

**O Cálculo da Capacitância em Sistemas Quânticos :
Uma Abordagem por Primeiros Princípios
e Aplicações ao Estudo de Nanoestruturas**

Angélica Melo de Oliveira

Angélica Melo de Oliveira

**O Cálculo da Capacitância em Sistemas Quânticos :
Uma Abordagem por Primeiros Princípios
e Aplicações ao Estudo de Nanoestruturas**

Dissertação de Mestrado

Belo Horizonte, MG, BRASIL
2009

**O Cálculo da Capacitância em Sistemas Quânticos :
Uma Abordagem por Primeiros Princípios
e Aplicações ao Estudo de Nanoestruturas**

Angélica Melo de Oliveira

Orientador: Prof. Mário Sérgio Carvalho
Mazzoni

Dissertação de mestrado apresentada
ao curso de Mestrado em Física da
Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, MG, Brasil
Agosto de 2009

À minha família.

“Linha severa da longínqua costa —
Quando a nau se aproxima ergue-se a encosta
Em árvores onde o Longe nada tinha;
Mais perto, abre-se a terra em sons e cores:
E, no desembarcar, há aves, flores,
Onde era só, de longe a abstrata linha.”

Tirado do poema Horizonte, de Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

A Deus,

Ao Professor Mário Sérgio, pela sua orientação, paciência e incentivo nesse trabalho, e pelo exemplo de pessoa e profissional que ele é.

Ao Professor Hélio Chacham, pelas discussões e idéias que ajudaram a construir essa dissertação.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

A todos os amigos do grupo de estrutura eletrônica, pela disponibilidade em ajudar sempre.

Ao amigo Carlos Moreira, por todas as contribuições acadêmicas e pessoais que já me fez.

Ao César Nardelli e Cássia Tello pelos momentos felizes e inúmeras risadas que demos juntos.

A Maria Fernanda por ser minha amiga de longa data.

Aos meus irmãos de consideração Leandro, Ana, Kelson, Adriano e Daniel, pelas várias aventuras já vividas.

A Sônia e João por me acolherem sempre que precisei.

Ao Fred, pelo carinho e amor de sempre, e pela compreensão nas horas difíceis.

A minha avó Zilda, pelas orações em dias de prova, pela força que me passa e pela infinita dedicação a nossa família.

A minha mãe por seu amor e orgulho, por sua sinceridade e coragem, que lhe fazem a melhor mãe do mundo.

Ao meu avô Geraldo por ser meu primeiro incentivador e encorajador, me aconselhando sempre: “O estudo em primeiro lugar”.

Ao meu tio Marcos, por sua generosidade e companherismo, e por sempre me ensinar o valor do estudo e do conhecimento.

A ambos, avô e tio, por me amarem como filha.

A minha família, por ser meu maior motivo e minha base nessa vida.

Por fim, agradeço a FUMP, pela assistência, e a CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Classicamente, a capacitância de um sistema é determinada através da razão entre uma quantidade fixa de carga e a diferença de potencial eletrostático requerida no processo de carga. No entanto, em sistemas quânticos, há outros termos de energia que devem ser levados em conta no cálculo da capacitância. Neste trabalho, realizamos um estudo sobre a determinação dessa propriedade em nanoestruturas a partir do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Analisamos as duas principais abordagens presentes na literatura, distinguindo as contribuições clássicas e quânticas para a capacitância total, e as aplicamos ao cálculo dessa propriedade em materiais nanoestruturados, como fulerenos. Investigamos as variações da capacitância quando o material é colocado na presença de gases, o que pode ser relevante na construção de sensores capacitivos. Tentamos também estabelecer uma correspondência com a física de pontos quânticos.

ABSTRACT

Classically, the capacitance of a system is determined by the ratio between a fixed amount of charge and the difference in the electrostatic potential required in the charging process. However, in quantum systems, there are additional energy terms which have to be taken into account in the capacitance calculation. In this work, we perform a study related to the determination of this property in nanostructures within the formalism of the Density Functional Theory (DFT). We analyze the two main approaches in the literature, distinguishing between the classical and quantum contributions for the total capacitance, and we apply them to the calculation of this property in nanostructured materials, such as fullerenes. We investigate the changes in the capacitance when the material is placed in the presence of gases, which may be relevant to the construction of capacitive sensors. We also try to establish a correspondence with the physics of quantum dots.

Índice

1	Introdução	1
2	Teoria do Funcional da Densidade	7
2.1	Introdução	7
2.2	Equação de Schroedinger para muitos elétrons	7
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	9
2.4	Teoria do Funcional da Densidade	10
2.5	Equações de Kohn-Sham	12
2.6	Aproximações para o funcional de troca-correlação	15
2.7	O Pseudopotencial	16
2.8	Combinação linear de orbitais atômicos	20
2.9	Implementação do método <i>ab initio</i> , SIESTA	22
2.10	Relaxação estrutural	24
3	Cálculo da capacitância no formalismo DFT	26
3.1	Introdução	26
3.2	O método da transição entre estados de carga	26
3.3	Capacitâncias clássica e quântica dentro do formalismo DFT	30
4	Resultados	37
4.1	C_{60} : capacitâncias clássica e quântica	37
4.2	Adsorção de oxigênio e capacitância	39

4.3	$C_{60} + O_2$: cálculo da capacitância	41
4.4	A molécula de benzeno: aspectos estruturais e capacitância . . .	42
4.5	Fulereo recoberto com cálcio	44
4.6	Conexão com experimentos: pontos quânticos	48
5	Conclusões	51

Lista de Figuras

1.1	Carbono em duas formas alotrópicas: grafite e diamante	1
1.2	Fulereo	2
1.3	Tipos distintos de nanotubo de carbono: nanotubos armchair, zig-zag e quiral.	3
1.4	Figura esquemática de um sensor químico de gases. Podemos ver as camadas do substrato e a rede de nanotubos de carbono depositada em sua superfície [5].	4
1.5	A curva vermelha representa a variação da capacitância da rede de nanotubos devido a exposição aos gases DMP e DMMP, que é feita entre intervalos periódicos de tempo [5].	4
1.6	Em (a) a capacitância clássica domina, e em (b) a capacitância quântica domina a resposta capacitiva [5].	5
2.1	Ciclo de autoconsistência.	15
3.1	Gráfico da energia de formação $E_{Form}^{(q)}$ em função do potencial químico μ . A inclinação de cada reta é dada pelo estado de carga q do sistema.	27
4.1	A figura mostra a molécula de C_{60} (a), e seus autovalores de Konh-Sham (b). O nível de Fermi foi deslocado para o zero.	37
4.2	Distribuição espacial da carga adicional no C_{60}	38
4.3	Duas vistas ((a) e (b)) de uma molécula de oxigênio adsorvida na superfície do C_{60}	40
4.4	Gráficos da projeção da densidade de estados para os sistemas: (a) fulereo, (b) fulereo com oxigênio. As linhas sólidas representam os estados com spin up e down dos carbonos, e as linhas tracejadas do oxigênio.	40

4.5	Duas vistas ((a) e (b)) da densidade eletrônica relativa aos primeiros níveis desocupados para o sistema $C_{60} + O_2$. Vemos que tanto os átomos de carbono como a molécula de oxigênio contribuem para esses estados. . . .	41
4.6	Duas vistas ((a) e (b)) da molécula de benzeno adsorvida na superfície do C_{60}	42
4.7	Densidade de estados projetada em (a) fulereno e (b) fulereno com benzeno adsorvido. As linhas sólidas e tracejadas representam as contribuições dos átomos de carbono do fulereno e do benzeno, respectivamente.	43
4.8	Duas vistas ((a) e (b)) da densidade eletrônica referente aos primeiros estados desocupados do sistema $C_{60} + C_6H_6$	44
4.9	A figura mostra a molécula de $C_{60}Ca_{32}$ (a), e seus autovalores de Konh-Sham (b). O nível de Fermi foi deslocado para o zero.	45
4.10	Medidas de espectroscopia de massa para aglomerados formados por carbono e cálcio. A abscissa representa o número x de átomos de cálcio [24]. . . .	45
4.11	Duas vistas ((a) e (b)) da molécula de oxigênio adsorvida na superfície do $C_{60}Ca_{32}$	46
4.12	Painel inferior: Densidade de estados para spin up e down do sistema $C_{60}Ca_{32} + O_2$ projetada nos átomos de carbono, cálcio e oxigênio (linhas sólida, pontilhada e tracejada, respectivamente). Painel superior: o mesmo para o sistema $C_{60}Ca_{32}$	47
4.13	Duas vistas ((a) e (b)) da representação da densidade eletrônica relativa aos primeiros estados desocupados para o sistema $C_{60}Ca_{32} + O_2$	47
4.14	Picos de condutância para um ponto quântico de GaAs-AlGaAs [26]. . . .	48
4.15	Esquema para descrição das propriedades de um ponto quântico [26]. . . .	49
4.16	Representação esquemática de uma molécula de C_{60} ligada a eletrodos de ouro. Fonte: http://cms.uni-konstanz.de/physik/scheer/research/research/ . . .	49

Capítulo 1

Introdução

O átomo de carbono possui uma alta versatilidade química que o permite formar uma gama enorme de materiais estáveis e com propriedades diversas. A aplicação de alguns de seus compostos já está amplamente inserida em nosso cotidiano, desde a fabricação de combustíveis indo até a um simples lápis de escrever. Atualmente, na ciência, uma das áreas mais promissoras de pesquisa sobre materiais é baseada em nanoestruturas de carbono. Até a descoberta do fulereno, em 1985, as formas cristalinas do carbono mais estudadas eram o grafite e o diamante, que são mostradas na figura 1.1. A altas temperaturas, por sua vez, já eram conhecidas algumas cadeias lineares e aglomerados, mas a obtenção experimental do fulereno alavancou a chamada nanociência. A tamanha importância daquele experimento foi reconhecida em 1996, quando os pesquisadores Kroto, Curl e Smalley, receberam o prêmio Nobel de Química pela descoberta [1].

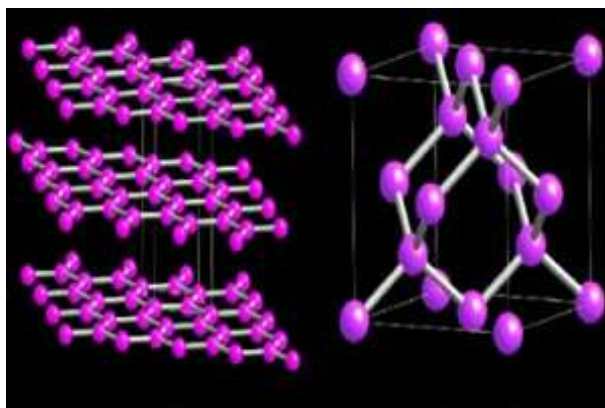


Figura 1.1: Carbono em duas formas alotrópicas: grafite e diamante

Utilizando raio laser, eles vaporizaram amostras de grafite e analisaram o vapor de carbono condensado por espectroscopia de massa. Eles obtiveram um pico especialmente estável para o aglomerado com sessenta átomos, que foi chamado de fulereno C_{60} . Propuseram para sua geometria a forma de um dos sólidos semi-regulares de Arquimedes, que são estruturas esféricas com alta simetria. No caso do fulereno, os sessenta átomos de carbono ocupam os vértices de um icosaedro truncado. Sua geometria pode ser vista na figura 1.2,

e lembra a forma de uma bola de futebol, apresentando vinte faces hexagonais e doze pentagonais. As ligações entre os carbonos são semelhantes às do tipo σ na hibridização sp^2 , deixando assim um mar de elétrons π rodeando as camadas interna e externa do fulereno. Sua estrutura eletrônica apresenta um gap de energia entre os estados ocupados e desocupados de aproximadamente 1.60eV.

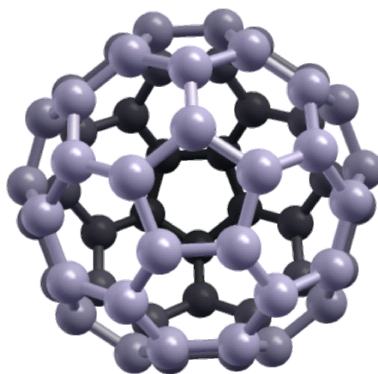


Figura 1.2: Fulereno

As tentativas de otimização da produção de C_{60} acabaram levando à obtenção [2], em 1991, de estruturas cilíndricas, alongadas, de diâmetros nanométricos e de paredes múltiplas que foram denominadas nanotubos de carbono. Dois anos mais tarde, foi estabelecido um protocolo [3] para a síntese de nanotubos de parede única baseado na adição de um catalizador, como níquel ou cobalto, no experimento de arco voltaico. Outras técnicas de síntese foram desenvolvidas posteriormente, como deposição química na fase vapor. Tão logo as técnicas de produção em massa se aperfeiçoaram, resultados teóricos mostraram que as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos eram especialmente interessantes, e poderiam, potencialmente, encontrar muitas aplicações em nanotecnologia. Por exemplo, nanotubos podem ser metálicos ou semicondutores dependendo de aspectos geométricos, e, apesar de serem facilmente dobráveis, são extremamente resistentes a distensões. A figura 1.3 ilustra diferentes tipos de nanotubos. Podemos imaginá-los como advindos das diferentes maneiras de se dobrar uma folha de grafeno para formar um cilindro.

Dentre as várias possíveis aplicações de nanoestruturas de carbono, uma particularmente promissora refere-se à construção de sensores capacitivos para gases. Por exemplo, E. S. Snow et al [4] mostraram que nanotubos de carbono apresentam respostas capacitivas tais que permitiriam a identificação de uma variedade de gases. Pesquisadores tem testado esses dispositivos para detectar uma ampla variedade de vapores químicos e gases incluindo agentes explosivos, tóxicos e como testes médicos para caracterizar a concentração alcóolica na respiração. De forma geral, o funcionamento de um nanosensor qualquer é baseado na variação de uma certa propriedade do sistema de referência quando

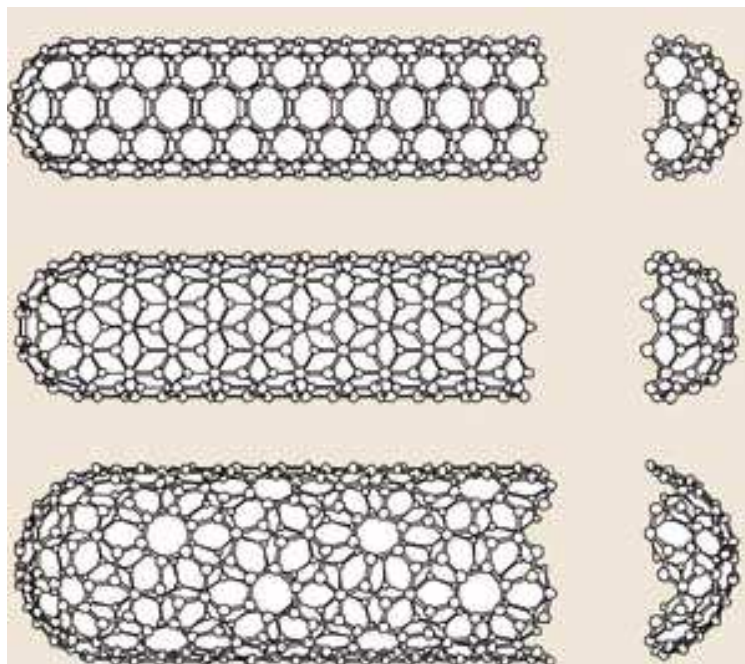


Figura 1.3: Tipos distintos de nanotubo de carbono: nanotubos armchair, zig-zag e quiral.

na presença de uma outra espécie, que precisa ser detectada. Como várias nanoestruturas, entre as quais fulerenos e nanotubos, são compostos apenas por átomos de superfície, espera-se que moléculas adsorvidas tenham uma propensão maior a interferir e alterar suas propriedades elétricas. Por isso tais estruturas devem ser, de fato, boas candidatas à detecção de outras moléculas.

Em um segundo artigo [5], E. S. Snow e F. K. Perkins, montaram um sensor capacitivo no qual uma rede de nanotubos de carbono é o agente detector. Uma figura esquemática do sensor pode ser vista na figura 1.4, que mostra que ele é composto por um substrato de silício e uma camada de óxido de silício sobre o qual é crescido uma rede de nanotubos de carbono, que é exposto a uma variedade de vapores químicos. Essa rede consiste de uma combinação aleatória de nanotubos de carbono de parede simples, metálicos e semicondutores, que estão interconectados eletricamente, de tal forma que a rede como um todo se comporta de forma similar a um filme fino semicondutor. Eletrodos intercalados de Ti/Au são depositados em cima da rede de nanotubos. Uma diferença de potencial é aplicada entre o substrato e os nanotubos. Para as medidas de capacitância, a rede de nanotubos de carbono forma um arranjo de nanoeletrodos que servirá como uma das placas do capacitor, com a outra placa sendo formada pelo substrato de silício.

Os resultados para dois tipos de gases testados, o dimethylphosphite (DMP) ($((CH_3O)_2P(O)H)$) e o dimethylmethylphosphonate (DMMP) ($((CH_3O)_2P(O)CH_3)$), são mostrados na figura 1.5. A curva vermelha representa a variação da capacitância da rede de nanotubos devido a exposição aos gases, que é feita entre intervalos periódicos de tempo. Vemos que as curvas apresentam variações características. O interessante é que esses vapores são compostos

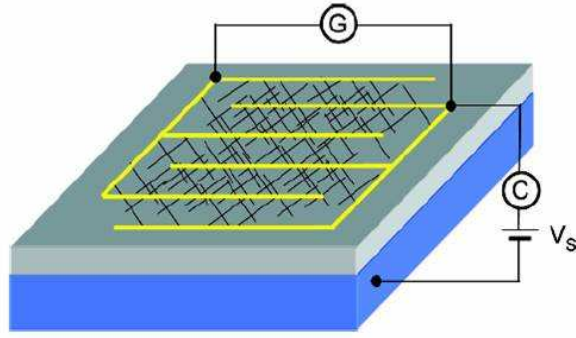


Figura 1.4: Figura esquemática de um sensor químico de gases. Podemos ver as camadas do substrato e a rede de nanotubos de carbono depositada em sua superfície [5].

por moléculas que diferem apenas pela substituição de um grupo funcional metil- CH_3 no lugar de um átomo de H do DMP. Isso mostra o grau de sensibilidade que tais sensores podem ter.

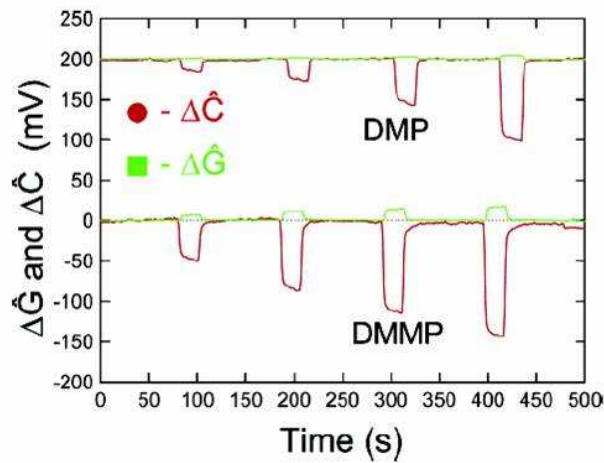


Figura 1.5: A curva vermelha representa a variação da capacitância da rede de nanotubos devido a exposição aos gases DMP e DMMP, que é feita entre intervalos periódicos de tempo [5].

Como poderíamos calcular a resposta capacitiva de uma nanoestrutura? Essa questão é pertinente, uma vez que, na escala nanométrica, teremos efeitos quânticos que adicionam novas contribuições à energia, afetando assim o cálculo da capacitância. Por exemplo, em sistemas macroscópicos, cargas adicionais distribuem-se em um material de forma a minimizar a energia eletrostática. Isso leva a uma capacitância que depende apenas de fatores geométricos. No entanto, a quantização de energia em um sistema nanométrico adiciona mais uma contribuição à capacitância. É como se tivéssemos dois capacitores associados em série, um com um valor de capacitância dada pela análise clássica (C_c), e

outro que incorpora a correção quântica (C_q):

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_q} \quad (1.1)$$

A importância da correção quântica na capacitância também aparece nos resultados do experimento citado acima. As respostas analisadas agora, mostradas na figura 1.6, são em função da presença de (a) acetona, que interage fracamente com a rede, e (b) amônia, que interage fortemente. Para a maioria dos gases, o efeito dielétrico das moléculas adsorvidas dominam a resposta capacitiva, no entanto, a transferência de carga das moléculas também perturba a capacitância total via mudanças na capacitância quântica do nanotubo.

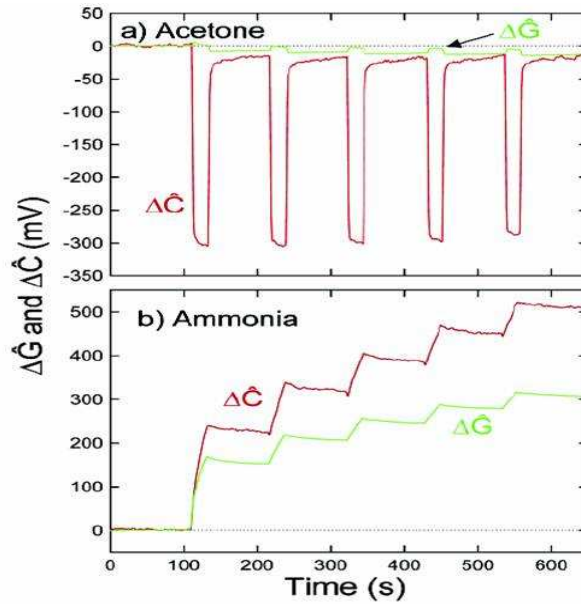


Figura 1.6: Em (a) a capacitância clássica domina, e em (b) a capacitância quântica domina a resposta capacitiva [5].

Vemos que as curvas apresentam comportamentos distintos para cada molécula: em (a) a capacitância clássica domina, e em (b) a capacitância quântica domina a resposta capacitiva.

Nesta dissertação, exploraremos essa idéia, e mostraremos como desenvolver uma metodologia para o cálculo da capacitância em sistemas nanométricos a partir de um formalismo de primeiros princípios. Aplicaremos a técnica ao estudo de fulerenos C_{60} , procurando identificar variações na sua capacitância quando moléculas gasosas são adsorvidas em sua superfície. Procuramos, assim, estabelecer uma relação com resultados experimentais relativos à construção de sensores. Investigamos também formas modificadas do C_{60} , como

a estrutura obtida pela cobertura dessa molécula por átomos de cálcio. Por fim, tentamos associar nossos cálculos com a teoria de pontos quânticos e com o cálculo de energias de adição de carga nessas estruturas. Essa análise está feita no capítulo 4 desta dissertação, e os dois capítulos anteriores tratam dos formalismos teóricos: no segundo, introduzimos a Teoria do Funcional da Densidade, e no terceiro desenvolvemos a idéia de capacitância dentro desse formalismo. Apresentamos nossas conclusões no último capítulo.

Capítulo 2

Teoria do Funcional da Densidade

2.1 Introdução

Dentro do formalismo da mecânica quântica, o tratamento de um sistema atômico, molecular ou sólido baseia-se na construção do hamiltoniano e na solução da equação de Schroedinger. No entanto, mesmo separando-se os movimentos eletrônico e nuclear, os termos de interação elétron-elétron tornam o problema bastante complexo. A solução pode vir de uma parametrização do hamiltoniano com dados empíricos ou resultados de outros cálculos em sistemas mais simples, ou então pode-se partir de primeiros princípios, isto é, construir o hamiltoniano passo a passo sem a introdução de parâmetros, contando apenas com o conhecimento de mecânica quântica. No primeiro caso, temos as técnicas semi-empíricas, como o *tight-binding*, e no segundo os métodos *ab initio*, como o Hartree-Fock ou a Teoria do Funcional da Densidade.

Neste capítulo, mostraremos como se constrói um formalismo de primeiros princípios. Faremos isso para a Teoria do Funcional da Densidade, discutindo os teoremas nos quais ela se baseia, e obtendo as equações que devem ser resolvidas para a determinação das propriedades de sistemas quânticos, como as nanoestruturas. A partir daí, introduziremos algumas aproximações e técnicas, como a aproximação de pseudopotencial, que são apropriadas para a aplicação do formalismo a sistemas formados por um número elevado de átomos (da ordem de centenas).

2.2 Equação de Schroedinger para muitos elétrons

Na mecânica quântica, a equação fundamental que descreve o estado de um sistema dinâmico é a equação de Schroedinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi, \quad (2.1)$$

onde $\Psi(\vec{r}, t)$ é a função de onda total do sistema e $\hat{H}$ é o Hamiltoniano.

Para potenciais independentes do tempo, podemos separar as variáveis espaciais e temporal na solução:

$$\Psi = \psi(\vec{r}) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right). \quad (2.2)$$

Isso nos leva à equação de Schroedinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.3)$$

onde E é a energia total do sistema.

No nosso caso, procuramos soluções para um sistema interagente de N elétrons e M núcleos. O Hamiltoniano então deve considerar as energias cinéticas de cada elétron e de cada núcleo, as energias potenciais de interação coulombiana entre elétron-elétron e núcleo-núcleo, que são repulsivas, e entre elétron-núcleo, que são atrativas.

Escrevemos então o Hamiltoniano não relativístico do sistema como:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}. \quad (2.4)$$

Explicitando os termos ficamos, respectivamente, com:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^M \nabla_k^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde $\vec{r}_i$ são os vetores posição dos elétrons e $\vec{R}_k$ são os vetores posição dos núcleos, m é a massa do núcleo e Z é o número atômico do núcleo. A massa e a carga do elétron, assim como as constantes $\hbar$ e $4\pi\epsilon_0$, possuem o valor unitário no sistema de unidades atômicas, o qual estamos usando por conveniência.

Montamos assim o hamiltoniano do nosso sistema. Na próxima seção, vamos fazer uma aproximação que irá desacoplar o problema eletrônico do nuclear.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Usando o fato da massa dos núcleos ser muito maior do que a massa dos elétrons, a aproximação de Born-Oppenheimer propõe um modelo pelo qual podemos considerar os núcleos fixos. Assim, podemos escrever um hamiltoniano eletrônico desprezando a energia cinética dos núcleos e fazendo a interação núcleo-núcleo uma constante, que não altera as funções de onda mas deve ser somada às autoenergias dos elétrons. As posições dos núcleos definem um potencial externo para o movimento eletrônico. O potencial elétron-núcleo passa a depender explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares.

Com essas considerações, escrevemos o hamiltoniano eletrônico como:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (2.6)$$

Explicitando os termos, temos:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}, \quad (2.7)$$

onde o conjunto de coordenadas $\vec{R}_k$ agora é dado.

A equação de Schroedinger que precisamos resolver passa a ser:

$$\hat{H}_e \psi_e = \varepsilon_e \psi_e, \quad (2.8)$$

A energia total é obtida adicionando a energia referênte ao termo nuclear V_{nn} :

$$E_{total} = \varepsilon_e + v_{nn}. \quad (2.9)$$

Podemos obter o hamiltoniano nuclear, dentro da aproximação de que os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos, utilizando os valores médios dos termos eletrônicos no hamiltôniano 2.4:

$$\begin{aligned} \hat{H}_n &= \hat{T}_n + \langle \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \rangle + \hat{V}_{nn} \\ &= \hat{T}_n + \varepsilon_e(\vec{R}_A) + \hat{V}_{nn} \\ &= \hat{T}_n + E_{total}(\vec{R}_A). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Assim, o hamiltoniano nuclear depende da solução do hamiltoniano eletrônico.

Nesse formalismo, temos uma função de onda que depende de $3N$ variáveis, além das variáveis de spin. As equações que devem ser resolvidas tornam essa abordagem computacionalmente cara quando aplicada a sistemas formados por muitos átomos.

Na próxima seção, introduziremos dois teoremas que mudam a variável básica do problema para a densidade eletrônica, uma função apenas de três variáveis (x, y, z) .

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade, ou DFT, do inglês Density Functional Theory, foi primeiramente proposta por P. Hohenberg, W. Kohn e L. J. Sham em dois artigos publicados em 1964 [13] e em 1965 [14], e ela representa uma nova abordagem para o tratamento dos problemas de muitos corpos. Ao invés de resolvermos a equação de Schroedinger de muitos corpos para a função de onda eletrônica dada pela equação 2.8 da seção anterior, os dois teoremas nos quais a teoria se baseia mostram como transformar a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ na variável básica.

Enunciamos a seguir esses teoremas:

Teorema 1: O potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade de carga eletrônica $n(\vec{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para a densidade $n(\vec{r})$ exata.

A partir desses dois teoremas, podemos escrever o hamiltoniano eletrônico como um funcional único da densidade.

A seguir, demonstraremos o primeiro teorema. Usaremos o método de redução ao absurdo.

Supomos $V'(\vec{r})$ e $V(\vec{r})$ potenciais externos diferentes mas gerados pela mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Veremos que só quando $V'(\vec{r}) = V(\vec{r})$ é que teremos um resultado que não leva a uma conclusão absurda.

Os hamiltonianos $\hat{H}'$ e $\hat{H}$ dos sistemas caracterizados por $V'(\vec{r})$ e $V(\vec{r})$ serão:

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' \quad e \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (2.11)$$

onde $\hat{T}$ é o termo relativo à energia cinética, $\hat{U}$ é a energia da interação elétron-elétron. Suponha que ψ' e ψ sejam as funções de onda do estado fundamental dos hamiltonianos $\hat{H}'$ e $\hat{H}$, respectivamente. Pelo teorema variacional, que garante que a energia dada pela

função de onda do estado fundamental na equação de Schroedinger é mínima, podemos escrever:

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle \quad (2.12)$$

$$= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle$$

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.13)$$

e

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (2.14)$$

$$= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' - \hat{V}' + \hat{V} | \psi' \rangle$$

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.15)$$

Note que usamos no último passo das equações acima que V' e V são gerados pela mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

Somando-se (2.13) e (2.15), tem-se:

$$E + E' < E + E', \quad (2.16)$$

que é uma conclusão absurda.

Assim chegamos a uma inconsistência, pois assumimos que os dois potenciais $V(\vec{r})$ e $V'(\vec{r})$ são gerados pela mesma densidade de carga $n(\vec{r})$. Logo essa hipótese está errada! Ou seja, dois potenciais diferentes levam a densidades de carga diferentes. Então concluimos que o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

Passamos à prova do segundo teorema.

Como a densidade eletrônica é dada por:

$$n(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle, \quad (2.17)$$

Se $\psi \neq \psi'$ então $n \neq n'$.

Pelo teorema variacional:

$$\begin{aligned} E[\psi] &< E[\psi'] \\ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &< \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \\ E[n] &< E[n'] \end{aligned} \tag{2.18}$$

Assim concluímos que a energia $E[n]$ do estado fundamental será mínima quando n for a densidade correta para a função de onda ψ do estado fundamental.

Em resumo, o primeiro teorema mostra que podemos ter a densidade eletrônica como variável, enquanto o segundo permiti-nos usá-la de fato como variável ao estabelecer um princípio variacional diretamente associado a ela.

2.5 Equações de Kohn-Sham

Dados os teoremas básicos, discutiremos agora como tornar o método prático, estabelecendo as equações de Kohn-Sham.

Retornemos ao hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}, \tag{2.19}$$

Pelos teoremas de Hohenberg-Kohn, vimos que podemos reescrevê-lo como um funcional único da densidade eletrônica.

Considere a forma geral:

$$\hat{H}_e = \hat{T}[n] + \hat{U}[n] + \hat{V}[n], \tag{2.20}$$

onde $\hat{T}[n]$, $\hat{U}[n]$ e $\hat{V}[n]$ são os termos da energia cinética, da energia Coulombiana de interação elétron-elétron e da energia de interação devido ao potencial externo.

Em 1965, Kohn e Sham propuseram uma maneira eficiente de escrever o hamiltoniano eletrônico como funcional da densidade. A proposta começa por tratar o problema de

muitos corpos interagentes como um problema de partícula independente se movendo em um potencial efetivo. Para chegar ao potencial efetivo, busca-se escrever a energia em termos da densidade eletrônica. O termo da energia cinética, $\hat{T}[n]$, passa a ser aproximado como a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, que denotaremos por $\hat{T}_0[n]$, mas com a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. Destaca-se também o termo de interação coulombiana média entre elétrons $\left(\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'\right)$, de modo que temos de adicionar à expressão da energia, para que ela fica exata, um termo que contenha os efeitos de troca e correlação bem como a correção da energia cinética para sistemas interagentes.

O resultado é o funcional energia abaixo, que é formalmente exato, escrito em termos de $n(\vec{r})$:

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[n], \quad (2.21)$$

onde $E_{xc}[n]$ é chamado de funcional energia de troca-correlação. A princípio, sua forma exata é desconhecida, e, para descrevê-lo lançaremos de algumas aproximações.

Esse mapeamento que estamos fazendo em um sistema fictício de partículas não interagentes permite-nos escrever a densidade eletrônica como:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}). \quad (2.22)$$

Encontramos a energia do estado fundamental minimizando o funcional energia em relação a densidade eletrônica, $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$, com o vínculo de número de elétrons constante, $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$. Utilizando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, o problema se resume a encontrar os extremos de um funcional $L[n]$ dado por:

$$L[n] = E[n] - \varepsilon \{n(\vec{r})d\vec{r} - N\} \quad (2.23)$$

Fazendo $\frac{\delta L[n]}{\delta n} = 0$, temos:

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0[n]}{\delta n} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \varepsilon \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.24)$$

Como explicamos anteriormente, escrevemos a energia cinética T_0 como aquela de um sistema fictício de partículas não interagentes, o que significa que assumimos $T_0[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\vec{r}$.

Efetuando as derivadas funcionais e lembrando que o termo entre chaves no integrando acima deve anular-se, obtemos:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}\right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.25)$$

Note que a equação 2.25 tem a forma de uma equação tipo Schroedinger para uma partícula sujeita a um potencial efetivo, V_{ef} , definido por:

$$V_{ef} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.26)$$

Assim, a equação 2.25 é do tipo:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}\right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.27)$$

Essa é a chamada equação de Kohn-Sham. O termo $-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}$ recebe o nome de hamiltoniano de Kohn-Sham, $\hat{H}^{KS}$. Escrevemos, então:

$$\hat{H}^{KS} \psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}, \quad (2.28)$$

onde ψ^{KS} e ε^{KS} são os orbitais e os autovalores de Kohn-Sham, respectivamente.

Podemos escrever a energia total em termos dos autovalores ε_i^{KS} como:

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} d\vec{r}. \quad (2.29)$$

A equação de Kohn-Sham deve ser resolvida de forma autoconsistente, ou seja, fornecemos uma densidade eletrônica inicial, n^I , a qual usamos para montarmos nosso hamiltoniano. Então diagonalizamos esse hamiltoniano, encontrando seus autovetores ψ_i^I . Com esses geramos uma nova densidade eletrônica, $n^{I+1} = \sum_i \psi_i^{*I} \psi_i^I$, e testamos sua convergência. O teste pode ser, por exemplo quando $n^I = n^{I+1}$. Quando essa condição for satisfeita, teremos a densidade correta e poderemos calcular os observáveis físicos do sistema. Se a convergência não for atingida, voltamos ao começo do processo, mas agora utilizando a nova densidade n^{I+1} .

Ilustramos esse ciclo de autoconsistência na figura 2.1.

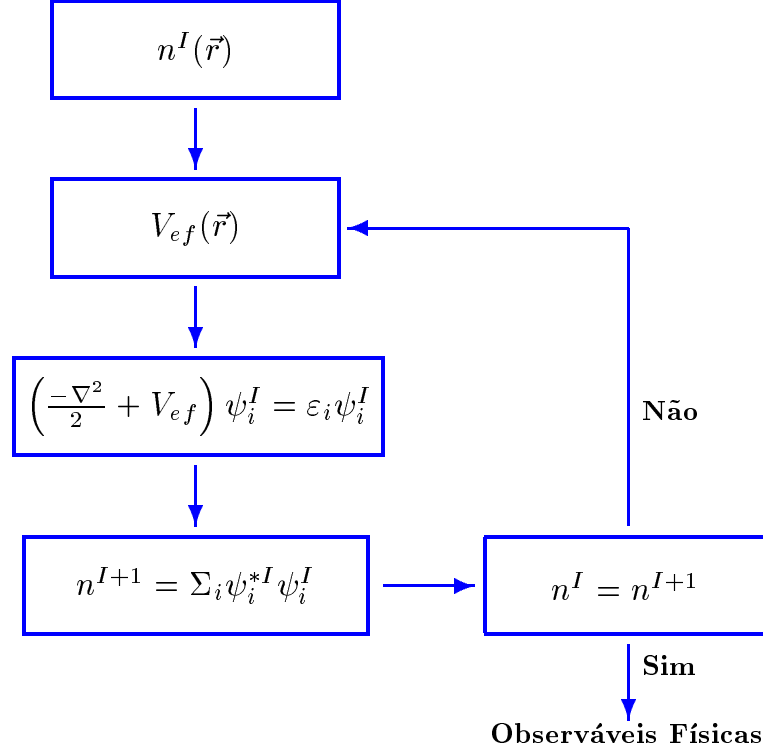


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistência.

2.6 Aproximações para o funcional de troca-correlação

Na seção anterior, definimos a energia de troca-correlação como sendo um termo de correção para o nosso hamiltoniano eletrônico para garantir, pelo menos formalmente, sua exatidão. A dependência do termo da energia de troca-correlação E_{xc} com a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ não é conhecida exatamente, por isso precisamos propor aproximações para a sua forma funcional $E_{xc}[n]$. A aproximação mais simples é a chamada Aproximação da Densidade Local, *LDA*, do inglês *Local Density Approximation*. A aproximação *LDA* consiste em expressar a energia de troca-correlação por elétron em um ponto $\vec{r}$ como aquela de um gás homogêneo que tenha a mesma densidade $n(\vec{r})$ em $\vec{r}$. Denotando essa última quantidade por ϵ_{xc}^h , escrevemos:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.30)$$

Em princípio, essa aproximação funciona bem para sistemas cujas densidades eletrônicas não variam rapidamente dentro de um região pequena.

Para os casos onde a densidade eletrônica varia no espaço de forma menos suave, inclui-se uma dependência da primeira derivada espacial da densidade:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \vec{\nabla} n(\vec{r})) d^3r \quad (2.31)$$

Essa é a chamada Aproximação do Gradiente Generalizado, GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*. Nela, a energia de troca e correlação por elétron, $\epsilon_{xc}(n)$, é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente, $\epsilon_{xc}(n, \vec{\nabla}n)$. Com o termo do gradiente da densidade eletrônica $\vec{\nabla}n(\vec{r})$ presente no funcional de troca-correlação espera-se que uma melhor descrição dos sistemas não homogêneos seja obtida.

2.7 O Pseudopotencial

Os elétrons das camadas mais internas de um átomo participam menos do processo de formação de ligações químicas que os elétrons mais externos, pois as funções de onda que os representam são muito localizadas. Isso significa que elas praticamente permanecem inalteradas na presença de um outro sistema. Assim, de um modo geral, as propriedades físicas de uma molécula ou um sólido dependem muito mais dos elétrons de valência. Tendo isso em mente, uma importante teoria, chamada de Teoria do Pseudopotencial, foi proposta. Nela, o potencial sentido pelos elétrons de valência devido aos elétrons das camadas mais internas e o núcleo é substituído por um potencial efetivo, chamado de pseudopotencial. Então, na teoria do pseudopotencial, não precisamos nos preocupar explicitamente com as funções de onda desse “caroço eletrônico” mais interno de cada átomo, mas sim com seu efeito combinado com o efeito do núcleo sobre os elétrons de valência.

Vamos a seguir ilustrar de uma forma simples a idéia da Teoria do Pseudopotencial e depois vamos implementá-la dentro do formalismo da DFT.

Suponha a pseudofunção de onda de valência na forma:

$$| \psi_v^{PS} \rangle = | \psi_v \rangle + \Sigma_{caroco} | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \psi_v^{PS} \rangle, \quad (2.32)$$

onde ψ_v e ψ_c são as funções de onda reais para os estados de valência e de caroço, respectivamente, e $\Sigma_{caroco} | \psi_c \rangle \langle \psi_c |$ é o operador projeção no caroço.

A equação de Schroedinger para as autofunções de valência é:

$$\hat{T} | \psi_v \rangle + \hat{V} | \psi_v \rangle = \varepsilon | \psi_v \rangle. \quad (2.33)$$

Para o pseudopotencial V^{PS} , a equação de Schroedinger, para o mesmo autovalor ε , é escrita:

$$\hat{T} | \psi_v^{PS} \rangle + \hat{V}^{PS} | \psi_v^{PS} \rangle = \varepsilon | \psi_v^{PS} \rangle. \quad (2.34)$$

Isolando a função de onda real de valência $|\psi_v\rangle$ na equação 2.32, temos:

$$|\psi_v\rangle = (1 - \Sigma_{caroco} |\psi_c\rangle\langle\psi_c|) |\psi_v^{PS}\rangle. \quad (2.35)$$

Substituindo na equação 2.33, temos o resultado:

$$\hat{T} |\psi_v^{PS}\rangle + (\hat{V} + (\varepsilon - \hat{T} - \hat{V})\Sigma_{caroco} |\psi_c\rangle\langle\psi_c|) |\psi_v^{PS}\rangle = \varepsilon |\psi_v^{PS}\rangle. \quad (2.36)$$

Comparando a equação acima com a equação (2.34), conseguimos identificar o pseudopotencial V^{PS} como:

$$V^{PS} = \hat{V} + (\varepsilon - \hat{T} - \hat{V})\Sigma_{caroco} |\psi_c\rangle\langle\psi_c|. \quad (2.37)$$

O procedimento acima foi feito só para dar uma visão geral do problema. Essa foi a primeira abordagem feita por J. C. Phillips [16].

A geração do pseudopotencial dentro do formalismo da DFT será descrita abaixo:

Começamos resolvendo a equação de Kohn-Sham radial atômica:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[n; r] \right\} r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.38)$$

onde o potencial efetivo de Kohn-Sham de um elétron $V[n; r]$ é escrito como:

$$V[n; r] = \frac{-Z}{r} + V_H[n; r] + V_{xc}(n(r)). \quad (2.39)$$

Nas equações acima, $n(r)$ é o somatório das densidades eletrônicas sobre os estados ocupados da autofunção $R_{nl}(r)$, $V_H[n; r]$ é o potencial de interação coulombiana entre os elétrons e $V_{xc}(n(r))$ é o potencial de troca e correlação. A equação 2.38 é resolvida pelo método auto-consistente incluindo todos os elétrons, tanto os do caroço como os de valência. Assim obtemos as funções de onda reais dos elétrons e seus autovalores.

Escrevamos agora a equação 2.38 para o pseudopotencial V^{PS} :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{PS} \right\} r R_{nl}^{PS}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}^{PS}(r), \quad (2.40)$$

onde $R_{nl}^{PS}(r)$ é a pseudofunção de onda gerada pelo pseudopotencial.

O pseudopotencial pode ser obtido invertendo essa equação:

$$V_l^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{nl}^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{PS}(r)]. \quad (2.41)$$

Assim, pela equação acima, vemos que se conhecermos as pseudofunções de onda $R_{nl}^{PS}(r)$ teremos o pseudopotencial. Descreveremos a seguir as etapas da construção dessas funções.

Kerker [18], em 1980, propôs as seguintes condições que devem ser obedecidas nesse processo:

(i) Os autovalores de valência oriundos do cálculo de pseudopotencial devem coincidir com os autovalores de valência reais ε_l^{AE} :

$$\varepsilon_l^{AE} = \varepsilon_l^{PS} \quad (2.42)$$

(ii) A pseudofunção de onda $R_l^{PS}(r)$ não contém nós e é idêntica à função de onda real $R_l^{AE}(r)$ para um raio maior que o raio de caroço r_c .

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para} \quad r > r_c \quad (2.43)$$

(iii) As derivadas radiais primeira e segunda de $R_l^{PS}(r)$ são iguais às derivadas radiais primeira e segunda da função de onda atômica real em r_c .

Quando a condição (iii) é obedecida, ou seja, a pseudofunção de onda é contínua e derivável até segunda ordem em todo o espaço, a equação 2.41 garante um pseudopotencial contínuo em todo espaço.

(iv) A integral de $r = 0$ até $r = r_c$ da densidade de carga gerada pela pseudofunção de onda é igual à integral da densidade de carga real no mesmo intervalo.

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.44)$$

Com esta condição, a pseudofunção de onda é apropriadamente normalizada. Pelo teorema de Gauss, os potenciais eletrostáticos produzidos pelas distribuições de carga da função de onda real e da pseudofunção de onda são iguais para $r > r_c$. Da condição (iv) obtém-se que a derivada em energia da derivada radial do logarítmo da pseudofunção de onda é igual à que se obtém da função de onda real. A carga total dentro da esfera de raio r_c se relaciona com a derivada em energia da derivada radial do logarítmo de R em $r = r_c$ da seguinte forma:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln R(r, \varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_l, r=r_{c,l}} = \frac{1}{r_{c,l}^2 R^2(r_{c,l}, \varepsilon_l)} \int_0^{r_c} R^2(r, \varepsilon_l) r^2 dr \quad (2.45)$$

Essa condição garante que as propriedades de espalhamento da função de onda real sejam reproduzidas com o menor erro possível pela pseudofunção de onda. Com isto temos a transferabilidade do pseudopotencial para os vários ambientes químicos.

Existem várias formas de se definir uma pseudofunção que satisfaça essas condições. Uma delas foi sugerida por Troullier e Martins na referência [19]. Eles partiram da pseudofunção de onda proposta por Kerker [18]:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & \text{se } r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & \text{se } r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.46)$$

onde $p(r)$ é um polinômio em r . Troullier e Martins sugeriram um polinômio de grau seis em r^2 :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.47)$$

Os coeficientes desse polinômio representam os graus de liberdade necessários para ajustar a pseudofunção. Para determinar os valores dos coeficientes de $p(r)$ foram impostas as seguintes condições: (i) A carga total deve se conservar na região dentro do raio de corte. Isso garante a conservação da norma do pseudopotencial para $r > r_c$ (ii) A continuidade da pseudofunção de onda e de suas quatro primeiras derivadas radiais em r_c , que é equivalente a impor a continuidade do pseudopotencial e de suas duas primeiras derivadas em $r = r_c$ (iii) A curvatura do pseudopotencial blindado na origem é igual a 0, $V_{scr,l}''(0) = (0)$, o que torna o pseudopotencial mais suave na origem.

Nesse ponto do desenvolvimento é bom fazermos uma pausa para salientar o que temos em mãos.

O procedimento acima nos fornece o que chamamos de pseudopotencial blindado $V^{PS} \equiv V_{bl}^{PS}$. O pseudopotencial recebe esse nome porque em sua construção o efeito de blindagem elétrica dos elétrons de valência ainda está presente. Dessa forma, ele ainda não é um pseudopotencial inerte, ou seja, com bom grau de transferabilidade para diferentes ambientes químicos. Para melhorá-lo, vamos retirar o efeito de blindagem dos elétrons de valência. Fazemos isso subtraindo os potenciais de Hartree, V_{ee}^{PS} , e de troca-correlação, V_{xc}^{PS} , calculados com as pseudofunções de onda de valência, do pseudopotencial blindado V_{bl}^{PS} , gerando assim um pseudopotencial iônico V_{ion}^{PS} :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - \int \frac{n_v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - v_{xc}(n_v). \quad (2.48)$$

Um ponto importante desse procedimento para a geração do pseudopotencial é que cada pseudofunção de onda enxerga um potencial diferente para cada componente l do momento

angular. Assim, podemos separar o pseudopotencial em um termo local, que só depende de r , e um termo semi-local, que depende de r e l :

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_l V_{semi-local,l}(r) \hat{P}_l, \quad (2.49)$$

onde $V_{ion,local}^{PS}(r)$ é o potencial local e $V_{semi-local,l}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,local}^{PS}(r)$ é o potencial semi-local para a componente angular l da pseudofunção de onda. O operador $\hat{P}_l$ seleciona a componente l da função de onda e projeta no termo semi-local do pseudopotencial.

O potencial semi-local $V_{semi-local,l}(r)$ pode ser transformado em um termo local. Isso diminui o custo computacional dos cálculos com o pseudopotencial. Esse termo é transformado segundo um procedimento sugerido por Kleinman e Bylander [20]:

$$V_{nonlocal,l}^{KB}(r) = \frac{| V_{semi-local,l}(r) \psi_l^{PS,0}(r) \rangle \langle \psi_l^{PS,0}(r) | V_{semi-local,l}(r) |}{\langle \psi_l^{PS,0}(r) | V_{semi-local,l}(r) | \psi_l^{PS,0}(r) \rangle}. \quad (2.50)$$

onde $V_{semi-local,l}(r)$ é o potencial semi-local e $\psi_l^{PS,0}(r)$ é a pseudofunção de onda obtida com o pseudopotencial incluindo o termo com o momento angular da pseudofunção de onda.

A vantagem principal de utilizarmos a aproximação do pseudopotencial é que ela diminui o número de funções de onda que precisam ser resolvidas pelo método autoconsistente com as equações de Kohn-Sham. O método dá certo pois o pseudopotencial sentido pelos elétrons de valência é idêntico ao potencial real do núcleo iônico, gerando assim soluções realistas para o sistema.

Na próxima seção, iremos mostrar que a expansão das soluções de Kohn-Sham em uma base de pseudorbitais atômicos consegue transformar a busca da solução da equação íntegro-diferencial de Kohn-Sham em um problema algébrico.

2.8 Combinação linear de orbitais atômicos

O método chamado de LCAO, do inglês Linear Combination of Atomic Orbitals, consiste em expandir as funções de onda de Kohn-sham em uma combinação linear de orbitais atômicos localizados em cada átomo do sistema. Mostraremos que essa expansão transforma o problema da solução da equação de Kohn-Sham em um problema algébrico, onde procuraremos pelo conjunto de coeficientes da expansão linear que minimiza a energia.

Assim, vamos escrever a função de onda como:

$$|\psi_i\rangle = \sum_j^N C_{ij} |\phi_j\rangle, \quad (2.51)$$

onde C_{ij} corresponde ao j -ésimo coeficiente da combinação linear, e $|\phi_j\rangle$ ao j -ésimo orbital atômico.

Escrevendo o hamiltoniano:

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle. \quad (2.52)$$

O i -ésimo autovalor, ε_i , será:

$$\varepsilon_i = \frac{\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}. \quad (2.53)$$

Substituindo a função de onda expandida, dada na equação 2.51, temos:

$$\varepsilon_i = \frac{\sum_{jj'}^N C_{ij}^* C_{ij'} \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_{j'} \rangle}{\sum_{jj'}^N C_{ij}^* C_{ij'} \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle}, \quad (2.54)$$

ou

$$\varepsilon_i = \frac{\sum_{jj'}^N C_{ij}^* C_{ij'} H_{jj'}}{\sum_{jj'}^N C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}}, \quad (2.55)$$

onde $S_{jj'} = \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle$ é a matriz sobreposição e $H_{jj'} = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_{j'} \rangle$.

As matrizes S e H tem dimensão $N \times N$, pois $j, j' = 1, \dots, N$.

Podemos minimizar a energia em relação a C_{ij}^* :

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial C_{ij}^*} = 0. \quad (2.56)$$

Obtemos:

$$\sum_{j'}^N H_{jj'} C_{ij'} = \varepsilon_i \sum_{j'}^N S_{jj'} C_{ij'}. \quad (2.57)$$

Escrevendo na forma matricial:

$$[\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}] \mathbf{C}_i = \mathbf{0}, \quad (2.58)$$

onde definimos $\mathbf{C}_i$ como um vetor coluna.

Para que o sistema tenha soluções diferentes da trivial temos que fazer:

$$\det[\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}] = 0. \quad (2.59)$$

Resolvendo a equação secular acima, encontramos todos os autovalores ε_i . Substituindo-os na equação 2.58, determinamos os coeficientes C_i .

Assim, mostramos que expandindo a função de onda em uma base de orbitais atômicos conseguimos transformar o problema da solução da equação de Kohn-Sham em um problema algébrico, no qual procuramos pelo conjunto de coeficientes da expansão linear que minimiza a energia diagonalizando uma matriz.

Nas seções anteriores, vimos que utilizando o método autoconsistente da teoria do funcional da densidade com a aproximação do pseudopotencial e do termo de troca-correlação, resolvemos a equação de Kohn-Sham. As soluções são as chamadas funções de onda moléculares. Podemos expandir essas funções em uma base de pseudorbitais atômicos localizados em cada um dos átomos do sistema. Veremos que com a introdução de um novo raio de corte, κ_c , conseguiremos limitar o alcance das interações entre os sítios vizinhos, inibindo as interações entre átomos distantes. Dessa forma, reduzimos mais uma vez o custo computacional.

Passamos a descrever agora a construção da base e a construção do hamiltoniano usado na implementação da teoria contida no programa SIESTA.

2.9 Implementação do método *ab initio*, SIESTA

Nas seções anteriores apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade, e foi mostrado como a introdução de várias aproximações pode tornar nosso problema original, de sistemas de muitos corpos interagentes, mais praticável. A implementação dessa metodologia é feita por programas computacionais. Discutiremos aqui o procedimento de um deles, o utilizado nesta dissertação, denominado SIESTA.

O SIESTA utiliza todo o formalismo discutido anteriormente, escrevendo a equação de Kohn-Sham na aproximação do pseudopotencial como:

$$\left\{ \frac{-\nabla^2}{2} + \Sigma_A \left[V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_A) + V_{nl}(\vec{r} - \vec{R}_A) \right] + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \right\} \psi_i(\vec{r}) \quad (2.60)$$

$$= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}),$$

onde n é a densidade eletrônica dos elétrons de valência, $n(\vec{r}) = 2 \sum_{oc} |\psi_i(\vec{r})|^2$, e A é o índice dos átomos.

As funções de onda são expandidas no SIESTA utilizando uma base de pseudorbitais atômicos. O longo alcance de uma função radial atômica implica em interações entre átomos distantes. Assim teremos um número muito elevado de elementos de matriz. Devido ao caráter assintótico do termo radial, essas interações são negligenciáveis e seus cálculos podem ser desprezados, diminuindo assim o custo computacional sem perder em qualidade do resultado. Uma forma de evitar o cálculo desses termos é truncarmos a nossa função de base, fazendo ela igual a zero a partir de um certo raio de corte κ_c :

$$\phi(\vec{r})|_{r=\kappa_c} = 0. \quad (2.61)$$

Para garantir uma mínima diferença entre os pseudorbitais e os pseudorbitais truncados na região de ligação, temos que utilizar um raio de corte situado na região assintótica da função de base, ou seja, ele deve ser bem maior que o raio do pico mais externo da função da onda atômica. O raio de corte é obtido por um parâmetro de energia que impõe o quanto que cada autovalor atômico deve variar sob confinamento.

Se o conjunto de funções de base tiver apenas uma função radial por momento angular, então é denominada base mínima ou SZ (*Single - ζ*). Podemos aprimorar essa base, tornando-a mais flexível e abrangente, com a introdução de um segundo termo radial por momento angular. Chamamos essa base de DZ (*Double - ζ*). A qualidade pode aumentar mais ainda se incluirmos mais um grau de liberdade no momento angular. Isto é feito polarizando a pseudofunção de onda atômica de valência, que passa a ter uma componente do momento angular a mais, e somando-a a base. Essa é a chamada base DZP (*Double - ζ Polarization*).

Definida a base e o raio de corte, as pseudofunções de onda, soluções da equação de Kohn-Sham, são expandidas:

$$|\psi_i\rangle = \sum_j C_{ij} |\phi_j\rangle. \quad (2.62)$$

O SIESTA separa a densidade eletrônica n em duas partes:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}), \quad (2.63)$$

onde $n_0(\vec{r})$ é escolhida como sendo uma soma das densidades atômicas de valência dos átomos neutros:

$$n_0(\vec{r}) = \sum_A n_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A), \quad (2.64)$$

e onde $\delta n(\vec{r})$ é a diferença entre as densidades n e n_0 . Assim, formalmente não perdemos a generalidade com a separação feita.

Devido a linearidade da equação de Poisson, a decomposição transmite-se ao potencial de Hartree:

$$V_H(\vec{r}) = V_H(n_0 + \delta n) = V_H(n_0) + V_H(\delta n). \quad (2.65)$$

Podemos definir o potencial do átomo neutro, V_{an} , como a soma do termo local do pseudopotencial, V_{ion} , mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga n_0 :

$$V_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A) = V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_A) + V_H^0 \quad (2.66)$$

Para r maior que o raio de corte, o termo de Hartree, repulsivo, anula o termo do íon, atrativo. Assim temos que o potencial acima é de curto alcance.

Em termos da densidade reescrita em (2.63), temos o hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \frac{-\nabla^2}{2} + \sum_A V_{an}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \sum_A V_{nl}(\vec{r} - \vec{R}_A) \\ + V_{xc}(\vec{r}) + V_H^\delta(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.67)$$

Os três primeiros termos só dependem da posição relativa entre os átomos. Os dois últimos termos dependem da densidade de carga e são calculados a cada passo do processo autocosistente.

Gerado os elementos de matrizes do hamiltoniano, H^{KS} , este é diagonalizado e obtemos os autovalores ε_i^{KS} e os autovetores ψ_i^{KS} de Kohn-Sham.

2.10 Relaxação estrutural

O SIESTA realiza relaxações estruturais fazendo pequenas modificações nas posições dos átomos até obter uma geometria de equilíbrio, na qual a força resultante atuando em

cada átomo é nula ou menor que um valor pré-estabelecido, usado como parâmetro de convergência. Para obter as forças que atuam nos átomos da base é utilizado o teorema de Hellman-Feynman, que pode ser enunciado da seguinte maneira:

Seja $H(\lambda)$ um operador Hermitiano que depende de um parâmetro λ , e seja $|\psi(\lambda)\rangle$ uma autofunção normalizada de $H(\lambda)$ com autovalor $E(\lambda)$. Então:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle. \quad (2.68)$$

Assim, a força no i -ésimo núcleo é obtida utilizando $\vec{F}_i = -\vec{\nabla} E$ e lembrando que a energia total fornece um potencial para o movimento nuclear. Considere λ como sendo uma das coordenadas do núcleo i . Então a força neste núcleo na direção desta coordenada será:

$$F_\lambda = -\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda}. \quad (2.69)$$

Aplicando o teorema de Hellmann-Feynman, obtemos:

$$F_\lambda = -\langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle. \quad (2.70)$$

Capítulo 3

Cálculo da capacitância no formalismo DFT

3.1 Introdução

Neste capítulo, discutiremos o conceito de capacitância em sistemas moleculares dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade.

Em geral, a capacitância de um objeto é definida como a quantidade de trabalho por unidade de carga requerida para trazer uma quantidade de carga do vácuo para o sistema:

$$\frac{1}{C} \equiv \frac{\Delta V}{\Delta q}. \quad (3.1)$$

Esse resultado, quando empregado dentro do domínio da eletrostática clássica, através das equações de Maxwell, nos leva a resultados importantes. Talvez, um dos mais conhecidos é que, para condutores ideais, a capacitância só depende de fatores geométricos e não da quantidade de carga envolvida. Se o sistema não estiver no vácuo, a capacitância dependerá também da constante dielétrica do meio.

Essa abordagem clássica trata de sistemas macroscópicos. Para analisarmos sistemas menores, na escala nanométrica, devemos recorrer à mecânica quântica. E a partir daí surge a questão: De que forma a quantização da energia afeta o cálculo da capacitância?

Nas próximas sessões estudaremos, dentro do contexto da mecânica quântica, diferentes definições e abordagens para o cálculo da capacitância.

3.2 O método da transição entre estados de carga

Considere o cálculo da capacitância em um sistema nanoestruturado que contém um número N de elétrons. Carregar esse sistema significa modificar o seu número de elétrons de N para N' , mudando assim seu estado de carga por $q = (N - N')e$, onde e é a carga do elétron. Uma primeira abordagem parte do cálculo da energia para a formação do

sistema carregado para diferentes estados de carga. A energia de formação $E_{Form}^{(q)}$ do sistema carregado pode ser considerada como sendo a diferença de energia entre a energia do sistema formado e as energias dos seus constituintes isolados. Nesse caso, temos a energia total do sistema com carga q menos a energia do sistema neutro e a energia da carga q em um reservatório eletrônico com potencial químico μ . Assim podemos determinar a diferença de potencial químico requerida para se adicionar ou retirar carga do sistema. E a capacitância é calculada através da aplicação da sua definição, como a razão $\Delta q/\Delta\mu$.

Vamos então começar a desenvolver esse raciocínio.

Para obtermos uma expressão explícita em termos de energias totais, escrevemos a energia de formação do sistema no estado de carga q :

$$E_{Form}^{(q)} = E^{(q)} - E^{(0)} + q\mu, \quad (3.2)$$

Onde $E^{(q)}$ é a energia total do sistema no estado de carga q e μ é o potencial químico do elétron. Note que tomamos a energia do sistema neutro E_{Form}^0 como referência, de modo que $E_{Form}^0 = 0$.

Por essa expressão, vemos que um gráfico das curvas da energia de formação $E_{Form}^{(q)}$ em função do potencial químico μ , para estados de carga $+1$, 0 e -1 , terá o aspecto mostrado abaixo:

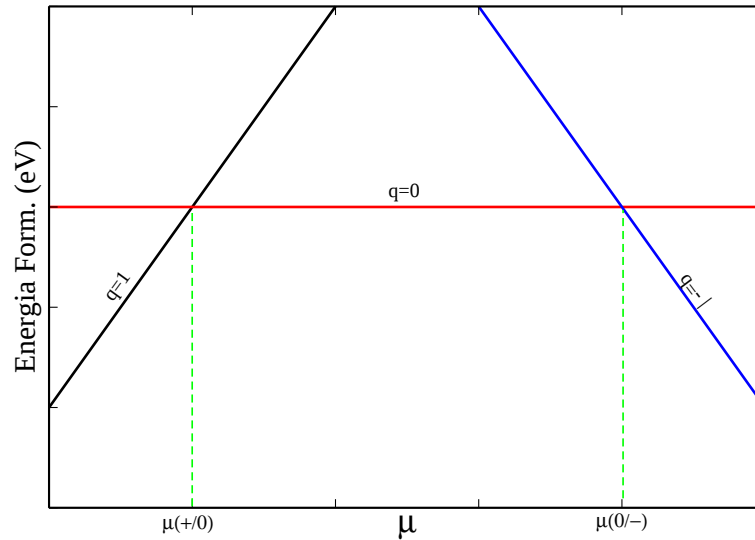


Figura 3.1: Gráfico da energia de formação $E_{Form}^{(q)}$ em função do potencial químico μ . A inclinação de cada reta é dada pelo estado de carga q do sistema.

Os pontos de interseção das retas representam estados de transição de carga. Assinalamos

no gráfico os potenciais $\mu(+/0)$ e $\mu(0/-)$ para as transições do estado de carga com $q = 1$ para $q = 0$, e $q = 0$ para $q = -1$. Esses pontos são caracterizados pelas igualdades $E_{Form}^{(1)} = E_{Form}^{(0)}$ e $E_{Form}^{(0)} = E_{Form}^{(-1)}$. Assim temos:

$$\begin{aligned} E_{Form}^{(1)} &= E_{Form}^{(0)} \\ E^{(1)} - E^{(0)} + e\mu(+/0) &= E_{Form}^{(0)} \end{aligned} \quad (3.3)$$

e

$$\begin{aligned} E_{Form}^{(0)} &= E_{Form}^{(-1)} \\ E_{Form}^{(0)} &= E^{(-1)} - E^{(0)} - e\mu(0/-) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Mas $E_{Form}^{(0)} = 0$, então ficamos com:

$$e\mu(+/0) = -E^{(1)} + E^{(0)} \quad (3.5)$$

e

$$e\mu(0/-) = E^{(-1)} - E^{(0)}, \quad (3.6)$$

Subtraindo (3.6) de (3.5) obtemos a variação $\Delta\mu$ dos potenciais químicos:

$$\Delta\mu = \mu(0/-) - \mu(+/0) = \frac{E^{(1)} - 2E^{(0)} + E^{(-1)}}{e}. \quad (3.7)$$

A partir da diferença de potencial $\Delta\mu$, podemos utilizar a definição da capacitância (3.1) para escrevermos:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta\mu} \quad (3.8)$$

Para o caso acima ($\Delta q = e$) temos:

$$\frac{e^2}{C} = E^{(1)} - 2E^{(0)} + E^{(-1)}, \quad (3.9)$$

na qual usamos a equação (3.7) para $\Delta\mu$.

Essa equação foi obtida por G. J. Iafrate *et al.* [11] para a caracterização microscópica da capacitância.

Iafrate chegou até a equação (3.9) a partir da definição do potencial químico para um sistema de N elétrons, $\Delta\mu = E(N) - E(N-1)$, e do cálculo do potencial ΔV necessário para mudar em ΔN o número de elétrons do sistema, $e\Delta V = \mu(N+\Delta N) - \mu(N)$. Assim, para $\Delta N = 1$, e aplicando a definição de capacitância, chegamos ao mesmo resultado anterior: $\frac{e^2}{C} = \mu(N+1) - \mu(N) = E(N-1) - 2E(N) + E(N+1)$.

Ressaltamos alguns pontos importantes desse resultado:

- C é uma função de N , pois μ depende de N de forma *a priori* não conhecida. Assim, podemos escrever $C = C(N)$.

Isso contrasta com os resultados dados pela eletrostática para a capacitância clássica, pela qual a capacitância é independente da quantidade de carga adicionada.

- A expressão (3.9) mostra que podemos associar $C(N)$ com outras propriedades do sistema, como a energia de ionização $I(N) = E(N-1) - E(N)$ e a eletroafinidade $A(N) = E(N) - E(N+1)$:

$$\frac{e^2}{C(N)} = I(N) - A(N). \quad (3.10)$$

A equação abaixo é o principal resultado mostrado nesta seção:

$$\frac{e^2}{C(N)} = E(N-1) - 2E(N) + E(N+1). \quad (3.11)$$

Ele permite calcular a capacitância $C(N)$, definida em (3.1), a partir de uma diferença dos valores das energias totais dos sistemas carregados e neutro.

Como vimos no capítulo de metodologia, temos da DFT o cálculo das energias totais, o que nos permite determinar o lado direito da equação (3.9).

A capacitância dada por essa abordagem nos fornece uma caracterização geral do processo. Sabemos que a mudança no número de elétrons do sistema afeta a energia total do sistema de tal forma que podemos definir a capacitância com isso. Mas não sabemos quais são os mecanismos internos que originam as mudanças nas energias totais. Veremos na próxima seção que a partir de uma outra abordagem podemos separar a contribuição quântica e a contribuição clássica para a capacitância de um sistema molecular.

3.3 Capacitâncias clássica e quântica dentro do formalismo DFT

Nesta seção, veremos um resultado que evidencia o papel importante da quantização na determinação da capacitância de sistemas moleculares. Esse resultado é apresentado por J. Luo *etal.* na referência [9] e mais detalhes de sua formulação podem ser obtidos na referência [10]. A dedução da equação é longa e envolve algumas aproximações, por isso faremos primeiro um breve resumo dessa abordagem, explicitando os pontos mais importantes do procedimento, e logo em seguida faremos a dedução completa da equação.

A idéia do artigo é mostrar, dentro do formalismo da DFT e sob certas aproximações, como associar uma definição clássica de capacitância com a variação do potencial efetivo de Kohn-Sham quando é feita uma mudança no número de elétrons do sistema. Os autores obtém, então, uma expressão que relaciona essa capacitância clássica com aquela obtida na seção anterior através das energias totais. Nessa expressão, a diferença entre as duas definições de capacitância é escrita em função dos autovalores de Kohn-Sham próximos ao nível de Fermi. Esse termo envolvendo autovalores será, assim, a contribuição quântica para a capacitância.

Antecipando, o resultado final será:

$$E(N-1) - 2E(N) + E(N+1) = \varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N + \frac{e^2}{C}, \quad (3.12)$$

onde $E(N-1)$, $E(N)$ e $E(N+1)$ são as energias totais dos sistemas com $N-1$, N e $N+1$ elétrons. Os autovalores de Kohn-Sham ε_{N+1} e ε_N são referentes ao primeiro estado desocupado e ao último estado ocupado, respectivamente, para o sistema de N elétrons.

A partir de agora seguiremos a abordagem proposta por J. Luo *etal.* no artigo [10] para deduzirmos a equação acima.

Vimos no capítulo de metodologia que para um sistema de N elétrons se movendo sob a influência de um potencial externo $v(\vec{r})$ podíamos escrever a energia total E como um

funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$:

$$E[n] = T_0[n] + \int_{\Omega} n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n(\vec{r})n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n], \quad (3.13)$$

onde $T_0[n]$ é a energia cinética de um sistema fictício de elétrons não interagentes e E_{xc} é a energia de troca e correlação dos elétrons. Vimos que minimizando esse funcional energia para a densidade eletrônica com a restrição da conservação do número de elétrons, $\int_{\Omega} n(\vec{r})d\vec{r} = N$, chegamos a equação:

$$\int_{\Omega} \delta n(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int_{\Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} d\vec{r} = 0, \quad (3.14)$$

onde $\delta n(\vec{r})$ é uma variação sujeita á restrição $\int_{\Omega} \delta n(\vec{r})d\vec{r} = 0$. A equação acima é satisfeita quando o termo entre as chaves for independente de $\vec{r}$.

Imagine que de alguma forma carregamos nosso sistema. Então o número total de elétrons do sistema irá mudar de N para N' elétrons. E a densidade eletrônica de $n(\vec{r})$ para $n'(\vec{r})$. Para o sistema carregado teremos $\int_{\Omega} n'(\vec{r})d\vec{r} = N'$ e $\int_{\Omega} \delta n'(\vec{r})d\vec{r} = 0$. Logo, repetindo o procedimento das equações (3.13) e (3.14) para a nova densidade eletrônica, temos que o termo entre as chaves para o sistema carregado também será uma constante.

Fazendo uma subtração desses termos chegamos a:

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\delta T_0[n']}{\delta n'(\vec{r})} - \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} + \int_{\Omega} \frac{e^2 [n'(\vec{r}') - n(\vec{r}')] }{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \\ & + \left\{ \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} = \text{constante}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

que representa a variação da energia gerada pela mudança do estado de carga.

Para $T_0[n]$ e $E_{xc}[n]$ assumindo a forma funcional $\int_{\Omega} f(n, \nabla n) d\vec{r}$, onde f é uma certa função, podemos mostrar que suas derivadas funcionais em relação a $n(\vec{r})$ terão termos dependentes de Δn e $\nabla(\Delta n)$. Assim, para pequenas e delocalizadas variações da densidade eletrônica podemos desprezar o primeiro e o terceiro termos na equação (3.16). Desprezamos, então, as variações das energias cinéticas e de troca-correlação, e ficamos com o termo da interação Coulombiana entre os elétrons: .

$$\int_{\Omega} \frac{e^2 [n'(\vec{r}') - n(\vec{r}')] }{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' = \text{constante}. \quad (3.16)$$

Temos do eletromagnetismo clássico que o potencial eletrostático é dado por $\int_{\Omega} \frac{e[n(\vec{r}')]}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$. Assim, podemos utilizar a definição de capacitância dada na introdução desse capítulo, equação (3.1), para fazermos uma analogia e identificarmos a constante da equação (3.16) como a capacitância C do sistema molecular:

$$\int_{\Omega} \frac{e[n'(\vec{r}')]}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - \int_{\Omega} \frac{e[n(\vec{r}')]}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' = \frac{(N' - N)e^2}{C}, \quad (3.17)$$

Note que essa definição difere daquela apresentada na seção 3.2. Aqui, somente a variação do potencial de Hartree é levada em conta, o que lhe confere um caráter clássico.

Podemos estender esse conceito para a variação do potencial efetivo de Kohn-Sham. A equação de Kohn-Sham, como já vimos, é:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + V_{ef}(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.18)$$

onde ϕ_i são os orbitais de Kohn-Sham. O potencial efetivo, V_{ef} , é dado por:

$$V_{ef} = -\sum_a \frac{e^2 Z_a}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{R}_a|} + \int_{\Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (3.19)$$

onde o primeiro termo é a energia potencial de atração elétron-núcleo.

Se considerarmos que a posição dos núcleos não se altera para uma pequena variação do número de elétrons, ou seja, para uma estrutura atômica fixa, teremos uma variação aproximadamente homogênea para V_{ef} :

$$V'_{ef} - V_{ef} = \text{constante}, \quad (3.20)$$

onde V'_{ef} e V_{ef} são os potenciais efetivos para o sistema com N' e N elétrons, respectivamente.

Então, se apenas o potencial de Hartree é relevante nessa diferença, a equação (3.17) permite-nos escrever:

$$V'_{ef} - V_{ef} = \frac{(N' - N)e^2}{C}, \quad (3.21)$$

onde C é definida como a capacitância do sistema de N elétrons, e $(N' - N)e$ é a variação ΔQ da carga.

Pela equação (3.21) temos que o hamiltoniano do sistema muda apenas por uma constante, $\frac{(N'-N)e^2}{C}$, assim temos que os autovalores de Kohn-Sham serão todos deslocados pela mesma constante:

$$\varepsilon'_i = \varepsilon_i + \frac{(N' - N)e^2}{C}, \quad (3.22)$$

onde ε'_i e ε_i são os autovalores de Kohn-Sham para os sistemas com N' e N elétrons, respectivamente.

Temos agora um resultado importante que relaciona a capacitância diretamente com os autovalores de Kohn-Sham dos sistemas neutro e carregado. Essa expressão a princípio já nos fornece uma maneira fácil de calcular a capacitância, uma vez que temos os autovalores de Kohn-Sham. Mas, se continuarmos desenvolvendo o raciocínio, chegaremos em uma expressão na qual a capacitância calculada na seção anterior reaparece, e teremos uma forma de investigar as diferentes contribuições para essa capacitância. Mas um outro fato que justifica prolongarmos nossa dedução é que, como veremos, um termo da diferença entre as energias do HOMO e do LUMO do sistema de N elétrons aparecerá, e com esse termo o efeito da introdução de estados próximos a energias de Fermi pode ser melhor visualizado e estudado.

Assim, podemos utilizar as equações (3.21) e (3.22) para expressarmos a diferença das energias totais dos sistemas com N' e N elétrons em termos da capacitância C .

Explicitando a equação (3.21) temos:

$$\int_{\Omega} \frac{e^2 n'(\vec{r}')}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \int_{\Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}')}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{(N' - N)e^2}{C} \quad (3.23)$$

onde usamos a aproximação da estrutura atômica fixa para eliminarmos a variação da energia nuclear.

Vamos multiplicar (3.26) por $\frac{n(\vec{r})}{2}$ e integrar em $\vec{r}$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}) n'(\vec{r}')}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \int_{\Omega} n(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} d\vec{r} = \frac{(N' - N)e^2}{2C} \int_{\Omega} n(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Como $\int_{\Omega} n(\vec{r}) d\vec{r} = N$, temos:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}) n'(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \int_{\Omega} n(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} d\vec{r} = \frac{N(N' - N)e^2}{2C}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

Agora multiplicamos (3.26) por $\frac{n'(\vec{r})}{2}$ e integramos em $\vec{r}$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n'(\vec{r}) n'(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n'(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \int_{\Omega} n'(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} d\vec{r} = \frac{N'(N' - N)e^2}{2C}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde já usamos $\int_{\Omega} n'(\vec{r}) d\vec{r} = N'$.

Somando as equações (3.26) e (3.27), temos:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n'(\vec{r}) n'(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \\ & = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} [n'(\vec{r}) + n(\vec{r})] \left\{ \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} d\vec{r} + \frac{(N'^2 - N^2)e^2}{2C}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

Note que os dois primeiros termos são as energias de interação Coulombiana dos elétrons para os sistemas com N' e N elétrons, respectivamente.

Queremos encontrar uma expressão para a diferença entre as energias totais dos sistemas com N' e N elétrons em termos dos autovalores de Kohn-Sham.

Para isso, escrevemos a energia total do sistema com N elétrons como:

$$\begin{aligned} E(N) &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \\ &+ E_{xc}[n] - \int_{\Omega} n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} d\vec{r} + V_{nn}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde V_{nn} é a energia potencial de Coulomb entre os núcleos.

Utilizando a equação acima também para N' , podemos escrever a $E(N')$ menos $E(N)$:

$$\begin{aligned}
E(N') - E(N) = & \sum_{i=1}^{N'} \varepsilon'_i - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n'(\vec{r}) n'(\vec{r}')}{4\pi \varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \\
& + \frac{1}{2} \int \int_{\Omega \times \Omega} \frac{e^2 n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi \varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{xc}[n'] - E_{xc}[n] \\
& - \int_{\Omega} n'(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} d\vec{r} + \int_{\Omega} n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} d\vec{r},
\end{aligned} \tag{3.29}$$

onde usamos a aproximação da estrutura atômica fixa, ou seja, $V_{n'n'} - V_{nn} = 0$.

Utilizando a relação encontrada entre os autovalores de Kohn-Sham e a capacitância, equação (3.22), podemos substituir ε'_i por $\varepsilon_i + \frac{(N' - N)e^2}{C}$. E utilizando o resultado obtido na equação (3.28), temos:

$$\begin{aligned}
E(N') - E(N) = & \sum_{i=1}^{N'} \left\{ \varepsilon_i + \frac{(N' - N)e^2}{C} \right\} - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \\
& + \frac{1}{2} \int_{\Omega} [n'(\vec{r}) + n(\vec{r})] \left\{ \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} d\vec{r} \\
& - \frac{(N'^2 - N^2)e^2}{2C} + E_{xc}[n'] - E_{xc}[n] \\
& - \int_{\Omega} n'(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} d\vec{r} + \int_{\Omega} n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} d\vec{r},
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Como $\sum_{i=1}^{N'} = N'$ temos:

$$\begin{aligned}
E(N') - E(N) = & \sum_{i=1}^{N'} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{N'(N' - N)e^2}{C} \\
& + \frac{1}{2} \int_{\Omega} [n'(\vec{r}) + n(\vec{r})] \left\{ \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} d\vec{r} \\
& - \frac{(N'^2 - N^2)e^2}{2C} + E_{xc}[n'] - E_{xc}[n] \\
& - \int_{\Omega} n'(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} d\vec{r} + \int_{\Omega} n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} d\vec{r},
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Assim chegamos ao resultado:

$$E(N') - E(N) = \sum_{i=1}^{N'} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{(N' - N)^2 e^2}{2C} + E_{xc}[n'] - E_{xc}[n] \quad (3.32)$$

$$- \frac{1}{2} \int_{\Omega} [n'(\vec{r}) - n(\vec{r})] \left\{ \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} d\vec{r}$$

Aproximando $E_{xc}[n'] - E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int_{\Omega} [n'(\vec{r}) - n(\vec{r})] \left\{ \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} d\vec{r}$, temos:

$$E(N') - E(N) = \sum_{i=1}^{N'} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{(N' - N)^2 e^2}{2C} \quad (3.33)$$

Utilizando essa equação para calcular $N' = N + 1$ e $N' = N - 1$ temos :

$$E(N + 1) - E(N) = \varepsilon_{N+1} + \frac{e^2}{2C} \quad (3.34)$$

e

$$E(N - 1) - E(N) = -\varepsilon_N + \frac{e^2}{2C}, \quad (3.35)$$

respectivamente.

Somando as equações acima chegamos ao importante resultado:

$$E(N + 1) - 2E(N) + E(N - 1) = \varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N + \frac{e^2}{C}, \quad (3.36)$$

Essa equação nos fornece separadamente o efeito da interação Coulombiana clássica e a contribuição dos níveis energéticos quânticos dos elétrons diretamente envolvidos no processo. Ou seja, obtemos o resultado importante onde as contribuições quântica e clássicas para a capacitância de um sistema molecular são explicitadas.

Note que o lado esquerdo da equação (3.36) é igual ao lado direito da equação (3.9) obtida na sessão anterior. Assim, podemos comparar os termos da capacitância obtida naquela sessão, $C(N)$, com a capacitância clássica (C) dada pelo segundo termo da equação (3.36).

Capítulo 4

Resultados

4.1 C_{60} : capacitâncias clássica e quântica

Vamos ilustrar o estudo feito no último capítulo aplicando-o à determinação da capacitância em nanoestruturas. Começamos com a molécula de C_{60} , mostrada na figura 4.1 (a) . Sua estrutura eletrônica é caracterizada por uma diferença de 1.6 eV entre o mais alto orbital molecular ocupado (*HOMO*) e o mais baixo orbital desocupado (*LUMO*). Além disso, os primeiros orbitais desocupados do C_{60} são três vezes degenerados, e a existência desses níveis próximos ao nível de Fermi faz com que a molécula receba elétrons facilmente. Essas características podem ser vistas na figura 4.1 (b), na qual são representados os autovalores de Kohn-Sham da estrutura.

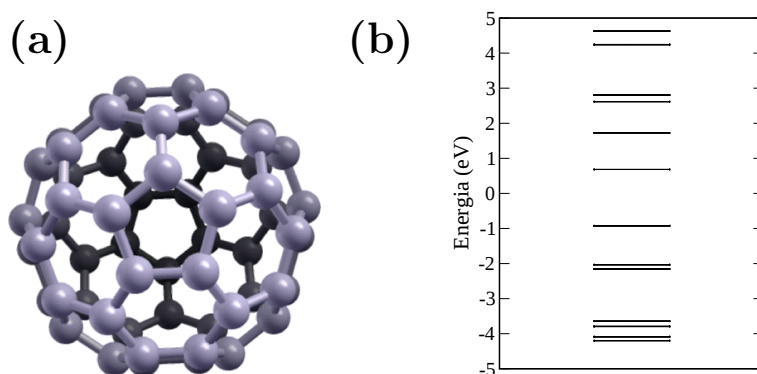


Figura 4.1: A figura mostra a molécula de C_{60} (a), e seus autovalores de Kohn-Sham (b). O nível de Fermi foi deslocado para o zero.

Como vimos no capítulo anterior, a definição de capacitância clássica, que denotaremos por C , em sistemas nanoestruturados baseia-se na distribuição espacial uniforme do excesso de carga (elétron ou buraco). A figura 4.2 ilustra a distribuição espacial de carga adicional ($\Delta q = 1$) para o C_{60} . Ela foi obtida tomando-se a diferença das densidades de carga para *spin up* e *down* no cálculo com excesso de um elétron, isto é, $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{up}(\vec{r}) - \rho_{down}(\vec{r})$. De fato, vemos que há contribuição de quase toda superfície, o que é consequência da simetria da molécula.

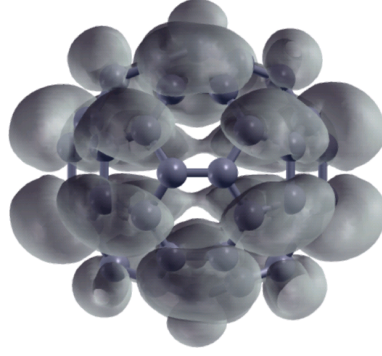


Figura 4.2: Distribuição espacial da carga adicional no C_{60} .

Tabela 4.1: Valores para a diferença entre o LUMO do sistema com $N' = N - 1$ elétrons e o HOMO do sistema com N elétrons comparados com o valor médio da diferença entre ε'_i e ε_i , onde i representa o i -ésimo autovalor de Kohn-Sham.

N	N'	$\varepsilon'_N - \varepsilon_N$ (eV)	$\varepsilon'_i - \varepsilon_i$ (eV)
361	360	1.70	1.73
360	359	1.76	1.78
359	358	1.76	1.82

Com isso, e dentro das hipóteses discutidas naquele capítulo, as duas expressões abaixo devem ser equivalentes na determinação de C :

$$E(N + 1) - 2E(N) + E(N - 1) = \varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N + \frac{e^2}{C} \quad (4.1)$$

e

$$\varepsilon'_N - \varepsilon_N = \frac{e^2}{C} \quad (4.2)$$

Como visto no capítulo 2, ε e ε' representam autovalores dos sistemas com N e N' elétrons, respectivamente.

Denominando por C_1 e C_2 as capacitâncias clássicas obtidas por meio das expressões acima, respectivamente, chegamos a $C_1 = 0.093 \text{ aF}$ e $C_2 = 0.091 \text{ aF}$. Usamos o sistema neutro com N elétrons e $N' = N - 1$. A boa concordância desses valores vem do fato de que os autovalores de Kohn-Sham sofrem um desvio uniforme quando a carga é mudada, validando a equação 4.2. Isso pode ser verificado na tabela 4.1, onde comparamos a diferença entre ε'_N e ε_N com a média das diferenças para todos os autovalores ocupados ε'_i e ε_i do sistema com N elétrons.

Tabela 4.2: C_{60} : Resultados para as capacitâncias global, clássica e quântica e respectivas energias

C_{60}					
$C(N)$	C	C_q	$e^2/C(N)$	e^2/C	e^2/C_q
(aF)	(aF)	(aF)	(eV)	(eV)	(eV)
0.048	0.093	0.100	3.333	1.734	1.600

A expressão 4.1, além de permitir o cálculo de C , também nos dá a relação entre a capacitância global $C(N)$ ($\frac{e^2}{C(N)} = E_{N+1} - 2E_n + E_{N-1}$) e a capacitância clássica. Aplicando-a ao caso do C_{60} , obtemos $C(N) = 0.048$ aF. De $\frac{1}{C_q} = \frac{1}{C(N)} - \frac{1}{C}$, temos $C_q = 0.100$ aF, que deve corresponder a contribuição quântica para a capacitância.

Os resultados para o C_{60} são resumidos na tabela 4.2.

4.2 Adsorção de oxigênio e capacitância

Como vimos na introdução, nanoestruturas tem alto potencial de aplicação como sensores químicos. Por isso, investigamos aqui as variações de C , $C(N)$ e C_q quando moléculas são adsorvidas na superfície do C_{60} . Mais adiante, veremos como associar diretamente o sistema $C_{60} +$ molécula adsorvida com resultados experimentais, mas mencionamos também que ele pode ser um modelo para a adsorção de moléculas em filmes de C_{60} ou em extremidades fechadas de nanotubos de carbono. O nanotubo (5,5), por exemplo, é fechado por uma semi-esfera com a estrutura do C_{60} . Para molécula adsorvida, escolhemos o oxigênio (O_2). A razão é que uma pequena transferência de carga contribui para uma interação mais forte com o C_{60} , indo além de van der Waals. A estrutura passa a ser, assim, melhor descrita pelo funcional GGA usado como aproximação para o potencial de troca-correlação. De toda maneira, não estamos interessados aqui em energias de interação ou em uma descrição muito precisa da posição de equilíbrio.

Procuramos a estrutura mais estável para o sistema colocando a molécula de oxigênio adsorvida em diferentes sítios do C_{60} . Para cada sítio, variamos a distância entre o O_2 e o C_{60} . Relaxamos a geometria e comparamos os resultados. A estrutura para a qual obtivemos a menor energia é mostrada nas figuras 4.3 (a) e (b), onde podemos ver que a molécula de O_2 situa-se paralelamente, a uma distância de 2.84 Å, da superfície planar de um dos hexágonos do C_{60} .

Qual o efeito da adsorção de O_2 na estrutura eletrônica do C_{60} ? Para responder a essa pergunta, calculamos a densidade de estados para o sistema $C_{60} + O_2$ e a projetamos sobre os átomos de carbono e oxigênio. O resultado é mostrado na figura 4.4 (b). O painel superior dessa figura (parte (a)) mostra o mesmo cálculo para a molécula de C_{60} , que nos servirá de referência. Notamos uma diminuição da diferença HOMO-LUMO de 1.60 eV

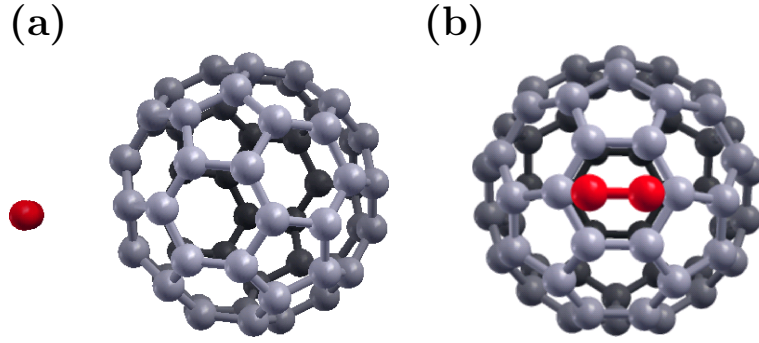


Figura 4.3: Duas vistas ((a) e (b)) de uma molécula de oxigênio adsorvida na superfície do C_{60} .

para 1.42 eV com a adsorção do O_2 . Enquanto o conjunto de estados ocupados mais próximos da energia de Fermi (colocado na origem da figura) ainda é predominantemente localizado nos átomos de carbono, o mesmo não ocorre para os estados desocupados de energia mais baixo. De fato, é claro na figura que átomos de oxigênio contribuem para eles, indicando um nível de hibridização já significativa. Isso pode ser melhor visto na visualização da densidade de carga relativa a esses estados mostrada na figura 4.5.

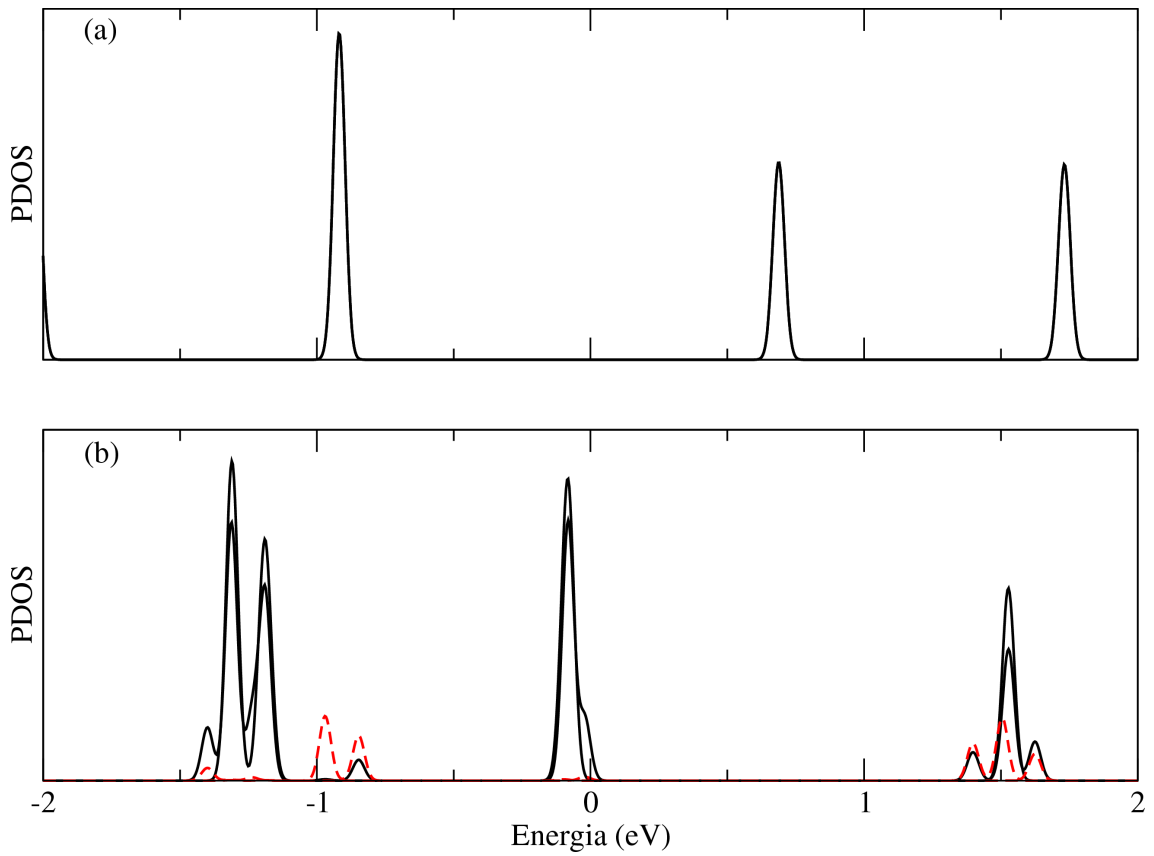


Figura 4.4: Gráficos da projeção da densidade de estados para os sistemas: (a) fulereno, (b) fulereno com oxigênio. As linhas sólidas representam os estados com spin up e down dos carbonos e as linhas tracejadas do oxigênio.

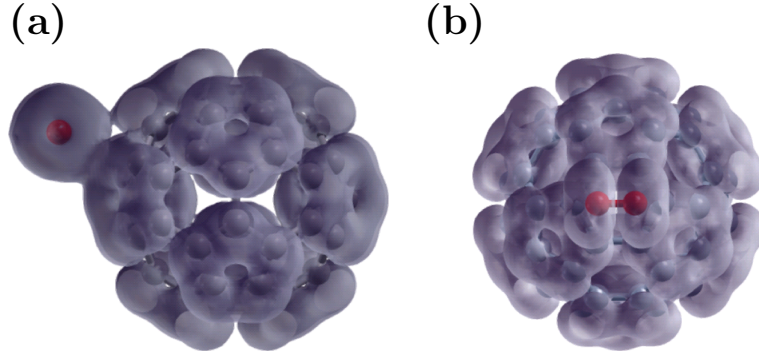


Figura 4.5: Duas vistas ((a) e (b)) da densidade eletrônica relativa aos primeiros níveis desocupados para o sistema $C_{60} + O_2$. Vemos que tanto os átomos de carbono como a molécula de oxigênio contribuem para esses estados.

O resultado principal dessa análise é que a interação da molécula de oxigênio com o fulereno é forte o suficiente para alterar a posição relativa dos níveis próximos ao nível de Fermi. Nossa hipótese, portanto, é que esse efeito deverá aparecer no cálculo da capacitância quântica, cuja medida poderá, então, indicar a presença ou não de oxigênio no ambiente.

4.3 $C_{60} + O_2$: cálculo da capacitância

A hipótese levantada na sessão anterior foi testada através do emprego da expressão 4.1 *. Primeiramente, calculamos a diferença $\Delta E = E_{N+1} - 2E_N + E_{N-1}$, na qual N representa o número total de elétrons na molécula neutra. Obtivemos $\Delta E = 3.137 \text{ eV}$, o que fornece $C(N) = \frac{e^2}{\Delta E} = 0.051 \text{ aF}$. Por sua vez, a diferença $\varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N$ vale 1.418 eV nesse caso, e a equação 4.1 indica, portanto, que $\frac{e^2}{C} = 1.719 \text{ eV}$ ou $C = 0.093 \text{ aF}$. Esses dados estão resumidos na primeira linha da tabela 4.3, e as diferenças em relação ao C_{60} são mostradas na segunda linha da mesma tabela. Vemos que quase toda a variação $\delta C(N)$ da capacitância global vem da variação da contribuição quântica. A mudança da contribuição clássica é desprezível. Notamos também que, de fato, a interação da molécula de O_2 com o fulereno leva a uma variação de $C(N)$ (em torno de 6%) que é responsável por uma mudança significativa da energia $e^2/C(N)$.

*Como antes, verificamos que os autovalores de Kohn-Sham sofrem uma mudança aproximadamente rígida ao variarmos o número de elétrons, o que valida a definição de capacitância clássica. Daqui em diante sempre que usarmos essas expressões estará subentendido que os testes foram feitos e a validaram

Tabela 4.3: Valores calculados para as capacitâncias $C(N)$, C e C_q do sistema C_{60} sem O_2 e com O_2 , e suas respectivas energias associadas. A diferença entre esses valores também é mostrada.

	C_{60}					
	$C(N)$	C	C_q	$e^2/C(N)$	e^2/C	e^2/C_q
	(aF)	(aF)	(aF)	(eV)	(eV)	(eV)
sem O_2	0.048	0.093	0.100	3.333	1.734	1.600
com O_2	0.051	0.093	0.113	3.137	1.719	1.418
diferença	0.003	0.000	0.013	0.196	0.015	0.180

4.4 A molécula de benzeno: aspectos estruturais e capacitância

Analizamos agora a interação do C_{60} com uma molécula de benzeno. Essa molécula é formada por um anel aromático com seis átomos de carbono, cada um deles ligado a um átomo de hidrogênio. A estrutura é tal que os orbitais p_z dos átomos de carbono ficam perpendiculares ao plano da molécula, e os demais orbitais formam ligações planares do tipo sp^2 . Os elétrons nos orbitais p_z caracterizam o chamado sistema π -conjugado, isto é, eles são capazes de formar um sistema estendido de orbitais π . É esperado que esse anel, através desses elétrons, interaja com os elétrons π na superfície do C_{60} , porém sem que haja transferência de carga.

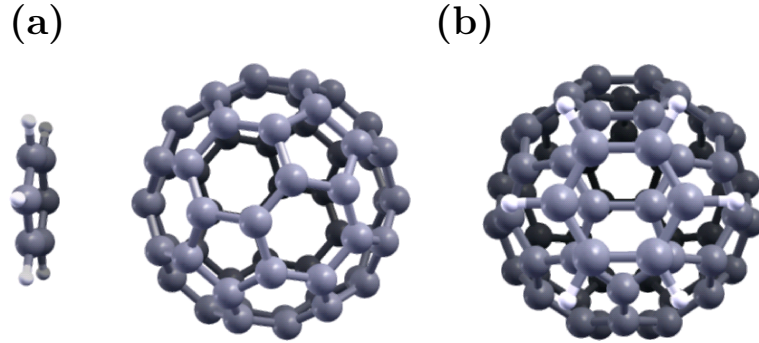


Figura 4.6: Duas vistas ((a) e (b)) da molécula de benzeno adsorvida na superfície do C_{60} .

Realizamos cálculos[†] para o sistema $C_{60} + C_6H_6$ para várias configurações. A estrutura de menor energia é mostrada na figura 4.6. Nela, vemos a molécula posicionada sobre uma ligação $C - C$ entre dois hexágonos adjacentes, a uma distância de 3.28 Å da superfície do fulereno. A estrutura eletrônica do sistema pode ser vista na figura 4.7(b), que mostra

[†]Como já mencionado, é sabido que o funcional GGA empregado não reproduz bem a estrutura de sistemas nos quais a interação de van der Waals é importante. No entanto, não estamos interessados aqui em energias de ligação e sim em diferenças de energia para uma dada configuração.

a densidade de estados projetada no C_{60} e na molécula de C_6H_6 . Vemos que, de fato, a interação não é suficiente para alterar a diferença HOMO-LUMO do C_{60} (veja figura 4.7 (a) como referência). Isso ocorre porque não há contribuições significativas dos orbitais centrados no C_6H_6 para os estados ocupados e desocupados próximos à energia de Fermi. Isso pode ser melhor visto na figura 4.8. Nela, vemos a densidade eletrônica (vista de frente e lateral) relativa ao primeiro conjunto de estados desocupados, e fica claro que só a molécula de C_{60} contribui.

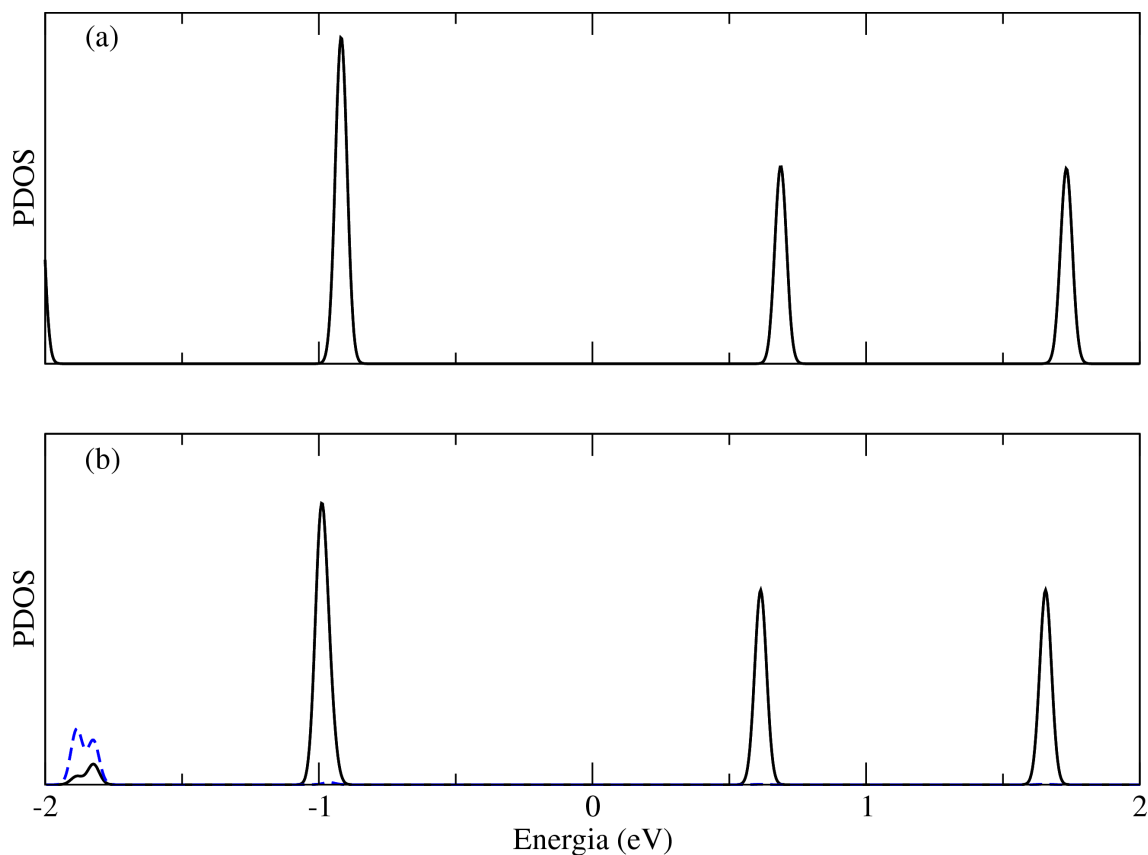


Figura 4.7: Densidade de estados projetada em (a) fulereno e (b) fulereno com benzeno adsorvido. As linhas sólida e tracejada representam as contribuições dos átomos de carbono do fulereno e do benzeno, respectivamente.

Esperamos, então, que se houver alguma variação da capacitância, ela deve se originar da parte clássica. Empregamos novamente a equação 4.1 e obtivemos os valores de $C(N)$, C e C_q mostrados na primeira linha da tabela 4.4. Comparando esses resultados com os já obtidos para o C_{60} (veja segunda linha da mesma tabela), vemos que a variação para a capacitância quântica é muito menor do que com a adsorção do oxigênio, pois a diferença HOMO-LUMO muda apenas por 0.033 eV. Há, no entanto, uma variação significativa da contribuição clássica, pois a energia correspondente muda por 0.101 eV. Contudo, isso

Tabela 4.4: Resultados para a capacitância global, capacitância clássica e capacitância quântica e suas respectivas energias para o $C_{60} + C_6H_6$ e diferenças em relação ao C_{60}

	C_{60}					
	$C(N)$	C	C_q	$e^2/C(N)$	e^2/C	e^2/C_q
	(aF)	(aF)	(aF)	(eV)	(eV)	(eV)
sem C_6H_6	0.048	0.093	0.100	3.333	1.734	1.600
com C_6H_6	0.050	0.098	0.103	3.201	1.633	1.567
diferença	0.002	0.005	0.003	0.132	0.101	0.033

resulta em uma variação da energia associada à capacitância global ($\Delta e^2/C(N)$) menor que no caso da molécula de oxigênio. Aqui temos um primeiro resultado interessante, que indica que as capacitâncias e as energias associadas a elas variam de modo específico conforme a molécula adsorvida.

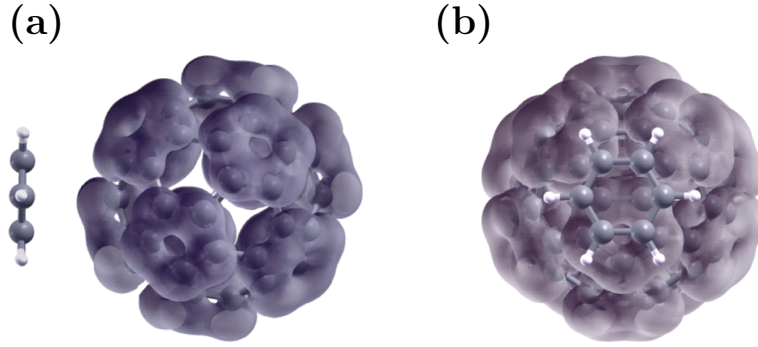


Figura 4.8: Duas vistas ((a) e (b)) da densidade eletrônica referente aos primeiros estados desocupados do sistema $C_{60} + C_6H_6$.

4.5 Fulereno recoberto com cálcio

Nas seções anteriores, foram mostrados os resultados da variação da capacitância do C_{60} devido à adsorção de diferentes moléculas. Propomos, agora, a investigação de como modificações estruturais e eletrônicas específicas são capazes de afetar as propriedades analisadas anteriormente. Para isso, consideramos como exemplo a molécula obtida pela cobertura da superfície do C_{60} com uma camada de átomos de cálcio. Primeiramente, vamos apresentar suas principais características e, depois, mostraremos os resultados dos cálculos para sua capacitância com e sem a presença de oxigênio. A molécula em questão foi sintetizada em 1991 por U. Zimmermann et al [24] em um processo baseado na coevaporação de fulerenos e nanopartículas de cálcio. A interação entre os vapores gerava aglomerados que eram analisados por meio de espectroscopia de massa. Um

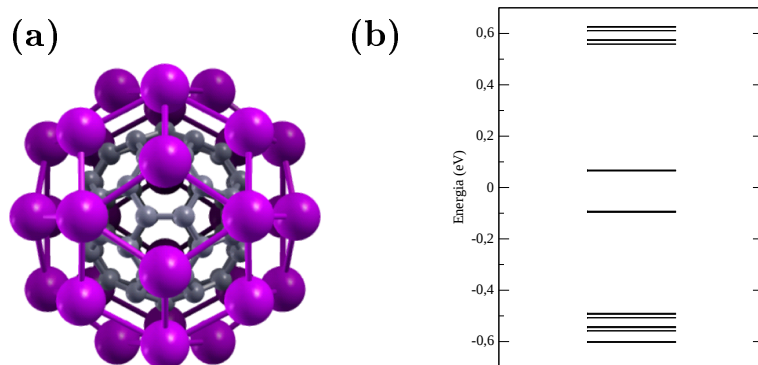


Figura 4.9: A figura mostra a molécula de $C_{60}Ca_{32}$ (a), e seus autovalores de Konh-Sham (b). O nível de Fermi foi deslocado para o zero.

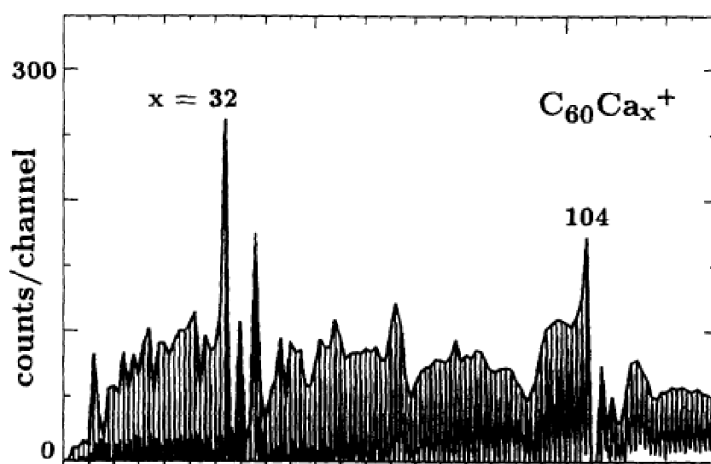


Figura 4.10: Medidas de espectroscopia de massa para aglomerados formados por carbono e cálcio. A abscissa representa o número x de átomos de cálcio [24].

espectro típico é mostrado na figura 4.10, na qual fica clara a especial estabilidade de uma estrutura contendo 32 átomos de cálcio.

Como esses átomos se arranjam em torno ao C_{60} ? A possibilidade mais imediata vem da observação que o C_{60} possui 20 faces hexagonais e 12 pentagonais, o que sugere que deve haver um átomo de cálcio sobre cada face. De fato, cálculos de primeiros princípios [25] confirmaram essa hipótese, e revelaram um mecanismo físico muito particular para a interação entre átomos de carbono e cálcio. A estrutura otimizada para o aglomerado $C_{60}Ca_{32}$ é mostrada na figura 4.9 (a). Para entender sua estabilidade, lembramos que a configuração atômica do cálcio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^0$. Ao interagir com o fullereno, há uma forte hibridização entre os orbitais do cálcio e carbono, como pode ser visto no painel superior da figura 4.12. Os elétrons $4s$ do cálcio são transferidos para o C_{60} , e as degenerências originais dos estados HOMO e LUMO do fullereno são levantadas. Curiosamente, ocorre uma certa transferência de cargas de volta do fullereno para o cálcio, mas esses elétrons vão os níveis $4d$, antes vazios. Assim, a inclusão de funções de base $4d$ é essencial para a descrição da estrutura. Note na figura 4.9 (b), que representa os

Tabela 4.5: Valores calculados para as capacitâncias $C(N)$, CeC_q para o sistema $C_{60}Ca_{32}$.

	$C_{60}Ca_{32}$					
	$C(N)$	C	C_q	$e^2/C(N)$	e^2/C	e^2/C_q
	(aF)	(aF)	(aF)	(eV)	(eV)	(eV)
sem O_2	0.208	0.262	1.016	0.769	0.611	0.157
com O_2	0.236	0.274	1.707	0.678	0.584	0.094
diferença	0.028	0.012	0.691	0.091	0.027	0.063

autovalores de Kohn-Sham para o $C_{60}Ca_{32}$, que a diferença HOMO-LUMO que caracteriza a molécula é bem reduzida comparada com os casos anteriores. A distribuição de carga nesse aglomerado é tal que um campo elétrico alto é gerado na camada de cálcio, aumentando a interação dela com moléculas adsorvidas. Esse mecanismo tem sido usado para mostrar que o aglomerado $C_{60}Ca_{32}$ pode ser um forte candidato a estrutura armazenadora de hidrogênio.

Repetindo o procedimento das seções anteriores para o cálculo das capacitâncias global, clássica e quântica, ou seja, aplicando a equação 4.1, obtemos a primeira linha da tabela 4.5.

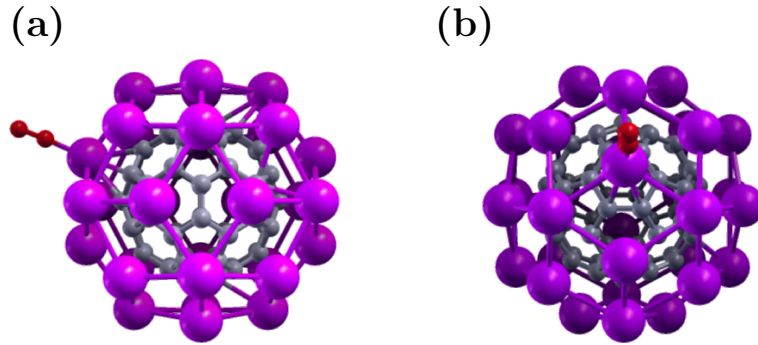


Figura 4.11: Duas vistas ((a) e (b)) da molécula de oxigênio adsorvida na superfície do $C_{60}Ca_{32}$.

Vamos agora investigar o efeito da adsorção de O_2 no $C_{60}Ca_{32}$. Primeiramente, testamos vários sítios de adsorção e posições relativas diferentes para a molécula de oxigênio. A estrutura com menor energia obtida é mostrada da figura 4.11. Nela, o O_2 está posicionado verticalmente sobre um átomo de cálcio a uma distância de 2.15 Å.

A estrutura eletrônica é descrita no gráfico da figura 4.12, que mostra a projeção da densidade de estados nos átomos de carbono, cálcio e oxigênio. Vemos que o oxigênio contribui com estados próximo ao nível de Fermi, e há sempre uma forte hibridização com os orbitais do aglomerado. O mesmo pode ser visto na representação em isosuperfície da

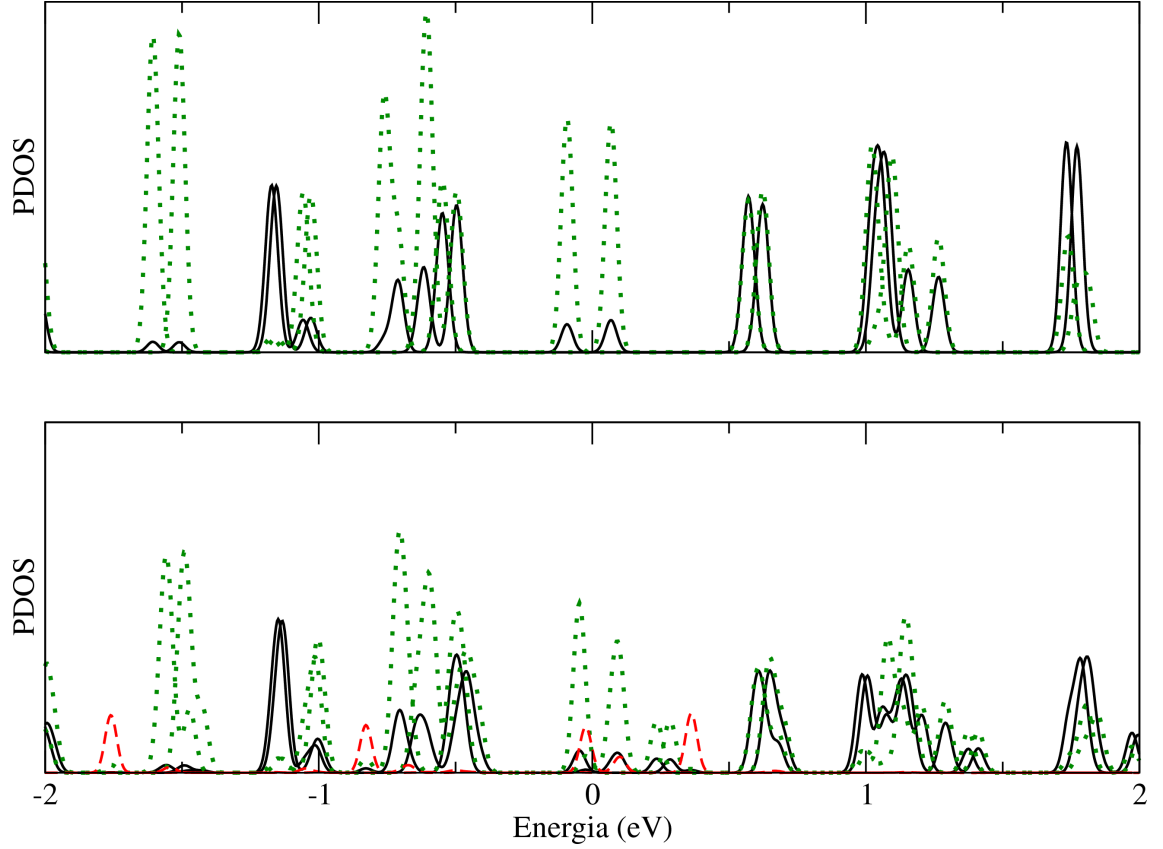


Figura 4.12: Paineis inferior: Densidade de estados para spin up e down do sistema $C_{60}Ca_{32} + O_2$ projetada nos átomos de carbono, cálcio e oxigênio (linhas sólida, pontilhada e tracejada, respectivamente). Paineis superior: o mesmo para o sistema $C_{60}Ca_{32}$.

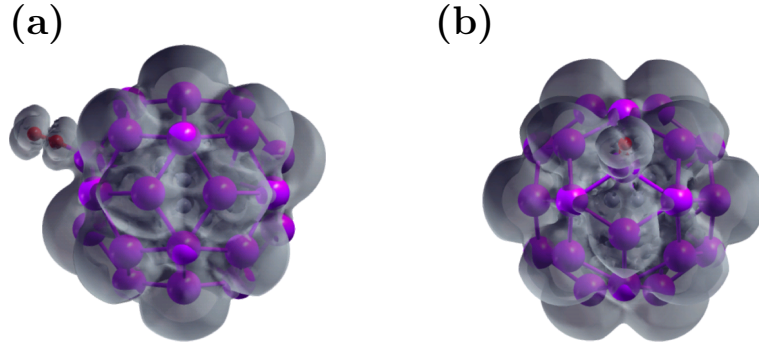


Figura 4.13: Duas vistas ((a) e (b)) da representação da densidade eletrônica relativa aos primeiros estados desocupados para o sistema $C_{60}Ca_{32} + O_2$.

densidade relativa aos primeiros estados desocupados, mostrada na figura 4.13. Esperamos, então, variações significativas nas capacitâncias e nas energias associadas. As duas últimas linhas da tabela 4.5 confirmam a idéia: a variação da capacitância global sob adsorção de O_2 é da ordem de 14% do valor original, enquanto para a molécula de C_{60} essa variação ficava em torno de 6%; por outro lado, a energia associada a essa capacitância ($e^2/C(N)$) muda 0.196 eV no caso do C_{60} contra 0.096 eV no presente caso. Na próxima seção, tentaremos estabelecer uma relação desses números com experimentos.

4.6 Conexão com experimentos: pontos quânticos

Podemos usar esses resultados para estudar o processo de adição de carga em pontos quânticos formados por moléculas de C_{60} . Pontos quânticos, ou átomos artificiais, são estruturas cuja densidade de estados é formada por um conjunto discreto de funções delta de Dirac, o que as caracteriza como sistemas de dimensão zero. Se contatos são feitos no ponto quântico e um terceiro eletrodo é usado para estabelecer uma tensão de porta (V_G), então pode-se medir a condutância (σ) em função de V_G . Em geral, o resultado de tal medida é uma série de picos, como mostrado na figura 4.14 para um ponto quântico formado por materiais semicondutores (GaAs e AlGaAs) .

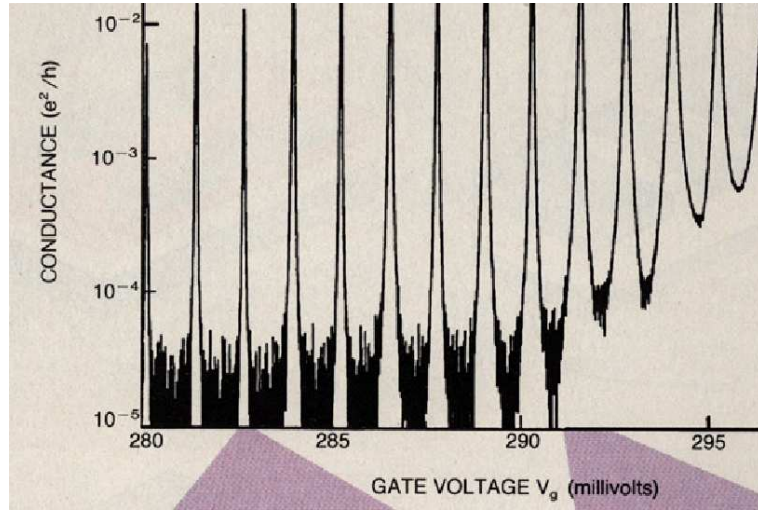


Figura 4.14: Picos de condutância para um ponto quântico de GaAs-AlGaAs [26].

Como veremos a seguir, isso é uma das razões pela qual o sistema é também chamado de transistor de um elétron.

Essa propriedade pode ser entendida com o raciocínio descrito a seguir [26]. Para que um elétron proveniente do eletrodo ($E = E_F$) possa passar para o ponto quântico, o que é necessário para a existência de uma corrente, ele deve superar uma barreira de energia que vem do caráter discreto dos estados no ponto quântico e da repulsão coulombiana com os demais elétrons. Podemos denominar essa energia como $\frac{e^2}{2C}$. Um buraco, da mesma forma, terá uma barreira $\frac{e^2}{2C}$. Logo, teremos um *gap* de $\frac{e^2}{C}$. Essa barreira para injeção de carga é conhecida como *Coulomb blockage*. Note agora que uma carga Q no ponto quântico tem uma energia $E = QV_G + \frac{Q^2}{2C}$, pois, para Q negativo, QV_G representa a interação da carga com o potencial da parte positiva, e $\frac{Q^2}{2C}$ é a energia de formação da carga no ponto

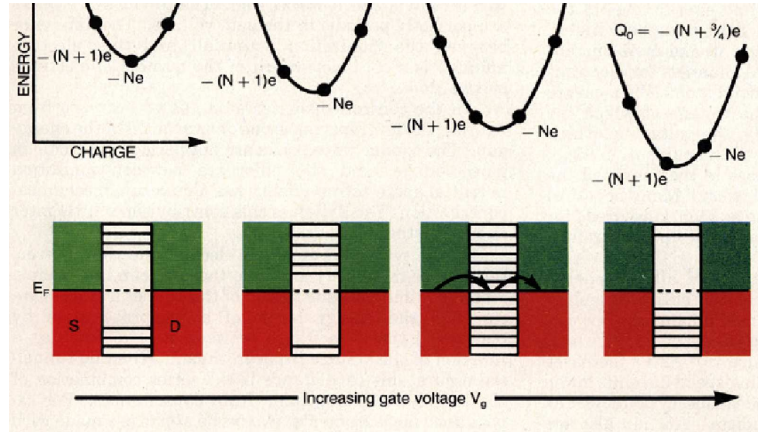


Figura 4.15: Esquema para descrição das propriedades de um ponto quântico [26].

quântico. A curva $E \times Q$ é uma parábola com mínimo em $Q_0 = CV_G$.

Note, no entanto, que a carga só assume valores inteiros. Assim, na representação gráfica da figura 4.15, apenas os círculos pretos são cargas com sentido físico. Acompanhando a figura, note que se V_G é tal que $Q_0 = -Ne$, então o mínimo está em um valor de carga inteiro, e os próximos valores de Q inteiro são aqueles assinalados na figura. Ao lado, vemos a situação para V_0 tal que $Q_0 = \left(N + \frac{1}{4}\right)e$. Curioso é o próximo caso: $Q_0 = \left(N + \frac{1}{2}\right)e$. Nele, vemos que os pontos correspondentes a valores inteiros de Q ($Q = N$ e $Q = N + 1$) são degenerados. Isto é, essa é uma condição de tunelamento resonante. O diagrama da parte inferior da figura 4.15 ilustra a situação em cada caso.

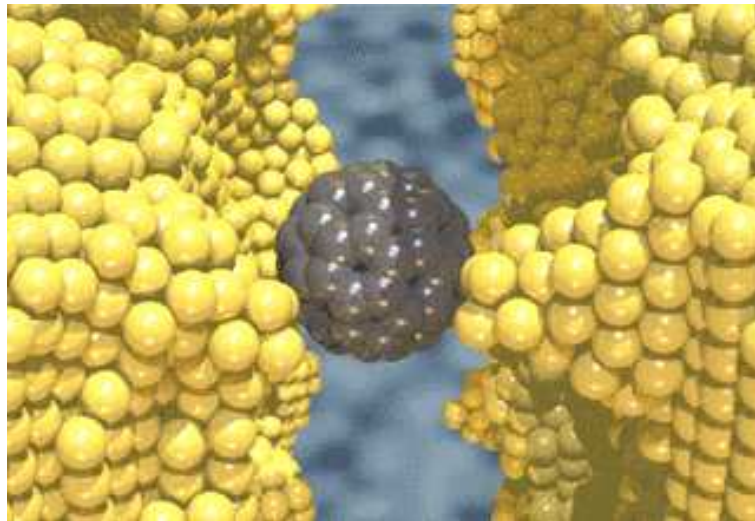


Figura 4.16: Representação esquemática de uma molécula de C_{60} ligada a eletrodos de ouro. Fonte: <http://cms.uni-konstanz.de/physik/scheer/research/research/>

Entendemos agora o comportamento da condutância: cada pico corresponde a um valor de V_G que garante essa degenerescência dos estados com N elétrons. A condutância volta a zero quando a condição de ressonância é perdida, e assim por diante.

Considere agora a figura 4.16. Ela mostra, esquematicamente, eletrodos de ouro ligados a uma molécula de C_{60} . O fulereno é, nesse caso, o ponto quântico. A energia $\frac{e^2}{C(N)}$, calculada na seção anterior, aparecerá na definição da distância entre picos da condutância em função de uma tensão de porta V_G aplicada. A presença de O_2 pode ser detectada pela variação dessa distância, uma vez que o oxigênio altera o valor de $\frac{e^2}{C(N)}$ por $0.196eV$.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, estudamos o conceito de capacitância em sistemas nanométricos a partir do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. Procuramos enfatizar a necessidade de correções quânticas ao conceito clássico, e desenvolvemos as equações que fornecem as contribuições separadamente. Aplicamos o estudo ao cálculo da capacitância de fulerenos C_{60} isolados e na presença de gases. Nossas principais conclusões foram que a resposta capacitiva do C_{60} é dependente da molécula adsorvida, e as contribuições clássicas e quânticas refletem os detalhes da interação. Mostramos também que modificações estruturais ou funcionalizações no C_{60} podem ser um instrumento para modificação da resposta capacitiva. Além disso, a metodologia desenvolvida pode ser relacionada com a física de pontos quânticos, pois a energia de adição de cargas nessas estruturas é determinada pela capacitância do sistema. Assim, a medida da separação entre picos de condutância em pontos quânticos pode também ser usada para identificar a presença de gases.

Referências

- [1] R. E. Smalley *Rev. Mod. Phys.* **69**, 3 (1997).
- [2] S. Iijima *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi *Nature* **363**, 603 (1993).
- [4] E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, T. L. Reinecke *Science* **307** (2005).
- [5] E. S. Snow, F. K. Perkins *Nano Letters* **5**, 12 (2005).
- [6] T. A. Koopman *Physica* **1**, 104 (1933).
- [7] A. Szabo e N. S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry* (Editora Dover 1996).
- [8] J. F. Janak *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [9] J. Luo, Z. Q. Xue, W. M. Liu, J. L. Wu e Z. Q. Yang *J. Phys. Chem. A* **110** (2006).
- [10] J. Luo, Z. Q. Xue, W. M. Liu, J. L. Wu e Z. Q. Yang *J. Chem. Phys.* **125** (2006).
- [11] G. J. Iafrate, K. Hess, J. B. Krieger, M. Macucci *Phys. Rev. B* **52**, 15 (1995).
- [12] G. Makov, M. C. Payne *Phys. Rev. B* **51**, 7 (1995).
- [13] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [15] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [16] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [17] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [18] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [19] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).

- [20] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982); X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996);
- [22] P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [23] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Int. J. of Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [24] U. Zimmermann, N. Malinowski, U. Naher, S. Frank, T. P. Martin, *Phys. Rev.* **72**, 3542 (1994).
- [25] X. G. Gong, V. Kumar, *Chem. Phys. Lett.* **334**, 238-244 (2001).
- [26] M. A. Kastner *Physics Today* (1993)