parametrizada por comprimento de arco (p.c.a.). Nessas condições, introduzimos a noção de *curvatura*,

$$\kappa(s) = \|\ddot{\vec{\alpha}}(s)\|. \quad (2.4)$$

A curvatura de uma curva é portanto uma função que quantifica o quanto uma curva difere de uma reta pela variação de seu vetor tangente.

2.1.2 Superfícies

Uma superfície \mathbb{S} é uma variedade parametrizada por,

$$\mathbb{S}(u, v) = (x(u, v), y(u, v), z(u, v)) \in \mathbb{R}^3,$$

Adotaremos a seguinte notação para as derivadas parciais nessa superfície:

$$\begin{aligned} \mathbb{S}_u &= \frac{\partial \mathbb{S}(u, v)}{\partial u}, \\ \mathbb{S}_v &= \frac{\partial \mathbb{S}(u, v)}{\partial v}, \\ \mathbb{S}_{uu} &= \frac{\partial^2 \mathbb{S}(u, v)}{\partial u^2}, \\ \mathbb{S}_{vv} &= \frac{\partial^2 \mathbb{S}(u, v)}{\partial v^2}, \\ \mathbb{S}_{uv} &= \frac{\partial^2 \mathbb{S}(u, v)}{\partial u \partial v}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Um dos primeiros parâmetros que podemos derivar dessa superfície é seu vetor normal unitário, \vec{n} :

$$\vec{n} = \frac{\mathbb{S}_u \times \mathbb{S}_v}{\|\mathbb{S}_u \times \mathbb{S}_v\|}. \quad (2.6)$$

Para estudo das curvaturas, precisamos definir a métrica do sistema g . De forma breve, a métrica irá permitir a introdução da noção de distância entre pontos dentro de

um conjunto:

$$g = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E & F \\ F & G \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

As funções E , F e G desse tensor são os coeficientes da primeira forma fundamental, que podem ser computados pelos seguintes produtos internos:

$$\begin{aligned} E &= \langle \mathbb{S}_u, \mathbb{S}_u \rangle, \\ F &= \langle \mathbb{S}_u, \mathbb{S}_v \rangle, \\ G &= \langle \mathbb{S}_v, \mathbb{S}_v \rangle. \end{aligned} \quad (2.8)$$

De maneira semelhante, os coeficientes da segunda forma fundamental L , M e N são calculadas pelo produto interno com o vetor \vec{n} :

$$\begin{aligned} L &= \langle \mathbb{S}_{uu}, \vec{n} \rangle, \\ M &= \langle \mathbb{S}_{uv}, \vec{n} \rangle, \\ N &= \langle \mathbb{S}_{vv}, \vec{n} \rangle. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Os coeficientes da segunda forma fundamental caracterizam localmente um ponto regular e sua vizinhança e dependem da orientação do vetor \vec{n} . Uma vez definidos esses termos, podemos computar as curvaturas *Gaussiana* (K) e *média* (H), que são respectivamente:

$$K = \frac{LN - M^2}{EG - F^2}, \quad (2.10)$$

$$H = \frac{LG - 2MF + EN}{2(EG - F^2)}. \quad (2.11)$$

Enquanto a curvatura Gaussiana é uma medida *intrínseca*, que só depende da métrica (ou seja, como medimos distâncias e ângulos numa superfície), a curvatura média é uma medida *extrínseca* local que depende do ambiente em que está imersa.

A curvatura geodésica κ_g , é o comprimento da projeção da aceleração $\ddot{\gamma}$ sobre o plano tangente de \mathbb{S} :

$$\kappa_g = \frac{\dot{\gamma} \cdot (\vec{n} \times \ddot{\gamma})}{\|\dot{\gamma}\|^3}. \quad (2.12)$$

Essa curvatura vai representar o quanto uma curva é diferente de uma *geodésica*, *i.e.* curvas em que $\kappa_g = 0$. Na prática, geodésicas são curvas que representam a trajetória de uma partícula a uma dada velocidade, em que não há forças atuando

sobre esta. Um exemplo simples seria a trajetória de uma partícula num plano. Se nenhuma força atuar sobre essa partícula, sua trajetória será uma reta, que é o conjunto de geodésicas do plano.

O operador Laplace-Beltrami (Δ_{LB}), vai depender apenas dos coeficientes da primeira forma fundamental (E, F, G), ou seja, apenas de parâmetros intrínsecos. Temos que,

$$\Delta_{LB} = \frac{1}{\sqrt{g}} \left[\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{E} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{F} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial v} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{F} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{G} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial v} \right) \right]. \quad (2.13)$$

2.2 Mecânica Quântica

Sistemas quânticos podem ser estudados pela equação estacionária de Schrödinger (1926),

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.14)$$

que é uma *equação de autovalor* onde aplicando o hamiltoniano (\hat{H}) sobre uma função de onda (Ψ) obtemos a própria função de onda e suas energias associadas (E), de modo que a função de onda é uma autofunção do hamiltoniano (GRIFFITHS, 2016). Podemos decompor o hamiltoniano em,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.15)$$

onde T é o operador da energia cinética e V é operador da energia potencial. Para uma partícula livre num ambiente bidimensional temos que,

$$\hat{V} = 0, \quad (2.16)$$

e,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{LB}, \quad (2.17)$$

onde \hbar é a constante reduzida de Planck ($h/2\pi$), μ é a *massa efetiva* dessa partícula e Δ_{LB} é operador *Laplaciano*.

A forma como modelamos o hamiltoniano influencia diretamente nas propriedades físico-químicas do sistema estudado, uma vez que diferentes modelagens, geram diferentes funções de onda e energias. Se, por exemplo, considerarmos o problema de uma partícula confinada numa superfície, podemos abordá-lo considerando que

existe apenas o sistema físico, denominada modelagem intrínseca, ou que existe um ambiente externo ao sistema, a modelagem extrínseca (BASTOS et al., 2012).

O Hamiltoniano intrínseco (\hat{H}_i) consiste apenas no termo cinético:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{LB}. \quad (2.18)$$

Por outro lado, dentro da abordagem extrínseca, podemos considerar o formalismo do potencial confinante (DA COSTA, 1981) que confina a partícula utilizando um potencial atrativo infinito sobre uma superfície imersa no \mathbb{R}^3 , mas que responde a variações das curvaturas desta. Esse confinamento dá origem ao Hamiltoniano Da Costa para superfícies (\hat{H}_{dcs}),

$$\hat{H}_{dcs} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{LB} - \frac{\hbar^2}{2\mu} (H^2 - K), \quad (2.19)$$

onde H é curvatura média e K a curvatura Gaussiana da superfície sobre a qual se dá o confinamento.

De maneira semelhante, para o caso de curvas parametrizadas por comprimento de arco (s) imersas no \mathbb{R}^3 , temos o Hamiltoniano de Da Costa para curvas (\hat{H}_{dcc}),

$$\hat{H}_{dcc} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{ds^2} - \frac{\hbar^2}{8\mu} \kappa(s)^2, \quad (2.20)$$

onde κ é a curvatura da curva onde se dá o confinamento.

Ainda na abordagem extrínseca, Mitchell (2001) propôs o confinamento no \mathbb{R}^n imerso em um ambiente não necessariamente Euclidiano, e a partir deste, Krejčířík (2003) derivou Hamiltoniano que modela curvas imersas em espaços curvos. Por essa modelagem temos que o Hamiltoniano de Mitchell (\hat{H}_m) é,

$$\hat{H}_m = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{ds^2} - \frac{\hbar^2}{8\mu} (\kappa_g^2 + 2K), \quad (2.21)$$

onde κ_g é a curvatura geodésica e K é a curvatura Gaussiana do espaço de imersão.

3 Objetivos

3.1 Geral

Estudar confinamento em curvas e superfícies usando a equação não-relativística de Schrödinger aplicando elementos de geometria diferencial.

3.2 Específicos

- Analisar o problema do confinamento intrínseco e extrínseco em planos, cilindros, esferas e cones;
- Estudar as propriedades físico-químicas derivadas das modelagens estudadas;
- Comparar os resultados obtidos com estudos computacionais.

4 Resultados e Discussão

Consideramos o problema do confinamento de elétrons não interagentes em curvas ou superfícies. Para o caso de curvas, optamos por parametrizar por comprimento de arco (p.c.a). Escolhemos modelar planos, cilindros circulares, cilindros elípticos, esferas, esferoides, cones circulares e cones elípticos devido às semelhanças com nanoestruturas comumente estudadas. Inicialmente obtivemos os coeficientes das primeiras formas fundamentais (E, F, G), os coeficientes da segunda forma fundamental (L, M, N), e o vetor normal (\vec{n}) à superfície. Após isso, determinamos as curvaturas Gaussiana, média e geodésica usando as equações 2.10, 2.11 e 2.12 e obtivemos as expressões para os hamiltonianos intrínseco (2.18), Da Costa (2.19) e Mitchell (2.21). Então aplicamos a equação de Schrödinger (2.14) e estudamos as equações geradas.

Os cálculos computacionais foram conduzidos utilizando-se o software *Gaussian 9* (FRISCH et al., 2009). Todas as estruturas foram pré-otimizadas à nível semiempírico (PM6) e reotimizadas via DFT à nível B3LYP/6-31G+(d). Esse nível de cálculo é condizente com o tipo e tamanho das estruturas estudadas (POKROPIVNY et al., 2000). As nanoestruturas deformadas foram geradas usando o software *Nanotube Modeler 1.6.4*. Os cálculos matemáticos e as visualizações das estruturas serão realizados no *Maple* e *Python 3.6.5*.

4.1 Modelos Teóricos

4.1.1 Plano

Consideramos um plano (Figura 2) parametrizado por $\mathbb{S}(u, v) = (u, v, 0)$, onde $0 \leq u, v \leq \infty$.

Nesse caso trivial, $\Delta_{LB} = \partial_u^2 + \partial_v^2$. Aplicando a equação de Schrödinger temos,

$$\frac{\partial^2 \Psi(u, v)}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \Psi(u, v)}{\partial v^2} = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \Psi(u, v). \quad (4.1)$$

Aplicando a separação $\Psi(u, v) = U(u)V(v)$ e tomando $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{U(u)} \frac{\partial^2 U(u)}{\partial u^2} &= -\frac{2\mu E_u}{\hbar^2} \\ \frac{1}{V(v)} \frac{\partial^2 V(v)}{\partial v^2} &= -\frac{2\mu E_v}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

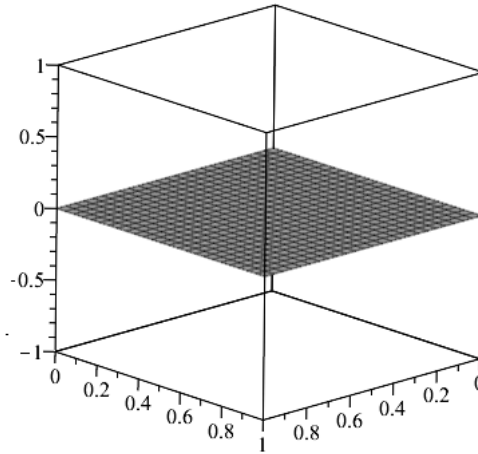


Figura 2 – Plano

Nessas condições $k^2 = k_u^2 + k_v^2$ e $E = E_u + E_v$. Consideraremos um retângulo desse plano de tamanho L_u e L_v . Aplicando as condições de contorno $U(0) = U(L_u) = 0$ e $V(0) = V(L_v) = 0$, a solução da função de onda e as energias são,

$$\Psi(u, v) = \sqrt{\frac{2}{L_u}} \sqrt{\frac{2}{L_v}} \sin\left(\frac{n\pi}{L_u}u\right) \sin\left(\frac{m\pi}{L_v}v\right), \quad (4.3)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{8\mu} \left(\frac{n^2}{L_u^2} + \frac{m^2}{L_v^2} \right), \quad (4.4)$$

onde $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$; $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Se considerarmos $L_u = L_v = L$,

$$E = \frac{\hbar^2(n^2 + m^2)}{8\mu L^2}. \quad (4.5)$$

Em relação a suas curvaturas o plano se reduz ao caso mais elementar: tanto a curvatura média quanto a curvatura total são nulas, portanto o Hamiltoniano de Da Costa é igual à modelagem intrínseca.

Analisando agora curvas contidas num plano. Se tal curva é p.c.a,

$$\Delta_{LB} = \frac{d^2}{ds^2}. \quad (4.6)$$

As geodésicas são todas as retas contidas no plano. Para curvas em que $\kappa_g \neq 0$, o Hamiltoniano de Mitchell (Eq. 4.7) produz um termo potencial que depende apenas da curvatura geodésica: em um plano, então $\kappa_g = \kappa$ e não há diferença entre Da Costa e Mitchell:

$$\hat{H}_m = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{\kappa_g^2}{4} \right). \quad (4.7)$$

Um caso particular estudado são círculos p.c.a contidos em um plano (Figura 3).

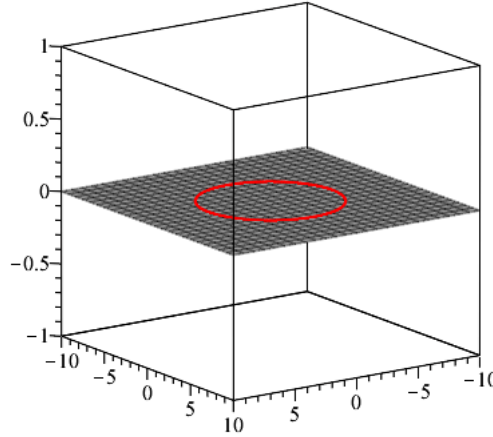


Figura 3 – Círculo (vermelho) de raio r contido em um plano

O Hamiltoniano nesse caso é

$$\hat{H}_m = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{1}{4r^2} \right). \quad (4.8)$$

Aqui aplicamos a equação de Schrödinger, tomamos $k^2 = 2mE/\hbar^2 + 1/4r^2$ e impomos que $\Psi(0) = \Psi(L)$. Com isso teremos que a função de onda e as energias são:

$$\Psi(s) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\sin \frac{n}{r}s + \cos \frac{n}{r}s \right), \quad (4.9)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (n^2 - 1/4), \quad (4.10)$$

onde $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Nesse caso específico, nota-se que surge um potencial atrativo, que reduz a energia em $1/4$. Uma comparação entre os espectros energéticos intrínsecos e extrínsecos é apresentada na Figura 4.

Para raios próximos à 1 \AA , as diferenças entre as energias intrínsecas (E_i) e as extrínsecas (E_e) são significativas e da ordem de $1eV$. Para raios maiores, a diferença entre as modelagens é rapidamente reduzida. Logo, para uma variedade de nanoestruturas, as diferenças entre as modelagens intrínsecas e extrínsecas são mínimas.

Os resultados obtidos estão resumidos nas tabelas 1 e 2.

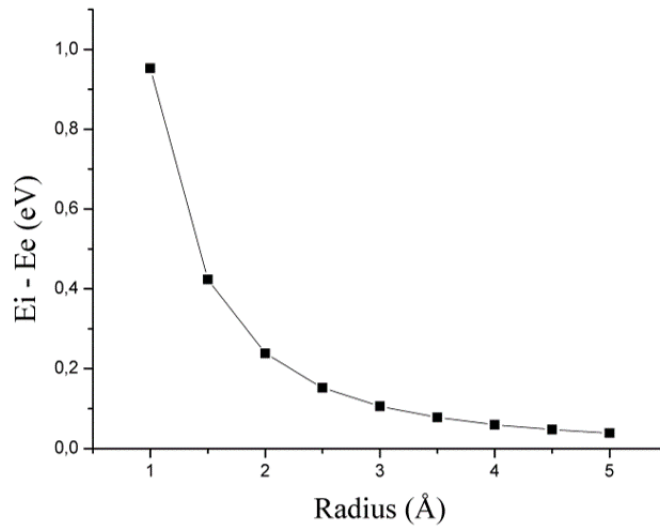


Figura 4 – Diferença entre as energias intrínsecas (E_i) e extrínsecas (E_e) para círculos de raio r na modelagem de Mitchell.

Tabela 1 – Hamiltonianos extrínsecos e energias do confinamento num plano

	Hamiltoniano	Energia
Intrínseco	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right)$	$\frac{\hbar^2(n^2+m^2)}{8\mu L^2}$
Da Costa	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right)$	$\frac{\hbar^2(n^2+m^2)}{8\mu L^2}$

Tabela 2 – Hamiltonianos extrínsecos e energias do confinamento em círculos de raio r num plano

	Hamiltoniano	Energia (Círculos)
Da Costa	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{\kappa(s)^2}{4} \right)$	$\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (n^2 - 1/4)$
Mitchell	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{\kappa_g^2}{4} \right)$	$\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (n^2 - 1/4)$

4.1.2 Cilindro circular

Escolhemos analisar os cilindros circulares retos (Figura 5), parametrizáveis por,

$$\mathbb{S}(\theta, t) = (R \cos \theta, R \sin \theta, t), \tag{4.11}$$

onde R é o raio do cilindro, θ é ângulo de rotação da base e t é altura relativa à base do cilindro. Estudando o caso intrínseco, o operador Laplace-Beltrami é:

$$\Delta_{LB} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2}. \tag{4.12}$$

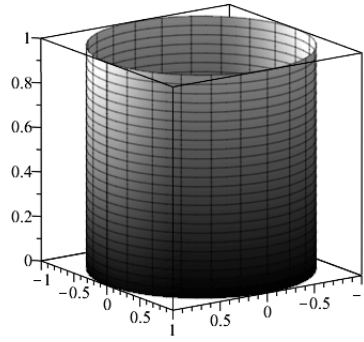


Figura 5 – Cilindro circular reto.

Podemos desacoplar o problema em duas equações:

$$\frac{1}{R^2} \frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} = -\frac{2\mu E_\theta}{\hbar^2}, \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{T(t)} \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} = -\frac{2\mu E_t}{\hbar^2}. \quad (4.14)$$

Ambas as soluções são da forma $f(x) = A \sin kx + B \cos kx$. Então, aplicando $k = k_\theta + k_t$ e a condição de contorno periódica em $\Theta(\theta)$ e aberta em $T(t)$, obtemos a seguinte função de onda e solução energética:

$$\Psi(\theta, t) = \sqrt{\frac{1}{L}} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} [\sin(k_t t) \exp(ik_\theta \theta)], \quad (4.15)$$

$$E_{n,m} = \frac{\hbar^2 n^2}{8\mu L^2} + \frac{\hbar^2 m^2}{2\mu R^2}. \quad (4.16)$$

Nota-se que geramos dois números quânticos n, m que estão associados respectivamente da altura L e do raio R do cilindro. Ainda, vê-se que $E_\theta = 4E_t$.

Da perspectiva extrínseca, precisamos considerar as curvaturas do sistema. Naturalmente, por ser uma superfície de revolução, sua curvatura Gaussiana é nula, e sua curvatura média é constante e igual $1/2R$. Logo, o hamiltoniano de Da Costa é:

$$H_{dcs} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{LB} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{4R^2}. \quad (4.17)$$

Uma vez que o potencial geométrico é constante, temos que:

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8\mu L^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (m^2 - 1/4). \quad (4.18)$$

Aqui, percebemos uma redução $1/4$ nas energias relacionadas o termo radial.

Para analisarmos o hamiltoniano de Mitchell, é interessante conhecermos as geodésicas na superfície de um cilindro. Esse conjunto foi compilado por Santos (2009),

$$\gamma(t) = (R \cos \beta t + c, R \sin \beta t + c, \alpha t + d). \quad (4.19)$$

Portanto, uma vez que a curva é reparametrizada para comprimento de arco, temos que as geodésicas do cilindro são círculos, hélices e os meridianos na superfície do cilindro, conforme ilustrados na Figura 6.

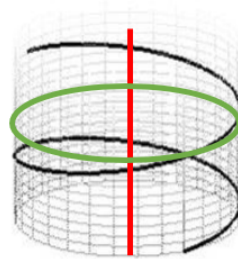


Figura 6 – Geodésicas do cilindro: meridianos (vermelho); círculos (verde); hélices (preto).

Para essas curvas, o hamiltoniano de Mitchell recai no modelo intrínseco, e suas energias dependem apenas da curva ser aberta ou fechada:

$$\hat{H}_m = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{ds^2} \quad (4.20)$$

$$E = \begin{cases} \frac{\hbar^2 n^2}{2\mu L^2} & , \text{ aberta} \\ \frac{\hbar^2 n^2}{8\mu L^2} & , \text{ fechada} \end{cases}$$

Curiosamente, as modelagens de Da Costa e Mitchell apenas produzem o mesmo resultado para o caso dos meridianos (retas em vermelho na Figura 6) uma vez que $\kappa(s) = 0$ para este caso. Como já demonstrado anteriormente, círculos possuem curvatura $\kappa(s) = 1/r$ e hélices possuem $\kappa(s) = |r|/(r^2 + a^2)$.

Os resultados obtidos estão em concordância com casos mais generalizados previamente estudados (BASTOS; PAVÃO; LEANDRO, 2016) e estão resumidos nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Hamiltonianos extrínsecos e energias do confinamento em um cilindro

	Hamiltoniano	Energia
Intrínseco	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right)$	$\frac{\hbar^2 n^2}{8\mu L^2} + \frac{\hbar^2 m^2}{2\mu R^2}$
Da Costa	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\Delta_{LB} + \frac{1}{4R^2} \right)$	$\frac{\hbar^2 n^2}{8\mu L^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(m^2 - \frac{1}{4} \right)$

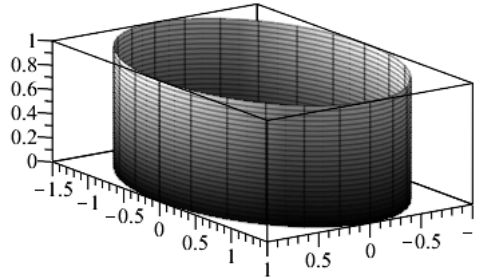
Tabela 4 – Hamiltonianos extrínsecos e energias do confinamento em círculos de raio r em um cilindro

	Hamiltoniano	Energia (Círculos)
Da Costa	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{\kappa(s)^2}{4} \right)$	$\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (n^2 - 1/4)$
Mitchell	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{\kappa_g^2}{4} \right)$	$\frac{\hbar^2 n^2}{2\mu r^2}$

4.1.3 Cilindro elíptico

Um caso particular de cilindros, são os cilindros elípticos (Figura 7), parametrizáveis por,

$$\mathbb{S}(\theta, t) = (a \cos \theta, b \sin \theta, t). \quad (4.21)$$

Figura 7 – Cilindro elíptico de $a = 1$ e $b = 1, 5$.

Os termos a e b são os semi-eixos do cilindro elíptico. A curvatura Gaussiana é nula, porém agora a curvatura média é:

$$\hat{H}(\theta) = \frac{ab}{2(a^2 \sin^2 \theta + b^2 \cos^2 \theta)^{3/2}}. \quad (4.22)$$

Com isso, temos que o potencial induzido por geometria é:

$$V_{geo} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{a^2 b^2}{4(a^2 \sin^2 \theta + b^2 \cos^2 \theta)^2} \right). \quad (4.23)$$

Podemos observar esse potencial mapeando-o sobre um cilindro elíptico como observado na Figura 8.

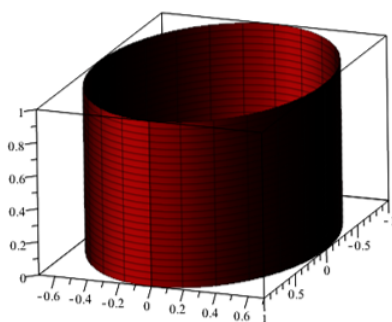


Figura 8 – Potencial induzido por geometria no cilindro elíptico.

É notável que o potencial é máximo na região de maior curvatura (vermelho), quando $\theta = \pi/2$.

4.1.4 Cone circular

Seja um cone circular reto ¹ (Figura 9) parametrizável por,

$$\mathbb{S}(\theta, t) = (t \cos \theta, t \sin \theta, \beta t), \quad (4.24)$$

onde θ é ângulo de rotação da base, t é altura relativa à base e β é a abertura do cone.

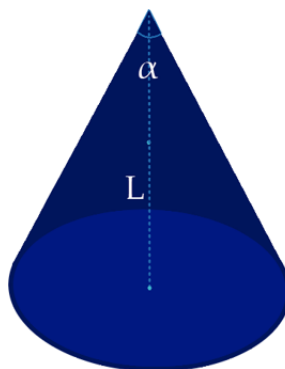


Figura 9 – Cone circular reto. Em vermelho, o potencial geométrico (V_{geo}) é mais intenso

Temos que a relação entre β e o ângulo do cone α (Figura 11) é,

$$\beta = \cot \frac{\alpha}{2}. \quad (4.25)$$

Naturalmente, a medida que o ângulo do cone tende a π , a abertura tende a 0, como podemos observar nas Figuras 10 e 11.

¹ De fato, a superfície não é regular devido à ponta do cone em $(0,0,0)$.

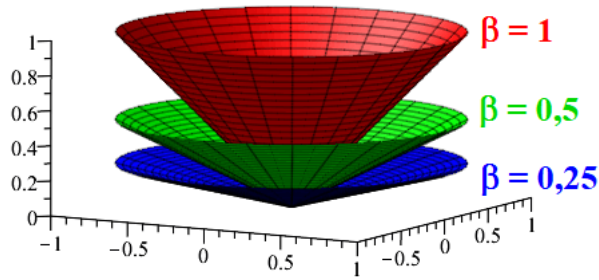


Figura 10 – Cone circular com $\beta = 1$ (vermelho); $\beta = 0,5$ (verde); $\beta = 0,25$ (azul).

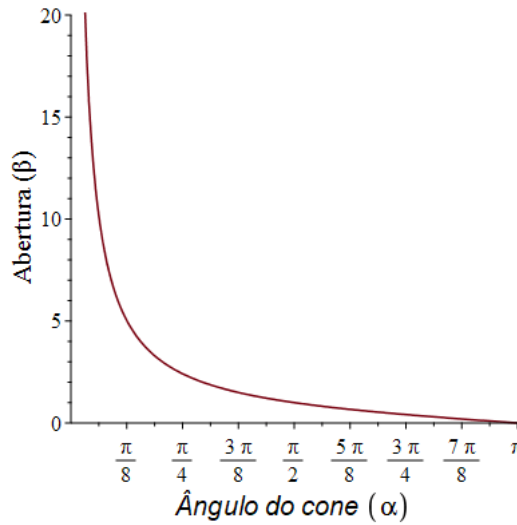


Figura 11 – Relação entre β e o ângulo do cone (α)

Resolvendo o caso intrínseco, temos que o operador Laplace-Beltrami² é:

$$\Delta_{LB} = \frac{1}{t^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{(1 + \beta^2)} \frac{1}{t} \left(t \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \right). \quad (4.26)$$

Nesse caso, para a solução do caso intrínseco necessitamos aplicar algumas manipulações e separar as equações. Aplicando a equação de Schrödinger, recaímos na seguinte EDO:

$$\frac{1}{t^2} \frac{\partial^2 \Psi(\theta, t)}{\partial \theta^2} + \frac{1}{(1 + \beta^2)} \frac{1}{t} \left(t \frac{\partial^2 \Psi(\theta, t)}{\partial t^2} + \frac{\partial \Psi(\theta, t)}{\partial t} \right) = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \Psi(\theta, t),$$

$$\implies (1 + \beta^2) \frac{\partial^2 \Psi(\theta, t)}{\partial \theta^2} + t \left(t \frac{\partial^2 \Psi(\theta, t)}{\partial t^2} + \frac{\partial \Psi(\theta, t)}{\partial t} \right) + k^2 (1 + \beta^2) t^2 \Psi(\theta, t) = 0, \quad (4.27)$$

² É possível perceber que um disco parametrizado por $M = (R \cos \theta, R \sin \theta, 0)$ é na verdade um caso particular das superfícies que estudamos nesta subseção, quando $\beta = 0$. Em tal condição, o Δ_{LB} é o mesmo, e suas curvaturas são nulas.

onde,

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}. \quad (4.28)$$

Podemos separar a equação usando $\Psi(\theta, t) = \Theta(\theta)T(t)$ e usando m como constante de separação:

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}(1 + \beta^2)\frac{\partial^2\Theta(\theta)}{\partial\theta^2} = -m^2, \quad (4.29)$$

$$\frac{t}{T(t)}\left(t^2\frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} + t\frac{\partial T(t)}{\partial t}\right) + k^2(1 + \beta^2)t^2 = m^2. \quad (4.30)$$

Temos que a Eq. 4.29 é:

$$\frac{\partial^2\Theta(\theta)}{\partial\theta^2} = -\frac{m^2}{(1 + \beta^2)}\Theta(\theta), \quad (4.31)$$

cuja solução normalizada é,

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{i\delta m\theta}, \quad (4.32)$$

onde $\delta = 1/\sqrt{1 + \beta^2}$.

A Eq. 4.30 é uma *equação de Bessel* (ARFKEN; WEBER, 1999) da forma $x^2y'' + xy' + (x^2 - \nu^2)y = 0$:

$$t^2\frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} + t\frac{\partial T(t)}{\partial t} + [k^2(1 + \beta^2)t^2 - m^2]T(t) = 0, \quad (4.33)$$

e sua solução é,

$$T(t) = AJ_m(k\sqrt{1 + \beta^2}t) + BN_m(k\sqrt{1 + \beta^2}t). \quad (4.34)$$

Precisamos analisar a função de Bessel (J_m) e a função de Neuman (N_m). Suas funções estão ilustradas na Figura 12.

As condições de contorno são que a função seja finita em $T(0)$, e que $T(L) = 0$, onde L é a altura do cone.³ Como a função N_m tende para o infinito próximo a zero, o

³ Tal imposição de condição de contorno é ingênua, visto que em L temos uma singularidade. Esse problema já foi estudado em (FILGUEIRAS; MORAES, 2007), porém aqui manteremos tal condição simplificada.

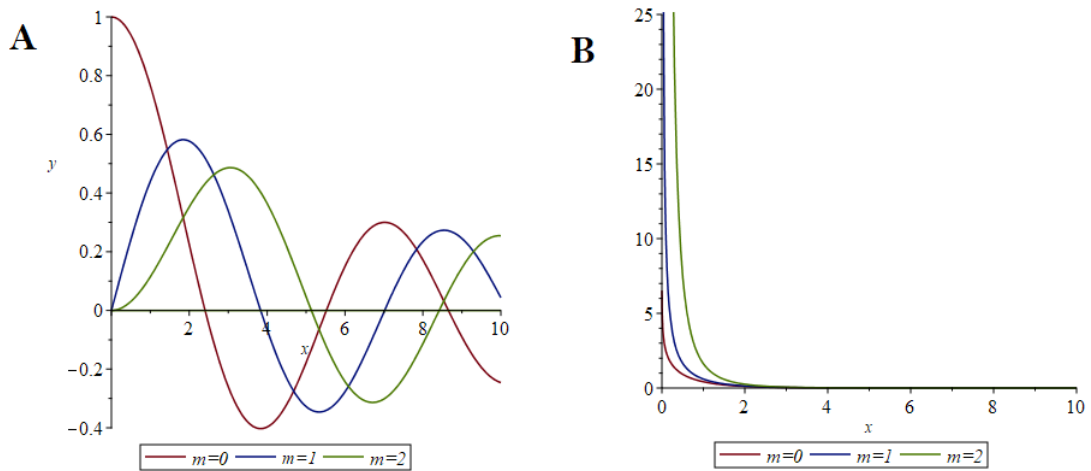


Figura 12 – Funções de Bessel (A) e Neuman (B) com $m = 0$ até $m = 2$.

termo B é necessariamente nulo. Temos então que função é $T(t) = AJ_m(k\sqrt{1 + \beta^2}t)$ em que J_m é:

$$J_m(k\sqrt{1 + \beta^2}t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\Gamma(n + 1)\Gamma(n + m + 1)} \left(\frac{k\sqrt{1 + \beta^2}t}{2} \right)^{2n+m}, \quad (4.35)$$

onde $\Gamma(n)$ é a função gama, que é uma fatorial com o argumento subtraído em 1:

$$\Gamma(n) = (n - 1)! \quad (4.36)$$

Aplicando $T(L) = 0$, temos que $k\sqrt{1 + \beta^2}L$ deve ser um zero da função de Bessel,

$$k\sqrt{1 + \beta^2}L = \alpha_{m,n}, \quad (4.37)$$

onde $\alpha_{m,n}$ é o n -ésimo zero da função de Bessel de ordem m . Então podemos reescrever k em função de $\alpha_{m,n}$ como,

$$k = \frac{\alpha_{m,n}}{\sqrt{1 + \beta^2}L} \implies k^2 = \frac{\alpha_{m,n}^2}{(1 + \beta^2)L^2}. \quad (4.38)$$

Retomando a Eq. 4.28, temos que a solução energética é:

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha_{m,n}^2}{2\mu(1 + \beta^2)L^2}, \quad (4.39)$$

e a solução de onda completa e suas energias são, respectivamente,

$$\Psi(\theta, t) = AJ_m(k\sqrt{1 + \beta^2}t) \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \exp^{i\delta m\theta}. \quad (4.40)$$

Como relatado em Niedziela (2008), os zeros da função de Bessel não podem ser obtidos *a priori*, o que significa que a constante de normalização (A) da função de onda e o valor numérico das energias tem de ser calculados numericamente. Os primeiros valores de α foram calculados usando *Python* e estão demonstrados na Tabela 5. Tomando um E_1 referencial, como $\hbar^2(2.4048)^2/2\mu(1 + \beta)L^2$, os dez primeiros níveis energéticos estão ilustrados na Figura 13.

Tabela 5 – Zeros ($\alpha_{m,n}$) da função de Bessel

$\alpha_{m,n}$		n				
		1	2	3	4	5
m	0	2.4048	5.5201	8.6537	11.7915	14.9309
	1	3.8317	7.0156	10.1735	13.3237	16.4706
	2	5.1356	8.4172	11.6198	14.7960	17.9598
	3	6.3802	9.7610	13.0152	16.2235	19.4094
	4	7.5883	11.0647	14.3725	17.6160	20.8269

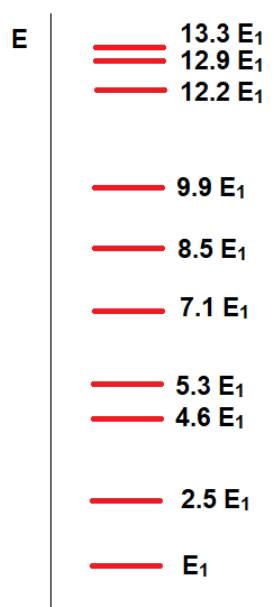


Figura 13 – Representação dos dez primeiros níveis energéticos de um cone. Espaçamentos em escala

Para a análise dos hamiltonianos extrínsecos precisamos definir as curvaturas da superfície. Sendo uma superfície de revolução, $K = 0$. A curvatura média calculada

é,

$$H(t) = \frac{\beta}{2\sqrt{1 + \beta^2 t}}. \quad (4.41)$$

Nota-se que a curvatura média tem apenas dependência em t . Nessas condições o hamiltoniano de Da Costa é:

$$\hat{H}_{dcs} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{LB} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\beta^2}{4(1 + \beta^2)t^2} \right). \quad (4.42)$$

Apesar de não obtermos a solução para Eq. 4.42, podemos analisar seu termo potencial. Nota-se que o potencial é máximo na ponta do cone e diminui rapidamente. Observa-se também que o potencial é menos intenso quando β assume valores pequenos, conforme ilustrado na Figura 14.

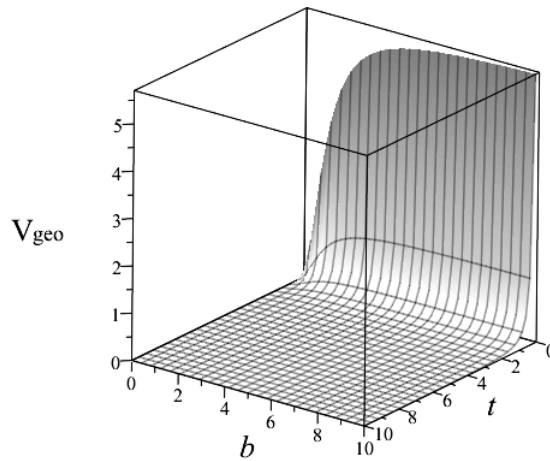


Figura 14 – Relação entre os parâmetros β , t e V_{geo} de Da Costa em um cone circular

Para a análise do Hamiltoniano de Mitchell, estudamos círculos de raio r contidos no cone (Figura 15). Neste caso, determinamos que,

$$\kappa_g = \frac{1}{r}, \quad (4.43)$$

e portanto,

$$\hat{H}_m = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{ds^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{4r^2} \right). \quad (4.44)$$

Logo, Mitchell e Da Costa produzem o mesmo Hamiltoniano, e portanto, mesmo espectro energético. Os resultados obtidos no estudo dos cones estão resumidos nas Tabelas 6 e 7.

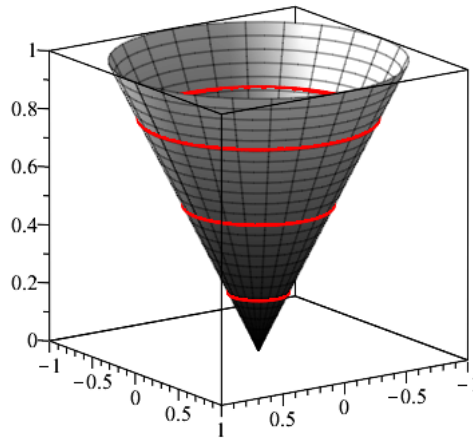


Figura 15 – Círculos paralelos (vermelho) contidos em um cone.

Tabela 6 – Hamiltonianos extrínsecos e energias do confinamento em um cone

	Hamiltoniano	Energia
Intrínseco	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{t^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{(1+\beta^2)} \frac{1}{t} \left(t \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \right]$	$\frac{\hbar^2 \alpha_{m,n}^2}{2\mu(1+\beta^2)L^2}$
Da Costa	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{LB} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\beta^2}{4(1+\beta^2)t^2} \right)$	—

Tabela 7 – Hamiltonianos extrínsecos e energias do confinamento em círculos de raio r em um cone

	Hamiltoniano	Energia (Círculos)
Da Costa	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{\kappa(s)^2}{4} \right)$	$\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (n^2 - 1/4)$
Mitchell	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{\kappa_g^2}{4} \right)$	$\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (n^2 - 1/4)$

4.1.5 Cone elíptico

Cones elípticos (Figura 16) são superfícies parametrizáveis por,

$$\mathbb{S}(\theta, t) = (at \cos \theta, bt \sin \theta, t), \quad (4.45)$$

onde a e b são deformações nos eixos. De maneira similar a cilindros elípticos descritos na Subseção 4.1.3, cones elípticos mantém a curvatura Gaussiana $K = 0$, porém, sua curvatura média torna-se,

$$H(\theta, t) = \frac{ab[(a \cos \theta)^2 + (b \sin \theta)^2 + 1]}{2t[(ab)^2 + (a \cos \theta)^2 + (b \sin \theta)^2]^{3/2}}. \quad (4.46)$$

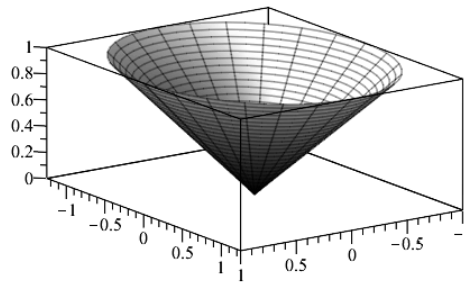


Figura 16 – Cone elíptico

Logo, o potencial de Da Costa é,

$$V_{geo} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{a^2 b^2 [(a \cos \theta)^2 + (b \sin \theta)^2 + 1]^2}{4t^2 [(ab)^2 + (a \cos \theta)^2 + (b \sin \theta)^2]^3}. \quad (4.47)$$

Nessas condições, o potencial depende de θ , t , sendo máximo quando t se aproxima de zero, e quando $\theta = \pi/2$, como ilustrado na Figura 17.

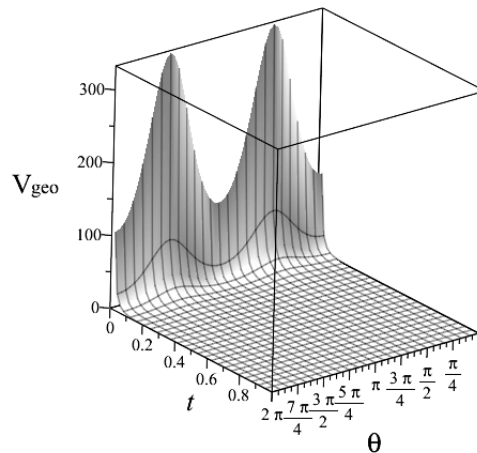


Figura 17 – Relação entre os parâmetros t , θ e V_{geo} de Da Costa em um cone elíptico

4.1.6 Esfera

Seja uma esfera \mathbb{S} de raio R (Figura 18), parametrizada em coordenadas esféricas,

$$\mathbb{S}(\theta, \phi) = (R \sin \theta \cos \phi, R \sin \theta \sin \phi, R \cos \theta), \quad (4.48)$$

com $0 \leq \theta \leq 2\pi$ representando a longitude e $0 \leq \phi \leq \pi$ representando o ângulo polar.

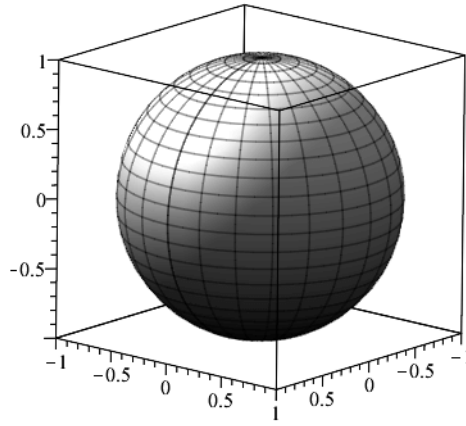


Figura 18 – Esfera

Nessas condições, o operador Laplace-Beltrami é,

$$\Delta_{LB} = \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right). \quad (4.49)$$

Aplicando a equação de Schrödinger, temos que,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi). \quad (4.50)$$

Separando a equação em $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$, tomando $l(l+1) = 2\mu ER^2/\hbar^2$ e usando m^2 como constante de separação, obtemos:

$$\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = -m^2, \quad (4.51)$$

$$\frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta = m^2. \quad (4.52)$$

Essas equações possuem solução na forma dos harmônicos esféricos (GRIF-FITHS, 2016):

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \exp^{im\phi} P_l^m(\cos \theta), \quad (4.53)$$

onde,

$$\epsilon = \begin{cases} (-1)^m & , m > 0 \\ 1 & , m \leq 0 \end{cases}$$

A solução gera o número quântico magnético m e o número quântico de momento angular l . A solução energética é apenas em função do momento angular:

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}. \quad (4.54)$$

Analisando as curvaturas, temos que a esfera possui curvatura Gaussiana $K = 1/R^2$ e curvatura média $H = 1/R$. Percebe-se então que os hamiltonianos intrínseco e de Da Costa são iguais para uma esfera, uma vez que $H^2 - K = 0$.

Para o caso de curvas, as únicas geodésicas são os círculos máximos, ou seja, no equador da esfera (SANTOS, 2009). Escolhemos então analisar os círculos paralelos na superfície da esfera (Figura 19).

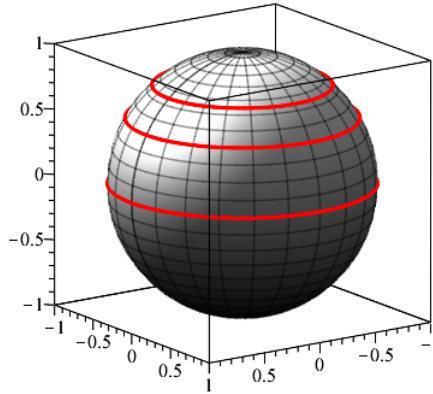


Figura 19 – Círculos de raio r (vermelho) contidos na esfera.

Esses paralelos possuem,

$$\kappa_g = \frac{\sqrt{R^2 - r^2}}{rR}, \quad (4.55)$$

onde R é o raio da esfera e r é o raio do círculo. Desse modo,

$$\hat{H}_m = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{ds^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{4r^2} + \frac{1}{4R^2} \right). \quad (4.56)$$

Nota-se que o hamiltoniano de Mitchell difere da modelagem intrínseca (exceto no equador, onde é igual). Nessa modelagem quanto mais próximo dos polos, mais intenso é o potencial atrativo gerado como mostrado na Figura 20.

Os resultados obtidos estão resumidos nas Tabelas 8 e 9.

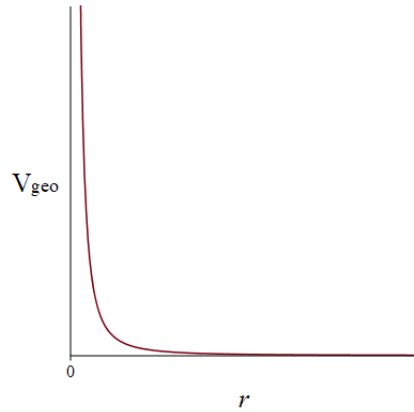


Figura 20 – Relação entre raio do paralelo (r) e potencial atrativo V_{geo} .

Tabela 8 – Hamiltonianos extrínsecos e energias do confinamento em uma esfera de raio R

	Hamiltoniano	Energia
Intrínseco	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]$	$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}$
Da Costa	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{LB}$	$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}$

Tabela 9 – Hamiltonianos extrínsecos e energias do confinamento em círculos de raio r em uma esfera de raio R

	Hamiltoniano	Energia (Círculos)
Da Costa	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{\kappa(s)^2}{4} \right)$	$\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (n^2 - 1/4)$
Mitchell	$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{\kappa_g^2}{4} + \frac{1}{2R^2} \right)$	$\frac{\hbar^2 n^2}{2\mu r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{4r^2} - \frac{1}{4R^2} \right)$

4.1.7 Esferoide

Outro caso que podemos analisar as esferoides, que são o conjunto de superfícies parametrizáveis por:

$$\mathbb{S}(\theta, \phi) = (a \sin \theta \cos \phi, b \sin \theta \sin \phi, c \cos \theta), \quad (4.57)$$

onde a , b e c são os semi-eixos do esferoide. Se $a = b = c$, retomaremos ao caso da esfera. Se $a \neq b \neq c$ teremos um esferoide triaxial ou escaleno. Caso $c < a$, classificaremos como um esferoide oblato, e se $c > a$, prolato (Figura 21).

Para essa parametrização, a curvatura total e a curvatura média são respectivamente:

$$K(\theta, \phi) = \frac{a^2 b^2 c^2}{[a^2 b^2 \cos^2(\phi) + c^2 (b^2 \cos^2(\theta) + a^2 \sin^2(\theta)) (\sin^2(\phi))]^2}, \quad (4.58)$$

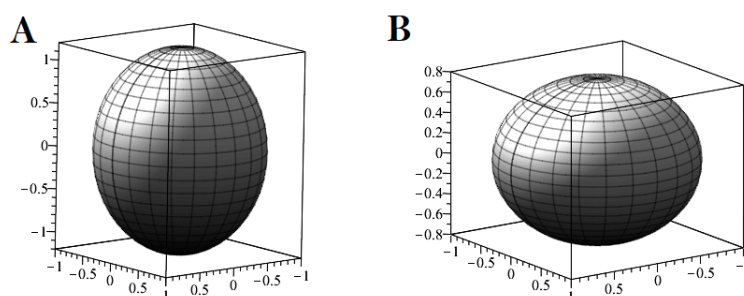


Figura 21 – Esferoide prolato (A); oblato (B).

$$H(\theta, \phi) = \frac{abc[3(a^2 + b^2) + 2c^2 + (a^2 + b^2 - 2c^2) \cos(2\phi) - 2(a^2 - b^2) \cos(2\theta) \sin^2(\phi)]}{8[a^2b^2 \cos^2(\phi) + c^2(b^2 \cos^2(\theta) + a^2 \sin^2(\theta))(\sin^2(\phi))^{3/2}}. \quad (4.59)$$

Entretanto estamos interessados no potencial geométrico, que é $V_{geo} \propto (H^2 - K)$. Podemos analisar o potencial induzido para os três conjuntos de superfícies (Figura 22). Como previamente demonstrado, para uma esfera o potencial é nulo para toda a superfície. Devido à simetria, o potencial é variante apenas com ϕ , sendo máximo quando $\phi = \pi/2$ e nulo quando for $\phi = 0 = \pi$. Ou seja, o potencial de Da Costa no esferoide é máximo na região do equador e diminui à medida que nos deslocamos aos polos.

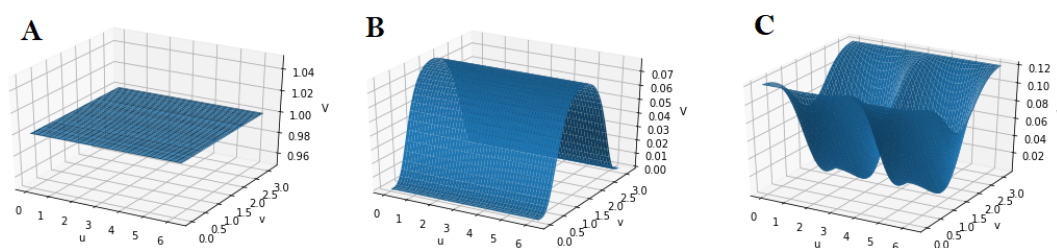


Figura 22 – Gráfico do potencial geométrico de Da Costa (V) para uma esfera (A); esferoide prolato (B); elipsoide escaleno (C).

4.2 Simulações Computacionais

Nessa seção faremos uma breve exploração das propriedades físico-químicas que podem ser extraídas das modelagens teóricas descritas na Seção 4.1, a fim de ilustrar possíveis aplicações destas. Optamos por estudar dopagens, densidade eletrônica e analisar a influência dos efeitos geométricos na acidez-basicidade de nanoestruturas funcionalizadas.

4.2.1 Estudos de dopagem

Uma das possíveis aplicações da modelagem de Mitchell descrita nas seções anteriores é investigar a influência da topologia na dopagem de nanoestruturas. Simulamos duas superfícies análogas ao grafeno composta por boro-nitrogênio ($h\text{-BN}^4$) dopadas com faixas de carbono. A escolha do $h\text{-BN}$ foi motivada por essa estrutura ser tipicamente isolante, concentrando as transições eletrônicas majoritariamente na faixa de dopagem. Analisamos então os efeitos da curva ser aberta ou fechada nessa nanoestrutura (Figura 23).

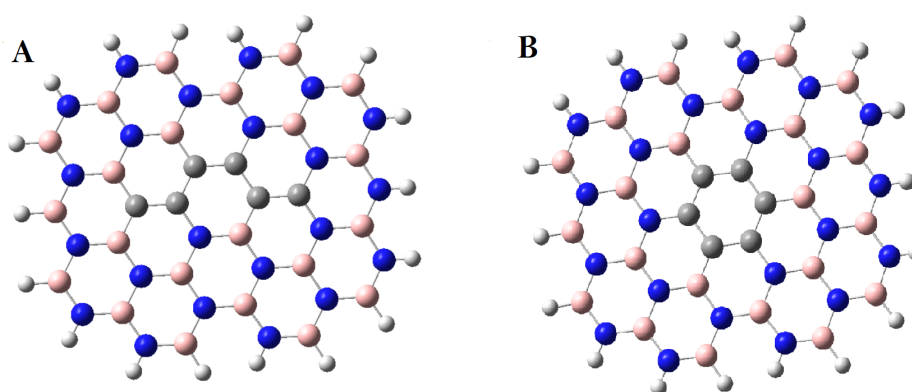


Figura 23 – Estruturas de $h\text{-BN}$ dopadas com faixa carbono (A) aberta e fechada (B).

Analisando os orbitais de fronteira, especificamente o HOMO, nota-se que ele é predominante na faixa de carbonos (Figura 24).

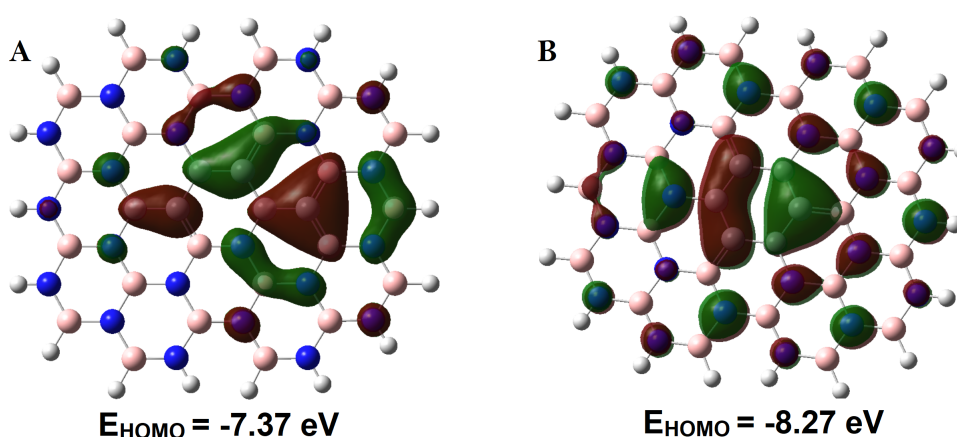


Figura 24 – Energias e orbitais HOMO da faixa (A) aberta e (B) fechada.

A topologia da curva parece de fato afetar o sistema físico como modelado pela modelagem de Mitchell descrito na Subsecção 4.1.1. Enquanto a faixa aberta assemelha-se a uma reta num plano, de curvatura nula, a curva fechada possui um

⁴ Do inglês: Hexagonal Boron-Nitride

potencial geométrico induzido pela sua geodésica, gerando uma redução na energia do estado ligado de 0,9 eV.

4.2.2 Fulerenos

Inicialmente, simulamos dois tipos de fulerenos para comparar os efeitos da geometria na densidade eletrônica. O *buckminsterfullerene* C_{60} de simetria I_h e o C_{70} de simetria D_{5h} (HIRSCH, 2003). A densidade eletrônica está ilustrada nas Figuras 25 e 26.

As ligações e a estrutura das fulerenos simulados se mostraram condizentes com resultados experimentais e computacionais previamente publicados (RAO et al., 1995). Como esperado, o C_{60} não apresentou qualquer variação de densidade eletrônica em sua superfície. Porém, o C_{70} apresentou variações de $\pm 0,012$ entre o equador e o polo. Essa variação condiz com a modelagem extrínseca. A modelagem de Da Costa para uma esfera gera uma solução homogênea de densidade de carga pela estrutura, enquanto para um esferoide, os elétrons do sistema estão sujeitos ao potencial atrativo descrito na seção 4.1.7, sendo este mais intenso no equador.

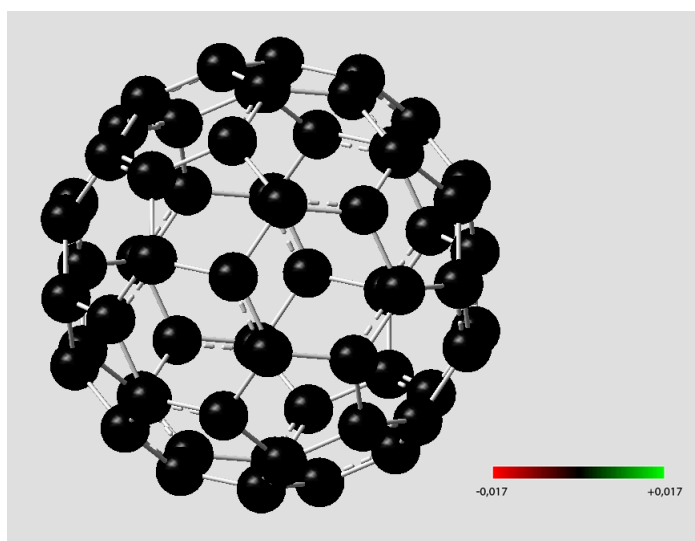


Figura 25 – Densidade eletrônica do C_{60}

4.2.3 Nanocones

Analisando nanocones, modelamos uma estrutura com um pentágono, gerando um cone com ângulo α de $112,86^\circ$ (Figura 27).

Verificamos que há um leve acúmulo de carga na ponta do nanocone (Figura 28), em concordância com a modelagem de Da Costa descrita na Subseção 4.1.4.

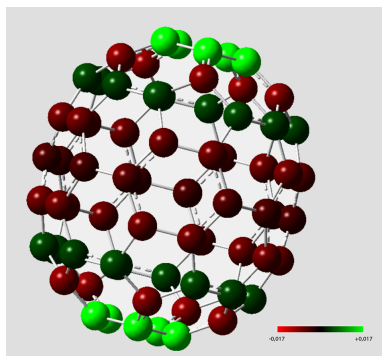
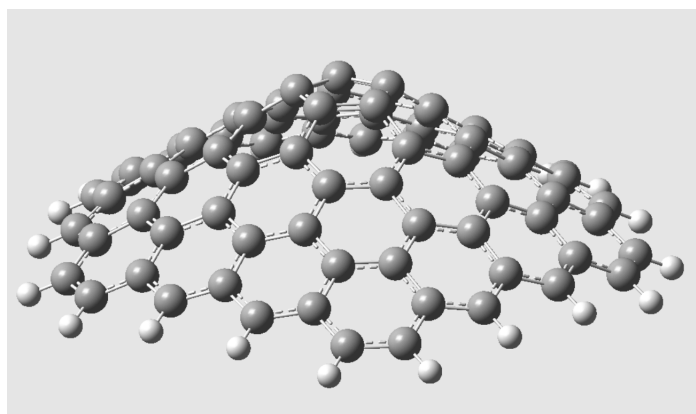
Figura 26 – Densidade eletrônica do C_{70} 

Figura 27 – Estrutura do nanocone estudado.

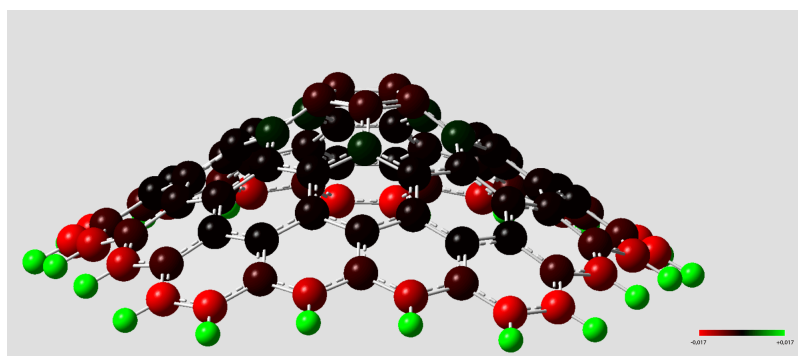


Figura 28 – Densidade eletrônica no nanocone estudado.

4.2.4 Nanotubos elípticos

De maneira semelhante simulamos nanotubos de carbono elípticos, com e sem deformação perpendicular ao eixo do nanotubo como mostrado na Figura 29.

Enquanto a densidade eletrônica é homogênea no nanotubo não deformado, o nanotubo deformado parece exibir concentração de carga nas mesmas regiões descritas pela modelagem de Da Costa (Subseção 4.1.3).

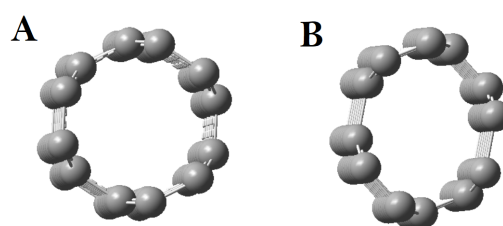


Figura 29 – Nanotubos (3,3) sem deformação **(A)** e com deformação de 15% perpendicular ao nanotubo **(B)**.

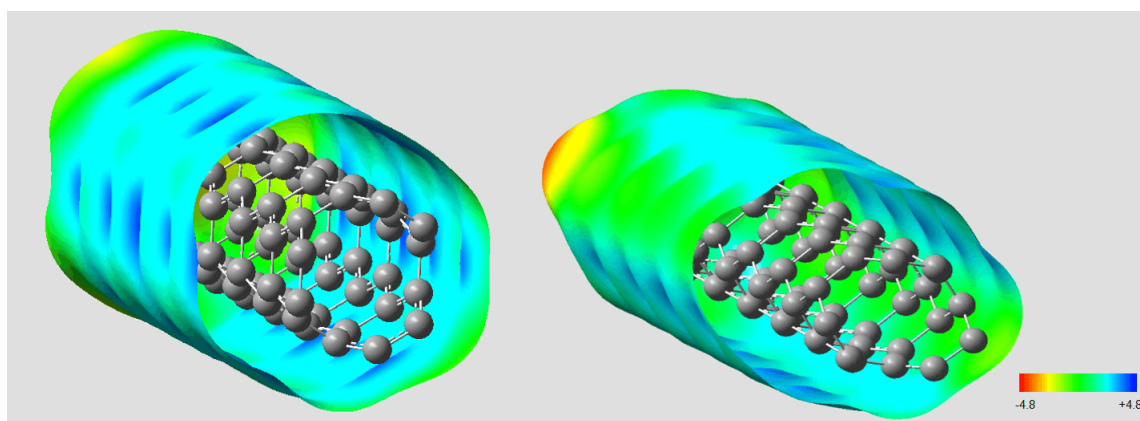
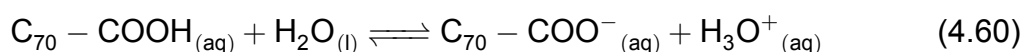


Figura 30 – Densidade eletrônica em nanotubos sem deformação e com deformação perpendicular ao eixo.

4.2.5 Funcionalizações, efeitos geométricos e pKa

Uma das implicações diretas desse gradiente de densidade eletrônica é o impacto da funcionalização em diferentes regiões desse fullereno. Esse tipo de funcionalização já é utilizada para aumentar a solubilidade de fullerenos e estudar sua interação em sistemas biológicos (YE et al., 2015).

Um fullereno funcionalizado com um grupo ácido carboxílico $C_{70}-COOH$ possui um hidrogênio ácido⁵ que pode ser ionizado, cuja reação é,



Temos que essa reação possui constante de acidez (K_a),

$$K_a = \frac{[C_{70}-COO^{-}][H_3O^{+}]}{[C_{70}-COOH]} \quad (4.61)$$

⁵ O leitor que deseja se aprofundar em equilíbrios químicos e acidez/basicidade pode consultar (ATKINS; DE PAULA, 2014).

Por definição, o pK_a é,

$$pK_a = -\log K_a \quad (4.62)$$

Compostos com acidez elevada, tendem a deslocar o equilíbrio da Eq. 4.60 no sentido da formação dos produtos, aumentando o K_a , e reduzindo o pK_a .

Dentro dessa dinâmica, existem funcionalizações em compostos que podem incluir grupos *elétron-retiradores* ou *elétron-doadores*. Grupos *elétron-retiradores*, e.g. halogênios, afastam a densidade eletrônica do sítio ácido, diminuindo seu pK_a , enquanto os grupos *elétron-doadores* e.g. grupos alquila, atuam no sentido inverso, aumentando a densidade eletrônica e, conseqüentemente, diminui a acidez do sítio. Por exemplo, podemos citar a comparação da acidez e comprimento da ligação O–H entre o fenol (C_6H_6O), 4-metilfenol (C_7H_8O) e o 4-clorofenol (C_6H_5OCl) na Tabela 10 e ilustrados na Figura 31. Os valores de pK_a são experimentais (HAYNES, 2016) e o comprimento da ligação foi obtido via DFT-B3LYP/6-311+G(d,p).

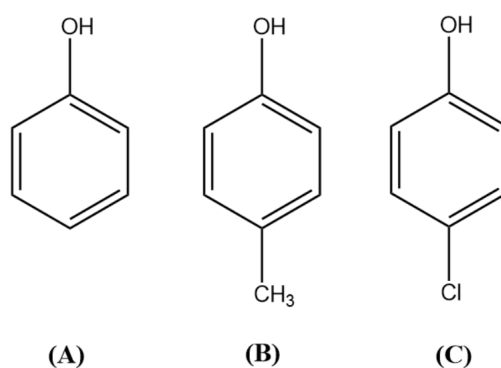


Figura 31 – Estrutura do fenol (A), 4-metilfenol (B) e 4-clorofenol (C)

Tabela 10 – pK_a experimental e comprimento da ligação O–H do fenol, 4-metilfenol (elétron-doador) e o 4-clorofenol (elétron-retirador)

	pK_a	O–H (Å)
4-metilfenol	10.26	0,96982
fenol	9.99	0,96993
4-clorofenol	9.41	0,97015

É notável que a adição de um grupo *elétron-doador* aumenta o pK_a e diminui o comprimento da ligação O–H. Ainda, que a variação de 1.1×10^{-4} Å já altera o pK_a em 0,27.

Estudamos então a adição grupo ácido carboxílico em diferentes regiões do fulereno: o C_{70} -COOH (a) no equador e o C_{70} -COOH (b) próximo ao polo. Esses compostos estão ilustrados na Figura 32.

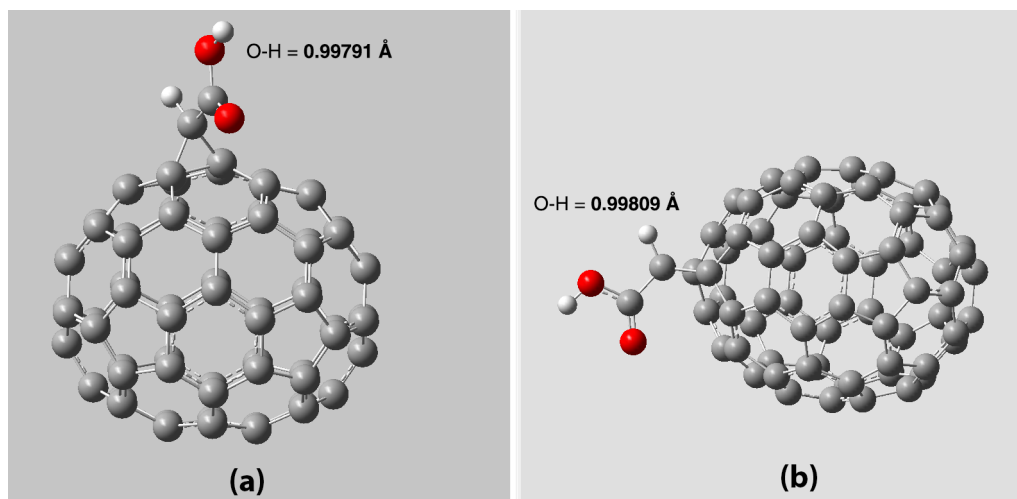


Figura 32 – Comparação entre funcionalização do C_{70} -COOH no equador (a) e no polo (b), e o tamanho da ligação do hidrogênio ácido.

Nota-se que em comparação com o polo, o equador possui o tamanho da ligação O-H 1.9×10^{-4} Å maior. Tal resultado é condizente com modelo proposto na Subseção 4.1.7: o equador possui uma maior densidade de elétrons devido ao potencial induzido por geometria, gerando um efeito elétron-doador. Além disso, podemos inferir que a variação de pK_a será significativa, devido à magnitude da variação do comprimento da ligação. Em estudos futuros, os valores pK_a exatos serão obtidos computacionalmente (SARACINO; IMPROTA; BARONE, 2003).

5 Conclusões

Analizamos uma série de superfícies análogas a nanoestruturas. Estudamos suas funções de onda, potenciais induzidos por geometria e energias associadas. Obtivemos as soluções intrínsecas e exploramos os elementos de geometria diferencial que surgem nestas modelagens. Foram observadas propriedades físico-químicas simuladas computacionalmente em acordo com o modelo teórico, sobretudo na distribuição da densidade eletrônica em nanoestruturas. Contudo, em alguns casos, mesmo modelagens diferentes geram apenas pequenas variações energéticas. Porém, os modelos estudados têm possíveis aplicações práticas: o hamiltoniano de Mitchell aparenta ser capaz de modelar estruturas finas de dopagem contidas em nanoestruturas, e a modelagem de Da Costa proporciona uma ferramenta para o estudo de propriedades como acidez/basicidade em nanoestruturas.

Referências

ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. *Mathematical methods for physicists*. [S.l.]: AAPT, 1999.

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, 10 2016. ISSN 0259-9791. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10910-016-0652-5>>.

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

DO CARMO, M. P. *Differential Geometry of Curves and Surfaces: Revised and Updated Second Edition*. [S.l.]: Prentice-Hall, 2016.

FILGUEIRAS, C.; MORAES, F. Extensões auto-adjuntas de operadores em mecânica quântica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 29, n. 1, p. 11–13, 2007.

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.; GOMPERS, 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.

GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2016. ISBN 9781107179868. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=0h-nDAAQBAJ>>.

GUPTA, S.; SAXENA, A. Geometrical interpretation and curvature distribution in nanocarbons. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 7, p. 0–11, 2011. ISSN 00218979.

GUPTA, S.; SAXENA, A. A topological twist on materials science. *MRS Bulletin*, v. 39, n. 03, p. 265–279, 2014. ISSN 0883-7694. Disponível em: <http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0883769414000281>.

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

HIRSCH, A. *Fullerenes and Related Structures*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2003. (Topics in Current Chemistry). ISBN 9783540681175.

KREJČÍŘÍK, D. Quantum strips on surfaces. *Journal of Geometry and Physics*, v. 45, n. 1, p. 203 – 217, 2003. ISSN 0393-0440. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0393044002001468>>.

MITCHELL, K. A. Gauge fields and extrapotentials in constrained quantum systems. *Physical Review A*, v. 63, n. 4, p. 042112, 3 2001. ISSN 1050-2947. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.63.042112>>.

NIEDZIELA, J. Bessel Functions and Their Applications. *University of Knoxville, Tennessee*, p. 1–4, 2008. Disponível em: <<http://sces.phys.utk.edu/~moreo/mm08/niedzilla.pdf>>.

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

ONOE, J.; ITO, T.; SHIMA, H.; YOSHIOKA, H.; KIMURA, S.-I. Observation of Riemannian geometric effects on electronic states. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 98, n. 2, p. 27001, 4 2012. ISSN 0295-5075. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/98/i=2/a=27001?key=crossref.d522829584099d0573377728a756825f>>.

POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V.; OLEINIK, G. S.; KURDYUMOV, A. V.; BARTNITSKAYA, T. S.; POKROPIVNY, A. V.; SISONYUK, A. G.; SHEICHENKO, D. M. Boron Nitride Analogs of Fullerenes (the Fulborenes), Nanotubes, and Fullerites (the Fulborenites). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 154, n. 1, p. 214–222, 2000. ISSN 00224596. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459600988388>>.

RAO, C. N.; SESHADRI, R.; GOVINDARAJ, A.; SEN, R. Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures. *Materials Science and Engineering R*, v. 15, n. 6, p. 209–262, 1995. ISSN 0927796X.

SANTOS, R. S. *Geodésicas em Superfícies de Revolução no R3*. 2009. Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), Trabalho de Conclusão de Curso.

SARACINO, G. A.; IMPROTA, R.; BARONE, V. Absolute pKadetermination for carboxylic acids using density functional theory and the polarizable continuum model. *Chemical Physics Letters*, v. 373, n. 3-4, p. 411–415, 2003. ISSN 00092614.

SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, v. 384, n. 6, p. 489–527, 1926. ISSN 15213889.

SILVA, L. C. da; BASTOS, C. C.; RIBEIRO, F. G. Quantum mechanics of a constrained particle and the problem of prescribed geometry-induced potential. *Annals of Physics*, v. 379, p. 13–33, 4 2017. ISSN 00034916. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003491617300593>>.

YE, S.; ZHOU, T.; CHENG, K.; CHEN, M.; WANG, Y.; JIANG, Y.; YANG, P. Carboxylic Acid Fullerene (C60) Derivatives Attenuated Neuroinflammatory Responses by Modulating Mitochondrial Dynamics. *Nanoscale Research Letters*, *Nanoscale Research Letters*, v. 10, n. 1, 2015. ISSN 1556276X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s11671-015-0953-9>>.