



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

Um Estudo da Estrutura Eletrônica de Pontos Quânticos e de Átomos Confinados usando a DFT com Diferentes Funcionais de Troca e Correlação

João Cláudio Costa Pereira

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Um Estudo da Estrutura Eletrônica de Pontos
Quânticos e de Átomos Confinados usando a DFT
com Diferentes Funcionais de Troca e Correlação**

João Cláudio Costa Pereira

Orientador: Prof. Dr. José David Manguiera Vianna

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Maria das Graças R Martins

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal da Bahia para a
obtenção do título de Doutor em Física.

Salvador - Janeiro de 2015

Pereira, João Cláudio Costa

Um Estudo da Estrutura Eletrônica de Pontos Quânticos e de Átomos Confinados usando a DFT com Diferentes Funcionais de Troca e Correlação/João Cláudio Costa Pereira. – 2015.

115 f.: il.

Inclui apêndices.

Orientador: Prof. Dr. José David Manguiera Vianna

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Maria das Graças R Martins.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física, 2015.

1. Estrutura eletrônica. 2. Pontos quânticos. 3. Mecânica quântica. 4. Átomos.
I. Vianna, José David M. II. Martins, Maria das Graças R. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física. IV. Título.

CDD - 530.411

CDU - 538.915

A Manuela, Samuel, Edinice, Cida, Ramon e Larissa.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, sem O qual nada disso seria possível.

Agradeço a minha linda e querida esposa Manuela e ao meu filho Samuel pela força, amor e carinho que me proporcionaram todos os dias.

Pela convivência alegre e atenciosa, a qual foi determinante para a conclusão do trabalho.

Agradeço a minha mãe, Edinice, minha irmã Cida, e meus sobrinhos Ramon e Larissa pelo apoio, me dando força para nunca desistir desta longa caminhada.

Agradeço à família de Manoel e Joselina Souza pelo apoio, incentivando para continuar firme nessa caminhada.

Agradeço ao Prof. Dr. José David e a Prof^ª. Dra Maria das Graças pela confiança e pela dedicação em todos esses anos de orientação.

Agradeço aos meus amigos: Ricardo Oliveira, Cleonice, Andréia, André, Leandro, Manuela Arruda, Eslaine, Rafael Oliveira, Juliano Campos, Karina, Clélio, Pablo, Balbino e Kilder.

Agradeço aos colegas da área de física do CETEC-UFRB.

Agradeço aos colegas da pós-graduação.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de grupo: Leandro, Andréia, Mônica, André e Ismael pelas discussões de assuntos relacionados ao tema do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Roberto Rivelino pelas discussões sobre o tema do trabalho.

Agradeço a Dr^ª. Mariana Mieko Odashima pelas dicas relacionadas ao tema do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Micael Andrade e ao Prof. Dr. Fernando Brito pelas dicas e sugestões de programação.

Agradeço aos professores e aos funcionários do Instituto de Física, em especial, Dal, Marli e Nelson.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

“O deslumbramento das coisas e as leis do Universo residem em parte na simetria que revelam. Esta é de extraordinária utilidade na sistematização do conhecimento científico.”

W. Heisenberg

Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo da estrutura eletrônica de sistemas confinados. Na primeira parte tratamos de pontos quânticos esféricos com até 58 elétrons, sendo o material constituinte do ponto quântico GaAs. Para análise das propriedades consideramos o ponto quântico com e sem interação com campo elétrico e usamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com os funcionais de troca e correlação LSDA (PZ81 e PW92) e GGA (PBE e PW91). Para resolver as equações de Kohn-Sham (KS) usamos um desenvolvimento baseado na expansão dos orbitais de KS como combinação linear de funções base modificadas de acordo com as condições de contorno do confinamento. Para cada funcional calculamos a energia de troca e correlação E_{xc} , de correlação eletrônica E_{corr} , e os parâmetros local $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ e global $\bar{\lambda}[\rho]$ considerando diferentes raios de confinamento R_0 e número de elétrons, realizando uma análise da performance dos diferentes funcionais. Dos resultados identificamos que a energia E_{xc} satisfaz o limite de Lieb-Oxford (LO) para pontos quânticos esféricos com diferentes raios e população de elétrons. Para os pontos quânticos em um campo elétrico, obtivemos que o deslocamento de energia ΔE , o momento de dipolo μ_z e a polarizabilidade elétrica α_{zz} , para um campo elétrico orientado ao longo do eixo \mathbf{z} , aumentam à medida que os raios de confinamento tornam-se maiores. Na segunda parte consideramos os átomos He, Li e Be confinados numa região esférica de raio variável R_0 . Os expoentes ζ dos orbitais tipo Slater, usados como funções base na expansão dos orbitais KS, foram otimizados para cada valor de R_0 . Para análise das propriedades desses átomos confinados usamos a DFT com os funcionais de troca e correlação LSDA (PZ81 e PW92) e calculamos as energias E_{xc} e E_{corr} e o parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$, em função do raio R_0 . Nesses sistemas também identificamos que a energia E_{xc} dos funcionais LSDA obedece ao limite de Lieb-Oxford. Os resultados obtidos possibilitam um entendimento dos efeitos que o raio de confinamento tem sobre as propriedades eletrônicas de pontos quânticos esféricos e dos átomos confinados estudados, bem como da Teoria do Funcional da Densidade aplicada ao estudo destes sistemas.

Abstract

In this work we present a study of the electronic structure of confined systems. In the first part we deal with spherical quantum dots with up to 58 electrons, where GaAs is the constituent material of the quantum dot. To analyze the properties, we consider the quantum dots with and without interaction with electric field and we use the Density Functional Theory (DFT) with the exchange and correlation functional LSDA (PZ81 and PW92) and GGA (PBE and PW91). To solve Kohn-Sham equations (KS) we use a development based on the expansion of KS orbital as a linear combination of modified base functions according to the confinement boundary conditions. For each functional we calculate the exchange and correlation energy E_{xc} , electronic correlation energy E_{corr} , and the local $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ and global parameters $\bar{\lambda}[\rho]$ considering different radii of confinement R_0 and number of electrons, making an analysis of different functional performance. From the results we have identified that the energy E_{xc} satisfies the Lieb-Oxford bound (LO) for spherical quantum dots with different radii and electron population. For spherical quantum dots in an electric field, we found that the energy shift ΔE , the dipole moment μ_z and the electric polarizability α_{zz} , for an oriented electric field along the \mathbf{z} axis, increase as the confining radii become larger. In the second part we consider the atoms He, Li and Be confined in a spherical region of variable radius R_0 . The ζ exponents of the Slater type orbitals, used as the basis functions in the expansion of the KS orbitals, were optimized for each value of R_0 . To analyze the properties of these confined atoms we use the DFT with the exchange and correlation functionals LSDA (PZ81 and PW92) and we calculate the energies E_{xc} and E_{corr} and the global parameter $\bar{\lambda}[\rho]$ as a function of radius R_0 . In these systems we also identified that energy E_{xc} of LSDA functional tighter the Lieb-Oxford bound. Our results obtained enable an understanding of the effects that the confinement radius make on the electronic properties of spherical quantum dots and confined atoms studied, as well as the Density Functional Theory, applied to the study of these systems.

Sumário

Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	ix
1 Introdução	1
2 Sistema Quântico com muitas Partículas	5
2.1 O Hamiltoniano do Sistema Eletrônico	5
2.2 Teoria do Campo Médio	7
3 Formulação do Cálculo de Estrutura Eletrônica Baseado na Densidade Eletrônica	12
3.1 Modelo de Fermi-Dirac	12
3.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT	15
3.2.1 Equações de Kohn - Sham	15
3.2.2 Aproximações para o Funcional de Troca - Correlação	19
Aproximação da Densidade Local (LDA) e da Densidade Local de Spin (LSDA)	19
Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	24
3.2.3 Um limite inferior para a energia de troca e correlação E_{xc}	26
3.3 Combinação Linear de Orbitais Atômicos na Teoria do Funcional da Densidade	31
4 Sistemas Confinados	36
4.1 Modificando o Hamiltoniano	37
4.2 O uso de funções de estado modificadas para simular o confinamento	38
4.3 Propriedades físicas de sistemas confinados	41
4.3.1 Correlação eletrônica em sistemas confinados	42
4.3.2 Momento de dipolo elétrico	43
4.3.3 Polarizabilidade elétrica	44
5 Estudo da Estrutura Eletrônica de Pontos Quânticos Esféricos em Interação com Campos Externos	47
5.1 O Hamiltoniano de pontos quânticos com muitos elétrons	47
5.2 Resultados e Discussão	51
5.2.1 Pontos quânticos sob a ação de campo elétrico externo	54

5.3	Discussão	56
6	Estudo da Estrutura Eletrônica de Átomos Confinados numa Região Esférica	76
6.1	O Hamiltoniano de átomos confinados	76
6.2	Resultados e Discussão	78
6.3	Discussão	84
7	Conclusões e Perspectivas	87
A	Teorema de Hellmann-Feynman	91
B	Aproximação da Densidade Local de Spin - LSDA	93
C	Tabelas com os parâmetros usados nos funcionais	98
	Referências Bibliográficas	99

Lista de Tabelas

5.1	Parâmetros efetivos	51
5.2	Energia de troca E_x para LSDA	53
5.3	Energia de troca e correlação PZ81 e PW92 para $R_0 = 1,0 \text{ nm}$	71
5.4	Energia de troca e correlação PBE e PW91 para $R_0 = 1,0 \text{ nm}$	71
5.5	Energia de troca e correlação PZ81 e PW92 para $R_0 = 2,0 \text{ nm}$	71
5.6	Energia de troca e correlação PBE e PW91 para $R_0 = 2,0 \text{ nm}$	71
5.7	Energia de troca e correlação PZ81 e PW92 para $R_0 = 3,0 \text{ nm}$	72
5.8	Energia de troca e correlação PBE e PW91 para $R_0 = 3,0 \text{ nm}$	72
5.9	Energia de troca e correlação PZ81 e PW92 para $R_0 = 4,0 \text{ nm}$	72
5.10	Energia de troca e correlação PBE e PW91 para $R_0 = 4,0 \text{ nm}$	72
5.11	Componente z do momento de dipolo em pontos quânticos com 2 elétrons	73
5.12	Componente z do momento de dipolo em pontos quânticos com 18 elétrons	74
5.13	Polarizabilidade elétrica	75
6.1	Optimizando os expoentes dos orbitais tipo Slater para o Neônio	80
6.2	Energia de troca E_x para LSDA	83
6.3	Energia do átomo Hélio em função do raio de confinamento	85
6.4	Energia de troca e correlação para o Átomo Hélio	85
6.5	Energia do átomo Lítio em função do raio de confinamento	86
6.6	Energia de troca e correlação para o Átomo Lítio	86
6.7	Energia do átomo Berílio em função do raio de confinamento	86
6.8	Energia de troca e correlação para o Átomo Berílio	86
C.1	Parâmetros do funcional PZ81	98
C.2	Parâmetros do funcional PW92	98
C.3	Coefficientes para o funcional PW92	98

Lista de Figuras

5.1	Densidade de pontos quânticos com 2 elétrons e raios iguais a 1,0 e 4,0 <i>nm</i>	58
5.2	Densidade de pontos quânticos com 8 elétrons e raios iguais a 1,0 e 4,0 <i>nm</i>	59
5.3	Densidade de pontos quânticos com 58 elétrons e raios iguais a 1,0 e 4,0 <i>nm</i>	60
5.4	Análise do parâmetro local em pontos quânticos com 2 elétrons e raios iguais a 1,0 e 2,0 <i>nm</i>	61
5.5	Análise do parâmetro local em pontos quânticos com 2 elétrons e raios iguais a 4,0 e 10,0 <i>nm</i>	62
5.6	Análise do parâmetro local em pontos quânticos com 8 e 58 elétrons e raio igual a 3,0 <i>nm</i>	63
5.7	Parâmetro global em função do número de elétrons.	64
5.8	Parâmetro global em função do tamanho do ponto quântico.	65
5.9	Energia de correlação eletrônica E_{corr} em função do número de elétrons	66
5.10	Deslocamento de energia ΔE em pontos quânticos com 2 elétrons e raios iguais a 1,0 e 2,0 <i>nm</i>	67
5.11	Deslocamento de energia ΔE em pontos quânticos com 2 elétrons e raios iguais a 3,0 e 4,0 <i>nm</i>	68
5.12	Deslocamento de energia ΔE em pontos quânticos com 18 elétrons e raios iguais a 1,0 e 2,0 <i>nm</i>	69
5.13	Deslocamento de energia ΔE em pontos quânticos com 18 elétrons e raios iguais a 3,0 e 4,0 <i>nm</i>	70
6.1	Ajuste do expoente de Slater para o raio, R_0 , de confinamento.	79
6.2	Expoente do orbital tipo Slater 1s otimizado para cada raio do sistema com o átomo Hélio confinado	81
6.3	Expoentes de Slater 1s e 2s otimizados para cada raio do sistema com o átomo Lítio confinado	82
6.4	Expoentes de Slater 1s e 2s otimizados para cada raio do sistema com o átomo Berílio confinado	83

Capítulo 1

Introdução

À medida que a tecnologia avança surgem novas perspectivas nas pesquisas em física teórica e experimental. Neste contexto destacamos o crescente interesse, nas últimas décadas, de pesquisadores em estudar sistemas que possuem partículas com seus movimentos limitados a determinadas regiões espaciais, por potenciais ou pela geometria envolvida [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Essas estruturas podem ter as restrições em uma, duas e três direções (pontos quânticos) e são denominadas sistemas confinados. Tais sistemas possuem propriedades físicas modificadas quando comparadas às de sistemas livres.

Dentre os diversos tipos de sistemas confinados, podemos destacar gases de elétrons de baixa dimensionalidade em estruturas semicondutoras [2, 8, 9, 10], átomos, moléculas ou íons em cavidades e dentro de estruturas de carbono conhecidas como fullerenos (C_{20} , C_{60} , C_{70} , etc) [11, 12, 13, 14], isolados e na presença de campos eletromagnéticos e impurezas em estruturas metálicas e semicondutoras, por exemplo. Em geral, nestes sistemas, são analisados o comportamento do espectro de energia, propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte. Para isto, têm sido usado vários procedimentos, sendo exemplos funções de Green [15], método Monte Carlo e cálculos Hartree-Fock [16, 17, 18, 19, 20, 21]. Em todos os casos, uma descrição correta das propriedades físicas do sistema requer que o Hamiltoniano reflita a presença do confinamento, interações internas e externas e/ou que a função de onda contenha as condições de contorno apropriadas.

Os métodos Hartree-Fock, Hartree-Fock-Roothaan e Pople-Nesbet [22, 23, 24]

são utilizados por muitos autores para descrever sistemas multieletrônicos, tendo grande aplicação no estudo de átomos e moléculas. No entanto, estes métodos não permitem determinar toda a correlação eletrônica. Para resolver o problema da correlação eletrônica propõe-se utilizar, por exemplo, o método de interação de configuração (CI) e a teoria do funcional da densidade (DFT); neste trabalho iremos usar a DFT com diferentes termos de troca e correlação.

A teoria do funcional da densidade surge como uma alternativa aos tradicionais métodos usados no estudo de propriedades físicas de sistemas atômicos e moleculares. A característica principal da DFT é ter a densidade eletrônica (ρ) como variável fundamental e está alicerçada em dois teoremas demonstrados por Hohenberg e Kohn [24, 25]. A precisão da DFT depende essencialmente dos funcionais que descrevem os efeitos de troca e correlação; normalmente a construção desses funcionais é baseada na intuição física ou em métodos não-empíricos que satisfazem algumas condições universais. Uma dessas condições é o limite inferior de Lieb-Oxford (LO) [26, 27, 28] para sistemas com interação Coulombiana; esse limite tem sua forma funcional proporcional a $\rho^{4/3}$, e vem sendo utilizado largamente para a construção e teste de expressões para o funcional energia de troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$) [29].

A teoria do funcional da densidade é usada não só na análise de sólidos, átomos e moléculas livres mas também no estudo de sistemas confinados em 1, 2 e 3 dimensões (1, 2 e 3D) [1, 2, 8, 30, 31, 32, 33] e do gás de elétrons [29]. Filippi *et al* [31], usando potencial parabólico, investigaram em pontos quânticos o comportamento da energia de troca e correlação para diferentes funcionais, e Räsänen *et al* [1, 2] estudaram propriedades energéticas do gás de elétrons homogêneo em sistemas 1, 2 e 3D considerando o limite Lieb-Oxford. Odashima e Capelle [29] investigaram o limite inferior LO na energia de troca e correlação em átomos, íons, moléculas, sólidos e gás de elétrons.

Um dos sistemas da classe de confinados que tem seus estados de energia totalmente discretizados é o ponto quântico (*quantum dots* - QD) em semicondutores. Nesses sistemas, para a precisa determinação dos efeitos quânticos em sua estrutura eletrônica é necessário levar em consideração não somente os efeitos de

muitos corpos tal como a interação elétron-elétron mas também a simetria espacial (a geometria de confinamento). Entre as geometrias usadas, a mais comum na literatura [20, 31, 34, 35, 36, 37, 38], provavelmente, é a definida por um potencial parabólico. Entretanto, essa geometria não é a única, havendo interesse também em pontos quânticos definidos por um potencial esférico infinito (denominado 3D QD), tendo sido determinado experimentalmente [39, 40], para esses sistemas, estados eletrônicos semelhantes aos de átomos. Procurando investigar suas propriedades, trabalhos têm sido publicados sobre a formação de camadas em seu espectro [41] e o comportamento de sua estrutura eletrônica na presença de campos magnéticos [41, 42]. Neste contexto, também de importância, apresenta-se o estudo da correlação eletrônica e a influência da interação Coulombiana. É visando contribuir nessa direção que propomos o presente trabalho. Especificamente, considerando pontos quânticos esféricos e átomos multieletrônicos confinados em cavidade esférica, usaremos a teoria do funcional da densidade (DFT) com diferentes termos de troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$); analisaremos a performance dos vários funcionais ($E_{xc}[\rho]$) a partir da análise da energia de troca ($E_x[\rho]$) e de correlação ($E_c[\rho]$) considerando o limite LO, e discutiremos, variando o raio, o efeito que o confinamento tem sobre a correlação eletrônica. Também é de nosso interesse estudar a influência que a presença do campo elétrico tem sobre o espectro eletrônico dos pontos quânticos com até 58 elétrons. Em sistemas com átomos multi-eletrônicos confinados, o comportamento da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ da aproximação LSDA¹ será analisado de acordo com o limite de Lieb-Oxford (LO). Em particular analisaremos também, nesse caso, a influência que o raio de confinamento tem sobre a correlação eletrônica desses átomos.

Como os conjuntos de códigos computacionais que conhecemos referem-se a sistemas livres, desenvolvemos um código específico baseado na linguagem de programação FORTRAN [43] para nossos cálculos e implementamos subrotinas baseadas na DFT de acordo com o esquema LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) [22, 25]. Para os funcionais de troca e correlação, seguimos as propostas apresen-

¹*Local Spin Density Approximation* - LSDA.

tadas para os funcionais LSDA (PZ81 e PW92) [44, 45] e GGA² (PBE e PW91) [46, 47].

A tese está organizada da seguinte forma. No capítulo 2 apresentamos e discutimos a forma do Hamiltoniano para sistemas com muitos elétrons e métodos baseados na função de estado para resolver a equação de Schrödinger. No capítulo 3, discutimos a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi, apresentamos os fundamentos da teoria do funcional da densidade com as equações de Kohn-Sham sem e com polarização de spin; detalhes dos funcionais de troca e correlação PZ81, PW92, PBE e PW91, sobre o limite de Lieb-Oxford (LO) e descrição LCAO para a DFT são também apresentados. No capítulo 4 desenvolvemos duas formas de tratar o confinamento de sistemas, a saber, pela alteração do Hamiltoniano incluindo potenciais específicos, e pela modificação das funções de estado de forma a incluir condições de contorno apropriadas ao confinamento. Conceitos como a energia de correlação eletrônica, momento de dipolo e polarizabilidade elétrica são também discutidas. O capítulo 5 versa sobre detalhes do Hamiltoniano do sistema confinado além de apresentar e analisar os resultados para pontos quânticos esféricos. No capítulo 6, o enfoque é sobre os átomos He, Li e Be confinados numa região esférica sendo apresentados nossos resultados e sua análise. As conclusões e perspectivas são apresentadas no capítulo 7 e, por razões de completeza, apresentamos três apêndices: sobre o Teorema de Hellman-Feynmann, a aproximação da densidade local de spin (LSDA) e as tabelas com os parâmetros usados nos funcionais de troca e correlação.

²*Generalized Gradient Approximation* - GGA.

Capítulo 2

Sistema Quântico com muitas Partículas

A Mecânica Quântica tem como objetivo descrever e entender os fenômenos microscópicos da matéria. Para isto, no caso de sistemas independentes do tempo, é preciso resolver uma equação de autovalor envolvendo o operador Hamiltoniano \hat{H} e a função de estado Ψ característicos de cada sistema. Neste capítulo apresentaremos a forma do Hamiltoniano para um sistema de partículas não relativístico e indicaremos métodos que usam a função Ψ como variável básica em sua formulação.

2.1 O Hamiltoniano do Sistema Eletrônico

O estudo de propriedades de sólidos, átomos e moléculas na condição independente do tempo se dá determinando seus estados estacionários. Esses estados são encontrados quando se resolve a equação de Schrödinger independente do tempo [24, 25, 48, 49]:

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

onde E é a energia total, $|\Psi\rangle$ é um vetor que tem todas as informações do sistema quântico em questão, ou seja, é o vetor de estado, e \hat{H} é o Hamiltoniano que caracteriza o sistema.

O Hamiltoniano, em unidades atômicas, de um sistema com N elétrons e M

núcleos é dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{A \neq B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Na equação (2.2), M_A é massa dos núcleos de carga Z_A e posição R_A ; r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A ; r_{ij} e R_{AB} são as distâncias relativas elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente, e ∇_i^2 (∇_A^2) é o operador diferencial relacionado à coordenada do elétron i (núcleo A). Os dois primeiros termos da expressão (2.2) são operadores referentes às energias cinéticas dos elétrons e núcleos; a terceira parcela representa a interação dos elétrons com os núcleos; os dois últimos termos representam a repulsão entre os elétrons e entre os núcleos, nessa mesma ordem.

Uma das dificuldades em obter a solução da equação (2.1) deve-se ao grande número de acoplamento elétron-núcleo que existe no sistema. Desta forma, para resolver essa dificuldade usa-se a aproximação de Born-Oppenheimer¹. Essa aproximação considera o movimento eletrônico separado do movimento nuclear, já que os núcleos movem-se mais lentamente por serem muito mais pesados que os elétrons.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos desprezar a contribuição referente à energia cinética nuclear e o termo da repulsão entre núcleos torna-se uma constante que é adicionada ao Hamiltoniano dito eletrônico \hat{H}_{ele} . Assim, a expressão (2.2) é reescrita na seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{A \neq B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

com

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.4)$$

\hat{H}_{ele} , o Hamiltoniano eletrônico, descreve o movimento de N elétrons em um potencial gerado pela presença de M núcleos. Se substituirmos a expressão (2.3) em

¹Uma descrição desta aproximação pode ser vista nas referências [24, 48]. Apresentaremos aqui uma idéia geral numa forma resumida.

(2.1) e resolvermos a equação vamos ter uma função que depende das coordenadas eletrônicas e , de forma paramétrica, das coordenadas dos núcleos. A energia total é dada por

$$E(R_{AB}) = E_{ele}(R_{AB}) + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{A \neq B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.5)$$

onde E_{ele} é o autovalor encontrado, quando se resolve a equação de Schrödinger apenas com o Hamiltoniano eletrônico, isto é,

$$\hat{H}_{ele} |\Psi_{ele}\rangle = E_{ele} |\Psi_{ele}\rangle. \quad (2.6)$$

Para o caso de sistemas que têm apenas um átomo fixo com vários elétrons, o Hamiltoniano total fica dado por

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.7)$$

ou seja, só depende das coordenadas dos elétrons. Se o sistema contiver só elétrons, tem-se

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.8)$$

Normalmente, o Hamiltoniano das equações (2.7) e (2.8), a menos do potencial de confinamento, é apropriado para descrever sistemas confinados. No capítulo 4 teremos mais detalhes sobre algumas formas de Hamiltoniano.

2.2 Teoria do Campo Médio

Há vários métodos na literatura, baseados na determinação da função de estado, para resolver a equação (2.6). Um dos métodos dito do campo médio é o denominado Hartree-Fock. Este método propõe determinar uma solução aproximada para o estado fundamental da estrutura eletrônica de sistemas quânticos considerando somente um único determinante o que garante a antissimetria da função de estado

e assim satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, ou seja,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \lambda_p \hat{P} [\psi_a^1, \psi_b^2, \dots, \psi_j^\mu, \dots, \psi_k^N] \quad (2.9)$$

ou na forma padrão de determinante,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_a^1 & \psi_b^1 & \dots & \psi_k^1 \\ \psi_a^2 & \psi_b^2 & \dots & \psi_k^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_a^N & \psi_b^N & \dots & \psi_k^N \end{vmatrix}, \quad (2.10)$$

que é conhecido como determinante de Slater. Em (2.9) e (2.10) e no que segue indicaremos Ψ em lugar de Ψ_{ele} para simplificar a notação. Na expressão (2.9), \hat{P} é o operador permutação, λ_p é a paridade da permutação, ψ_i^μ é o spin orbital atômico a ser determinado, os índices inferiores $\{a, b, \dots, k\}$ referem-se aos orbitais e os superiores indicam as partículas. O somatório é feito sobre todas as permutações dos N elétrons.

Na expressão (2.10), o fator $(N!)^{-1/2}$ é a constante de normalização. Os elementos de matriz ψ_i^μ podem ser construídos como um produto de uma função que descreve a parte espacial $\varphi_i(r^\mu)$ com outra que representa o estado de spin do elétron $\eta(S^\mu)$, ou seja,

$$\psi_i^\mu = \varphi_i(r^\mu) \eta_i(S^\mu), \quad (2.11)$$

onde

$$\eta(S^\mu) = \begin{cases} \alpha(\mu) \\ \beta(\mu) \end{cases},$$

em que $\alpha(\beta)$ representa o estado de spin *up(down)*. Dependendo da forma que é definido o vínculo (2.11), podemos ter um método restrito ou não-restrito [24, 49].

No caso restrito, temos

$$\psi_{2i-1} = \varphi_i \alpha$$

e

$$\psi_{2i} = \varphi_i \beta;$$

$i = 1, 2, \dots, n = N/2$, ou seja, uma mesma função espacial φ_i participa da descrição de dois elétrons; no caso não-restrito a diferentes spins correspondem diferentes funções espaciais.

No método HF, parte-se do Hamiltoniano (2.4) e usa-se o princípio variacional e o funcional energia,

$$E[\{\varphi_i\}] = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.12)$$

com a condição de normalização $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, fazendo-se a variação em relação a $\{\varphi_i\}$. Assim obtém-se, para o caso restrito (a mesma função espacial para spin α e spin β), um conjunto de equações acopladas,

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i; \quad i = 1, 2, \dots, N/2 \quad (2.13)$$

onde os autovalores ε_i são reais e \hat{F} é o operador de Fock que depende das funções espaciais φ_i , ou seja,

$$\hat{F} = \hat{h}_i + \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i), \quad (2.14)$$

em que \hat{h}_i é o operador de uma partícula, ou seja,

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.15)$$

e \hat{J}_i e \hat{K}_i são operadores de duas partículas dados por

$$\hat{J}_i^\mu \varphi^\mu \equiv \left(\int \frac{\varphi_i^{*\nu} \varphi_i^\nu}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^\nu \right) \varphi^\mu \quad \text{e} \quad \hat{K}_i^\mu \varphi^\mu \equiv \left(\int \frac{\varphi_i^{*\nu} \varphi_i^\nu}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^\nu \right) \varphi_i^\mu.$$

As equações (2.13) são de uma partícula e descrevem um elétron no campo médio definido pelos núcleos e os outros elétrons.

Uma das dificuldades em resolver as equações (2.13) é que o operador de Fock depende das funções φ_i que se deseja determinar; uma das formas de resolvê-las é escolher um conjunto inicial $\{\varphi_i\}$ para construir o operador \hat{F}_i e usar o processo denominado de campo autoconsistente (SCF) [24]. Por esse processo, a dificuldade está na escolha do conjunto $\{\varphi_i\}$ e assim os resultados dependem dessa escolha.

No caso de moléculas, uma proposta para a escolha do conjunto inicial $\{\varphi_i\}$,

denominada teoria do orbital molecular, baseia-se em construir as funções espaciais φ_i (orbital molecular) como uma combinação linear de funções base conhecidas (orbitais atômicos); são os MO-LCAO (*Molecular Orbital - Linear Combination of Atomic Orbitals*) e têm a forma

$$\varphi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}, \quad (2.16)$$

em que χ_p é o p-ésimo orbital atômico e os coeficientes $\{C_{pi}\}$ são os parâmetros variacionais. Substituindo (2.16) em (2.10) temos que o funcional (2.12) torna-se $E[C_{pi}]$. Variando-se $E[C_{pi}]$ em relação C_{pi} , obtém-se a equação canônica de Hartree-Fock na forma matricial que, no caso restrito, é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) [22, 24, 49],

$$\bar{F}\bar{C} = \bar{S}\bar{C}\bar{\epsilon}, \quad (2.17)$$

onde \bar{F} , \bar{S} e \bar{C} são, respectivamente, a matriz de Fock, a matriz *overlap* e a matriz dos coeficientes variacionais; $\bar{\epsilon}$ é a matriz diagonal composta pelos autovalores ϵ_i a determinar juntamente com os coeficientes. No caso não-restrito tem-se o UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*) sendo uma das formulações a proposta por Pople-Nesbet [23] cujas equações correspondentes a (2.17) são:

$$\begin{aligned} \bar{F}^\alpha \bar{C}_i^\alpha &= \bar{\epsilon}_i^\alpha \bar{S} \bar{C}_i^\alpha \\ \bar{F}^\beta \bar{C}_i^\beta &= \bar{\epsilon}_i^\beta \bar{S} \bar{C}_i^\beta. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Para obter uma solução de (2.17) [(2.18)] escolhe-se uma base atômica $\{\chi_p\}$, considera-se um conjunto inicial de coeficientes $\{C_{pi}\}$ $\left[\{C_{pi}^\alpha, C_{pi}^\beta\} \right]$ e aplica-se o procedimento autoconsistente (SCF): (i) constrói-se a matriz inicial \bar{F} $\left[\{\bar{F}^\alpha, \bar{F}^\beta\} \right]$; (ii) resolve-se a equação (2.17) [(2.18)]; (iii) constrói-se uma nova matriz \bar{F} $\left[\{\bar{F}^\alpha, \bar{F}^\beta\} \right]$; (iv) repete-se o processo iterativo até obter-se uma autoconsistência entre o valor de entrada e o valor de saída para a energia, por exemplo.

Os métodos Hartree-Fock (Hartree-Fock-Roothaan) e Pople-Nesbet não deter-

minam toda a correlação dos sistemas eletrônicos. É necessário para isto ir além dessas formulações sendo exemplos, os métodos Interação de Configuração (CI) e Teoria de Perturbação de Möller-Plesset (MBPT), ambos baseados na determinação do vetor de estado $|\Psi\rangle$. Embora esses métodos tenham grande aplicação no estudo de átomos e moléculas e possibilitem resultados precisos, sua implementação para sistemas confinados não é simples o que conduz ao método que tem a densidade eletrônica como base, a saber, a Teoria do Funcional Densidade (DFT).

Capítulo 3

Formulação do Cálculo de Estrutura Eletrônica Baseado na Densidade Eletrônica

Descrever as propriedades de sistemas atômicos e moleculares não é simples, principalmente quando se trata de sistemas com dezenas ou até milhares de átomos. Uma das formas de obter essas propriedades é usar métodos que têm como objetivo encontrar uma função de onda Ψ , que depende das coordenadas dos N elétrons; entretanto, existe outra maneira que utiliza a densidade eletrônica como variável básica para descrever propriedades eletrônicas desses sistemas. Este método é conhecido como "Teoria do Funcional da Densidade", foi proposto por Hohenberg e Kohn [50] em 1964 e o apresentaremos neste capítulo.

3.1 Modelo de Fermi-Dirac

Antes da formulação proposta por Hohenberg e Kohn, a idéia de adotar a densidade como variável fundamental foi apresentada por Thomas e Fermi na década de 1920. O que estes pesquisadores propuseram foi uma consideração estatística para aproximar a distribuição de elétrons num átomo. Essa formulação é conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF), dando origem ao que nos referiremos como funcional de Thomas-Fermi [51]. De modo geral, segundo Vianna, Fazzio e Canuto

[24], quatro hipóteses sustentam a teoria de Thomas-Fermi: *i*) as correções relativísticas são desprezíveis; *ii*) no átomo há um campo efetivo dado por um potencial v que depende apenas da distância r do núcleo de carga nuclear Ze , tal que $v \rightarrow 0$ para $r \rightarrow \infty$, e $vr \rightarrow Ze$ para $r \rightarrow 0$; *iii*) os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume h^3 , sendo h a constante de Planck; *iv*) o potencial v é determinado pela distribuição eletrônica e a carga nuclear.

A idéia é considerar o espaço dividido em pequenos cubos de lado l e volume $\Delta V = l^3$, cada um contendo um número fixo de elétrons ΔN , que difere de um cubo para outro. Assume-se, também, que os elétrons de cada cubo se comportam como férmions independentes na temperatura $0K$. A densidade eletrônica no espaço real é dada por $\rho = \Delta N/\Delta V$.

Para o caso de elétrons em uma caixa, a função de estado (solução da equação de Schrödinger) é

$$\Phi_{\mathbf{k}}(r) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

e os níveis de energia são dados por $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$. Da condição de contorno, $e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$, tem-se \mathbf{k} como um vetor dado por $k_x = n_x 2\pi/L$, $k_y = n_y 2\pi/L$ e $k_z = n_z 2\pi/L$ em que n_x , n_y e n_z são inteiros. Considerando o limite para $T \rightarrow 0$ temos que, com $f(\varepsilon) = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$, onde Θ é função degrau e ε_F é a energia de Fermi, o número de partículas no volume é dado por

$$\Delta N = \Delta V \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{(3/2)} \int_0^\infty \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (3.1)$$

onde o fator g é a degenerescência ($g = 2$ para o spin 1/2 no gás de Fermi). A equação (3.1) resulta em

$$\frac{\Delta N}{\Delta V} = \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{(3/2)} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}, \quad (3.2)$$

e isolando ε_F , tem-se

$$\varepsilon_F = \frac{2m}{\hbar^2} k_F^2,$$

com $k_F = (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{\Delta N}{\Delta V}\right)^{1/3} = (3\pi^2)^{2/3} \rho^{1/3}$.

A energia ΔE , em cada volume ΔV , é dada por

$$\Delta E = \Delta V \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{(3/2)} \int_0^\infty \varepsilon^{2/3} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.3)$$

que, integrando, resulta em:

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{(3/2)} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2}. \quad (3.4)$$

Dividindo (3.4) por (3.2), temos a energia no volume ΔV dada por

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_F \quad (3.5)$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \Delta V. \quad (3.6)$$

Considerando as unidades atômicas ($e = m = \hbar = 1$) e somando a contribuição para cada elemento de volume, teremos a energia do gás de elétrons:

$$E_{TF} = C_{TF} \int \rho^{5/3} d\mathbf{r}, \quad (3.7)$$

com $C_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2,871$. A expressão (3.7) é um funcional da densidade e é conhecida como energia cinética de Thomas-Fermi para o gás de elétrons.

Se considerarmos as interações clássicas da atração elétron-núcleo e da repulsão elétron-elétron em um átomo, o funcional energia de Thomas-Fermi tem a seguinte forma

$$E_{TF} = C_{TF} \int \rho^{5/3} d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (3.8)$$

onde Z é a carga nuclear. Para determinar a condição estacionária, minimiza-se o funcional (3.8) com relação à densidade e sujeito à condição de vínculo

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

A equação resultante é, então,

$$\mu_{TF} = \frac{5}{3}C_{TF}\rho^{2/3} - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3.9)$$

onde μ_{TF} é o multiplicador de Lagrange e os dois últimos termos do lado direito da equação (3.9) representam o potencial eletrostático no ponto \mathbf{r} devido ao núcleo e à distribuição dos elétrons.

Esse modelo de TF foi aperfeiçoado por Dirac com inclusão da energia de troca

$$E_{xD} = -C_x \int \rho^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (3.10)$$

com

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (3.11)$$

e que, somado à expressão (3.8), resulta no conhecido funcional de Thomas-Fermi-Dirac (TFD),

$$E_{TFD} = C_{TF} \int \rho^{5/3} d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - C_x \int \rho^{4/3} d\mathbf{r}.$$

Uma descrição detalhada desse modelo pode ser vista nas referências [24], [25] e [48]. O uso da densidade como variável básica foi retomado e rigorosamente estabelecido em 1964 [50] com a publicação dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

3.2.1 Equações de Kohn - Sham

Encontrar uma função de onda Ψ que depende das coordenadas dos N elétrons do sistema atômico ou molecular é o objetivo fundamental de muitos métodos matemáticos. Contudo, como exposto anteriormente, existe outra maneira de resolver o problema de muitos elétrons, onde tem-se como objetivo fundamental encontrar a densidade eletrônica $\rho(r)$.

De acordo com os teoremas de Hohenberg-Kohn [24, 50] é possível construir uma

teoria de muitos corpos onde tem-se a densidade eletrônica como grandeza fundamental. Neste formalismo pode-se mostrar que a energia do estado fundamental de um sistema eletrônico, sujeito a um potencial, é dada por

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(r)d\mathbf{r} \right) \quad (3.12)$$

sendo $F[\rho]$ um funcional universal que contém as contribuições individuais da energia cinética, da interação Coulombiana, do termo não-clássico devido à correção de auto-interação *exchange* e correlação, ou seja,

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (3.13)$$

Os termos $T[\rho]$ e $E_{ee}[\rho]$ são, em geral, obtidos usando o esquema de Kohn-Shan [52], isto é, parte-se de um sistema não-interagente, onde a energia cinética, $T_s[\rho]$, é escrita como

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (3.14)$$

e coloca-se a diferença entre as quantidades $T[\rho]$ e $T_s[\rho]$, mais os termos não-clássicos da interação entre os elétrons, em um único termo, chamado de energia de troca-correlação ou *exchange*-correlação, que é representado por E_{xc} . Na equação (3.14), ϕ_i são as funções de estado do i -ésimo elétron.

A expressão (3.13), então, pode ser reescrita na forma

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.15)$$

em que

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (3.16)$$

sendo $J[\rho]$ a parte da interação Coulombiana. Em outras palavras, o funcional de troca-correlação E_{xc} contém toda informação desconhecida do sistema de muitos

elétrons. A energia total, após substituir (3.15) em (3.12), fica dada por

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{N_e}[\rho] + E_{xc}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r})v(r)d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (3.17)$$

em que $E_{N_e}[\rho]$ é a interação elétron-núcleo e a densidade eletrônica neste sistema de referência é expressa por meio das funções de estado, isto é,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.18)$$

Pelo método variacional podemos considerar uma variação do funcional $E[\rho]$ sob a condição (vínculo) que a carga eletrônica total seja fixa, isto é,

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (3.19)$$

o que nos dá a condição de extremo

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right) = 0, \quad (3.20)$$

com μ sendo o multiplicador de Lagrange.

A solução da equação (3.20), satisfazendo (3.18) e (3.19), pode ser obtida resolvendo um conjunto de equações de uma partícula,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.21)$$

em que

$$v_{eff} = \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.22)$$

é o potencial efetivo de Kohn-Sham. A equação (3.21) é conhecida como equação de Kohn-Sham e as funções ϕ_i são os orbitais de Kohn-Sham.

Para incluir a dependência de spin, considera-se que a densidade total é dada por:

$$\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta, \quad (3.23)$$

em que ρ^α (ρ^β) é a densidade de elétrons com spin *up* (*down*) definida em (3.18).

Nesse caso, escreve-se

$$\rho = \sum_{i=1}^{N^\alpha} |\phi_i^\alpha|^2 + \sum_{j=1}^{N^\beta} |\phi_j^\beta|^2, \quad (3.24)$$

onde tem-se uma parte dos elétrons no estado de spin *up* ($\phi_i^\alpha; i = 1, 2, \dots, N^\alpha$) e outra no estado de spin *down* ($\phi_j^\beta; j = 1, 2, \dots, N^\beta$). ϕ_i^ξ são assim os orbitais de KS que descrevem os elétrons nos estados *up* ($\xi = \alpha$) ou *down* ($\xi = \beta$). A equação (3.14) é então reescrita na seguinte forma

$$T_s = \sum_i^{N^\alpha} \langle \phi_i^\alpha | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i^\alpha \rangle + \sum_i^{N^\beta} \langle \phi_i^\beta | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i^\beta \rangle. \quad (3.25)$$

O funcional energia (3.17) fica dado por

$$E[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] + J[\rho^\alpha, \rho^\beta] + \int d\mathbf{r} v(r)(\rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r)) + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (3.26)$$

e a procura do mínimo de $E[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ pode ser feita através dos orbitais obedecendo a condição de normalização

$$\int \phi_i^{*\xi}(r) \phi_i^\xi(r) d\mathbf{r} = 1. \quad (3.27)$$

Se considerarmos o desenvolvimento do Apêndice B e fizermos $b(\mathbf{r}) = 0$ teremos as equações de Kohn-Sham dependentes de spin (ou com polarização de spin) dadas por:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} \right] \phi_i^\alpha(\mathbf{r}) &= \varepsilon_{i\alpha} \phi_i^\alpha(\mathbf{r}); \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta(\mathbf{r})} \right] \phi_i^\beta(\mathbf{r}) &= \varepsilon_{i\beta} \phi_i^\beta(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Uma vez conhecendo $E_{xc}[\rho]$ ou $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, os conjuntos de equações (3.21) ou (3.28) podem ser resolvidos de forma autoconsistente.

A equação (3.21) (funcional $E_{xc}[\rho]$) dá resultados melhores para sistemas que têm os elétrons "emparelhados". Quando se trata de sistemas com elétrons "desemparelhados" os melhores resultados são obtidos com o funcional energia troca-correlação $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ nas equações (3.28).

A teoria de KS com polarização de spin possibilita, em princípio, o uso de diferentes orbitais espaciais para construir, segundo a equação (3.24), a densidade dos elétrons que estão nos estados *up* e *down*. Deve-se observar que os funcionais nas duas formas, $E_{xc}[\rho]$ e $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, não são exatos. Na realidade, diversos autores têm dedicado seus estudos ao desenvolvimento e aprimoramento dos termos de troca e correlação. Alguns consideram uma forma paramétrica e a otimizam de acordo com um conjunto de propriedades físicas [53, 54]. Outros desenvolvem a forma do funcional E_{xc} a partir de primeiros princípios, incorporando restrições exatas conhecidas [29, 55]. Na seção seguinte apresentaremos alguns dos funcionais de troca e correlação usados na literatura.

3.2.2 Aproximações para o Funcional de Troca - Correlação

Determinar o funcional de troca-correlação E_{xc} é a parte mais complexa para resolver as equações de Kohn-Sham. Isto se deve ao fato de não conhecermos a forma analítica exata do potencial de troca-correlação. Na tentativa de encontrar uma expressão para este funcional são feitas aproximações que propiciem resultados satisfatórios quando comparados com dados experimentais [47, 53, 56].

Aproximação da Densidade Local (LDA) e da Densidade Local de Spin (LSDA)

A aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA) é a mais simples e se baseia no modelo de gás homogêneo de elétrons, ou seja, é boa para descrever sistemas que têm a densidade eletrônica constante em todo espaço. Fisicamente, esta situação é semelhante ao modelo de um metal ideal com estrutura cristalina perfeita contendo elétrons de valência e núcleos positivos.

Este modelo considera a energia E_{xc}^{LDA} escrita como:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.29)$$

em que $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás uniforme de elétrons com densidade $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, é a energia por partícula que, por uma

medida, tem probabilidade $\rho(\mathbf{r})$ de ser encontrada na posição \mathbf{r} .

A quantidade $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser separada em duas parcelas: a de troca e a de correlação, isto é,

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.30)$$

Substituindo a equação (3.30) em (3.29), resulta em

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA} &= \int \rho(\mathbf{r}) (\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]) d\mathbf{r} \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.31)$$

ou, numa forma mais geral¹,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (3.32)$$

em que

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.33)$$

$$E_c[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.34)$$

A parte de troca $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$, que representa a energia de troca de um elétron em um gás de elétrons de densidade específica é, a menos de fator, igual à forma apresentada por Slater [24]

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (3.35)$$

e chama-se *exchange* de Slater ou energia por partícula de um gás uniforme de elétrons, ε_x^h . Quando a expressão (3.35) é substituída na (3.33), tem-se a mesma forma do termo de troca de Dirac (3.10).

Até este ponto, tratamos da LDA e consideramos apenas sistemas de camada fechada, ou seja, tratamos de sistemas onde todos os elétrons estão "emparelhados". Para um sistema que tem um número de elétrons com spin α diferente do número de elétrons com spin β , faz-se necessário levar em conta a densidade de spin (ρ^α e

¹Aqui o sobrescrito LDA foi suprimido para simplificar a notação.

ρ^β) na construção do método.

De fato, para descrever os sistemas de camada aberta ou com polarização de spin, deve-se estender a LDA para casos não-restritos, obtendo-se a aproximação da Densidade Local de Spin (*Local Spin-Density Approximation* - LSDA) que tem a expressão (3.32) reescrita na forma

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]. \quad (3.36)$$

O termo de troca em (3.36) pode ser construído a partir da soma da contribuição individual da densidade para cada tipo de spin na forma do funcional de Dirac, isto é,

$$E_x^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = -2^{1/3} C_x \int \left((\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right) d\mathbf{r}, \quad (3.37)$$

com $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$.

A energia E_{xc}^{LSDA} também pode ser escrita em termos da densidade total e do parâmetro de polarização de spin ζ ,

$$E_{xc}^{LSDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, \zeta) d\mathbf{r}, \quad (3.38)$$

onde a energia por partícula ε_{xc} , no ponto \mathbf{r} , depende de ρ , e de ζ dado por:

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta}. \quad (3.39)$$

Considerando $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$, Parr e Yang [51] apresentaram uma forma paramétrica para o termo ε_x , ou seja:

$$\varepsilon_x(r_s, \zeta) = \varepsilon_x^0(r_s) + f(\zeta) \left[\varepsilon_x^1(r_s) - \varepsilon_x^0(r_s) \right]. \quad (3.40)$$

O parâmetro r_s é o raio de Wigner-Seitz [57] definido por $\frac{4\pi}{3} r_s^3 \rho = 1$. Assim podemos observar que grandes (pequenos) valores de r_s implicam em valores de densidade baixos (altos) em cada ponto \mathbf{r} .

Dessa forma, o potencial de troca é dado por

$$v_x^\sigma(r_s, \zeta) = v_x^0(r_s) + f(\zeta) [v_x^1(r_s) - v_x^0(r_s)] + [\varepsilon_x^1(r_s) - \varepsilon_x^0(r_s)] (\pm 1 - \zeta) \frac{df}{d\zeta}. \quad (3.41)$$

Em (3.41), o parâmetro σ é igual a α ou β , $+1$ refere-se a $\sigma = \alpha$, -1 refere-se a $\sigma = \beta$ e f é uma função polarização de spin que tem a forma

$$f(\zeta) = [(1 + \zeta)^{(4/3)} + (1 - \zeta)^{(4/3)}] / (2^{(4/3)} - 2). \quad (3.42)$$

Na equação (3.40), o índice sobrescrito 1(0) representa um sistema completamente polarizado (não-polarizado) em spin, isto é, tem-se $\varepsilon_x^1 = \varepsilon_x(\rho, 1)$ e $\varepsilon_x^0 = \varepsilon_x(\rho, 0)$. A partir de (3.39), temos $\rho^\alpha = \frac{\rho}{2}(1 + \zeta)$ e $\rho^\beta = \frac{\rho}{2}(1 - \zeta)$ que, substituídos no integrando da equação (3.37), resulta nas energias por partícula $\varepsilon_x^0 = C_x \rho^{1/3}$ e $\varepsilon_x^1 = 2^{1/3} C_x \rho^{1/3}$.

O termo de correlação em (3.38) não tem uma forma explícita. Há entretanto, muitas formas aproximadas, como a apresentada por Perdew e Zunger em 1981 (PZ81) [44] onde é proposto para o termo $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ a mesma forma paramétrica usada para $\varepsilon_x(r_s, \zeta)$ em (3.40). Neste contexto, Perdew e Zunger [44] sugerem para o termo não-polarizado ε_c^0 , e o termo polarizado ε_c^1 , as expressões de Cerpeley para a energia de correlação por partícula de um gás uniforme de elétrons, ou seja,

$$\varepsilon_c^i = \frac{\gamma_i}{1 + \beta_1^i \sqrt{r_s} + \beta_2^i r_s}; \quad r_s \geq 1 \quad (3.43)$$

e

$$\varepsilon_c^i = A_i \ln(r_s) + B_i + C_i r_s \ln(r_s) + D_i r_s; \quad r_s < 1, \quad (3.44)$$

onde $i = 0$ para o caso não-polarizado ($\zeta = 0$) e $i = 1$ quando completamente polarizado ($\zeta = 1$). Os potenciais correspondentes são

$$v_c^i = \varepsilon_c^i \frac{1 + \frac{7}{6} \beta_1^i \sqrt{r_s} + \frac{4}{3} \beta_2^i r_s}{1 + \beta_1^i \sqrt{r_s} + \beta_2^i r_s}; \quad r_s \geq 1 \quad (3.45)$$

e

$$v_c^i = A_i \ln(r_s) + \left(B_i - \frac{1}{3} A_i \right) + \frac{2}{3} C_i r_s \ln(r_s) + \frac{1}{3} (2D_i - C_i) r_s; \quad r_s < 1, \quad (3.46)$$

onde $A_0 = 0,0311$ e $B_0 = -0,048$ para o sistema não polarizado, $A_1 = 0,01555$ e $B_1 = -0,0269$ para o sistema polarizado e as constantes $(\gamma_i, \beta_1^i, \beta_2^i, C_i$ e $D_i)$ são dadas na tabela C.1.

Em resumo, para Perdew e Zunger (PZ81), a energia de correlação por partícula é:

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^0(r_s) + f(\zeta) [\varepsilon_c^1(r_s) - \varepsilon_c^0(r_s)] \quad (3.47)$$

em que $\varepsilon_c^i(r_s)$ é dado pelas expressões (3.43) e (3.44). O respectivo potencial de correlação tem a forma

$$v_c^\sigma(r_s, \zeta) = v_c^0(r_s) + f(\zeta) [v_c^1(r_s) - v_c^0(r_s)] + [\varepsilon_c^1(r_s) - \varepsilon_c^0(r_s)] (\text{sgn}(\sigma) - \zeta) \frac{df}{d\zeta}, \quad (3.48)$$

onde $\text{sgn}(\sigma)$ é igual +1 para $\sigma = \alpha$ e -1 para $\sigma = \beta$. A função $f(\zeta)$ tem a mesma forma da expressão (3.42).

Outra forma analítica para a energia de correlação do gás uniforme de elétrons, e que satisfaz o limite de alta e de baixa densidade, foi proposta por Perdew e Wang em 1992 (PW92) [45]. Eles consideraram uma função dependendo dos parâmetros r_s e da polarização relativa de spin ζ , dada por

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^0(r_s) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) \\ + f(\zeta) [\varepsilon_c^1(r_s) - \varepsilon_c^0(r_s)] \zeta^4, \end{aligned} \quad (3.49)$$

com o potencial associado ao termo de correlação sendo

$$v_c^\sigma(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, \zeta) - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_c(r_s, \zeta)}{\partial r_s} + (\text{sgn}(\sigma) - \zeta) \frac{\partial \varepsilon_c(r_s, \zeta)}{\partial \zeta} \quad (3.50)$$

e f'' a segunda derivada de $f(\zeta)$. Um conjunto de parâmetros $\{p, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4\}$ (tabela C.2) define as expressões para os termos $\varepsilon_c^0(r_s)$, $\varepsilon_c^1(r_s)$ e $\alpha_c(r_s)$ quando inse-

rido na seguinte expressão:

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, p) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2A (\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1})} \right), \quad (3.51)$$

ou seja, a depender dos parâmetros, G pode ser $\varepsilon_c^0(r_s)$, $\varepsilon_c^1(r_s)$ ou $\alpha_c(r_s)$.

Outras propostas para o termo ε_{xc} , em (3.38), são apresentadas por von Barth e Hedin (1972) [58], Vosko, Wilk e Nussair (1980) [59] mas, neste trabalho, não as usaremos e assim deixamos de mostrá-las.

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) [60] se baseia em usar não só a densidade $\rho(\mathbf{r})$ mas também a informação do gradiente da densidade, de forma a levar em consideração a não homogeneidade da densidade eletrônica real. Isto equivale a interpretar a LDA como o primeiro termo de uma expansão de Taylor da densidade não uniforme e melhorar a aproximação do funcional de troca-correlação usando os termos seguintes. Genericamente, a GGA pode ser escrita como [60, 61]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^h(\rho) F(s), \quad (3.52)$$

em que

$$s = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2\rho k_F}, \quad (3.53)$$

sendo que a forma de construir $F(s)$ caracteriza diferentes funcionais GGA, $\varepsilon_x^h(\rho)$ é dada pela expressão (3.35) e k_F é o vetor de onda de Fermi $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$.

Em 1991 Perdew e Wang (PW91) [47] apresentaram uma proposta para o funcional com a aproximação do gradiente generalizado. Eles consideraram o termo de troca com a seguinte forma

$$E_x^{PW91}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2} E_x^{GGA}[2\rho^\alpha] + \frac{1}{2} E_x^{GGA}[2\rho^\beta], \quad (3.54)$$

onde

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^h(\rho) F_x(s). \quad (3.55)$$

Nesta proposta a função $F_x(s)$, que depende da densidade reduzida s , tem a seguinte forma:

$$F_x(s) = \frac{1 + c_1 s \sinh^{-1}(c_2 s) + (c_3 + c_4 e^{-100s^2}) s^2}{1 + c_1 s \sinh^{-1}(c_2 s) + c_5 s^4}, \quad (3.56)$$

e os valores das constantes são $c_1 = 0,19645$, $c_2 = 7,7956$, $c_3 = 0,2743$, $c_4 = -0,15084$ e $c_5 = 0,004$. A energia de correlação é

$$E_c^{PW91}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H(r_s, t, \zeta)], \quad (3.57)$$

em que $t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho}$ e $k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{1/2}$ no ponto \mathbf{r} . A função $H(r_s, t, \zeta)$ é dada pela soma de dois termos, $H = H_0 + H_1$, sendo

$$H_0 = g^3 \frac{\beta_0^2}{2\alpha_0} \ln \left[1 + \frac{2\alpha_0}{\beta_0} \frac{t^2 + At^4}{1 + at^2 + A^2t^4} \right] \quad (3.58)$$

e

$$H_1 = \nu \left[C_c(r_s) - C_c(0) - \frac{3C_x}{7} \right] g^3 t^2 \exp \left\{ -100g^4 \frac{k_s^2}{k_F^2} t^2 \right\}. \quad (3.59)$$

Além disso, temos $\alpha_0 = 0,09$, $\beta_0 = \nu C_0(0)$, $\nu = 15,75592$, $C_0(0) = 0,004235$, $C_x = -0,001667$ e

$$A = \frac{2\alpha_0}{\beta_0} \frac{1}{e^{-2\alpha_0\varepsilon_c(r_s, \zeta)/(g^3\beta_0)} - 1}. \quad (3.60)$$

A forma analítica para $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ é a mesma da expressão (3.49). $g = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] / 2$ é uma função de polarização de spin usada em

$H(r_s, t, \zeta)$, e $C_c(r_s)$ é o coeficiente de Rasolt e Geldart [62] dado por

$$C_c(r_s) = 10^{-3} \times \frac{C_1 + C_2 r_s + C_3 r_s^2}{1 + C_4 r_s + C_5 r_s^2 + C_6 r_s^3}, \quad (3.61)$$

onde os valores numéricos dos parâmetros são $C_1 = 2,586$, $C_2 = 23,266$, $C_3 = 7,389 \times 10^{-3}$, $C_4 = 8,723$, $C_5 = 0,472$ e $C_6 = 7,389 \times 10^{-2}$. Para esta proposta PW91 seus autores apresentaram, também, a forma para o potencial (v_{xc}^σ) [63].

Em 1996, Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [46] propuseram um funcional independente de parâmetros empíricos. O funcional de troca PBE tem para $F_x(s)$ na expressão (3.55), a função

$$F_x(s) = 1 + a - \frac{a}{1 + bs^2}, \quad (3.62)$$

onde $a = 0,804$, $b = \mu/a$, $\mu = 0,21951$ e s é definido localmente de acordo com a equação

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\rho k_F}.$$

A parcela da correlação é dada por $\varepsilon_c^{PBE}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^h + H_0(r_s, t, \zeta)$, onde o $H_0(r_s, t, \zeta)$ é o mesmo definido em (3.58) e ε_c^h é dado na equação (3.49).

A princípio, os parâmetros do funcional PBE não são empíricos, ou seja, eles não foram obtidos por um processo com ajuste de dados experimentais, mas usando condições universais como, por exemplo, o limite de Lieb-Oxford.

3.2.3 Um limite inferior para a energia de troca e correlação

$$E_{xc}$$

Consideremos um sistema de N partículas carregadas com interação Coulombiana. A energia repulsiva dessas partículas será dada por ²

$$\mathcal{I}_\psi = \langle \psi | \sum_{i < j}^N e_i e_j |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|^{-1} | \psi \rangle \quad (3.63)$$

²Para clareza, no desenvolvimento desta seção manteremos explicitamente as cargas e_i .

onde e_i são as cargas das partículas e ψ é qualquer função de estado normalizada, não necessariamente um autoestado de um dado Hamiltoniano.

Para analisar \mathcal{I}_ψ , é usual considerá-lo dividido em duas partes: (i) a parte denominada direta $\mathcal{D}_\psi = \mathcal{D}(\rho_\psi, \rho_\psi)$ com

$$\mathcal{D}(f, g) = \frac{1}{2} \int \int f(x), g(y) |\mathbf{x}_i - \mathbf{y}_j|^{-1} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \quad (3.64)$$

e $\rho_\psi = \sum_{i=1}^N \rho_\psi^i$, onde

$$\rho_\psi^i = e_i \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_{i+1}, \dots, \mathbf{x}_N; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)|^2 d\mathbf{x}_i, \quad (3.65)$$

sendo $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$ quaisquer outros números quânticos característicos das partículas (por exemplo, spin) e $d\mathbf{x}_i$ significa que a integração é sobre todas as variáveis exceto \mathbf{x}_i , e (ii) a parte indireta \mathcal{W}_ψ tal que

$$\mathcal{W}_\psi = \mathcal{I}_\psi - \mathcal{D}_\psi, \quad (3.66)$$

sendo essa parte \mathcal{W}_ψ a que inclui todos os efeitos de troca e correlação e daí ser notado por W_{xc} .

A diferença de energia W_{xc} tem um limite inferior ou como é mais conhecido o limite de Lieb-Oxford (LO). Originalmente, a idéia do limite LO surgiu em 1975 [26], quando Lieb e Thirring provaram desigualdades para a energia cinética de um sistema com N férmions e para a repulsão Coulombiana.

Em 1979, Lieb afirma que a parte indireta da energia repulsiva Coulombiana de um sistema de partículas de cargas iguais a e tem um limite inferior dado por [27]:

$$W_{xc} \geq -C e^{2/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.67)$$

e estima o valor da constante C igual a 8,52. Posteriormente [28], Lieb e Oxford, em um cálculo mais preciso, determinam que o valor da constante é igual a 1,68 ($C_{LO} = C$), sendo esse resultado universal para qualquer sistema com interação Coulombiana.

O limite LO tem sido estudado nos últimos anos em trabalhos sobre a determinação do termo de troca e correlação da teoria do funcional da densidade (DFT) [29]. Para isto é necessário conhecer a relação entre E_{xc} e W_{xc} .

Consideremos o funcional energia $E[\rho]$ de um sistema de partículas interagentes dado por

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + V[\rho], \quad (3.68)$$

em que $V[\rho]$ é energia de interação elétron-núcleo, $T[\rho]$ e $E_{ee}[\rho]$ são as energias cinética e de interação elétron-elétron, respectivamente.

Normalmente, não conhecemos a forma exata dos termos $T[\rho]$ e $E_{ee}[\rho]$. Como exposto nas seções anteriores, a proposta na DFT é construir o funcional energia com os termos de energia cinética $T_s[\rho]$ e de Coulomb $J[\rho]$, somando a eles as diferenças $(T[\rho] - T_s[\rho])$ e $(E_{ee}[\rho] - J[\rho])$, ou seja,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) + V[\rho] \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + V[\rho] + T_c[\rho] + W_{xc}[\rho], \end{aligned} \quad (3.69)$$

em que $T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$ é a contribuição cinética para a correlação [64] e $W_{xc}[\rho] = E_{ee}[\rho] - J[\rho]$ é a parte indireta da energia de Coulomb [27] acima definida. Comparando a equação (3.69) com (3.17), vamos ter:

$$E_{xc} = T_c + W_{xc}. \quad (3.70)$$

A equação (3.70) é a relação que estávamos procurando. A diferença entre a energia de troca e correlação (E_{xc}) e a parte indireta da interação coulombiana (W_{xc}) é T_c , a contribuição da energia cinética para a correlação eletrônica. Agora, o passo seguinte é identificar, a partir da equação (3.70), uma condição entre E_{xc} e o limite de Lieb-Oxford.

Propondo a parte indireta da energia Coulombiana na forma $W_{xc} = W_x + W_c$ e substituindo essa expressão na equação (3.70), resulta em

$$E_{xc} = T_c + W_x + W_c. \quad (3.71)$$

Considerando a forma $E_{xc} = E_x + E_c$ e comparando com a equação (3.71) tem-se: $E_x = W_x$, para energia de troca, e $E_c = T_c + W_c$, para a energia de correlação.

A definição para a energia de troca [24, 65] é dada por

$$E_x = -\frac{e^2}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\mu \neq \nu=1} \int \int \frac{\varphi_{\mu\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu\sigma}^*(\mathbf{r}') \varphi_{\nu\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{\mu\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}. \quad (3.72)$$

Para um sistema com $N=1$, caso limite, tem-se $E_x = 0$. Da expressão (3.72), também temos $E_x < 0$ [65].

O termo de correlação da energia cinética, T_c , é dado por

$$\begin{aligned} T_c[\rho] &= T[\rho] - T_s[\rho] \\ &= \langle \Psi_{\rho} | \hat{T} | \Psi_{\rho} \rangle - \langle \Phi_{\rho}^{KS} | \hat{T} | \Phi_{\rho}^{KS} \rangle \end{aligned} \quad (3.73)$$

onde Ψ_{ρ} minimiza o funcional $F[\rho] = \langle \Psi_{\rho} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho} \rangle$ e produz a densidade ρ para um sistema de elétrons interagentes. Φ_{ρ}^{KS} minimiza $\langle \Phi_{\rho}^{KS} | \hat{T} | \Phi_{\rho}^{KS} \rangle$ e produz ρ para sistema com elétrons não interagentes [64, 65].

Em 1985, Levy e Perdew mostraram uma desigualdade para as energias cinéticas de um sistema com elétrons interagentes e não interagentes [64]:

$$T[\rho] = \langle \Psi_{\rho} | \hat{T} | \Psi_{\rho} \rangle \geq \langle \Phi_{\rho}^{KS} | \hat{T} | \Phi_{\rho}^{KS} \rangle = T_s[\rho]. \quad (3.74)$$

Este resultado garante que $T_c \geq 0$ na equação (3.73). A energia de correlação E_c tem uma forma semelhante à de T_c , ou seja,

$$E_c[\rho] = \langle \Psi_{\rho} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho} \rangle - \langle \Phi_{\rho}^{KS} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{\rho}^{KS} \rangle. \quad (3.75)$$

As formas funcionais dos termos do lado direito da equação (3.75) são relacionadas por

$$\langle \Psi_{\rho} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho} \rangle \leq \langle \Phi_{\rho}^{KS} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{\rho}^{KS} \rangle, \quad (3.76)$$

que aparece da formulação restrita de Levy (*Levy constrained-search formulation*) [51, 64, 65, 66]. Combinando as equações (3.75) e (3.76), tem-se $E_c \leq 0$.

Considerando as expressões $E_x \leq 0$ e $E_c \leq 0$ tem-se, para a energia de troca e correlação, $E_{xc} \leq 0$. Como indica a equação (3.70), a diferença que existe entre os termos E_{xc} e W_{xc} é a contribuição cinética para a correlação $T_c \geq 0$. Com esses resultados tem-se:

$$E_{xc} \geq W_{xc}. \quad (3.77)$$

Combinando a expressão (3.77) com (3.67), obtém-se:

$$E_{xc} \geq W_{xc} \geq -C_{LO}e^{2/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.78)$$

que é o limite inferior de Lieb e Oxford (LO) para a energia de troca e correlação, ou seja,

$$E_{xc} \geq -C_{LO}e^{2/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.79)$$

O limite LO (expressão (3.79)), é usado frequentemente como uma condição exata e global na construção dos funcionais de troca e correlação [55, 67], sendo exemplos o PW91, o PBE e o TPSS [68].

Considerando a forma funcional de Dirac (3.10) na expressão (3.79), temos:

$$E_{xc}[\rho] \geq \lambda_{LO}E_x^{LDA}[\rho] \quad (3.80)$$

ou

$$\frac{E_{xc}[\rho]}{E_x^{LDA}[\rho]} \leq \lambda_{LO}, \quad (3.81)$$

com $e = 1$, $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ e $\lambda_{LO} = \frac{C_{LO}}{C_x} = 2,2747$. Da expressão (3.81), podemos definir um parâmetro global que depende da densidade ρ [1, 29], isto é,

$$\bar{\lambda}[\rho] = \frac{E_{xc}[\rho]}{E_x^{LDA}[\rho]} \leq \lambda_{LO}. \quad (3.82)$$

Para sistemas com distribuição de carga uniforme, como líquido de elétrons homogêneo, pode-se ter uma forma local para o parâmetro $\lambda[\rho(\mathbf{r})]$ [29], ou seja,

$$\lambda = \frac{\varepsilon_x(r_s) + \varepsilon_c(r_s)}{\varepsilon_x^{LDA}(r_s)} \quad (3.83)$$

ou

$$\lambda = \frac{\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))}{\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))}. \quad (3.84)$$

Para $r_s \rightarrow 0$, no regime de alta densidade, $\lambda \rightarrow 1$. Para $r_s \rightarrow \infty$, Odashima e Capelle mostraram para o líquido de elétrons (EL), $\lambda^{EL} \rightarrow 1,9555$ [29].

Em nosso trabalho, estamos usando os fatores global, $\bar{\lambda}[\rho]$, e local, $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$, para avaliar o comportamento dos funcionais de troca e correlação PZ81, PW92, PBE e PW91 no estudo de pontos quânticos esféricos com vários elétrons, e os funcionais PZ81 e PW92 nos sistemas com átomos confinados.

3.3 Combinação Linear de Orbitais Atômicos na Teoria do Funcional da Densidade

Na seção 3.1, descrevemos os métodos usados nos cálculos de estrutura eletrônica que motivaram o desenvolvimento da teoria do funcional da densidade. Na seção anterior, apresentamos os fundamentos que deram origem às equações de Khon-Sham (KS). Nesta seção iremos descrever uma forma de resolver as equações de KS.

A solução das equações de KS pode ser encontrada de forma relativamente direta para pequenos sistemas com alta simetria, tais como átomos e moléculas diatômicas com poucos elétrons [32]. Contudo, quando se trata de sistemas com muitas partículas é conveniente construir os orbitais de KS a partir de um conjunto de funções base conhecidas, convencionalmente chamadas de Orbitais Atômicos (MO-LCAO, *Molecular Orbital - Linear Combination of Atomic Orbitals*)[24, 25]. Em princípio, qualquer tipo de funções base pode ser utilizado: orbitais do tipo Slater, ondas planas [24], funções gaussianas [25], funções polinomiais, etc. O importante é que a base escolhida satisfaça alguns critérios [69], por exemplo: *i*) tenha o comportamento de acordo com as características do problema físico, pois isso garante uma convergência rápida em métodos iterativos; *ii*) possibilite o cálculo das integrais.

Assim, os orbitais de KS, $\{\phi_i, i = 1, 2, \dots, N\}$ são expandidos numa base atômica

$\{\chi_\mu; \mu = 1, 2, \dots, m\}$, isto é,

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_\mu, \quad (3.85)$$

em que $C_{\mu i}$ são os coeficientes da LCAO e m é o número de funções base, sendo $N \leq m$. Combinando a expressão (3.85) com (3.18) e arrumando os termos do somatório, obtemos a densidade eletrônica em função dos parâmetros variacionais $C_{\mu i}$, ou seja,

$$\rho = \sum_{\mu, \nu}^m P_{\mu\nu} \chi_\mu^* \chi_\nu, \quad (3.86)$$

onde

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^N C_{\mu i}^* C_{\nu i}. \quad (3.87)$$

Substituindo a expressão (3.86) no funcional energia e considerando o vínculo

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \sum_{\mu, \nu}^m P_{\mu\nu} \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = 1, \quad (3.88)$$

obtém-se, variando o funcional com relação aos $C_{\mu i}$, um conjunto de equações

$$\sum_{\nu}^m F_{\mu\nu}^{KS} C_{\nu i} = \sum_{\nu}^m \varepsilon_i S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (3.89)$$

que, numa forma matricial, nos dá

$$\bar{\mathbf{F}}^{KS} \bar{\mathbf{C}} = \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{C}} \bar{\varepsilon}. \quad (3.90)$$

A matriz $\bar{\mathbf{S}}$ é formada por $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$, $\bar{\mathbf{F}}^{KS}$ é uma matriz "equivalente" à de Hartree-Fock-Roothaan [24, 70] com os elementos dados por

$$\bar{F}_{\mu\nu}^{KS} = h_{\mu\nu} + \left\langle \chi_\mu \left| \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right| \chi_\nu \right\rangle + \langle \chi_\mu | v_{xc}(\mathbf{r}) | \chi_\nu \rangle, \quad (3.91)$$

em que

$$h_{\mu\nu} = \left\langle \chi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_\nu \right\rangle + \langle \chi_\mu | v(\mathbf{r}) | \chi_\nu \rangle. \quad (3.92)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (3.92) representa a energia cinética e

o segundo a interação elétron-núcleo. A interação coulombiana elétron-elétron em (3.91) é dada por

$$J_{\mu\nu} = \left\langle \chi_\mu \left| \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right| \chi_\nu \right\rangle \quad (3.93)$$

$$= \sum_{l,k}^m P_{l,k} \int \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_l^*(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (3.94)$$

$$= \sum_{l,k}^m P_{lk} \langle \mu, l | \nu, k \rangle, \quad (3.95)$$

e o termo de troca e correlação é notado por

$$(\bar{\mathcal{X}}\mathcal{C})_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | v_{xc}(\mathbf{r}) | \chi_\nu \rangle$$

com o potencial v_{xc} dado por

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

A matriz $\bar{\mathbf{C}}$ na equação (3.90) é formada pelos coeficientes variacionais e $\bar{\epsilon}$ é a matriz diagonal composta pelos autovalores ϵ_i . A expressão (3.90) é uma equação de pseudo autovalor na forma matricial para a DFT e aplica-se a sistemas de camada fechada.

A generalização para outros sistemas considera a contribuição das densidades parciais de spin, isto é, considera a teoria do funcional da densidade que apresentamos na seção 3.2.1.

Com efeito, para um sistema com polarização de spin podemos combinar as equações (3.24) com (3.85) e ter a densidade eletrônica para spin α e spin β dependendo dos parâmetros variacionais, $C_{\mu i}^{\alpha/\beta}$, ou seja,

$$\rho = \sum_{\mu,\nu}^m P_{\mu\nu}^\alpha \chi_\mu^{*\alpha} \chi_\nu^\alpha + \sum_{\mu,\nu}^m P_{\mu\nu}^\beta \chi_\mu^{*\beta} \chi_\nu^\beta \quad (3.96)$$

com

$$P_{\mu\nu}^{\alpha/\beta} = \sum_{i=1}^{N^{\alpha/\beta}} C_{\mu i}^{*\alpha/\beta} C_{\nu i}^{\alpha/\beta} \quad (3.97)$$

que, substituído no funcional energia (3.26) e minimizando-o em relação aos parâ-

metros C , sob a condição de normalização, nos dá³

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{F}}^\alpha \bar{\mathbf{C}}^\alpha &= \bar{\mathbf{S}}^\alpha \bar{\mathbf{C}}^\alpha \bar{\epsilon}^\alpha \\ \bar{\mathbf{F}}^\beta \bar{\mathbf{C}}^\beta &= \bar{\mathbf{S}}^\beta \bar{\mathbf{C}}^\beta \bar{\epsilon}^\beta.\end{aligned}\tag{3.98}$$

A matriz $\bar{\mathbf{F}}^\xi$ ($\xi = \alpha, \beta$) é do tipo Fock, ou seja:

$$\bar{\mathbf{F}}^\xi = \bar{\mathbf{h}}^\xi + \bar{\mathbf{J}}^\xi + \bar{\mathcal{X}}\bar{\mathcal{C}}^\xi;$$

$\bar{\mathbf{h}}^\xi$ é a matriz que tem as integrais de uma partícula, $\bar{\mathbf{J}}^\xi$ é composta das integrais de interação coulombiana elétron-elétron, e $\bar{\mathcal{X}}\bar{\mathcal{C}}^\xi$ tem os elementos formados por

$$(\bar{\mathcal{X}}\bar{\mathcal{C}})_{\mu\nu}^\xi = \langle \chi_\mu^\xi | v_{xc}^\xi(\mathbf{r}) | \chi_\nu^\xi \rangle.\tag{3.99}$$

O potencial de troca e correlação em (3.99) é dado por

$$v_{xc}^\xi = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho^\xi(\mathbf{r})}.$$

As expressões (3.90) e (3.98) formam sistemas de equações acopladas do tipo das equações de Hartree-Fock-Roothaan restrito e não-restrito, respectivamente. Esses sistemas de equações podem ser resolvidos pelo método autoconsistente.

Em resumo, conhecendo-se o funcional E_{xc} , resolve-se a equação de KS. A partir dos orbitais ϕ_i de KS encontrados, podemos determinar a densidade $\rho(\mathbf{r})$ e, assim, calcular a energia total para o estado fundamental. Logo, obtemos:

$$E = \sum_i^{ocup} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r},\tag{3.100}$$

³O índice sobrescrito KS foi suprimido em \mathbf{F} por simplificação de notação.

para o caso não-polarizado, e

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_i^{N^\alpha} \varepsilon_i^\alpha + \sum_i^{N^\beta} \varepsilon_i^\beta - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
 &+ E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] - \int \rho^\alpha(\mathbf{r})v_{xc}^\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int \rho^\beta(\mathbf{r})v_{xc}^\beta(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.101)
 \end{aligned}$$

para o caso com polarização de spin.

Na teoria do funcional da densidade (DFT) os orbitais $\{\phi_i\}$ encontrados servem para determinar a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e não têm um significado físico específico. Para os autovalores $\{\varepsilon_i\}$, aquele que corresponde ao último estado ocupado é igual ao negativo do primeiro potencial de ionização [25].

Capítulo 4

Sistemas Confinados

O interesse em conhecer os fenômenos que surgem dos sistemas quânticos situados em regiões de pequenas dimensões é motivado pela possibilidade de propiciar novas tecnologias nas diversas áreas de conhecimento. Tais sistemas podem ser elétrons, átomos e pequenas moléculas com seus movimentos restritos a determinada região do espaço. Quando as dimensões da região espacial são nanométricas, da ordem do comprimento de onda de de Broglie¹, as características físicas desses sistemas tornam-se diferentes daquelas conhecidas para sistemas ditos naturais e, geralmente, são citados como sistemas confinados.

Entre os métodos matemáticos usados para descrever propriedades que surgem nos sistemas quânticos devido ao confinamento, podemos citar o método variacional [17, 71, 72], o método perturbativo [73, 74] e a diagonalização de matrizes, por exemplo. Estes métodos são modificados de acordo com as características que definem o confinamento. Neste capítulo, trataremos de duas formas de incluir essas características nos métodos matemáticos e de algumas propriedades de interesse de sistemas quânticos confinados.

¹No sistema InAs/GaAs, por exemplo, com o potencial de confinamento de elétrons da ordem de $0,9 \text{ eV}$ e massa efetiva $m^* = 0,023m_0$, temos $\lambda_{deBroglie} = 8nm$ [7].

4.1 Modificando o Hamiltoniano

Na literatura basicamente encontramos duas formas de modificar o Hamiltoniano para incluir as características que definem o confinamento [3]. A primeira forma é somar ao Hamiltoniano do sistema livre H_0 um potencial confinante $V_C(r)$, que simule as condições do confinamento. Com esta proposta podemos citar:

- (i) Sech e Banerjee [75], que fazem uma alteração introduzindo em H_0 o termo

$$V_C(r_1, r_2) = \begin{cases} 0; & r_1, r_2 < r_c \\ \infty; & r_1, r_2 \geq r_c \end{cases} \quad (4.1)$$

para simular uma região esférica de raio r_c de parede impenetrável (potencial infinito) confinando um átomo com dois elétrons.

- (ii) Sako e Dierksen [20], que acrescentam ao Hamiltoniano H_0 um potencial parabólico anisotrópico ($\omega_x \neq \omega_y \neq \omega_z$),

$$V_\omega(r) = \frac{1}{2} \left[\omega_x^2 \left(x - \frac{F_x}{\omega_x^2} \right)^2 + \omega_y^2 \left(y - \frac{F_y}{\omega_y^2} \right)^2 + \omega_z^2 \left(z - \frac{F_z}{\omega_z^2} \right)^2 \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{F_x^2}{\omega_x^2} + \frac{F_y^2}{\omega_y^2} + \frac{F_z^2}{\omega_z^2} \right], \quad (4.2)$$

para simular sistemas confinados com poucos elétrons sob a ação de um campo elétrico cujas componentes são F_x , F_y e F_z .

- (iii) Akbar e Lee [76] e Heidari et al [38], que acrescentam ao Hamiltoniano H_0 um potencial quadrado,

$$V_C(x, y) = \begin{cases} 0; & 0 \leq x \leq L \\ 0; & 0 \leq y \leq L \\ V_0; & \text{outros valores de } x \text{ e } y, \end{cases} \quad (4.3)$$

em que L é o lado do poço e V_0 é a barreira em meV .

(iv) Connerade et al [12], que somam ao Hamiltoniano H_0 o potencial modelo

$$V_C(r) = \begin{cases} -V_0; & r_c \leq r \leq \Delta \\ 0; & \text{outros valores de } r, \end{cases} \quad (4.4)$$

para simular o confinamento de átomos e moléculas inseridos em gaiolas de carbonos (fulerenos) de raio r_c sendo Δ a espessura da barreira.

A segunda forma para alterar o Hamiltoniano do sistema livre H_0 é substituir o termo de interação, de forma a simular o confinamento. Com essa proposta Saha et al [77] e Santos, Martins e Vianna [78] usaram o potencial de Yukawa no lugar do termo de Coulomb para simular o confinamento de átomos com um e dois elétrons em plasma. Nascimento et al [79] estudaram o átomo de hidrogênio usando o potencial gaussiano, e Costa et al [80] usaram o potencial Woods-Saxon para o estudo de ponto quântico (*quantum dot*).

4.2 O uso de funções de estado modificadas para simular o confinamento

Este modelo consiste em resolver a equação de Schrödinger usando o Hamiltoniano do sistema livre H_0 e modificar a função de estado Ψ de forma a simular o confinamento. Por esse modelo, para investigar o efeito do confinamento em átomos, Goodfriend [81] propôs construir uma função de estado total Ψ como uma combinação linear de orbitais atômicos ϕ_i do sistema livre, e impor as condições de contorno do confinamento sobre a função de onda resultante, isto é,

$$\Psi = \sum_p C_p \phi_p \quad (4.5)$$

com

$$\Psi(r_k) = a_k. \quad (4.6)$$

Em (4.6), r_k define a fronteira da região de confinamento, a_k é o valor que a função assume no contorno do confinamento e C_p são os parâmetros variacionais. Para a

análise variacional minimiza-se o funcional energia $E = \int \Psi H_0 \Psi d\nu$ em relação aos coeficientes C_p , sujeito à condição de normalização $\int \Psi^* \Psi d\nu = 1$ e obedecendo ao vínculo da equação (4.6). A expressão que resulta do processo variacional é uma equação secular dada por

$$\|H_{i,j} - ES_{i,j}\| = 0,$$

onde os elementos de matriz $H_{i,j} = \langle \phi_i | H_0 | \phi_j \rangle$ e $S_{i,j} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ do Hamiltoniano e da sobreposição, respectivamente, são integrais calculadas na região do confinamento.

Rivelino e Vianna [82] generalizaram o método de Goodfriend para estudar sistemas confinados com dois elétrons. Eles construíram a função de estado total como uma combinação linear de determinantes de Slater $|\Phi_p\rangle$ formados a partir dos orbitais ocupados e virtuais do sistema livre, encontrados pelo método Hartree-Fock, isto é,

$$\Psi = \sum_p C_p |\Phi_p\rangle \quad (4.7)$$

e sujeitos ao vínculo (4.6). A base $\{|\Phi_p\rangle\}$ é formada pelas diferentes configurações referentes às excitações dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais, de acordo com os valores de S_z e S^2 .

Trabalhos com esse modelo são também:

- (i) Marin e Cruz [83], que utilizaram o método variacional, denominado pelos autores direto, com um conjunto de funções base modificadas. Neste método as funções teste para o sistema confinado, Ψ , são construídas como um produto da função de onda do sistema livre φ_i com o fator *cut-off*, $f(r, r_c)$, garantindo que, no contorno do confinamento, se tenha $\Psi(r_c, \theta, \phi) = 0$. As funções escolhidas por Marin e Cruz para estudar os níveis de energia do átomo de hidrogênio confinado são da forma

$$\varphi_{nlm_i} = N_{nl}(2\alpha r)^l F(-n + l + 1, 2l + 2, 2\alpha r) \exp\{-\alpha r\} Y_l^m, \quad (4.8)$$

onde N_{nl} é a constante de normalização, n é o número quântico principal, α é o parâmetro variacional, $F(a, b, x)$ é a função hipergeométrica confluyente, e Y_l^m são os harmônicos esféricos. O fator *cut-off* na região do confinamento de

raio r_c é dado por $f(r, r_c) = r - r_c$ e zero na parte externa. A função resultante fica, então, na forma

$$\Psi = f(r, r_c)\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi).$$

Minimizando o funcional energia $E(\alpha) = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle$ com respeito a α , obtém-se os níveis de energia para o átomo confinado.

- (ii) Ludeña [17, 18] que, para estudar o átomo de hidrogênio e átomos multieletrônicos (He, Li, Be, B, C e Ne), usa uma base composta de funções do tipo Slater modificadas; a combinação linear é dada por

$$\phi_{i\lambda\alpha} = \sum_p \chi_{p\lambda\alpha} C_{i\lambda\alpha}, \quad (4.9)$$

em que λ e α representam a simetria angular e $C_{i\lambda\alpha}$ são os parâmetros variacionais. As funções base $\chi_{p\lambda\alpha}$ são os orbitais modificados do tipo Slater, dados por

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = f_{\lambda,p}(r, r_c) R_{\lambda p}(r) Y_\lambda^\alpha(\theta, \varphi), \quad (4.10)$$

onde Y_λ^α são os harmônicos esféricos; a parte radial $R_{\lambda p}$ é escrita na forma

$$R_{\lambda p}(r) = \frac{1}{\sqrt{(2\eta_{\lambda p})!}} (2\zeta_{\lambda p}) \exp\{-\zeta_{\lambda p} r\} \quad (4.11)$$

e a função *cut-off* $f_{\lambda,p}$ tem a forma dada por

$$f_{\lambda,p}(r, r_c) = \begin{cases} (1 - \frac{r}{r_c})^{k_{\lambda p}}; & r_c \leq r \\ 0; & r_c \geq r; \end{cases} \quad (4.12)$$

os parâmetros $\zeta_{\lambda p}$ foram ajustados tomando como base os expoentes de Clementi [84, 85, 86] otimizados para sistemas livres. Para compensar a não-otimização dos expoentes das exponenciais considerando o confinamento, Ludeña usou um número maior de funções base na expansão LCAO.

Concluindo essa seção, é interessante observar que na literatura são encontradas diferentes formas para o fator *cut-off* [17, 72, 75, 83, 87, 88] como, por exemplo:

i) linear

$$f(r, r_c) = (r - r_c) \quad (4.13)$$

e

$$f(r, r_c) = \left(1 - \frac{r}{r_c}\right); \quad (4.14)$$

ii) exponencial

$$f(r, r_c) = \left(1 - \frac{r}{r_c}\right) \exp\left(b \frac{r}{r_c}\right); \quad (4.15)$$

iii) polinomial

$$f(r, r_c) = \left[1 - \left(\frac{r}{r_c}\right)^n\right] \quad (4.16)$$

e

$$f(r, r_c) = \left(1 - \frac{r}{r_c}\right)^n. \quad (4.17)$$

Na equação (4.15), b é um parâmetro variacional e, para $n = 1$, as expressões (4.16) e (4.17) têm a mesma forma linear que (4.14). Neste trabalho usaremos a forma linear (4.14).

4.3 Propriedades físicas de sistemas confinados

Para entender os fenômenos característicos dos sistemas confinados, diversos pesquisadores têm desenvolvido estudos baseados em métodos matemáticos convencionais usados para descrever sistemas livres (os métodos HF, DFT, CI, etc) combinados com as formas de incluir o confinamento descritas nas seções 4.1 e 4.2. Uma série de propriedades físicas são investigadas nestes trabalhos, como: energia de correlação eletrônica [72, 74, 82], momento de dipolo e polarizabilidade elétrica [20, 89], deslocamento de energia, compressão sobre átomos confinados numa caixa, etc. Nesta seção, discutiremos a correlação eletrônica, o dipolo elétrico e a polarizabilidade desses sistemas, usando diferentes termos de troca-correlação na DFT, um aspecto ainda não abordado na literatura para pontos quânticos.

4.3.1 Correlação eletrônica em sistemas confinados

A energia de correlação é definida [24, 49] como a diferença entre a energia exata não-relativística do sistema (E_{exata}) e a energia limite de Hartree-Fock (E_{HF}), ou seja,

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (4.18)$$

A diferença E_{corr} é geralmente da mesma ordem de grandeza da energia envolvida em processos químicos, como por exemplo, a dissociação de moléculas [25, 49], energia de ligação e energia de transição espectral [72], vindo daí o interesse em determiná-la.

Na literatura podemos encontrar vários trabalhos propondo diferentes formas de estimar a energia de correlação em sistemas atômicos e moleculares. Alguns trabalhos constroem as funções de onda de forma variacional dependendo explicitamente da posição relativa dos elétrons (r_{12}) [16, 90]. Outros usam o método Interação de Configuração [90, 91], onde a função total é expandida numa base formada por determinantes de Slater construídos a partir dos estados ocupados e virtuais encontrados pelo método Hartree-Fock. E ainda outros usam a Teoria do Funcional da Densidade [6, 31].

Neste contexto, Gimarc investigou o alcance da correlação elétron-elétron em sistemas com dois elétrons (He, Li^+ e Be^{++}) [16]; em seus cálculos, ele usou como base no método HF uma função de onda multiplicada por um fator *cut-off* de correlação dado por

$$g(r_{12}) = 1 + ch(r_{12})$$

com

$$h(r_{12}) = \begin{cases} r_{12}; & 0 \leq r_{12} \leq D = \text{const.} \\ D; & D \leq r_{12} \leq \infty, \end{cases} \quad (4.19)$$

em que c e D são parâmetros ajustáveis. Em trabalho posterior, ele investigou o efeito do confinamento sobre a correlação eletrônica destes mesmos sistemas [72]; Gimarc usou, em seus cálculos, várias funções que tinham de forma explícita o termo de correlação ($1 + cr_{12}$) e observou que a energia de correlação eletrônica, para o caso do átomo de Hélio confinado em uma caixa esférica, mudava muito pouco com a variação do raio de confinamento.

Em 1979, Ludeña e Gregori usaram o método Interação de Configuração para investigar a correlação eletrônica de sistemas com dois elétrons [91]. Eles concluíram que a energia de correlação eletrônica mudava lentamente com o raio de confinamento.

Filippi, Umrigar e Taut [31], em 1994, usaram a DFT para estudar a correlação eletrônica em pontos quânticos sob a ação de um potencial externo parabólico. Eles compararam diferentes funcionais de troca e correlação e analisaram a densidade no regime de alta e baixa correlação eletrônica. Nosso trabalho tem como proposta investigar o efeito que o raio de confinamento e um campo elétrico externo têm sobre a correlação eletrônica de pontos quânticos esféricos e de sistemas atômicos multieletrônicos confinados numa região esférica. Para isto, usaremos a teoria do funcional da densidade e diferentes funcionais de troca-correlação, fazendo a relação dos resultados com o limite Lieb-Oxford.

4.3.2 Momento de dipolo elétrico

A definição clássica do momento de dipolo de um conjunto de cargas q_i com vetor posição \mathbf{r}_i é

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i. \quad (4.20)$$

A correspondente definição nos cálculos na Mecânica Quântica [49] é, para uma molécula,

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| - \sum_i^N \mathbf{r}_i \right| \Psi_0 \right\rangle + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A, \quad (4.21)$$

onde o primeiro termo do lado direito é a contribuição dos elétrons de carga -1 , o segundo termo é a contribuição clássica dos núcleos de carga Z_A na posição $\mathbf{R}_A = (x_A, y_A, z_A)$ e a função Ψ_0 é a função do estado fundamental encontrada por algum método. Usando a definição do operador de uma partícula [24, 49, 92] tem-se,

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = - \sum_{pq} P_{pq} \langle p | \mathbf{r} | q \rangle + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A. \quad (4.22)$$

com P_{pq} obtido por (3.87). O vetor $\boldsymbol{\mu}$ tem componente na direção \hat{z} dada por

$$\langle \mu_z \rangle = - \sum_{pq} P_{pq} \langle p | z | q \rangle + \sum_A Z_A z_A, \quad (4.23)$$

onde $\langle p | z | q \rangle$ são integrais de uma partícula do tipo

$$\langle p | z | q \rangle = \int \chi_p^* z \chi_q d\nu. \quad (4.24)$$

4.3.3 Polarizabilidade elétrica

A polarizabilidade é definida como a capacidade de polarização de um sistema quântico, como um átomo, molécula ou um sólido, na presença de um campo elétrico externo. Supondo que um determinado sistema quântico com elétrons é submetido à ação de um campo elétrico externo de pequena intensidade F tem-se, como consequência, o deslocamento das cargas devido à presença do campo cujo efeito é o surgimento de um dipolo induzido proporcional a \mathbf{F} , dado por

$$\Delta \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} - \boldsymbol{\mu}_0 = \alpha \mathbf{F}, \quad (4.25)$$

onde $\boldsymbol{\mu}$ é o dipolo total, a constante α é a polarizabilidade elétrica e $\boldsymbol{\mu}_0$ é o momento de dipolo permanente.

O Hamiltoniano do sistema na presença do campo é

$$\hat{H}(\mathbf{F}) = H_0 + \hat{V}(\mathbf{F}), \quad (4.26)$$

onde $V(\mathbf{F})$ é a contribuição do campo elétrico que consideraremos orientado na direção \hat{z} , ou seja,

$$\hat{V}(\mathbf{F}) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} = -\mu_z F_z,$$

que, substituindo no Hamiltoniano (4.26), resulta em

$$\hat{H}(\mathbf{F}) = H_0 - \mu_z F_z. \quad (4.27)$$

A derivada da expressão (4.27) em relação a F_z nos dá

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial F_z} = -\mu_z. \quad (4.28)$$

Calculando o valor médio de μ_z , vamos ter:

$$\langle \mu_z \rangle = \langle \Psi(F_z) | \mu_z | \Psi(F_z) \rangle = - \left\langle \Psi(F_z) \left| \frac{\partial \hat{H}(F_z)}{\partial F_z} \right| \Psi(F_z) \right\rangle, \quad (4.29)$$

onde $\Psi(F_z)$ é a autofunção do Hamiltoniano (4.27). Com o teorema de Hellmann-Feynman (A.4), combinado com a equação (4.29), tem-se

$$\langle \mu_z \rangle = - \frac{dE(F_z)}{dF_z}. \quad (4.30)$$

Considerando, então, o valor médio da energia total de um sistema sob a ação de um campo elétrico externo de pequena intensidade, podemos expandi-lo em série de Taylor, isto é,

$$E(\mathbf{F}) = E(0) + \sum_i \left(\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_i} \right) F_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_i \partial F_j} \right) F_i F_j + \dots \quad (4.31)$$

onde a soma é feita sobre as componentes cartesianas do campo (F_x , F_y e F_z) [24, 49]. Para o caso do campo orientado na direção \hat{z} , obtemos

$$E(\mathbf{F}) = E(0) + \left(\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_z} \right) \Big|_0 F_z + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_z^2} \right) \Big|_0 F_z^2 + \dots \quad (4.32)$$

e derivando $E(\mathbf{F})$ em relação F_z , segue que

$$\frac{dE(\mathbf{F})}{dF_z} = \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_z} \Big|_0 + \frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_z^2} \Big|_0 F_z + \dots \quad (4.33)$$

A substituição da equação (4.33) em (4.30) resulta em

$$\langle \mu_z \rangle = - \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_z} \Big|_0 - \frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_z^2} \Big|_0 F_z - \dots, \quad (4.34)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação (4.34) é de ordem zero em F_z , isto

é,

$$\mu_z^0 = - \left. \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_z} \right|_0 \quad (4.35)$$

e, no segundo termo, temos a segunda derivada do valor médio da energia em relação a F_z , que é a componente α_{zz} da polarizabilidade elétrica, ou seja,

$$\alpha_{zz} = - \frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_z^2}.$$

Numa forma geral, a polarizabilidade elétrica α é um tensor de ordem 2 dado por

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}. \quad (4.36)$$

Temos outros termos de ordem superior na equação (4.34), como por exemplo, a hiperpolarizabilidade, β , um tensor com 27 componentes, responsável por propriedades não-lineares [24].

Uma vez conhecendo a energia $E(\mathbf{F})$ em função da intensidade do campo elétrico F , podemos calcular μ_z^0 e α_{zz} numericamente [49, 74], isto é, para um determinado valor de $\Delta F_z \ll 1$, tem-se:

$$\mu_z^0 = - \left[\frac{E(F_z + \Delta F_z) - E(F_z - \Delta F_z)}{2\Delta F_z} \right] \quad (4.37)$$

e

$$\alpha_{zz} = - \left[\frac{E(F_z + \Delta F_z) - 2E(F_z) + E(F_z - \Delta F_z)}{\Delta F_z^2} \right]. \quad (4.38)$$

que será usada em nossos cálculos.

Capítulo 5

Estudo da Estrutura Eletrônica de Pontos Quânticos Esféricos em Interação com Campos Externos

Até aqui descrevemos alguns métodos matemáticos usados para estudar os sistemas quânticos e também as formas de incluir nos métodos os efeitos que caracterizam o confinamento. Neste capítulo, apresentamos um estudo do efeito que o confinamento tem sobre a estrutura eletrônica de pontos quânticos usando para isto a DFT com funcionais do tipo LSDA e GGA. Na seção 5.1 apresentamos a forma do Hamiltoniano e a maneira como modificamos as funções para compor a base. A seção 5.2 mostra nossos resultados para pontos quânticos esféricos no semicondutor de GaAs e a seção 5.3 apresenta a análise dos resultados.

5.1 O Hamiltoniano de pontos quânticos com muitos elétrons

Dos sistemas confinados citados no capítulo 4 destacamos, em nosso estudo, os pontos quânticos (*quantum dots*) com vários elétrons. O potencial modelo escolhido é o esférico de barreira impenetrável, isto é,

$$V_c(r) = \begin{cases} 0; & r < R_0 \\ \infty; & r \geq R_0, \end{cases} \quad (5.1)$$

onde R_0 é o raio da região esférica e V_c é o potencial considerado.

O Hamiltoniano para esse sistema com muitos elétrons pode ser escrito como a soma dos termos de uma partícula $H_{p\mu}$ e a parcela que tem a interação elétron-elétron ($e - e$), ou seja,

$$\hat{H} = \sum_{\mu} H_{p\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu=1}^N \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|} \quad (5.2)$$

com

$$H_{p\mu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 + V_c(r), \quad (5.3)$$

onde \hbar é a constante de Planck, m e e são a massa e a carga elementar do elétron, respectivamente, ∇_{μ} é o operador Laplaciano que atua sobre as coordenadas da μ -ésima partícula e ε é a constante dielétrica do meio. Se considerarmos o ponto quântico interagindo com um campo elétrico externo, orientado na direção \hat{z} , a expressão (5.3) fica reescrita na seguinte forma, em coordenadas esféricas,

$$H_{p\mu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - eF r_{\mu} \cos(\theta_{\mu}) + V_c(r), \quad (5.4)$$

em que F é a intensidade do campo elétrico. Fazendo uma mudança de escala, $r = R_0 x$, no Hamiltoniano total, vamos ter:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\mu} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R_0^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_{\mu}^2} + \frac{2}{x_{\mu}} \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} - \frac{\hat{\mathbf{L}}_{\mu}^2}{x_{\mu}^2} \right) - eF R_0 \sum_{\mu} x_{\mu} \cos(\theta_{\mu}) + \\ &+ \frac{e^2}{2\varepsilon R_0} \sum_{\mu \neq \nu=1}^N \frac{1}{|x_{\mu} - x_{\nu}|} + V_c(R_0 x). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Na equação (5.5), o operador momento angular $\hat{\mathbf{L}}_{\mu}$ atua sobre as coordenadas angulares do μ -ésimo elétron.

O Hamiltoniano da equação (5.5) também pode ser escrito em unidades efetivas,

isto é,

$$\hat{H} = \frac{\tilde{m}E_0}{\varepsilon^2} \left\{ - \sum_{\mu}^N \left(\frac{a_B}{R_0} \right)^2 \nabla_{x_{\mu}}^2 - \frac{eFR_0\varepsilon^2}{\tilde{m}E_0} \sum_{\mu}^N x_{\mu} \cos(\theta_{\mu}) + \frac{a_B}{R_0} \sum_{\mu \neq \nu=1}^N \frac{1}{|x_{\mu} - x_{\nu}|} \right\} + V_c(R_0x) \quad (5.6)$$

com

$$E_0 = \frac{e^2}{2a_0}$$

e

$$a_B = \frac{\varepsilon}{\tilde{m}} a_0, \quad (5.7)$$

em que a_0 é o raio de Bohr, a_B é o raio de Bohr em unidades efetivas, $\tilde{m} = m/m_0$ com $m(m_0)$ a massa eletrônica efetiva (livre). Convém destacar que o Hamiltoniano (5.6), que representa o ponto quântico, não tem o termo de interação elétron-núcleo.

Considerando o tipo de potencial $V_c(r)$ adotado para o ponto quântico, um conjunto de funções base formado pelas funções esféricas de Bessel $\{1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 3s\}$ é apropriado para descrever os estados da estrutura eletrônica desse sistema, pois essas funções fazem parte do conjunto de soluções que descrevem uma partícula num poço de potencial [48]. Assim, podemos adotá-las para forma geral das funções base da expansão LCAO, ou seja,

$$\chi_{n,l,m_l} = N_{n,l} j_l(\alpha_{n,l}x) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \sigma_{s,m_s}, \quad (5.8)$$

onde $N_{n,l}$ é a constante de normalização, $\alpha_{n,l}$ é o zero de ordem l e nível de energia n da função esférica de Bessel $j_l(\alpha_{n,l}x)$, Y_{l,m_l} são os harmônicos esféricos e σ_{s,m_s} é a função que descreve o estado do spin do elétron. A variável adimensional $x = r/R_0$ garante, para $x = 1$, o valor nulo da função base, isto é,

$$j_l(\alpha_{n,l}) = 0.$$

Combinando as funções (5.8), construímos os orbitais φ_i para o ponto quântico,

ou seja,

$$\varphi_i = \sum_p^m C_{ip} \chi_p, \quad (5.9)$$

em que m é o número de funções na base. Os parâmetros variacionais C_{ip} são encontrados resolvendo as equações de autovalor de KS (3.90) ou (3.98) pelo método autoconsistente (SCF).

O cálculo SCF começa com a escolha de uma proposta inicial para a densidade eletrônica. Em nosso caso, escolhemos construir a densidade eletrônica inicial com os orbitais atômicos $\{\varphi_i\}$, soluções obtidas pelo método Hartree-Fock-Roothaan (ver seção 2.2) não-restrito, ou seja, Pople-Nesbet. Conhecendo a base e a condição inicial, os passos que adotamos foram: *i*) calcular os elementos das matrizes $\bar{\mathbf{h}}^\xi$, $\bar{\mathbf{J}}^\xi$ e $\bar{\mathbf{S}}$; *ii*) calcular o potencial de troca e correlação v_{xc} e os elementos da matriz $\bar{\mathcal{X}}\mathcal{C}^\xi$; *iii*) construir a matriz $\bar{\mathbf{F}}^{KS}$; *iv*) resolver a equação de autovalor (3.98) e obter o conjunto dos coeficientes $\{C_{\mu i}\}$ e autovalores $\{\varepsilon_i\}$; *v*) calcular a nova densidade e repetir o processo a partir do segundo passo (*ii*) até o critério de convergência ser atingido. O critério de convergência é construído a partir da comparação dos elementos da matriz de população ou das energias de duas iterações consecutivas [49]; em nosso trabalho usamos a matriz de população.

Os passos do método SCF, para o HFR não-restrito e a DFT com os funcionais de troca e correlação PZ81, PW92, PBE e PW91, foram implementados em um código computacional em duas etapas: na primeira, construímos uma subrotina, em linguagem FORTRAN, para resolver as equações de Hartree-Fock-Roothaan não-restrito; na segunda, desenvolvemos um código com o método SCF acima descrito para resolver as equações de KS (3.98). O funcional de troca e correlação PZ81 foi implementado por nós, baseado no trabalho original de Perdew e Zunger [44]. Para os cálculos dos funcionais PW92, PBE e PW91 usamos as subrotinas disponíveis no *site* do grupo *Burke Research Group* [93].

5.2 Resultados e Discussão

Neste estudo, estamos interessados em pontos quânticos usando um potencial de confinamento esférico; o material considerado é o GaAs. Os parâmetros efetivos que caracterizam o meio são dados na tabela 5.1 [41].

Tabela 5.1: Parâmetros efetivos que caracterizam o meio [41].

\tilde{m}	Constante dielétrica (ε)	a_B (nm)	$E^* = (\tilde{m}/\varepsilon^2)E_0$ (meV)
0,065	12,65	10,3	5,527

Nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3 temos as densidades de carga para pontos quânticos, de raios iguais a 1,0 nm (a) e 4,0 nm (b), ocupados com 2, 8 e 58 elétrons, respectivamente.

Para pontos quânticos com raios iguais a 1,0 nm, as curvas da densidade local calculadas com os diferentes funcionais coincidem. Para pontos quânticos com raios iguais a 4,0 nm as curvas diferem uma da outra, exceto para aquelas calculadas com os funcionais PZ81 e PW92. Nos gráficos das figuras 5.1(b), 5.2(b) e 5.3(b) nos *inserts* temos em destaque a região onde as curvas estão mais afastadas umas das outras. Em todos os casos (2, 8, 58 elétrons), os funcionais PZ81 e PW92 têm o mesmo comportamento.

Também podemos observar que o máximo da densidade desloca-se do centro do ponto quântico (5.1(a) e 5.1(b)) para a fronteira da região esférica (5.2(a) e 5.2(b)), à medida que o número de elétrons aumenta. Nos gráficos 5.3(a) e 5.3(b) observa-se que um segundo máximo na densidade local ocorre nesses pontos quânticos populados com 58 elétrons. Isso indica uma distribuição em camadas na estrutura eletrônica do ponto quântico.

Nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentamos os gráficos do parâmetro local $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ em função da posição adimensional, $x = r/R_0$, para os funcionais de troca e correlação PZ81 (vermelho), PW92 (círculos), PBE (amarelo) e PW91 (azul). Nestas figuras, são destacados com as linhas horizontais alguns valores: $\lambda_{LO} = 2,275$, para o limite Lieb-Oxford que resulta de (3.81); $\lambda = 1,00$ para o limite de alta densidade, em que $r_s \rightarrow 0$; $\lambda^{EL} = 1,9555$ para o limite de baixa densidade, em que $r_s \rightarrow \infty$, caso do

líquido de elétrons [29]; $\lambda^{PBE} = 1,804$ para o funcional PBE e $\lambda^{PW91} = 0,00$ para o PW91.

Nas figuras 5.4(a) e 5.4(b) temos os gráficos de $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ local em pontos quânticos de raios iguais a 1,0 nm e 2,0 nm com 2 elétrons. Observamos que os funcionais LSDA (PZ81 e PW92) têm o mesmo comportamento e, na região onde $r_s \rightarrow \infty$, o parâmetro $\lambda^{PZ81}(r_s)$ converge para 1,9219, e $\lambda^{PW92}(r_s)$ converge para 1,9358. Para os funcionais GGA (PBE e PW91), os comportamentos dos parâmetros $\lambda^{GGA}(r_s)$ diferem entre si, isto é, o parâmetro do PBE tende para 1,804 e o do PW91 vai para zero.

Na região $0 \leq x \leq 0,23$, da figura 5.4(a) (2 elétrons), onde a densidade tem um máximo (vide figura 5.1(a)), todos os funcionais produzem o mesmo resultado. Nesse caso, os funcionais GGA têm resultados próximos um do outro na região até $x \simeq 0,60$. Para pontos quânticos com raios iguais a 2,0 nm, 4,0 nm e 10,0 nm com 2 elétrons, observamos que os funcionais LSDA e GGA apresentam para λ comportamentos próximos um do outro até, respectivamente, $x \simeq 0,45$, $x \simeq 0,30$ e $x \simeq 0,15$ (vide figuras 5.4(b), 5.5(a) e 5.5(b))

Observamos nas figuras 5.5(a) e 5.5(b) que a diferença entre as curvas dos parâmetros locais $\lambda^{GGA}(r_s)$ e $\lambda^{LSDA}(r_s)$ aumenta em pontos quânticos com raios maiores e mesmo número de elétrons, e diminui, se aumentarmos o número de elétrons e mantivermos o mesmo raio, conforme podemos notar nas figuras 5.6(a) e 5.6(b).

Para investigarmos o comportamento do parâmetro global,

$$\bar{\lambda}[\rho] = \frac{E_{xc}[\rho]}{E_x^{exato}[\rho]} \approx \frac{E_{xc}[\rho]}{E_x^{LSDA}[\rho]}, \quad (5.10)$$

é necessário conhecer a energia de troca exata ou substituir $E_x^{exato}[\rho]$ por um funcional aproximado $E_x^{LSDA}[\rho]$. Em nosso caso, consideramos nos cálculos a forma parametrizada de Dirac (3.37), a mesma que consideramos para o funcional $E_x^{LSDA} = E_x^{PZ81}$; os valores de E_x^{LSDA} são apresentados na tabela 5.2, em eV, para pontos quânticos esféricos com 2, 8, 18 e 58 elétrons e raios iguais a 1, 2, 3 e 4 nm, respectivamente. Podemos notar, nestes resultados, que E_x^{LSDA} diminui com o número de partículas no ponto quântico e aumenta para raios de confinamento maiores.

Tabela 5.2: Energia de troca LSDA E_x^{LSDA} , em eV, em pontos quânticos esféricos com raios iguais a 1, 2, 3 e 4 nm, com 2, 8, 18 e 58 elétrons.

E_x (eV)				
N	1,0 nm	2,0 nm	3,0 nm	4,0 nm
2	-0,18152	-0,09076	-0,06050	-0,04537
8	-1,04683	-0,52320	-0,34857	-0,26119
18	-2,93905	-1,46928	-0,97925	-0,73416
58	-13,31061	-6,65506	-4,43644	-3,32706

A energia de troca e correlação E_{xc} , nós a calculamos com funcionais PZ81, PW92, PBE e PW91. Nas tabelas 5.3 a 5.10, são apresentadas as energias de troca e correlação E_{xc} , a energia de correlação eletrônica E_{corr} definida na equação (4.18), e o parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ para pontos quânticos com 2, 8, 18 e 58 elétrons e raios iguais a 1, 2, 3 e 4 nm. Os parâmetros $\bar{\lambda}[\rho]$ são calculados usando as energias E_{xc} e E_x^{LSDA} na equação (5.10).

Na figura 5.7, apresentamos o comportamento do parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ em função do número de elétrons para os funcionais PZ81, PW92, PBE e PW91, em pontos quânticos com (a) 1,0 nm e (b) 4,0 nm. Os limites de baixa densidade $\lambda^{PBE}(r_s \rightarrow \infty) = 1,804$ e alta densidade $\bar{\lambda} \rightarrow 1,00$ são destacados com as linhas horizontais.

Na figura 5.8, temos o comportamento do parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ em função do raio de confinamento, em sistemas com 2 elétrons, para os funcionais LSDA e GGA. Também destacamos nesta figura, com linhas horizontais, os valores limites para os regimes de baixa e alta densidade.

Observando as figuras 5.7 e 5.8 e os valores de $\bar{\lambda}[\rho]$ nas tabelas de 5.3 a 5.10, podemos notar que os funcionais PZ81 e PW92 têm o mesmo comportamento, isto é, produzem os mesmos resultados. Os funcionais PBE e PW91 têm comportamentos próximos um do outro, para pontos quânticos de raio menor (figura 5.7(a)); para raio maior (figura 5.7(b)), os resultados obtidos com funcionais GGA diferem entre si.

Se considerarmos o mesmo número de elétrons no ponto quântico e aumentarmos o raio de confinamento, podemos notar que os valores de $\bar{\lambda}[\rho]$ aumentam (figura 5.8), quando calculados com os funcionais PZ81, PW92 e PBE, e diminuem, quando

calculados com o funcional PW91.

De modo geral, observamos que os valores dos parâmetros $\bar{\lambda}[\rho]$ para os diferentes funcionais de troca e correlação são próximos e aproximadamente constantes para sistemas confinados com raios menores e/ou com muitos elétrons, isto é, para alta densidade. Ainda observamos que os diferentes funcionais produzem os mesmos valores dos parâmetros locais, $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$, nas regiões onde a densidade local é alta. Estes resultados são um indicativo de se ter a densidade do sistema uniforme.

Podemos notar que, nas tabelas de 5.3 a 5.10, as energias de troca e correlação (E_{xc}) diminuem com o aumento do número de elétrons confinados e aumentam em pontos quânticos com raios maiores.

Na figura 5.9, temos o gráfico da energia de correlação eletrônica $E_{corr} = E_{exato} - E_{HF}$ (eV), para os funcionais de troca e correlação LSDA e GGA, em função do número de elétrons em pontos quânticos com raios iguais a 1,0 e 4,0 nm; em ambos gráficos E_{exato} foi calculado com DFT.

No ponto quântico com raio igual a 1,0 nm, os valores obtidos com funcionais de troca e correlação têm o mesmo comportamento, isto é, apresentam um comportamento qualitativo equivalente. No que se refere aos valores, as energias de correlação eletrônica calculadas com as aproximações GGA são menores que as calculadas com LSDA. A diferença entre as energias E_{corr} dos funcionais GGA e LSDA aumenta com o número de elétrons no sistema. Os funcionais PZ81 e PW92 produzem os mesmos resultados, enquanto que os resultados das GGA diferem entre si.

Para o ponto quântico com raio maior, o caso da figura 5.9(b), os resultados obtidos com o funcional PZ81 são os mesmos que os encontrados com o funcional PW92. A energia de correlação eletrônica encontrada com o funcional PBE é menor que a da LSDA. Os resultados calculadas com o funcional PW91 não têm um comportamento padrão quando comparados aos obtidos com os outros funcionais.

5.2.1 Pontos quânticos sob a ação de campo elétrico externo

Nesta seção, o nosso objetivo é investigar o efeito que um campo elétrico externo tem sobre a estrutura eletrônica do ponto quântico esférico com vários elétrons. Estamos considerando um campo eletrostático constante, dado por $\vec{F} = F\hat{z}$, em que

F é a intensidade do campo orientado na direção do eixo \hat{z} .

Um campo elétrico aplicado sobre um sistema de partículas carregadas causa uma variação na energia ou *shift* de energia, que é conhecido como efeito Stark.

A diferença de energia é definida por $\Delta E = E - E_0$, onde E_0 é a energia do sistema sem a ação do campo, e E é a energia do sistema na presença do campo elétrico.

Nós investigamos o efeito Stark em pontos quânticos esféricos com 2 e 18 elétrons e raios iguais a 1, 2, 3 e 4 nm (figuras de 5.10 a 5.13). Nesses resultados, comparamos as diferenças de energias ΔE , calculadas com o método Hartree-Fock-Roothaan não-restrito (Pople-Nesbet) e com os funcionais PZ81, PW92, PBE e PW91.

Observamos, nas figuras de 5.10 a 5.13, que as diferenças ΔE calculadas com a DFT são menores que a calculada com o método UHF.

Em pontos quânticos com raios menores, figura 5.10(a) e 5.12(a), as curvas ΔE obtidas com os funcionais de troca e correlação LSDA e os GGA estão próximas umas das outras. Nos sistemas com raios maiores, iguais a 4,0 nm, figuras 5.11(b) e 5.13(b) as curvas estão mais afastadas. Também observamos que, em todos os gráficos, os resultados obtidos com os funcionais LSDA são iguais.

Se compararmos os resultados em pontos quânticos com 2 elétrons, figuras 5.10 e 5.11, com os resultados com 18 elétrons, figuras 5.12 e 5.13, podemos notar que as curvas estão mais afastadas nos sistemas que têm a densidade mais baixa, isto é, nos sistemas com 2 elétrons.

As diferenças de energias ΔE , quando calculadas com a aproximação PBE (curvas com a figura de triângulo), são maiores que as produzidas com as LSDA em pontos quânticos com raios iguais a 1,0 nm. Para raios maiores (2, 3 e 4 nm) ΔE fica menor que os resultados com os funcionais LSDA.

Nas tabelas 5.11 e 5.12 apresentamos o comportamento do momento de dipolo elétrico μ_z (4.23) nos sistemas com 2 e 18 elétrons. Da terceira coluna até a sexta, temos o dipolo em pontos quânticos com raios iguais a 1, 2, 3 e 4 nm. Observamos nesses resultados que o efeito do campo elétrico é maior em sistemas com raios maiores.

Na tabela 5.13, apresentamos a componente z da polarizabilidade elétrica α_{zz}

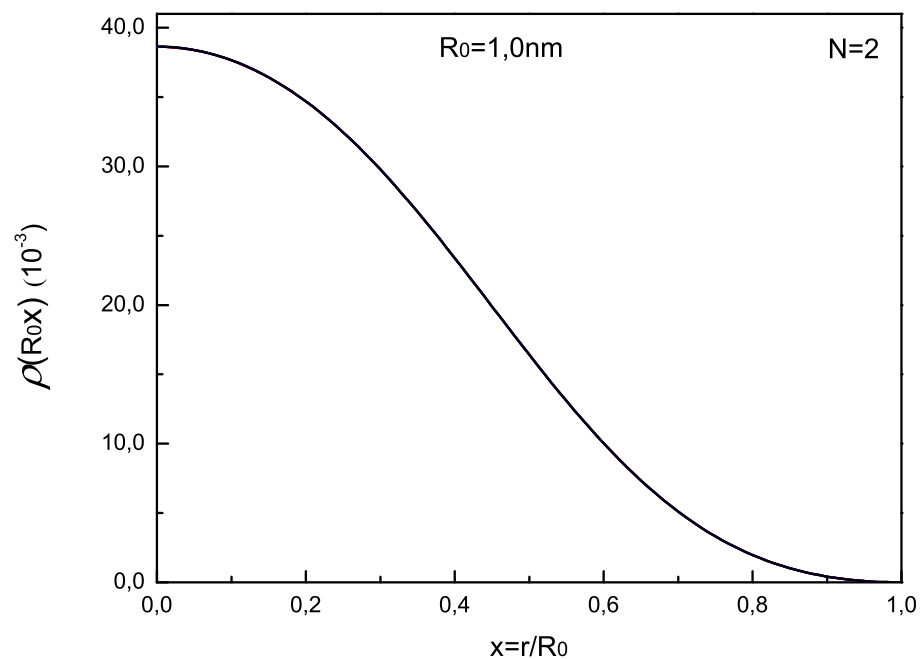
(4.38) em pontos quânticos esféricos com raios iguais a 1, 2, 3 e 4 nm e com 2 e 18 elétrons. Podemos notar que a componente α_{zz} aumenta em pontos quânticos com raios maiores. Assim, a observação desses resultados indica que é mais fácil ocorrer a polarização em sistemas com raios maiores.

5.3 Discussão

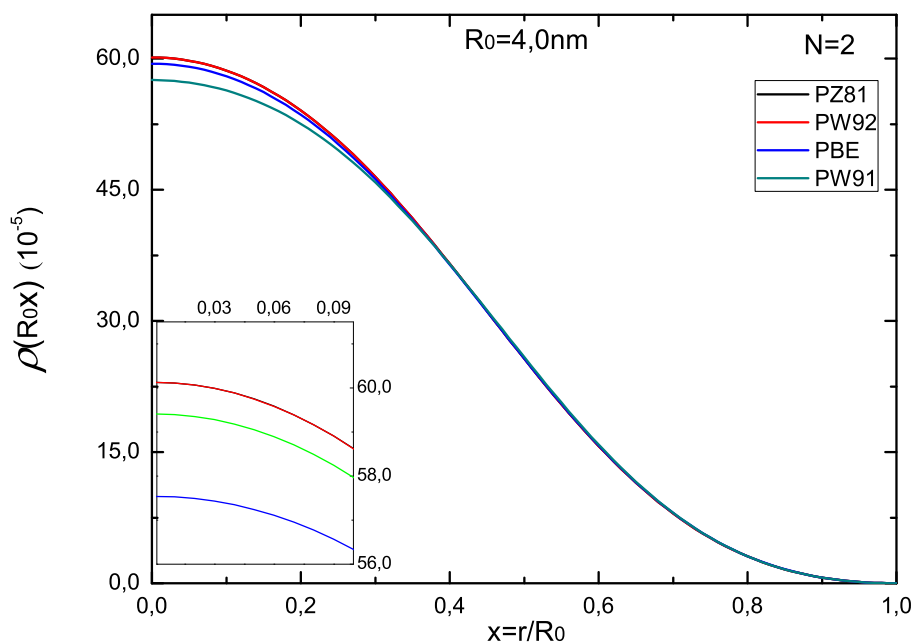
Neste capítulo, apresentamos um estudo de pontos quânticos esféricos (*quantum dots*) com vários elétrons. No desenvolvimento investigamos o uso e comportamento da teoria do funcional da densidade com diferentes funcionais de troca e correlação, a saber, PZ81, PW92, PBE e PW91, com polarização de *spin*.

Com esse estudo, um de nossos objetivos é avaliar a performance dos funcionais energia, investigando se a energia de troca e correlação E_{xc} obedece, por exemplo, o limite de Lieb-Oxford em pontos quânticos com o potencial de confinamento esférico. Fazendo uma análise global observamos que: (i) nos sistemas com raios menores (≈ 1 nm) todos os funcionais produzem a mesma densidade de carga e para raios maiores (≈ 4 nm), somente os funcionais LSDA (PZ81 e PW92) apresentam essa característica (vide figura 5.1, 5.2 e 5.3); (ii) analisando o comportamento do parâmetro local $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ para cada funcional em pontos quânticos com diferentes raios e ocupados com vários elétrons, percebemos que $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$, em sistemas com raios menores (≈ 1 nm) e/ou com muitos elétrons, converge para valores constantes e os funcionais tendem a reproduzir os mesmos resultados para $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$. Entendemos que este comportamento é um indicativo de que o sistema tem a densidade de carga aproximadamente uniforme; (iii) observamos que em pontos quânticos com o mesmo raio, o parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ muda pouco com o número de elétrons. Se considerarmos sistemas com diferentes tamanhos percebemos que, em pontos quânticos com raios menores (≈ 1 nm), $\bar{\lambda}[\rho]$ é mais uniforme quando aumentamos o número de elétrons. Observamos também que existe uma diferença entre os resultados $\bar{\lambda}[\rho]$ encontrados com os funcionais GGA (PBE e PW91) em pontos quânticos com raios maiores (≈ 4 nm), enquanto para LSDA isso não acontece. O parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$, calculado com a aproximação PW91, possui valores menores que um e vai para zero

quando aumentamos o raio de confinamento; *(iv)* quando diminuimos o raio ou aumentamos o número de elétrons do ponto quântico, as energias de troca e correlação E_{xc} e a de correlação eletrônica E_{corr} decrescem. Investigamos a polarizabilidade em pontos quânticos com vários elétrons e notamos que no regime de baixa densidade é mais fácil polarizar o sistema com o campo externo (vide figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 e tabelas 5.11, 5.12 e 5.13); *(v)* com relação ao limite de Lieb-Oxford (LO), observamos que o valor do parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ é uma indicação de que os funcionais considerados obedecem esse limite.

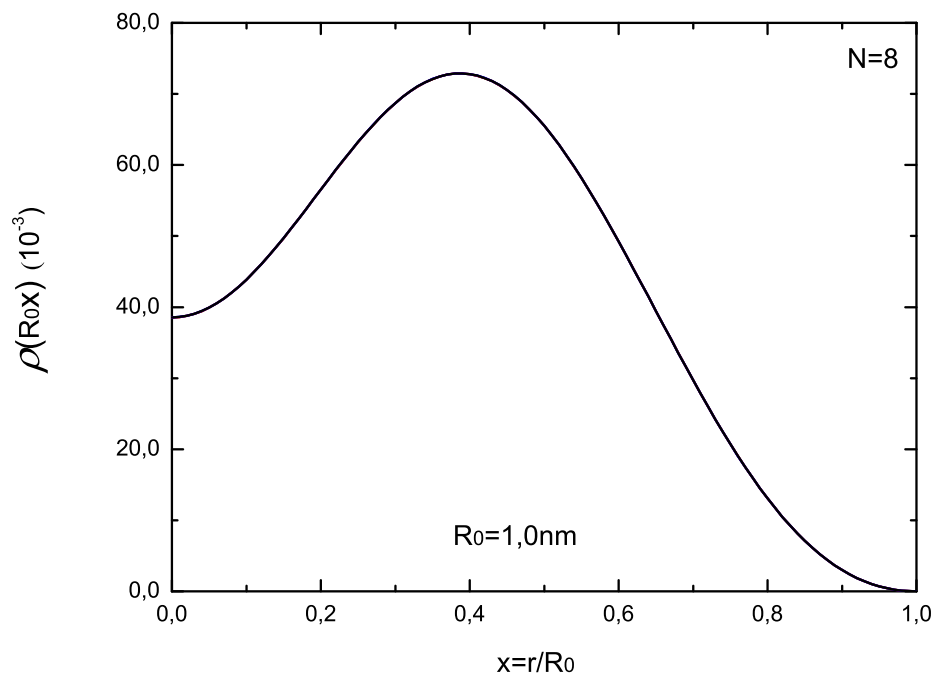


(a)

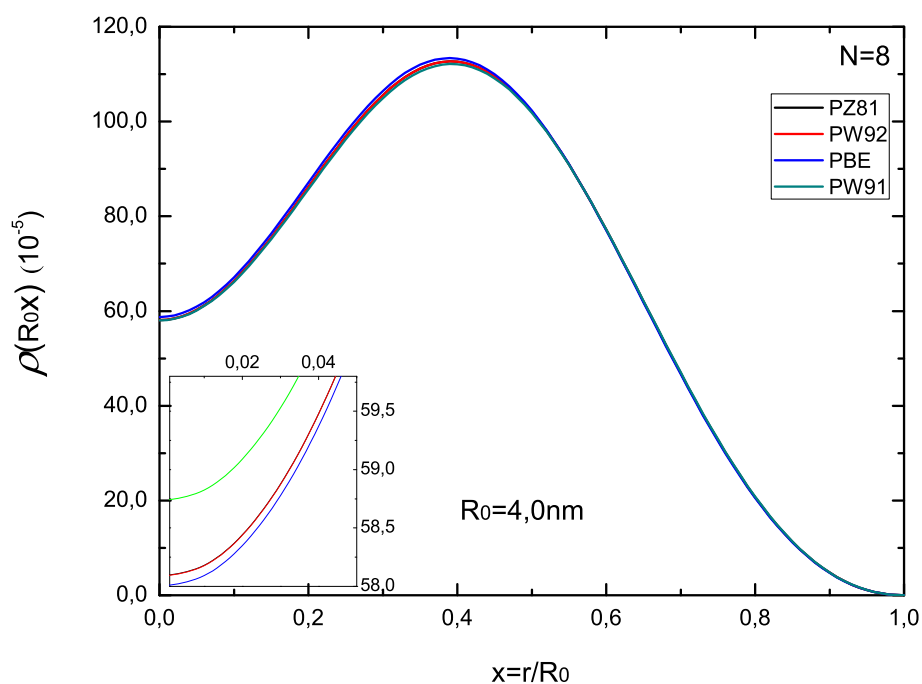


(b)

Figura 5.1: Densidade local em pontos quânticos esféricos com 2 elétrons e raios iguais a (a) 1,0 nm e (b) 4,0 nm, No *insert*, figura (b), são destacadas as curvas para os funcionais PZ81 (linha preta), PW92 (linha vermelha), PBE (linha azul) e PW91 (linha verde). O resultado produzido com o funcional PW92 sobrepõe o do PZ81.



(a)



(b)

Figura 5.2: Densidade local em pontos quânticos esféricos com 8 elétrons e raios iguais a (a) $1,0\text{ nm}$ e (b) $4,0\text{ nm}$. No *insert*, figura (b), são destacadas as curvas para os funcionais PZ81 (linha preta), PW92 (linha vermelha), PBE (linha azul) e PW91 (linha verde). O resultado produzido com o funcional PW92 sobrepõe o do PZ81.

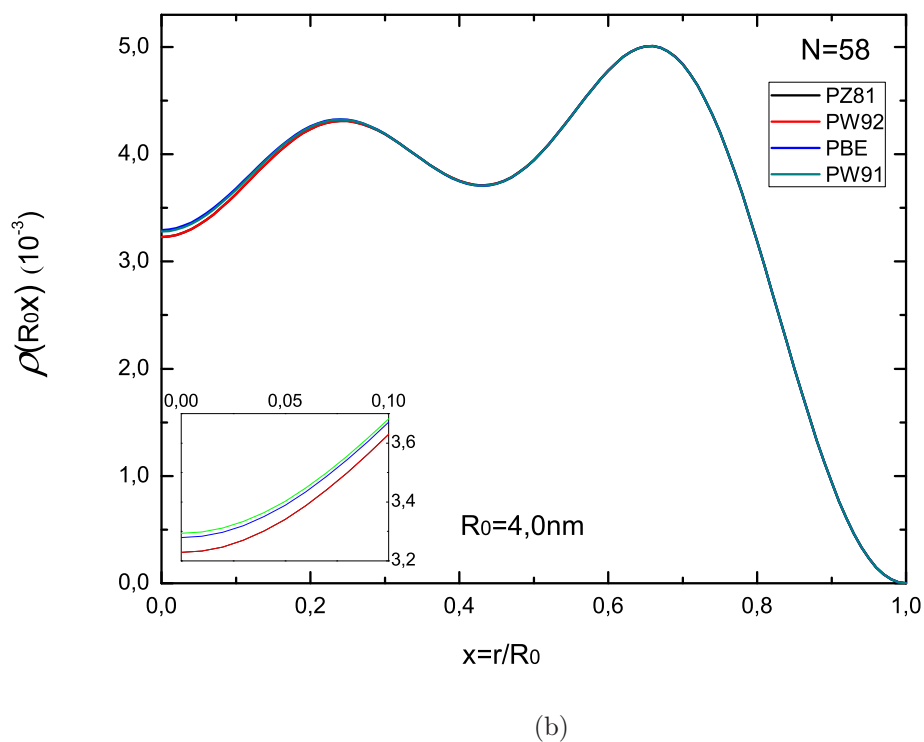
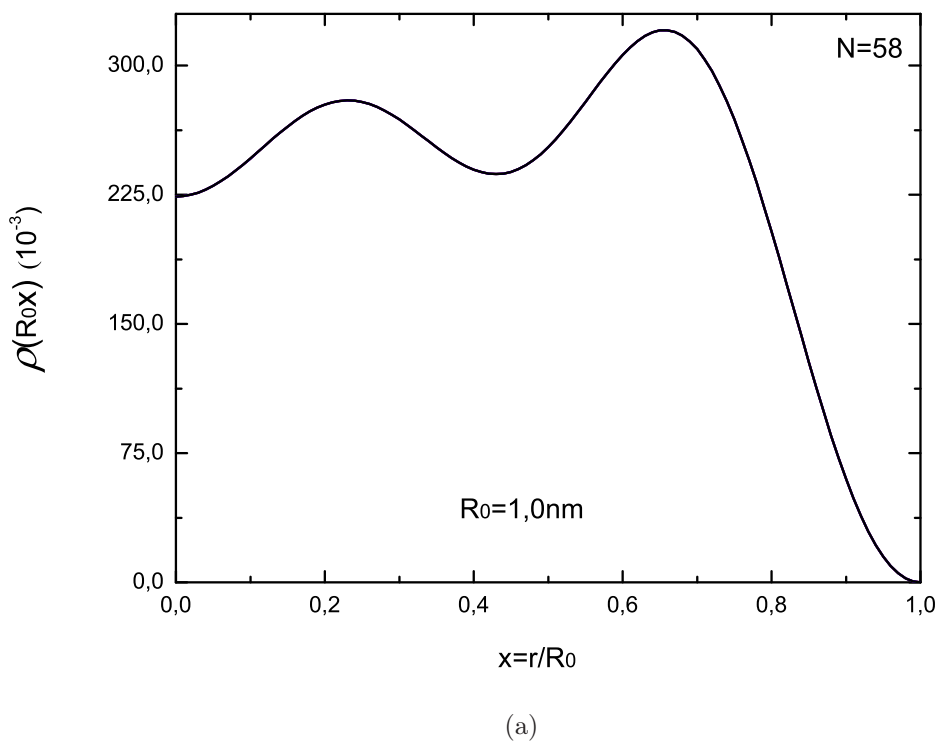
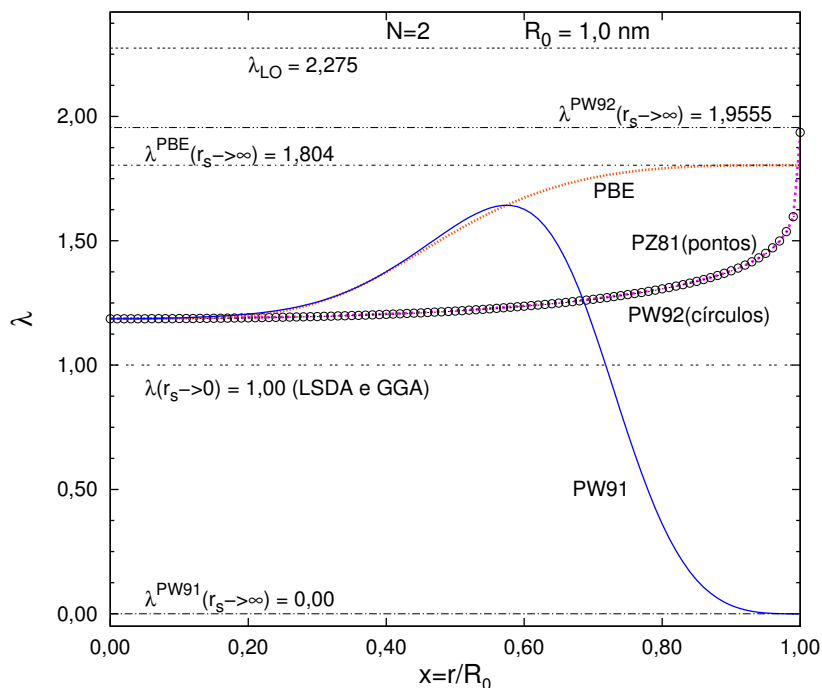
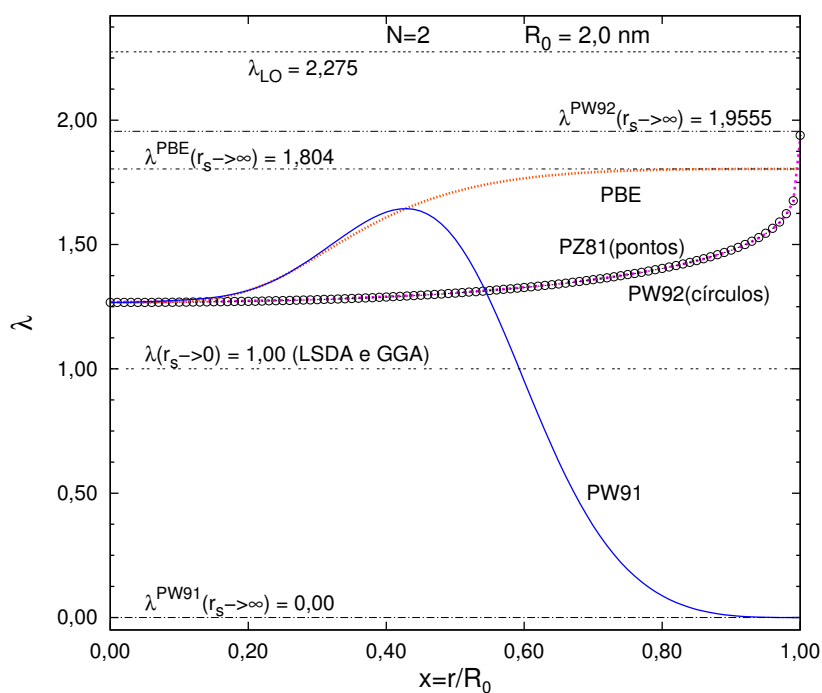


Figura 5.3: Densidade local em pontos quânticos esféricos com 58 elétrons e raios iguais a (a) 1,0 nm e (b) 4,0 nm, No *insert*, figura (b), são destacadas as curvas para os funcionais PZ81 (linha preta), PW92 (linha vermelha), PBE (linha azul) e PW91 (linha verde). O resultado produzido com o funcional PW92 sobrepõe o do PZ81.

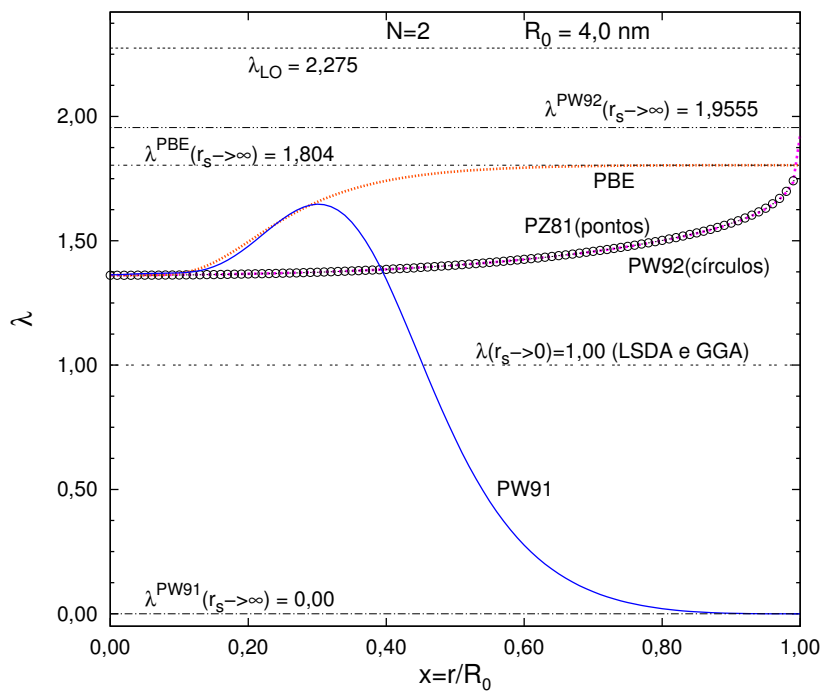


(a)

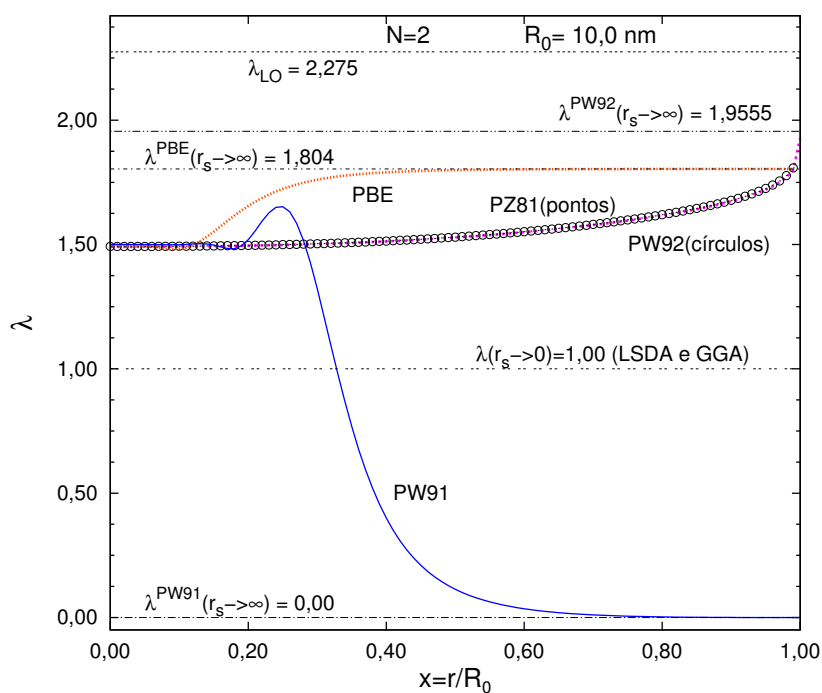


(b)

Figura 5.4: Análise do parâmetro local $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ em pontos quânticos esféricos: com 2 elétrons e raios iguais a (a) $1,0 \text{ nm}$ e (b) $2,0 \text{ nm}$. Os funcionais são destacados por PZ81(pontos vermelhos), PW92(círculos), PBE(amarelo) e PW91(azul). As linhas horizontais indicam os limites Lieb-Oxford (λ_{LO}), alta densidade ($\lambda = 1,00$) e baixa densidade (λ^{PW92} , λ^{PBE} e λ^{PW91}).

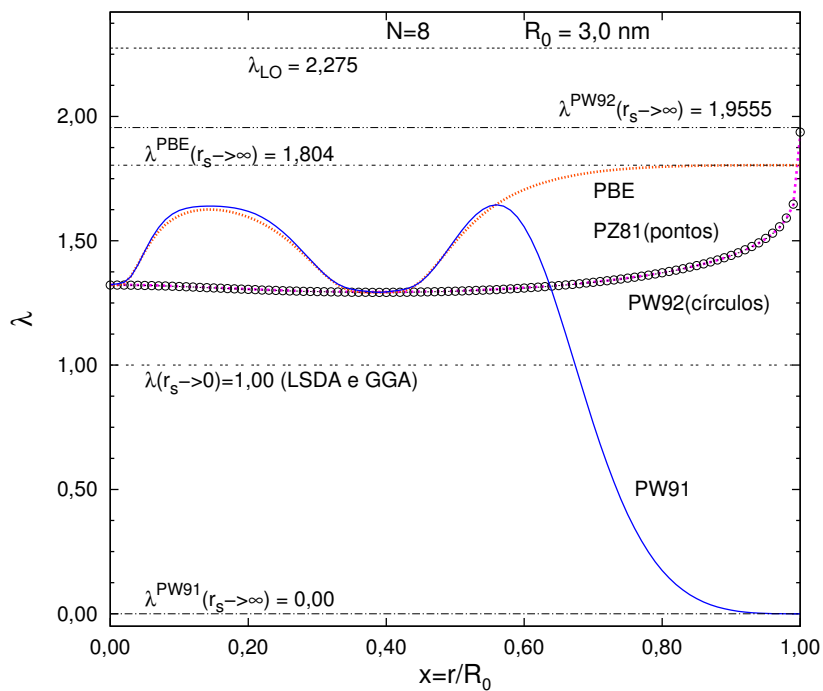


(a)

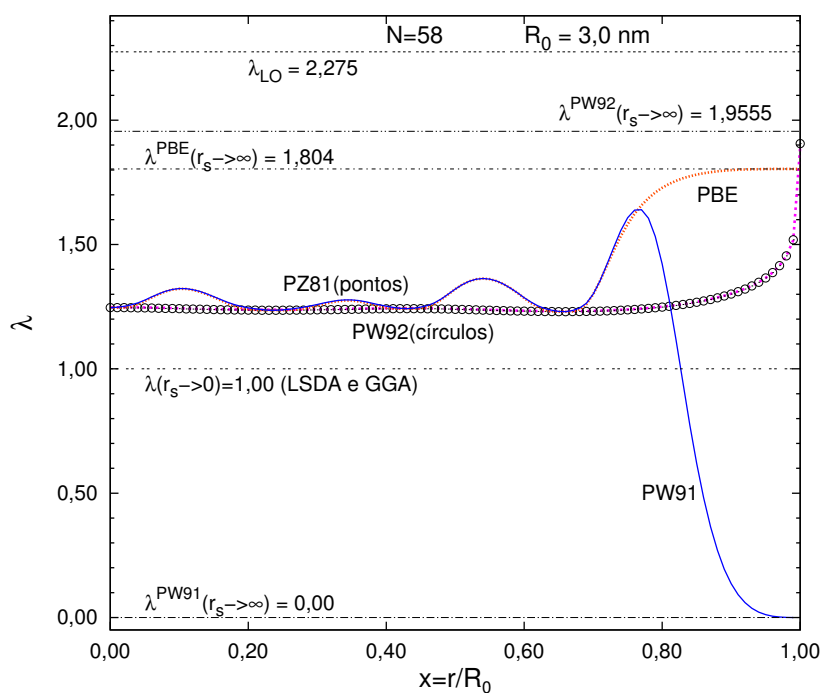


(b)

Figura 5.5: Análise do parâmetro local $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ em pontos quânticos esféricos: com 2 elétrons e raios iguais a (a) 4,0 nm e (b) 10,0 nm. Os funcionais são destacados por PZ81(pontos vermelhos), PW92(círculos), PBE(amarelo) e PW91(azul). As linhas horizontais indicam os limites Lieb-Oxford (λ_{LO}), alta densidade ($\lambda = 1,00$) e baixa densidade (λ^{PW92} , λ^{PBE} e λ^{PW91}).

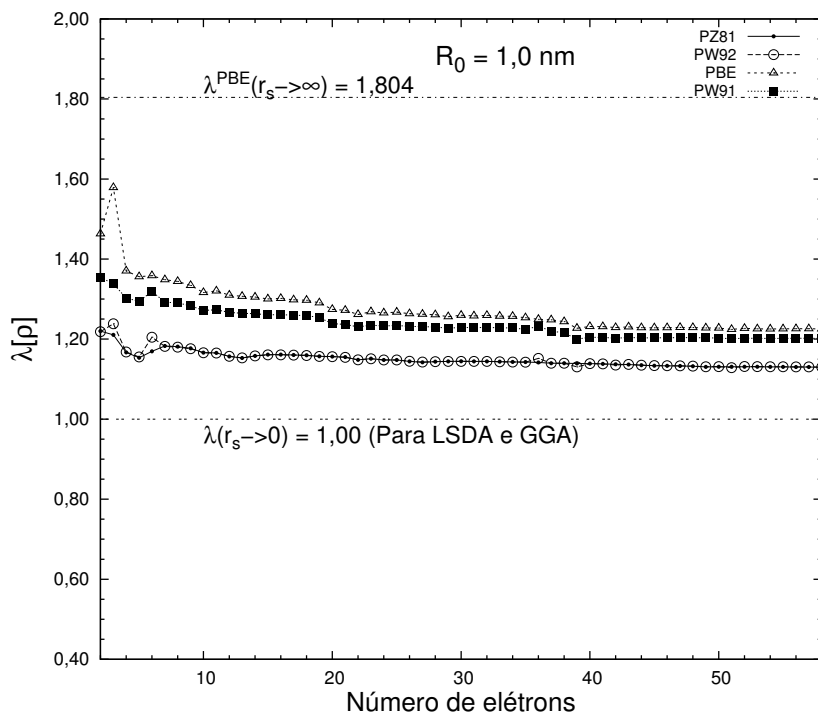


(a)

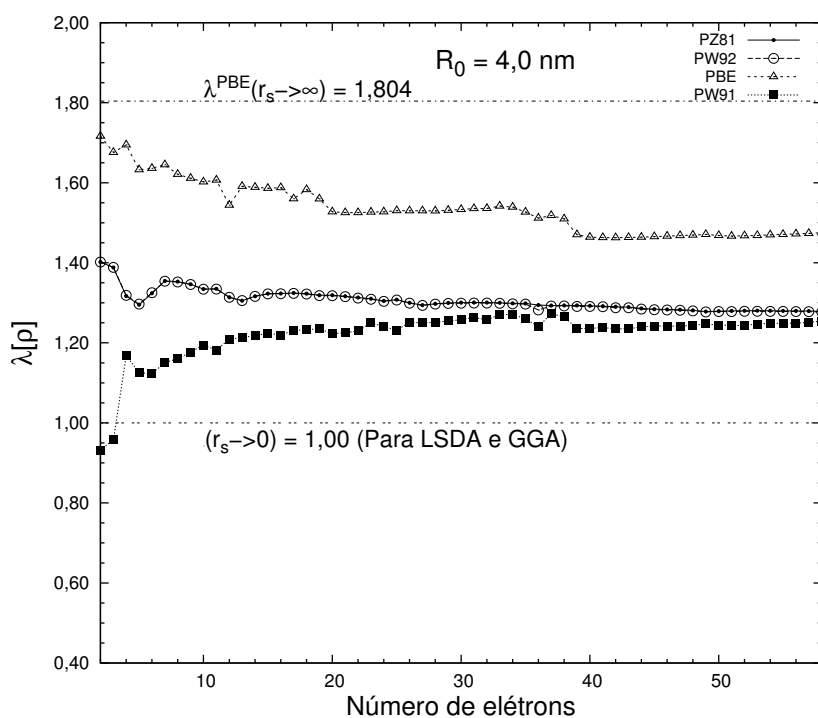


(b)

Figura 5.6: Análise do parâmetro local $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ em pontos quânticos esféricos: com (a) 8 elétrons e (b) 58 elétrons e raios iguais a 3,0 nm. Os funcionais são destacados por PZ81(pontos vermelhos), PW92(círculos), PBE(amarelo) e PW91(azul). As linhas horizontais indicam os limites Lieb-Oxford (λ_{LO}), alta densidade ($\lambda = 1,00$) e baixa densidade (λ^{PW92} , λ^{PBE} e λ^{PW91}).



(a)



(b)

Figura 5.7: Parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ em função do número de elétrons em pontos quânticos esféricos com raios iguais a (a) 1,0 nm e (b) 4,0 nm. Nas figuras estão representados os funcionais PZ81 (ponto), PW92 (círculo), PBE (triângulo) e PW91 (quadrado). As linhas horizontais indicam os limites de $\lambda^{PBE}(r_s \rightarrow \infty) = 1,804$ e $\lambda(r_s \rightarrow 0) = 1,00$.

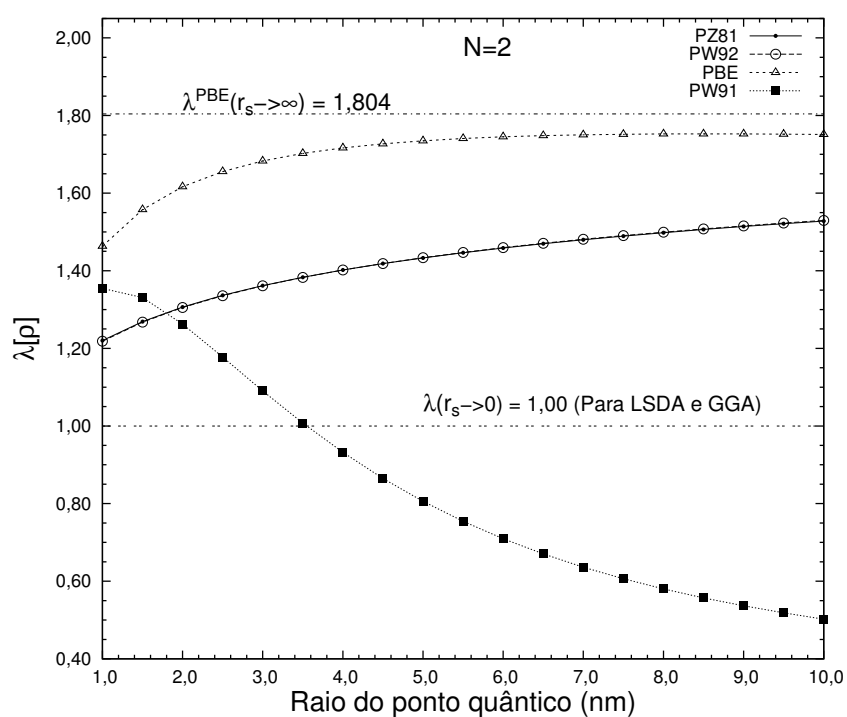
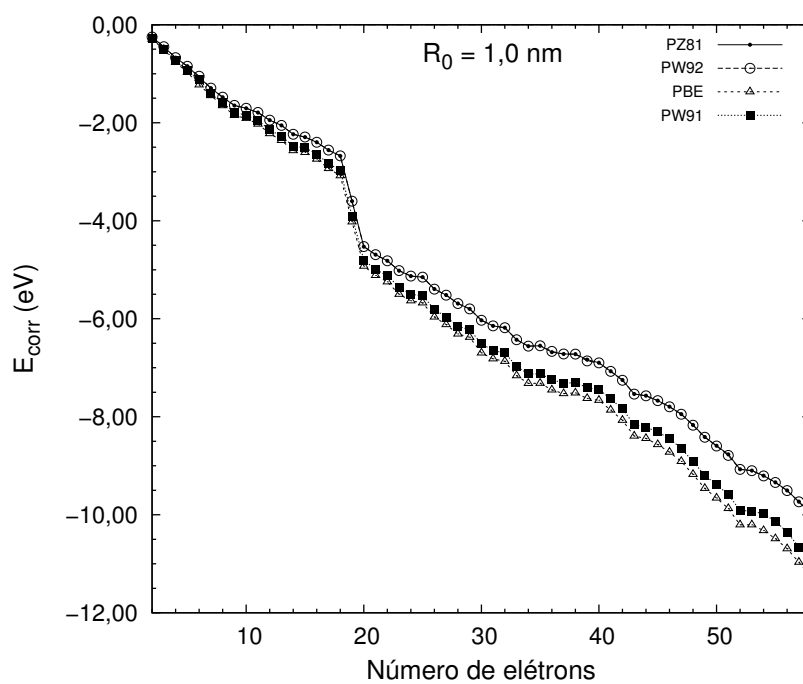
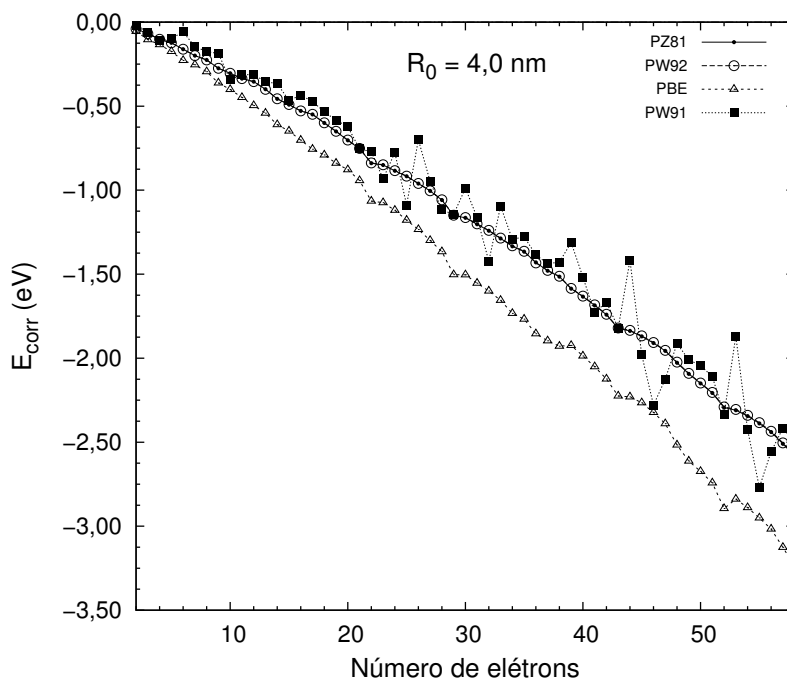


Figura 5.8: Parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ em função do raio do ponto quântico esféricos com 2 elétrons. Na figura estão representados os funcionais PZ81 (pontos), PW92 (círculo), PBE (triângulo) e PW91 (quadrado). As linhas horizontais representam $\lambda^{PBE}(r_s \rightarrow \infty) = 1,804$ e $\lambda(r_s \rightarrow 0) = 1,00$, respectivamente, nos limites de baixa e alta densidade.

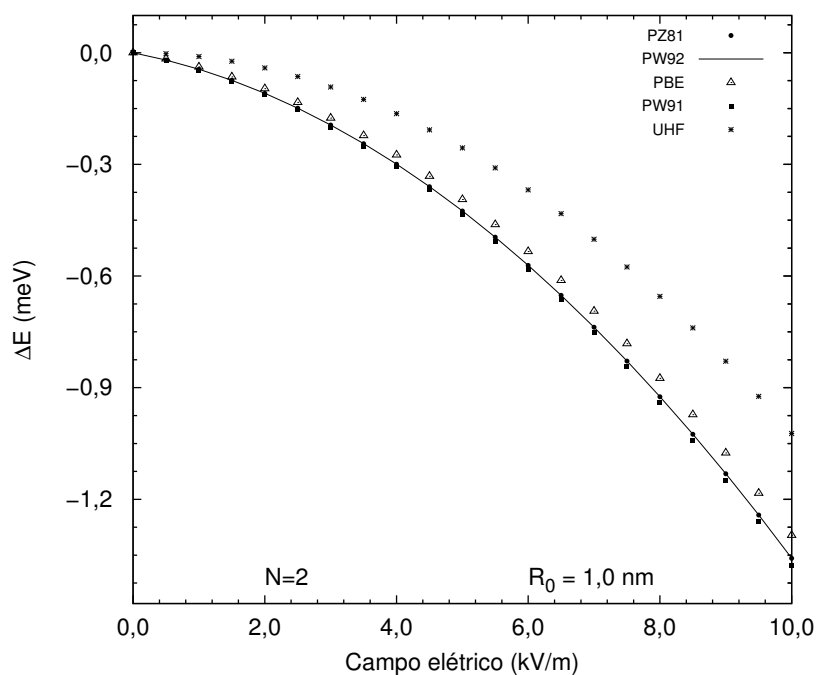


(a)

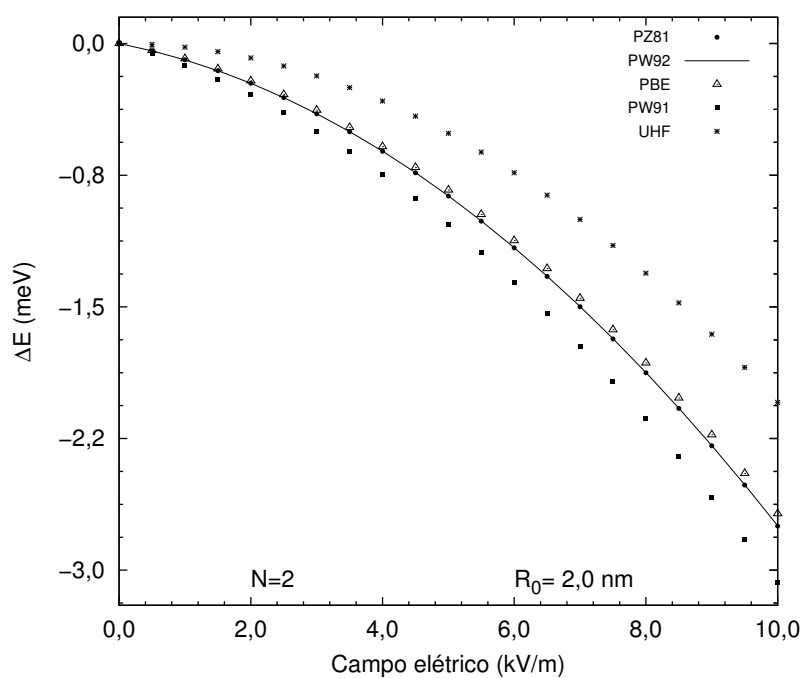


(b)

Figura 5.9: Energia de correlação eletrônica (eV), E_{corr} , em função do número de elétrons em pontos quânticos esféricos de raios iguais a *a*) 1,0 nm e *b*) 4,0 nm, para os funcionais de troca e correlação PZ81(pontos), PW92 (círculo), PBE (triângulo) e PW91 (quadrado).

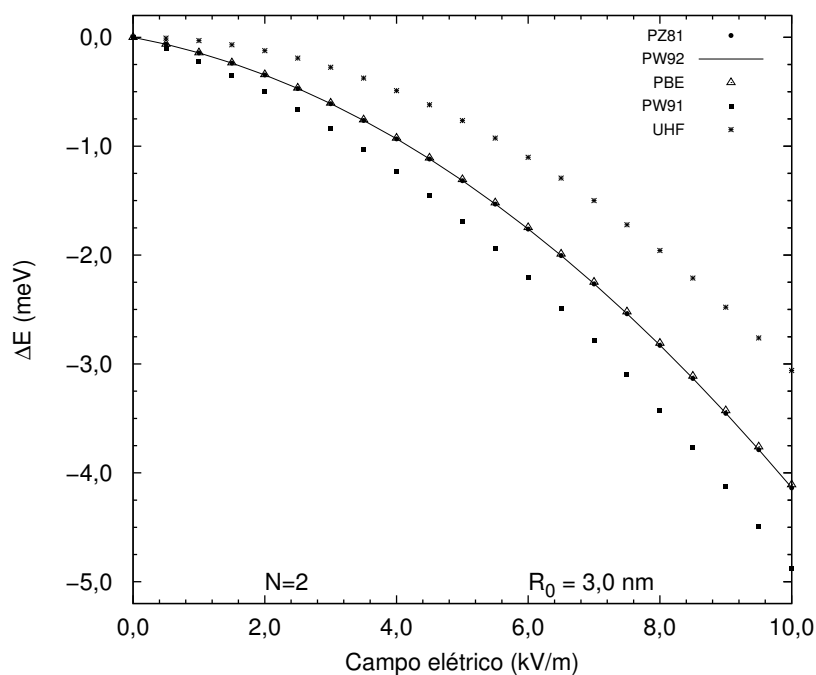


(a)

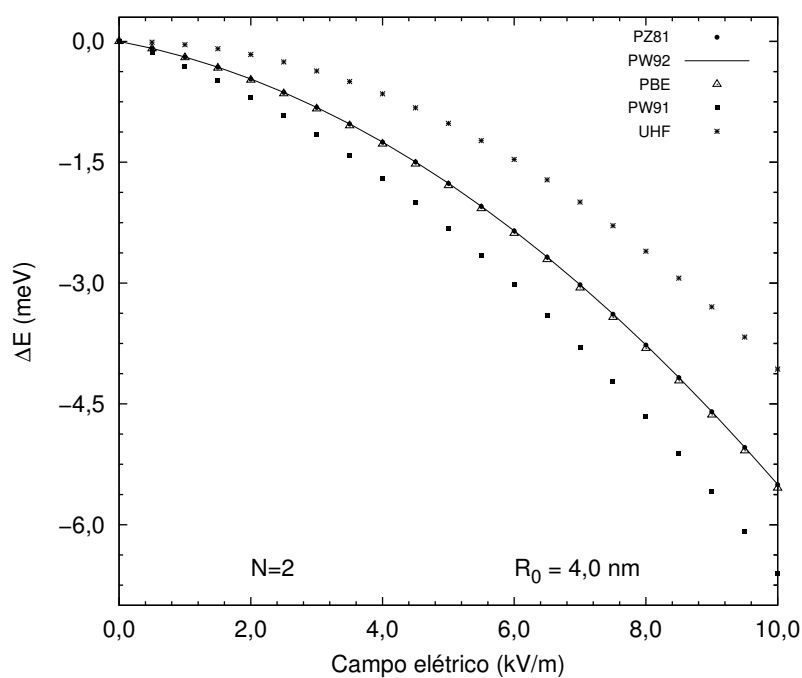


(b)

Figura 5.10: Diferença de energia ΔE (meV) em função do campo elétrico em pontos quânticos esféricos com 2 elétrons e raios iguais a (a) 1,0 nm e (b) 2,0 nm. Os resultados do método UHF (estrelas) são comparados com os obtidos por DFT usando os funcionais PZ81 (pontos), PW92 (linha), PBE (triângulo) e PW91 (quadrado).

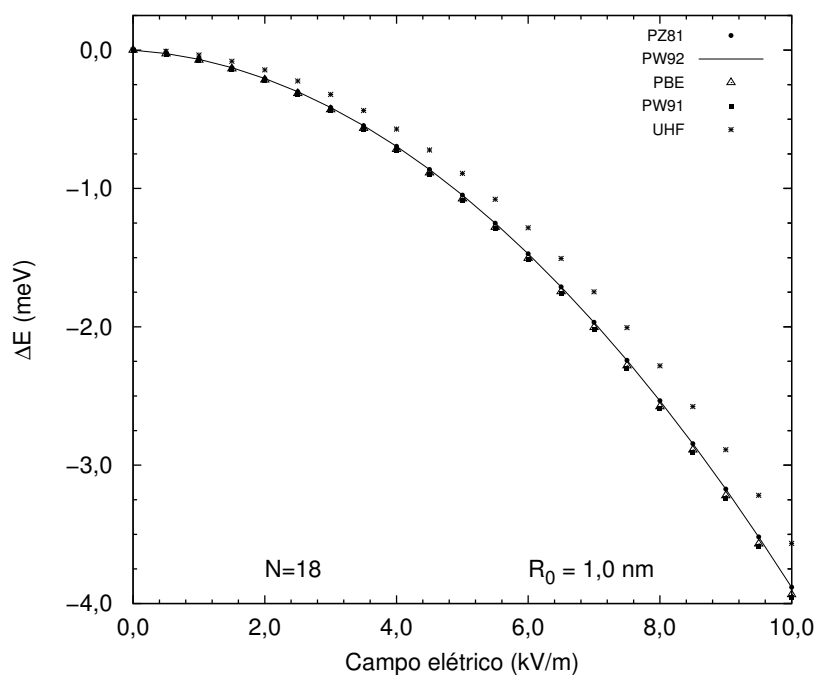


(a)

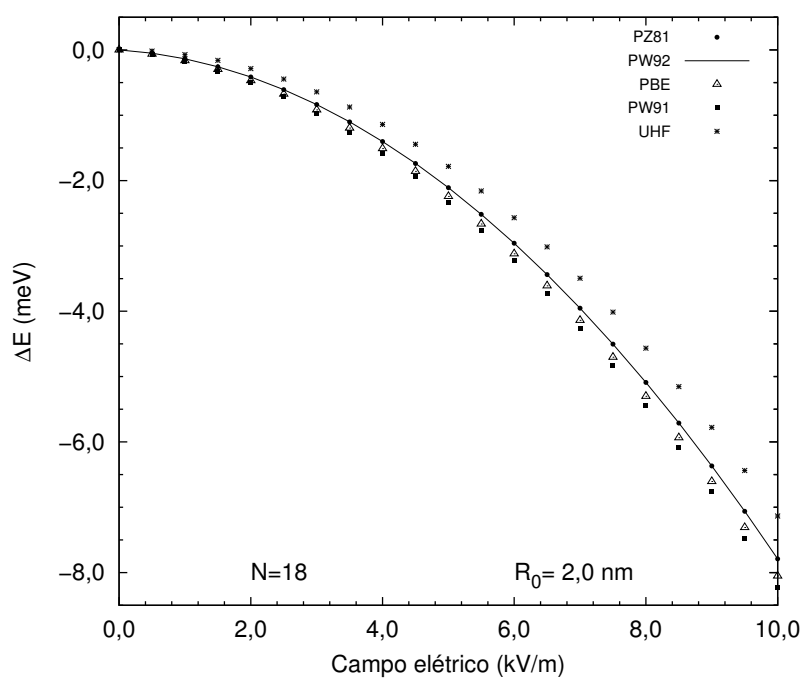


(b)

Figura 5.11: Diferença de energia ΔE (meV) em função do campo elétrico em pontos quânticos esféricos com 2 elétrons e raios iguais a (a) 3,0 nm e (b) 4,0 nm. Os resultados do método UHF(estrelas) são comparados com os obtidos por DFT usando os funcionais PZ81(pontos), PW92(linha), PBE(triângulo) e PW91(quadrado).

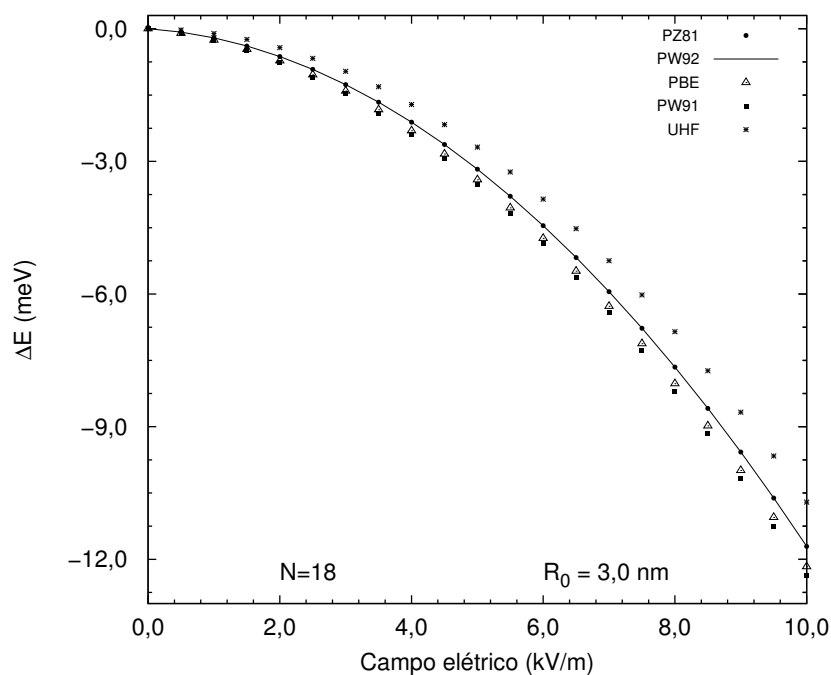


(a)

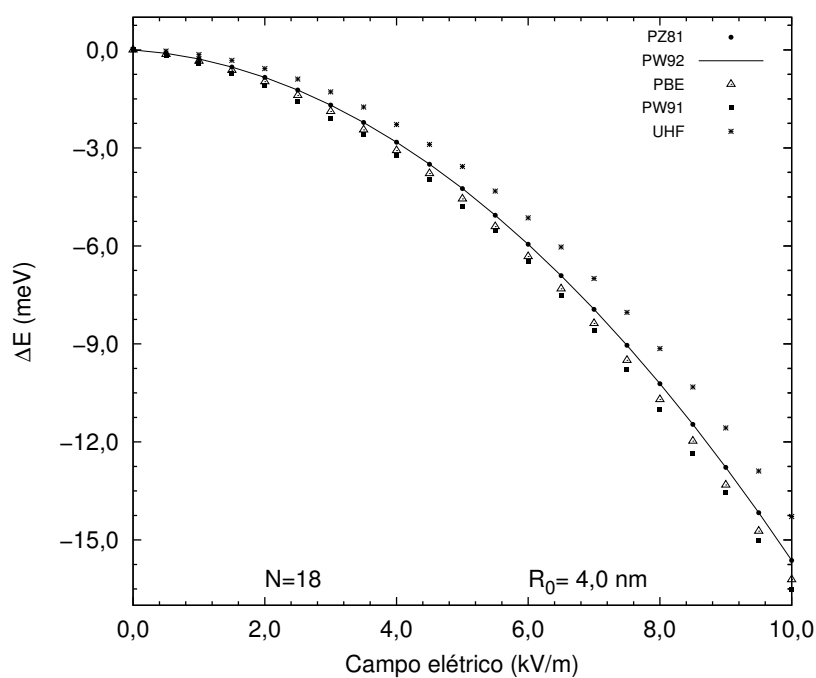


(b)

Figura 5.12: Diferença de energia ΔE (meV) em função do campo elétrico em pontos quânticos esféricos com 18 elétrons e raios iguais a (a) 1,0 nm e (b) 2,0 nm. Os resultados do método UHF(estrelas) são comparados com os obtidos por DFT usando os funcionais PZ81(pontos), PW92(linha), PBE(triângulo) e PW91(quadrado).



(a)



(b)

Figura 5.13: Diferença de energia ΔE (meV) em função do campo elétrico em pontos quânticos esféricos com 18 elétrons e raios iguais a (a) 3,0 nm e (b) 4,0 nm. Os resultados do método UHF (estrelas) são comparados com os obtidos por DFT usando os funcionais PZ81 (pontos), PW92 (linha), PBE (triângulo) e PW91 (quadrado).

Tabela 5.3: Energia de troca e correlação PZ81 e PW92, fator $\bar{\lambda}[\rho]$ e energia de correlação eletrônica em pontos quânticos esféricos de raio igual a 1,0 nm e com 2, 8, 18 e 58 elétrons.

N	PZ81			PW92		
	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$
2	-0,22146	1,2200	-0,25144	-0,22117	1,2184	-0,25115
8	-1,23645	1,1811	-1,47918	-1,23530	1,1800	-1,47803
18	-3,40792	1,1595	-2,67743	-3,40613	1,1589	-2,67564
58	-15,03458	1,1295	-9,97796	-15,0393	1,1299	-9,98267

Tabela 5.4: Energia de troca e correlação PBE e PW91, fator $\bar{\lambda}[\rho]$ e energia de correlação eletrônica em pontos quânticos esféricos de raio igual a 1,0 nm e com 2, 8, 18 e 58 elétrons.

N	PBE			PW91		
	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$
2	-0,26561	1,4632	-0,29558	-0,24586	1,3544	-0,27584
8	-1,40715	1,3442	-1,64981	-1,35117	1,2907	-1,59386
18	-3,81246	1,2972	-3,08193	-3,69994	1,2589	-2,96938
58	-16,3088	1,2253	-11,25223	-15,99840	1,2019	-10,94181

Tabela 5.5: Energia de troca e correlação PZ81 e PW92, fator $\bar{\lambda}[\rho]$ e energia de correlação eletrônica em pontos quânticos esféricos de raio igual a 2,0 nm e com 2, 8, 18 e 58 elétrons.

N	PZ81			PW92		
	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$
2	-0,11857	1,3064	-0,08347	-0,11845	1,3052	-0,08335
8	-0,65961	1,2607	-0,47820	-0,65872	1,2590	-0,47731
18	-1,81334	1,2342	-1,14523	-1,81081	1,2324	-1,14270
58	-7,95864	1,1959	-4,77944	-7,94932	1,1945	-4,77012

Tabela 5.6: Energia de troca e correlação PBE e PW91, fator $\bar{\lambda}[\rho]$ e energia de correlação eletrônica em pontos quânticos esféricos de raio igual a 2,0 nm e com 2, 8, 18 e 58 elétrons.

N	PBE			PW91		
	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$
2	-0,14672	1,6166	-0,11163	-0,11459	1,2626	-0,07952
8	-0,78054	1,4919	-0,59892	-0,68342	1,3062	-0,50186
18	-2,12061	1,4433	-1,45237	-1,92489	1,3101	-1,25692
58	-8,92910	1,3417	-5,75011	-8,36438	1,2568	-5,18511

Tabela 5.7: Energia de troca e correlação PZ81 e PW92, fator $\bar{\lambda}[\rho]$ e energia de correlação eletrônica em pontos quânticos esféricos de raio igual a 3,0 nm e com 2, 8, 18 e 58 elétrons.

N	PZ81			PW92		
	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$
2	-0,08238	1,3617	-0,05279	-0,08235	1,3611	-0,05276
8	-0,45786	1,3135	-0,29964	-0,45742	1,3123	-0,29920
18	-1,25815	1,2848	-0,77539	-1,25662	1,2832	-0,77386
58	-5,51237	1,2425	-3,31263	-5,50459	1,2408	-3,30485

Tabela 5.8: Energia de troca e correlação PBE e PW91, fator $\bar{\lambda}[\rho]$ e energia de correlação eletrônica em pontos quânticos esféricos de raio igual a 3,0 nm e com 2, 8, 18 e 58 elétrons.

N	PBE			PW91		
	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$
2	-0,10181	1,6829	-0,07227	-0,06597	1,0904	-0,03638
8	-0,54782	1,5716	-0,38919	-0,43307	1,2424	-0,27475
18	-1,49647	1,5282	-1,01351	-1,26069	1,2874	-0,77839
58	-6,29251	1,4184	-4,09324	-5,60365	1,2631	-3,40368

Tabela 5.9: Energia de troca e correlação PZ81 e PW92, fator $\bar{\lambda}[\rho]$ e energia de correlação eletrônica em pontos quânticos esféricos de raio igual a 4,0 nm e com 2, 8, 18 e 58 elétrons.

N	PZ81			PW92		
	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$
2	-0,06361	1,4019	-0,03978	-0,06361	1,4019	-0,03979
8	-0,35337	1,3529	-0,22502	-0,35318	1,3522	-0,22483
18	-0,97137	1,3231	-0,59952	-0,97053	1,3220	-0,59867
58	-4,25390	1,2786	-2,58311	-4,24848	1,2769	-2,57770

Tabela 5.10: Energia de troca e correlação PBE e PW91, fator $\bar{\lambda}[\rho]$ e energia de correlação eletrônica em pontos quânticos esféricos de raio igual a 4,0 nm e com 2, 8, 18 e 58 elétrons.

N	PBE			PW91		
	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$	$E_{xc}(eV)$	$\bar{\lambda}$	$E_{corr}(eV)$
2	-0,07788	1,7165	-0,05412	-0,04229	0,9321	-0,01829
8	-0,42347	1,6213	-0,29457	-0,30316	1,1607	-0,17499
18	-1,16224	1,5831	-0,79009	-0,90545	1,2333	-0,53365
58	-4,90835	1,4753	-3,23906	-4,17315	1,2543	-2,50270

Tabela 5.11: Componente μ_z do momento de dipolo elétrico induzido em função do campo elétrico, F_z , de intensidade igual a: 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 ($\times 10^{-2} \frac{kV}{cm}$) em pontos quânticos esféricos com 2 elétrons.

Componente z do momento de dipolo ($\times 10^{-1} e\text{\AA}$)					
Campo Elétrico ($\times 10^{-2} kV/cm$)	Metodologia	N=2			
		1,0 nm	2,0 nm	3,0 nm	4,0 nm
1,0	UHF	0,0588	0,4700	1,5825	3,7391
	PZ81	0,0588	0,4684	1,5709	3,6899
	PW92	0,0588	0,4685	1,5709	3,6900
	PBE	0,0588	0,4688	1,5743	3,7063
	PW91	0,0588	0,4693	1,5778	3,7136
5,0	UHF	0,2941	2,3499	7,9114	18,6843
	PZ81	0,2939	2,3423	7,8531	18,4396
	PW92	0,2939	2,3423	7,8532	18,4398
	PBE	0,2939	2,3436	7,8691	18,5167
	PW91	0,2940	2,3462	7,8875	18,5603
10,0	UHF	0,5883	4,6993	15,8145	37,3006
	PZ81	0,5878	4,6841	15,6974	36,8151
	PW92	0,5878	4,6841	15,6975	36,8155
	PBE	0,5878	4,6866	15,7275	36,9553
	PW91	0,5879	4,6917	15,7656	37,0582
20,0	UHF	1,1766	9,3943	31,5537	74,0634
	PZ81	1,1757	9,3637	31,3239	73,1210
	PW92	1,1757	9,3639	31,3241	73,1218
	PBE	1,1757	9,3685	31,3759	73,3400
	PW91	1,1758	9,3787	31,4564	73,5984

Tabela 5.12: Componente μ_z do momento de dipolo elétrico induzido em função do campo elétrico, F_z , de intensidade igual a: 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 ($\times 10^{-2} \frac{kV}{cm}$) em pontos quânticos esféricos com 18 elétrons

Componente z do momento de dipolo ($\times 10^{-2} e\text{\AA}$)					
Campo Elétrico ($\times 10^{-2} kV/cm$)	Metodologia	N=18			
		1,0 nm	2,0 nm	3,0 nm	4,0 nm
1,0	UHF	0,0516	0,4076	1,3463	3,0987
	PZ81	0,0516	0,4066	1,3388	3,0673
	PW92	0,0516	0,4066	1,3388	3,0672
	PBE	0,0516	0,4093	1,3579	3,1375
	PW91	0,0517	0,4092	1,3427	3,0080
5,0	UHF	0,2582	2,0382	6,7312	15,4897
	PZ81	0,2580	2,0331	6,6936	15,3327
	PW92	0,2580	2,0331	6,6935	15,3321
	PBE	0,2583	2,0464	6,7885	15,6785
	PW91	0,2583	2,0458	6,7172	15,0107
10,0	UHF	0,5163	4,0761	13,4590	30,9552
	PZ81	0,5160	4,0660	13,3842	30,6430
	PW92	0,5160	4,0660	13,3839	30,6417
	PBE	0,5165	4,0925	13,5723	31,3227
	PW91	0,5166	4,0913	13,4420	29,8874
20,0	UHF	1,0326	8,1509	26,8933	61,7190
	PZ81	1,0320	8,1307	26,7446	61,1132
	PW92	1,0320	8,1306	26,7441	61,1107
	PBE	1,0331	8,1833	27,1142	62,4270
	PW91	1,0331	8,1812	26,8941	58,8106

Tabela 5.13: Componente α_{zz} da polarizabilidade elétrica em função do raio em pontos quânticos esféricos com 2 e 18 elétrons.

Polarizabilidade elétrica α_{zz} ($e^2 \text{\AA}^2 / eV$)			
R_0 (nm)	Metodologia	N=2	N=18
1	UHF	0,2046	0,7131
	PZ81	0,2032	0,7143
	PW92	0,2032	0,7143
	PBE	0,2032	0,7141
	PW91	0,2031	0,7141
2	UHF	0,4088	1,4267
	PZ81	0,4044	1,4285
	PW92	0,4044	1,4285
	PBE	0,4037	1,4259
	PW91	0,4029	1,4262
3	UHF	0,6121	2,1410
	PZ81	0,6016	2,1423
	PW92	0,6016	2,1423
	PBE	0,5986	2,1338
	PW91	0,5974	2,1344
4	UHF	0,8138	2,8567
	PZ81	0,7925	2,8557
	PW92	0,7926	2,8557
	PBE	0,7850	2,8377
	PW91	0,7870	2,8849

Capítulo 6

Estudo da Estrutura Eletrônica de Átomos Confinados numa Região Esférica

Neste capítulo, apresentamos um estudo da estrutura eletrônica de átomos confinados com 2, 3 e 4 elétrons. Em nossos cálculos, usamos a Teoria do Funcional da Densidade com os funcionais LSDA (PZ81 e PW92) e funções do tipo Slater modificadas. Faremos, na seção 6.1, uma descrição resumida das formas do Hamiltoniano de nosso interesse e das funções base para átomos confinados. Na seção 6.2, apresentaremos nossos resultados para os átomos *He*, *Li* e *Be* confinados numa região esférica.

6.1 O Hamiltoniano de átomos confinados

No capítulo 2, discutimos a forma do Hamiltoniano para duas classes de sistemas quânticos com vários elétrons. Uma classe representa os pontos quânticos, onde há apenas elétrons confinados. A outra, são os átomos confinados. O Hamiltoniano para átomos confinados, em unidades atômicas, é dado por

$$\hat{H} = \sum_{\mu}^N \hat{h}_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu=1}^N \frac{1}{|r^{\mu} - r^{\nu}|} + \sum_{\mu}^N V_c(r^{\mu}), \quad (6.1)$$

com

$$\hat{h}_\mu = -\frac{1}{2}\nabla_\mu^2 - \frac{Z}{r^\mu}, \quad (6.2)$$

em que Z é o número atômico e \hat{h}_μ é o operador de uma partícula composto do termo cinético e da interação elétron-núcleo. O segundo termo da equação (6.1) vem da interação elétron-elétron e o terceiro termo é o potencial modelo,

$$V_c(r^\mu) = \begin{cases} 0; & r_\mu < R_0 \\ \infty; & r_\mu \geq R_0, \end{cases} \quad (6.3)$$

onde R_0 é o raio de confinamento.

O conjunto de funções base, $\{\chi_{nlm_l}\}$, é formado pelos orbitais de Slater multiplicados por uma função *cut-off* [18], que tem informação sobre as condições de contorno do sistema confinado. Assim, tem-se:

$$\chi_{nlm_l} = N_{nl}f(r, R_0)R_{nl}(r)Y_l^{m_l}(\theta, \phi), \quad (6.4)$$

em que N_{nl} é a constante de normalização da função base de ordem l do nível de energia n , $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos de simetria angular l e m_l ; r , θ e ϕ são as variáveis do sistemas de coordenadas esféricas. A função *cut-off* ou de corte é dada por

$$f(r, R_0) = \left(1 - \frac{r}{R_0}\right), \quad (6.5)$$

onde R_0 é o raio do confinamento e $R_{nl}(r)$ é a função do tipo Slater na forma esférica [94], dada por

$$R_{nl}(r) = r^n \exp(-\zeta_n r), \quad (6.6)$$

com os expoentes variacionais, ζ_n , otimizados para cada raio de confinamento. O efeito da função (6.5) é anular as funções base modificadas (6.4) na superfície da esfera, para $r = R_0$.

No nosso desenvolvimento usamos a base mínima necessária para descrever cada átomo confinado. Para o átomo de Hélio confinado, a base foi composta pela função $1s$; para os átomos Lítio e Berílio, usamos $1s$ e $2s$ e, para o átomo de Neônio, $1s$, $2s$ e $2p$. Especificamente, no caso do átomo neutro de Neônio confinado, por exemplo,

a base para descrever o sistema foi formada por cinco funções: duas do tipo s ($1s$ e $2s$) e as três componentes da função $2p$, ou seja, $R_{21}(r)Y_1^{-1}(\theta, \phi)$, $R_{21}(r)Y_1^0(\theta, \phi)$ e $R_{21}(r)Y_1^{+1}(\theta, \phi)$. Assim, três expoentes (ζ_{1s} , ζ_{2s} e ζ_{2p}) foram otimizados.

Nosso desenvolvimento neste capítulo compreende duas partes: uma é o processo de otimização dos expoentes ζ_n usando o método Hartree-Fock-Roothaan não-restrito (Pople-Nesbet); a outra, é o cálculo da energia total e da energia de correlação eletrônica usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

6.2 Resultados e Discussão

Como os códigos computacionais existentes são, em sua maioria, para sistemas atômicos e moleculares livres, para o presente estudo foi preciso desenvolver um código computacional, em linguagem FORTRAN, baseado no processo autoconsistente e dividido em duas etapas:

- i*) Na primeira etapa, implementamos as equações do método Hartree-Fock-Roothaan não-restrito (Pople-Nesbet). O nosso interesse era encontrar uma base do tipo Slater com os respectivos expoentes ζ_n otimizados para cada raio de confinamento.
- ii*) Na segunda etapa, implementamos um código computacional para resolver as equações de KS (3.98) na forma matricial de modo autoconsistente. Consideramos, nesses cálculos, os funcionais energia de troca e correlação, PZ81 e PW92. As integrais que usamos nas equações de KS foram as mesmas calculadas na etapa (*i*) e a densidade calculada pelo método Hartree-Fock-Roothaan não-restrito (Pople-Nesbet) foi usada como ponto de partida para iniciar o processo nos cálculos do código DFT.

Para determinar os expoentes de Slater ζ otimizados para cada raio de confinamento, realizamos os seguintes passos:

- i*) Definimos um valor inicial para cada expoente tomando como referencial os valores calculados por Clementi e Raimondi para átomos livres [84];

- ii)* Variamos apenas um expoente de cada vez em um intervalo de valores $[\zeta_{inic}; \zeta_{final}]$, com passos de 0,001. Para cada valor de expoente foi calculada a energia do sistema;
- iii)* Com os pontos encontrados no item anterior $(\zeta, E(\zeta))$, construímos os gráficos da energia em função de ζ ;
- iv)* Ajustamos os pontos $(\zeta, E(\zeta))$, aproximando a curva por uma função polinomial. O expoente ζ do mínimo na curva é o valor procurado.

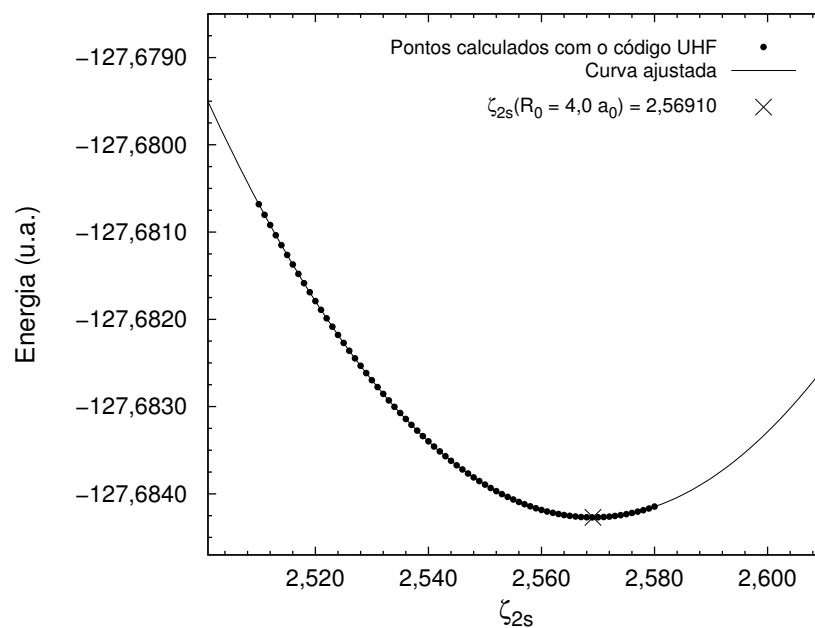


Figura 6.1: Ajuste do expoente da função do tipo Slater $2s$ para o raio igual a $4,0 u.a$ do sistema com o átomo Neônio confinado.

Como exemplo, consideremos o átomo Neônio confinado numa região esférica de raio igual a $4,0 a_0$. Variando o expoente ζ_{2s} e calculando a energia do sistema, determinamos o conjunto de pontos, ver figura 6.1. Os pontos calculados são representados pelos círculos pretos. A curva ajustada é a linha contínua e a aproximação

que consideramos foi um polinômio de grau 2. O mínimo está representado por um \times e foi determinado no ponto onde a variação da curva é nula.

Tabela 6.1: Expoentes dos orbitais tipo Slater otimizados para o átomo Neônio em região com raio de confinamento igual a $4,0 u.a.$

ζ_{1s}	ζ_{2s}	ζ_{2p}	E_{UHF}	$E_{DFT-PZ81}$
9,6421	2,8792	2,52345	-127,5832334	-128,61429346
9,6421	2,56910	2,52345	-127,6842694	-128,70850819
9,35263	2,56910	2,52345	-127,7425583	-128,77298917

Na tabela 6.1, da primeira até a quinta coluna, temos os expoentes ζ_{1s} , ζ_{2s} e ζ_{2p} e as energias UHF e DFT-PZ81. Na primeira linha, apresentamos os expoentes ζ_{1s} e ζ_{2s} do sistema livre e ζ_{2p} otimizado. Na segunda linha, o expoente ζ_{1s} é do sistema livre e os expoentes ζ_{2s} e ζ_{2p} são otimizados e, na última linha, temos todos os expoentes otimizados. Na quarta e quinta colunas, temos a energia que como se observa diminui para cada expoente otimizado. Também observamos na figura 6.1 que, na região do gráfico próximo do mínimo, os valores da energia são muito próximos um do outro, com a variação na ordem de 10^{-5} unidade atômica.

Apresentamos, na tabela 6.3, o expoente ζ_{1s} para cada raio do sistema com o átomo de Hélio confinado e suas respectivas energias Hartree-Fock-Roothaan não-restrito (Pople-Nesbet) (E_{UHF}), e energias da Teoria do Funcional da Densidade com os funcionais PZ81 (E_{PZ81}) e PW92 (E_{PW92}). Para comparação dos nossos resultados, temos nas colunas 6 e 7 o expoente ζ_{1s}^G e a energia Hartree-Fock, E_{HF}^G , calculados por Gimarc [72]. Para analisar a tendência do expoente ζ_{1s} em função do raio de confinamento, temos a figura 6.2; os círculos vermelhos representam os nossos resultados e as estrelas indicam os calculados por Gimarc. A linha horizontal destaca o valor do expoente $\zeta_{1s} = 1,688$ da função $1s$ que descreve o átomo Hélio livre.

Observamos que o expoente e a energia que calculamos em cada raio de confinamento estão em um bom acordo com o resultado de Gimarc. A expressão da função $1s$ que estamos usando é a mesma da função ψ_1 usada por Gimarc. No gráfico da figura 6.2, também percebe-se esse bom acordo entre os dois resultados e nota-se que, para raios de confinamento maiores, o expoente ζ_{1s} aproxima-se do valor usado

para o sistema livre, $\zeta_{1s} = 1,688$.

Para raios de confinamento maiores, podemos notar, na tabela 6.3, que a energia total E_{UHF} aproxima-se do valor calculado por Clementi e Raimondi (CR) com o método Hartree-Fock, ou seja, $E_{HF}^{CR} = -2,8476563 \text{ u.a.}$

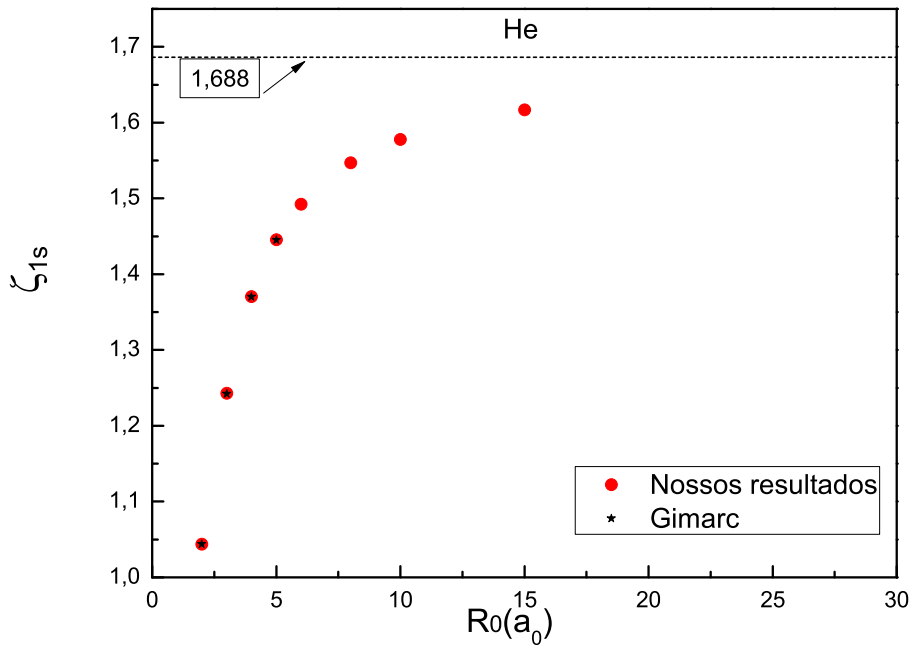


Figura 6.2: Expoente do orbital tipo Slater 1s otimizado em função do raio de confinamento R_0 ($u.a.$): valor de $\zeta_{1s}(R_0)$ para o Hélio.

Para os átomos Lítio e Berílio confinados, os valores dos expoentes ζ_{1s} e ζ_{2s} e as energias E_{UHF} , E_{PZ81} , E_{PW92} e E_{HF}^L são apresentados nas tabelas 6.5 e 6.7, respectivamente. As energias E_{HF}^L são calculadas por Ludeña [18]. O comportamento dos expoentes ζ_{1s} e ζ_{2s} , em função do raio de confinamento, encontra-se na figura 6.3 para o Lítio e, na figura 6.4, para o Berílio. As linhas horizontais nos gráficos representam os expoentes para os átomos livres.

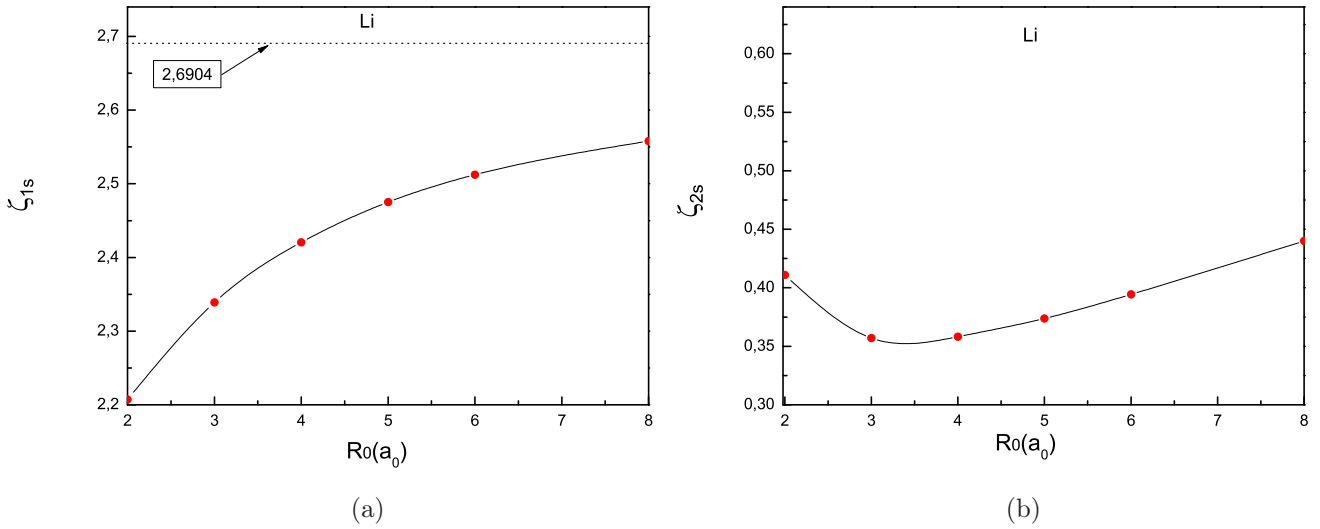


Figura 6.3: Expoentes da função do tipo Slater a) $1s$ e b) $2s$ otimizados em função do raio de confinamento R_0 (*u.a.*): valor de $\zeta(R_0)$ para o Lítio.

Para o átomo Lítio confinado podemos notar, na tabela 6.5 e na figura 6.3, o expoente ζ_{1s} aumentando com o raio de confinamento. O expoente ζ_{2s} decresce quando o raio varia de $2,0 a_0$ até, aproximadamente, $3,2 a_0$, e para raios maiores aumenta.

A energia E_{UHF} do Lítio diminui com o aumento do raio de confinamento e aproxima-se do valor tabelado por Clementi e Raimondi para o átomo livre, $E_{HF}^{CR} = -7,4184820 u.a.$ Quando comparamos nossa energia E_{UHF} com a calculada por Ludeña E_{HF}^L , percebemos que nossos valores são maiores. Essa diferença de energia é devido à forma da base usada por Ludeña e que difere da nossa.

Para o átomo Berílio confinado observamos, na tabela 6.7 e na figura 6.4, que os expoentes ζ_{1s} e ζ_{2s} aumentam com o raio de confinamento e aproximam-se dos valores do sistema livre [84] para raios maiores. A energia E_{UHF} é maior que a calculada por Ludeña E_{HF}^L e, para raios maiores, aproxima-se do valor tabelado por Clementi e Raimondi para o átomo livre, $E_{HF}^{CR} = -14,556740 u.a.$

Com o método da Teoria do Funcional da Densidade investigamos o comportamento do parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$, a energia de troca e correlação E_{xc} e de correlação eletrônica E_{corr} em sistemas com os átomos He, Li e Be confinados.

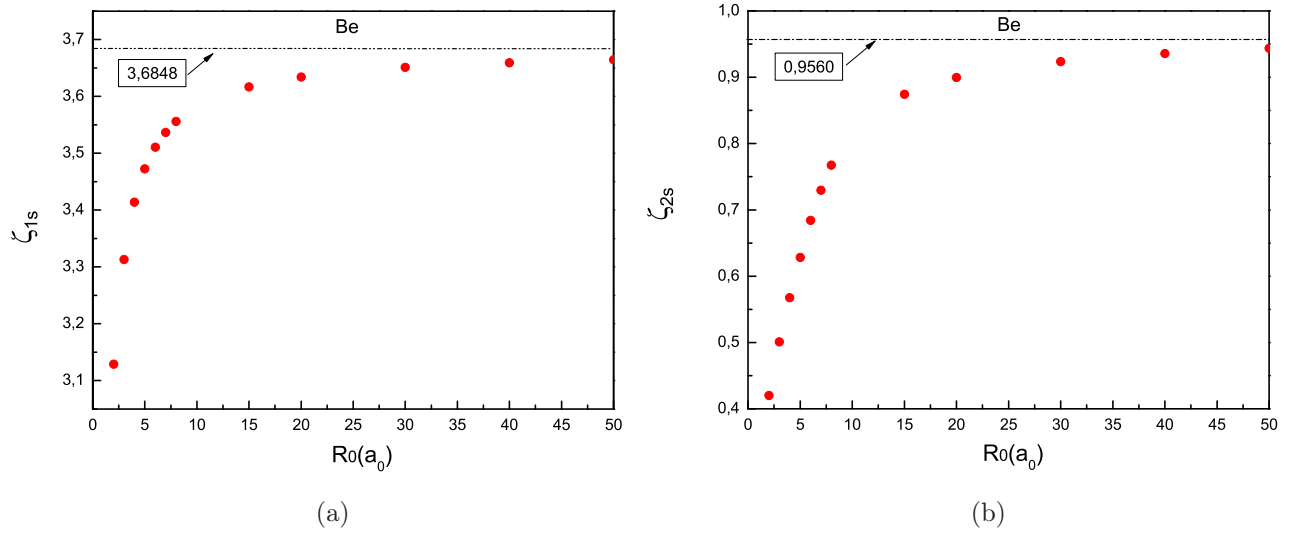


Figura 6.4: Expoentes da função do tipo Slater a) 1s e b) 2s otimizados em função do raio de confinamento R_0 (*u.a.*): valor de $\zeta(R_0)$ para o átomo Berílio.

A energia de troca em função do raio de confinamento é apresentada na tabela 6.2. Na sétima linha da tabela, temos os valores exatos da energia de troca para os átomos He, Li e Be livres [54]. Observamos que à medida que o raio cresce, a energia de troca E_x^{LSDA} aumenta, aproximando-se dos valores exatos dos sistemas livres.

Tabela 6.2: Energia de troca LSDA para os átomos *He*, *Li* e *Be*.

E_x^{LSDA}			
R_0	<i>He</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>
2	-1,2514621	-2,3463366	-3,4883325
3	-1,1010416	-2,0446819	-3,0254532
4	-1,0691921	-1,9364766	-2,8523930
5	-1,0603142	-1,8831345	-2,7741920
6	-1,0568258	-1,8526635	-2,7379077
8	-1,0541064	-1,8228015	-2,7142774
∞ (Exato)Ref. [54]	-1,026	-1,781	-2,667

Nas tabelas 6.4, 6.6 e 6.8, temos a energia de troca e correlação E_{xc} , o parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ e a energia de correlação eletrônica E_{corr} , calculados com os funcionais PZ81 e PW92 para os átomos Hélio, Lítio e Berílio.

No caso do Hélio, observamos que a energia de troca e correlação e o parâmetro global aumentam com o raio de confinamento, mas variando muito pouco. A energia de correlação eletrônica E_{corr} varia pouco com o raio. Na realidade, a energia E_{corr}

aumenta quando o raio de confinamento varia de $2,0 a_0$ para $3,0 a_0$, e decresce a partir de $3,0 a_0$ até $8,0 a_0$.

No caso do Lítio e do Berílio as energias de troca e correlação E_{xc} , de correlação eletrônica E_{corr} e o parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ crescem com o aumento do raio de confinamento. A variação de $\bar{\lambda}[\rho]$, entretanto, é muito pequena com o raio de confinamento.

Nos três sistemas envolvendo os átomos He, Li e Be confinados, os resultados calculados com os funcionais de troca e correlação PZ81 e PW92 são bastante próximos. As energias de troca e correlação e de correlação eletrônica são menores quando calculadas com a aproximação PW92, enquanto o parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ é maior nesse caso.

6.3 Discussão

Neste capítulo, apresentamos um estudo de sistemas com os átomos He, Li e Be confinados. Para descrever estes sistemas usamos uma base mínima com funções do tipo Slater modificadas, com os expoentes ζ otimizados usando o mínimo de energia do método Hartree-Fock-Roothaan não-restrito. Os expoentes que encontramos foram otimizados para cada raio de confinamento. Notamos que os expoentes crescem com o raio de confinamento e, à medida que o raio aumenta, os valores aproximam-se dos valores tabelados para os sistemas livres [84], como era de se esperar.

Nossos resultados indicam que a energia E_{UHF} decresce com o aumento do raio de confinamento e aproxima-se dos valores tabelados, E_{HF}^{CR} , para os sistemas livres [84]. Os nossos valores da energia E_{UHF} estão em bom acordo com os apresentados por Ludeña E_{HF}^L [18]. Como a quantidade de funções usadas para formar a base interfere no valor da energia do estado fundamental, a pequena diferença que existe entre as energias E_{UHF} e E_{HF}^L pode ser explicada por esse fato: Ludeña usa uma base maior para compensar o processo de otimização dos expoentes que não é realizado em seu trabalho. Nota-se também que existe boa concordância entre os nossos resultados e os apresentados por Gimarc para o átomo He confinado.

Usamos o método da DFT com os funcionais de troca e correlação PZ81 e PW92

para calcular as energias total, de troca e correlação E_{xc} , de correlação eletrônica E_{corr} , e o parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ em função do raio de confinamento. Analisando esses resultados notamos que a energia total decresce com o aumento do raio do sistema como ocorre no caso do método UHF. Também, observamos que a energia de troca E_x^{LSDA} cresce com o aumento do raio R_0 e aproxima-se do valor exato do sistema livre. A energia de correlação eletrônica aumenta com o raio nos sistemas com Li e Be confinados e, para o sistema com o He confinado, E_{corr} decresce. Esse comportamento na energia E_{corr} do Hélio confinado estamos atribuindo ao tamanho da base que usamos para descrever o sistema com a DFT. Observando os resultados das tabelas 6.4, 6.6 e 6.8 notamos que o parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ cresce com o aumento do raio de confinamento, mas variando muito pouco. De um modo geral, os funcionais de troca e correlação, PZ81 e PW92, produzem os mesmos resultados, isto é, a descrição dos sistemas com átomos confinados é equivalente para estes dois funcionais.

Tabela 6.3: Energia total para o átomo Hélio em função do raio da esfera.

R_0	ζ_{1s}	E_{UHF} (u.a.)	E_{PZ81} (u.a.)	E_{PW92} (u.a.)	ζ_{1s}^G	E_{HF}^G (u.a.)
2	1,04361	-2,5286773	-2,5975426	-2,6013474	1,044	-2,5285
3	1,24290	-2,7936350	2,8623391	-2,8654544	1,242	-2,7935
4	1,37040	-2,8302211	-2,8999004	-2,9028759	1,370	-2,8302
5	1,44536	-2,8392187	-2,9094886	-2,9124266	1,445	-2,8392
6	1,49237	-2,8426353	-2,9132213	-2,9161449	–	–
8	1,54716	-2,8452557	-2,9161317	-2,9190441	–	–

Tabela 6.4: Energia de troca e correlação $\bar{\lambda}[\rho]$ e E_{corr} para o átomo Hélio.

R_0	PZ81			PW92		
	E_{xc} (u.a.)	$\bar{\lambda}$	E_{corr} (u.a.)	E_{xc} (u.a.)	$\bar{\lambda}$	E_{corr} (u.a.)
2	-1,3303129	1,0630	-0,0688653	-1,3341177	1,0660	-0,0726701
3	-1,1767662	1,0688	-0,0687041	-1,1798815	1,0716	-0,0718194
4	-1,1440647	1,0700	-0,0696793	-1,1470402	1,0728	-0,0726549
5	-1,1349092	1,0704	-0,0702699	-1,1378472	1,0731	-0,0732079
6	-1,1313030	1,0705	-0,0705859	-1,1342266	1,0732	-0,0735095
8	-1,1284881	1,0706	-0,0708761	-1,1314005	1,0733	-0,0737885

Tabela 6.5: Energia total para o átomo Lítio em função do raio da esfera.

R_0	ζ_{1s}	ζ_{2s}	E_{UHF} (u.a.)	E_{PZ81} (u.a.)	E_{PW92} (u.a.)	E_{HF}^L (u.a.)
2	2,20721	0,411000	-5,1395812	-5,3188834	-5,3270379	-5,1782
3	2,33886	0,357025	-6,7821946	-6,9223200	-6,9289928	-6,8027
4	2,42065	0,358228	-7,1875377	-7,3082318	-7,3143723	-7,2046
5	2,47504	0,373826	-7,3242023	-7,4347526	-7,4406836	-7,3395
6	2,51217	0,394300	-7,3779655	-7,4828537	-7,4886929	-7,3925
8	2,55800	0,440000	-7,4109383	-7,5105908	-7,5163647	-7,4249

Tabela 6.6: Energia de troca e correlação $\bar{\lambda}[\rho]$ e E_{corr} para o átomo Lítio.

R_0	PZ81			PW92		
	E_{xc} (u.a.)	$\bar{\lambda}$	E_{corr} (u.a.)	E_{xc} (u.a.)	$\bar{\lambda}$	E_{corr} (u.a.)
2	-2,4589194	1,0480	-0,1793023	-2,4672943	1,0516	-0,1874568
3	-2,1495615	1,0513	-0,1401254	-2,1563003	1,0546	-0,1467982
4	-2,0374331	1,0521	-0,1206941	-2,0436016	1,0553	-0,1268346
5	-1,9819648	1,0525	-0,1105503	-1,9879263	1,0556	-0,1164813
6	-1,9502227	1,0527	-0,1048882	-1,9560942	1,0558	-0,1107273
8	-1,9190519	1,0528	-0,0996525	-1,9248581	1,0560	-0,1054264

Tabela 6.7: Energia total para o átomo Berílio em função do raio da esfera.

R_0	ζ_{1s}	ζ_{2s}	E_{UHF} (u.a.)	E_{PZ81} (u.a.)	E_{PW92} (u.a.)	E_{HF}^L (u.a.)
2	3,12900	0,420124	-11,4461980	-11,7251455	-11,7366453	-11,5079
3	3,31329	0,501036	-13,8405484	-14,0511583	-14,0606937	-13,8631
4	3,41400	0,567483	-14,3524100	-14,5343865	-14,5432572	-14,3685
5	3,47281	0,628459	-14,4933236	-14,6620142	-14,6706268	-14,5091
6	3,51058	0,684051	-14,5362976	-14,6988669	-14,7073781	-14,5522
8	3,55600	0,767566	-14,5554395	-14,7141249	-14,7225842	-14,5704

Tabela 6.8: Energia de troca e correlação $\bar{\lambda}[\rho]$ e E_{corr} para o átomo Be.

R_0	PZ81			PW92		
	E_{xc} (u.a.)	$\bar{\lambda}$	E_{corr} (u.a.)	E_{xc} (u.a.)	$\bar{\lambda}$	E_{corr} (u.a.)
2	-3,6533012	1,0473	-0,2789476	-3,6648010	1,0506	-0,2904474
3	-3,1807729	1,0513	-0,2106100	-3,1903083	1,0545	-0,2201453
4	-3,0022330	1,0525	-0,1819765	-3,0111038	1,0556	-0,1908472
5	-2,9208076	1,0528	-0,1686906	-2,9294202	1,0560	-0,1773032
6	-2,8827268	1,0529	-0,1625693	-2,8912381	1,0560	-0,1710805
8	-2,8576846	1,0528	-0,1586853	-2,8661440	1,0560	-0,1671447

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, apresentamos um estudo de pontos quânticos esféricos em semicondutor e átomos com vários elétrons confinados em região esférica. A Teoria do Funcional da Densidade foi usada com os funcionais de troca e correlação nas aproximações PZ81, PW92, PBE e PW91, com polarização de spin. A densidade eletrônica obtida com o método Hartree-Fock-Roothaan foi usada como ponto de partida na DFT.

Para os pontos quânticos usamos para descrever a estrutura eletrônica um conjunto de funções de Bessel esféricas modificadas. Nos resultados obtidos observamos que o comportamento local da densidade $\rho(\mathbf{r})$ e do parâmetro $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$, encontrados com o funcional PZ81, é o mesmo que o encontrado com o PW92. Notamos que os valores do parâmetro local estão no intervalo $1 \leq \lambda^{LSDA}(\rho(\mathbf{r})) \leq \lambda^{LO}$ para as aproximações PZ81 e PW92, em qualquer posição \mathbf{r} e para pontos quânticos com qualquer raio, R_0 , de confinamento. Analisando os gráficos das figuras 5.4, 5.5 e 5.6 podemos notar que os parâmetros locais $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$, calculados com os funcionais LSDA (PZ81 e PW92), têm um valor aproximadamente constante λ_m no intervalo onde a densidade local $\rho(\mathbf{r})$ é alta e depois aumenta na região onde $\rho(\mathbf{r})$ é baixa. Observando o comportamento do parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ para os funcionais LSDA, na figura 5.8, podemos notar que $\bar{\lambda}[\rho]$ está no intervalo $1 \leq \bar{\lambda}[\rho] \leq \lambda^{LO}$ e, quando comparamos com o valor médio λ_m do parâmetro local, temos que $\lambda_m \leq \bar{\lambda}[\rho] \leq \lambda^{LO}$. Assim, com essas considerações, temos que os parâmetros λ_m e $\bar{\lambda}[\rho]$ satisfazem a

condição

$$1 \leq \lambda_m \leq \bar{\lambda}[\rho] \leq \lambda^{LO}, \quad (7.1)$$

para os funcionais de troca e correlação na aproximação LSDA (PZ81 e PW92) em pontos quânticos esféricos com vários elétrons e diferentes raios. A condição (7.1) garante que a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$, calculada com os funcionais PZ81 e PW92, obedece o limite de Lieb-Oxford de acordo com a relação (3.82).

Analisamos o comportamento local da densidade $\rho(\mathbf{r})$ e do parâmetro $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ para os funcionais com a aproximação do gradiente generalizado PBE e PW91. Obtivemos que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ encontrada com o funcional PBE é a mesma que a calculada usando o PW91 em pontos quânticos com raios menores. Observamos que os valores do parâmetro local $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$, calculados com o PBE, estão no intervalo $1 \leq \lambda^{PBE}(\rho(\mathbf{r})) \leq 1,804$ em qualquer posição \mathbf{r} , no ponto quântico com qualquer raio de confinamento. O parâmetro local $\lambda(\rho(\mathbf{r}))$ do PW91 tem um comportamento diferente daquele encontrado com os outros funcionais. Na região de baixa densidade, $\lambda^{PW91}(\rho(\mathbf{r}))$ vai para zero, enquanto na região de alta densidade, $\lambda^{PW91}(\rho(\mathbf{r}))$ aproxima-se dos valores calculados com os funcionais PZ81, PW91 e PBE. O parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$, calculado com a aproximação PBE, está no intervalo $1 \leq \bar{\lambda}^{PBE}[\rho] \leq \lambda^{PBE}$, sendo que $\lambda^{PBE} \leq \lambda^{LO}$ é uma das restrições usadas na construção do funcional PBE e aqui é observado. Quando calculado com o funcional PW91, $\bar{\lambda}^{PW91}[\rho]$ é menor do que 1 ($\bar{\lambda}^{PW91}[\rho] \leq 1$), tende a zero em sistemas com densidade muito baixa e, nos sistemas com densidade alta, aproxima-se dos valores calculados com os outros funcionais.

Observamos na figura 5.9 a energia de correlação eletrônica decrescendo com o aumento do número de partículas no ponto quântico. Os resultados obtidos com os quatro funcionais têm o mesmo comportamento em pontos quânticos com raios menores. Para raios maiores o funcional PW91 não tem o comportamento padrão equivalente aos resultados obtidos com PZ81, PW92 e PBE.

No trabalho original, onde foi publicada a descrição do funcional PZ81 [44], Perdew e Zunger analisaram o comportamento da energia de correlação eletrônica, E_{corr} , em função do número atômico Z de átomos neutros livres. Eles mostraram

que E_{corr} em átomos neutros decresce com o aumento de Z , ou seja, decresce com o aumento de elétrons no sistema; embora nosso sistema tenha apenas elétrons confinados, como tem sido obtido experimentalmente que os pontos quânticos esféricos apresentam estrutura eletrônica semelhante à de átomos [39], podemos fazer uma analogia do comportamento da energia, E_{corr} , dos dois sistemas. Nos dois casos, as energias de correlação eletrônica, calculadas com o funcional PZ81, decrescem com o aumento do número de elétrons no sistema. Esse fato nos possibilita considerar satisfatórios os resultados produzidos com PZ81 em pontos quânticos esféricos. Como o comportamento das energias E_{corr} , calculadas com os funcionais PW92 e PBE, é equivalente ao obtido com o PZ81, podemos estender a eles a mesma conclusão.

Calculamos a diferença de energia, ΔE , o valor esperado do momento de dipolo, $\langle \mu_z \rangle$, e a componente da polarizabilidade elétrica, α_{zz} , que surgem em pontos quânticos devido à presença de um campo elétrico externo. Analisando as figuras 5.12 a 5.13 podemos notar que os deslocamentos de energia ΔE , calculados com os quatro funcionais, possuem valores próximos uns dos outros em pontos quânticos com raios de confinamento menores e se afastam entre si para raios, R_0 , maiores. Também observamos esse mesmo comportamento para os valores $\langle \mu_z \rangle$ e α_{zz} nas tabelas 5.11, 5.12 e 5.13.

Da análise feita para os pontos quânticos estudados, podemos concluir que os funcionais de troca e correlação, PZ81, PW92 e PBE, são apropriados para descrever a estrutura eletrônica desses sistemas. Consideramos o funcional PW91 bom para descrever, apenas, sistemas com densidades de carga altas.

Para descrever a estrutura eletrônica de átomos multieletrônicos confinados usamos a DFT com os funcionais de troca e correlação PZ81 e PBE. Nessa etapa, consideramos uma base formada por orbitais do tipo Slater modificados de acordo com as características do confinamento. Inicialmente, com o método HFR não-restrito (Pople-Nesbet), otimizamos os expoentes dos orbitais para cada raio R_0 dos sistemas com os átomos He, Li e Be confinados. Nossos resultados possibilitaram analisar o comportamento dos expoentes ζ em função do raio de confinamento. Para o átomo He confinado, os valores do expoente ζ_{1s} concordam com os resultados de Gimarc [72]. Observamos nos sistemas com He, Li e Be confinados que os expoentes

ζ crescem à medida que o raio de confinamento aumenta e se aproximam dos valores tabelados por Clementi e Raimondi [84] para sistemas livres.

Com o método da DFT calculamos a energia de troca, o parâmetro global $\bar{\lambda}[\rho]$ e a energia de troca e correlação E_{xc} para cada raio R_0 dos sistemas com os átomos He, Li e Be confinados. Da tabela 6.2 podemos concluir que a energia de troca E_x^{LSDA} , em sistemas com He, Li e Be confinados, cresce e se aproxima dos valores exatos dos sistemas livres. Também se observa que os valores de $\bar{\lambda}[\rho]$ estão no intervalo $1 \leq \bar{\lambda}[\rho] \leq \lambda^{LO}$; esta relação garante que as energias de troca e correlação E_{xc} , dos funcionais PZ81 e PW92, obedecem o limite de Lieb-Oxford. O comportamento da energia de correlação eletrônica E_{corr} , em função do raio de confinamento obtido com o funcional PZ81, é o mesmo encontrado com o PW92. Assim, globalmente, podemos afirmar que os funcionais de troca e correlação PZ81 e PW92 são bons para descrever as propriedades eletrônicas de átomos confinados em região esférica.

Como continuação deste trabalho e perspectivas, podemos citar: (a) para pontos quânticos, estudar propriedades eletrônicas desses sistemas em estruturas formadas por Si e CdSe, por exemplo, com e sem presença de campo elétrico externo, desenvolver um estudo dos sistemas com diferentes polarização de spin e estender o método que usamos para a descrição de sistemas confinados com outras geometrias; (b) para átomos confinados, estender o estudo a sistemas com o número atômico maior, construir bases maiores para descrevê-los e desenvolver um estudo do efeito Stark e polarizabilidade elétrica para esses sistemas.

Concluindo, consideramos que, com o desenvolvimento e implementação da DFT aqui apresentados e a análise realizada sobre o comportamento dos diferentes funcionais de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ na obtenção de propriedades de pontos quânticos esféricos e átomos confinados, seguida de sua relação com o limite de Lieb-Oxford, apresentamos uma contribuição efetiva para o estudo desses sistemas físicos e o conhecimento da DFT a eles aplicada.

Apêndice A

Teorema de Hellmann-Feynman

Em algumas situações, a energia do sistema físico pode depender de parâmetros (λ). É o caso de um sistema sujeito a um campo elétrico externo e o caso da expressão (2.5) onde $E(R_{AB})$ depende da distância relativa entre os núcleos atômicos, R_{AB} , por exemplo. A análise dessas situações foi realizada por Hellmann e Feynman e pode ser resumida no teorema hoje conhecido como Teorema de Hellmann-Feynman (THF) [24, 92, 95]. Com efeito, dada a equação de Schrödinger

$$\hat{H}(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle,$$

tem-se

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle,$$

e o THF relaciona

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda}$$

com

$$\left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle.$$

Usando que

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(\langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \right)$$

tem-se:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \hat{H}(\lambda) \right| \Psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \left| \hat{H}(\lambda) \right| \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (\text{A.1})$$

Na primeira e terceira parcelas do lado direito da equação (A.1) podemos usar a hermiticidade do Hamiltoniano e, rearrumando os termos, reescrever a equação na forma:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left(\left\langle \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \Psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \right) \right). \quad (\text{A.2})$$

Considerando que $\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 1$, segue que

$$\frac{d}{d\lambda} (\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle - 1) = 0,$$

e derivando em relação a λ obtemos:

$$\left\langle \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \Psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle = 0. \quad (\text{A.3})$$

Substituindo então a expressão (A.3) em (A.2), teremos

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle, \quad (\text{A.4})$$

que é o resultado do teorema de Hellmann-Feynman.

Apêndice B

Aproximação da Densidade Local de Spin - LSDA

Na descrição inicial da DFT, geralmente os autores não incluem no Hamiltoniano os termos que levam em conta a interação com o spin dos elétrons. É considerado, apenas, um potencial externo $v(r)$ proveniente das interações dos elétrons com os núcleos. Neste apêndice, consideraremos a inclusão da interação de spin de cada elétron com um campo magnético e, com este Hamiltoniano, obtemos a forma das equações de Kohn-Sham dependentes dos termos que levam em conta as interações de spin.

Correlação de spin e o campo magnético

Consideremos um sistema eletrônico com N elétrons sob a ação de campo magnético $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ e um potencial externo $v(\mathbf{r})$. Assim, o Hamiltoniano torna-se [51]:

$$H' = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{s}_i, \quad (\text{B.1})$$

onde $\beta_e = e\hbar/4\pi mc$ é o magneton de Bohr e \mathbf{s}_i é o vetor momentum angular de *spin* do i -ésimo elétron. Aqui foram negligenciadas as interações do campo com a corrente eletrônica e as interações magnéticas entre os elétrons.

A DFT para o estado fundamental com o Hamiltoniano (B.1) foi desenvolvida

por von Barh e Hedin (1972) [58] e por Pant e Rajagopal (1972) [96]. Considerando os últimos termos do lado direito do Hamiltoniano (B.1), define-se

$$\hat{V} = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{s}_i \quad (\text{B.2})$$

e tratando a expressão (B.2) da mesma forma que o potencial dos núcleos $v(r)$ para o caso sem campo, tem-se

$$\hat{V} = \int v(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int \hat{B}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.3})$$

com os operadores (locais) da densidade de carga e de magnetização eletrônica dados por, respectivamente,

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{B.4})$$

e

$$\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = -2\beta_e \sum_i^N \mathbf{s}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (\text{B.5})$$

O valor esperado $\langle \hat{V}(\mathbf{r}) \rangle$ para um estado $|\Psi\rangle$, com o campo magnético orientado na direção \hat{z} e componente $b(\mathbf{r})$, fica dado por

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int b(\mathbf{r})m(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (\text{B.6})$$

em que $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, e $m(\mathbf{r})$ é a densidade de magnetização eletrônica que tem a forma

$$\begin{aligned} m(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \sum_i^N s_z(i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \\ &= \beta_e [\rho^\beta(\mathbf{r}) - \rho^\alpha(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Com estas equações obtém-se a teoria do funcional da densidade com spin escrevendo para o funcional energia do estado fundamental:

$$\begin{aligned}
E_0 &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N b(\mathbf{r}_i) s_z(i) | \Psi \rangle \quad (\text{B.8}) \\
&= \min_{\rho^\alpha, \rho^\beta} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho^\alpha, \rho^\beta} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int [v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) - b(\mathbf{r})m(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right\} \\
&= \min_{\rho^\alpha, \rho^\beta} \left\{ F[\rho^\alpha, \rho^\beta] + \int d\mathbf{r} [(v(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r}))\rho^\alpha(\mathbf{r}) + (v(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r}))\rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right\}
\end{aligned}$$

onde

$$F[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \min_{\Psi \rightarrow \rho^\alpha, \rho^\beta} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (\text{B.9})$$

O termo $F[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ não é conhecido; portanto, uma aproximação é necessária para que a teoria seja implementada. Para isto utiliza-se o mesmo procedimento usado por Kohn-Sham, isto é, a separação de $F[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ em diferentes funcionais, tal que:

$$F[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] + J[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta], \quad (\text{B.10})$$

em que $T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ é o funcional energia cinética de Kohn-Sham e corresponde a um sistema de elétrons não-interagentes, com densidades ρ^α e ρ^β , ou seja,

$$T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.11})$$

em que $n_{i\sigma}$ (número de ocupação dos estados) e $\phi_{i\sigma}$ (parte espacial da função de estado $\Psi_i(\mathbf{r}\mathbf{s})$) dão o mínimo de T_s com as restrições:

$$\sum_i n_{i\alpha} |\phi_{i\alpha}|^2 = \rho^\alpha(\mathbf{r}) \quad \text{e} \quad \sum_i n_{i\beta} |\phi_{i\beta}|^2 = \rho^\beta(\mathbf{r}). \quad (\text{B.12})$$

O termo $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ da equação (B.10) é o funcional energia de troca e correlação.

Assim, a expressão do funcional energia torna-se:

$$E[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (\text{B.13})$$

$$+ \int d\mathbf{r} [(v(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r}))\rho^\alpha(\mathbf{r}) + (v(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r}))\rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{B.14})$$

que sendo minimizado sob a condição de vínculo,

$$\int \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = 1, \quad (\text{B.15})$$

resulta nas equações de Kohn-Sham:

$$\begin{aligned} \hat{h}_{eff}^\alpha(\mathbf{r})\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) &= \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^\alpha(\mathbf{r}) \right] \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\varepsilon'_{i\alpha}}{n_{i\alpha}}\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\alpha}\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}); \quad i = 1, 2, \dots, N^\alpha \\ \hat{h}_{eff}^\beta(\mathbf{r})\phi_{i\beta}(\mathbf{r}) &= \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^\beta(\mathbf{r}) \right] \phi_{i\beta}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\varepsilon'_{i\beta}}{n_{i\beta}}\phi_{i\beta}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\beta}\phi_{i\beta}(\mathbf{r}); \quad i = 1, 2, \dots, N^\beta \end{aligned}$$

onde os potenciais efetivos dependentes de spin são:

$$v_{eff}^\alpha = v(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} \quad (\text{B.16})$$

$$v_{eff}^\beta = v(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta(\mathbf{r})} \quad (\text{B.17})$$

em que $\varepsilon_{i\sigma}$ são os multiplicadores de Lagrange devido aos vínculos de normalização, e N^σ ($\sigma = \alpha, \beta$) é o número de elétrons com spin σ , isto é,

$$N^\alpha = \int d\mathbf{r}\rho^\alpha(\mathbf{r}) \quad e \quad N^\beta = \int d\mathbf{r}\rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (\text{B.18})$$

que também devem ser variados de acordo com a condição

$$N = N^\alpha + N^\beta. \quad (\text{B.19})$$

Duas observações devem ser citadas sobre o método [51]. A primeira é que, com a teoria de Kohn-Sham com polarização de spin é possível descrever sistemas eletrônicos sob a ação de campo magnético, permitindo determinar algumas propriedades magnéticas, tal como a susceptibilidade de spin eletrônica. A segunda observação é que a aplicação de ambas teorias de Kohn-Sham deve dar os mesmos resultados para sistemas que não têm a presença de campo magnético ($b(\mathbf{r}) = 0$), mas isto só será

possível se os funcionais $E_{xc}[\rho]$ e $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ forem conhecidos e suas expressões possibilitarem ter os mesmos valores da densidade e energia. Por estes funcionais serem conhecidos somente de forma aproximada tem-se sempre diferenças nos resultados obtidos, principalmente nos sistemas ditos de "camada aberta".

Apêndice C

Tabelas com os parâmetros usados nos funcionais

Tabela C.1: Parâmetros [44] usados no funcional PZ81.

Parâmetro	Ceperley-Alder		Ceperley	
	U	P	U	P
γ	-0,1423	-0,0843	-0,1471	-0,0790
β_1	1,0529	1,3981	1,1581	1,2520
β_2	0,3334	0,2611	0,3446	0,2567
C	0,0020	0,0007	0,0014	0,0001
D	-0,0116	-0,0048	-0,0108	-0,0046

Tabela C.2: Parâmetros [45] usados no funcional PW92.

Parâmetros	$\varepsilon_c(r_s, 0)$	$\varepsilon_c(r_s, 1)$	$-\alpha_c(r_s)$
p	1,00	1,00	1,00
$A = c_0$	0,031091	0,015545	0,016887
α_1	0,21370	0,20548	0,11125
β_1	7,5957	14,1189	10,357
β_2	3,5876	6,1977	3,6231
β_3	1,6382	3,3662	0,88026
β_4	0,49294	0,62517	0,49671

Tabela C.3: Coeficientes [62] usados no funcional PW92.

c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
2,568	23,266	$7,389 \times 10^{-3}$	8,723	0,472	$7,389 \times 10^{-2}$

Referências Bibliográficas

- [1] E. Räsänen, M. Seidl and P. Gori-Giorgi, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 195111.
- [2] E. Räsänen, S. Pittalis, C. R. Proetto and K. Capelle, *Physica E* **42** (2010) 1236.
- [3] W. Jaskóski, *Phys. Rep.* **1** (1996) 271.
- [4] S. M. Reimann and M. Manninen, *Rev. Mod. Phys.* **74** (2002) 1283.
- [5] N. Nakaoka and K. Watanabe, *Thin Solid Films* **464** (2004) 346.
- [6] O. Ciftja, *Phys. Scr.* **88** (2013) 058302.
- [7] A. J. Chiquito, *Rev. Bras. Ensino Física* **23** (2001) 159.
- [8] E. Räsänen, S. Pittalis, K. Capelle and C. R. Proetto, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 206406.
- [9] C. Attaccalite, S. Moroni, P. Gori-Giorgi and G. B. Bachelet, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 256601.
- [10] M. Koskinen, M. Manninen and S. M. Reimann, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1389.
- [11] J. L. Zhu and X. Chen, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4497.
- [12] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov and P. A. Lakshimit, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** (2000) 251.
- [13] J. Lu, W. Mei, Y. Gao, X. Zeng, M. Jing, G. Li, R. Sabirianov, Z. Gao, L. You, J. Xu, D. Yu and H. Ye, *Chem. Phys. Lett.* **425** (2006) 82.
- [14] O. V. Boltalina, I. N. Ioffe, I. D. Sorokin and L. N. Sidorov, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 9562.
- [15] N. J. M. Horing, S. Y. Liu and M. Sawamura, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **3** (2010) 1267.
- [16] B. M. Gimarc, W. A. Cooney and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 21.
- [17] E. V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* **66** (1976) 468.
- [18] E. V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 1770.

- [19] J. Adamowski, S. Bednarek and B. Szafran, *Acta Physica Polonica A*, **100** (2001) 145.
- [20] T. Sako and G. H. F. Dierksen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** (2003) 3743.
- [21] J. Garza, J. M. Henández-Pérez, J. Z. Ramírez and R. Vargas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **45** (2012) 015002.
- [22] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69.
- [23] J. A. Pople and R. K. Nesbet, - *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 571.
- [24] J. D. M. Vianna, A. Fazzio and S. Canuto, - *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física - São Paulo/SP, 2004).
- [25] N. H. Morgon and K. Coutinho, (Eds) - *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (Livraria da Física - São Paulo/SP, 2007).
- [26] E. H. Lieb and W. E. Thirring, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 687.
- [27] E. H. Lieb, *Physics Letters* **70A** (1979) 444.
- [28] E. H. Lieb and S. Oxford, *Int. J. Quantum Chem.* **19** (1981) 427.
- [29] M. M. Odashima and K. Capelle, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 054106.
- [30] J. Garza, R. Vargas, N. Aquino and K. D. Sen, *J. Chem. Sci.* **117** (2005) 379.
- [31] C. Filippi, C. J. Umrigar and M. Taut, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 1290.
- [32] J. Garza, R. Vargas and A. Vela, *Phys. Rev. E* **58** (1998) 3949.
- [33] C. Díaz-García and S. A. Cruz, *Int. J. Quantum Chem.* **108** (2008) 1572.
- [34] B. Szafran, J. Adamowski and S. Bednarek, *Physica E* **5** (2000) 185.
- [35] D. Bieliska-Wąz, J. Karwowski and G. H. F. Dierksen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** (2001) 1987.
- [36] T. Sako and G. H. F. Dierksen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** (2003) 1433.
- [37] B. Szafran, F. M. Peeters, S. Bednarek and J. Adamowski, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 235335.
- [38] I. Heidari, N. Vaval, S. Pal and D. Kanhere, *Chem. Phys. Lett.* **555** (2013) 263.
- [39] R. C. Ashoori, H. L. Stormer, J. S. Weiner, L. N. Pfeiffer, K. W. Baldwin and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 613.
- [40] S. Tarucha, D. G. Austing, T. Honda, R. J. van der Hage and L. P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3613.
- [41] J. C. C. Pereira, *Um Estudo de Pontos Quânticos Esféricos Multieletrônicos*, Dissertação de mestrado, Instituto de Física - UFBA, (2009).

- [42] C. F. Destefani, J. D. M. Vianna and G. E. Marques, *Int. J. Quantum Chem.* **106** (2006) 2090.
- [43] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, - *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press - New York, 1992).
- [44] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
- [45] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992-I) 13 244.
- [46] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett* **77** (1996) 3865.
- [47] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992-I) 6671.
- [48] A. L. Fetter and J. D. Walecka, - *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill Book Company - New York, 1971).
- [49] N. S. Szabo, A. Ostlund, - *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, New York, 1999).
- [50] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- [51] R. G. Parr and W. Yang, - *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press - New York, 1989).
- [52] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [53] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- [54] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4524.
- [55] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Sun and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 18A533.
- [56] M. Levy and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11638.
- [57] E. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.* **46** (1934) 509.
- [58] U. von Barth and L. Hedin, *I. J. Phys.* **C5** (1972) 1629.
- [59] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [60] J. P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800.
- [61] A. Zupan, K. Burke, M. Ernzerhof and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 10184.
- [62] H. Lee and L. J. Bartolotti, *Phys. Rev. A* **44** (1991) 1540.
- [63] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, A. Zupan and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 1522.

- [64] M. Levy and J. P. Perdew, Phys. Rev. A **32** (1985) 2010.
- [65] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, (Eds) - *A Primer in Density Functional Theory* (Springer-Verlag - New York, 2003).
- [66] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76** (1979) 6062.
- [67] A. Mirtschink, M. Seidl and P. Gori-Giorgi, J. Chem. Theory and Computation **8** (2012) 3097.
- [68] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **69** (2004) 075102.
- [69] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (Odense, Denmark, 2007).
- [70] N. H. Morgon and R. Custodio, Quimica Nova **18** (1995) 44.
- [71] S. R. de Groot and C. A. T. Seldam, Physica **XII** (1946) 669.
- [72] B. M. Gimarc, J. Chem. Phys. **47** (1967) 5110.
- [73] A. Silvakami and K. Navaneethakrishnan, Physica E **40** (2008) 649.
- [74] G. H. Dierksen and A. J. Sadlej, J. Chem. Phys. **75** (1981) 1253.
- [75] C. L. Sech and A. Banerjee, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44** (2011) 105003.
- [76] S. Akbar and I.-H. Lee, Phys. Rev. B **63** (2001) 165301.
- [77] B. Saha, T. Mukherjee and P. Mukherjee, Chem. Phys. Lett **305** (2003) 218.
- [78] L. C. Santos, M. G. R. Martins and J. D. M. Vianna, Int. J. Quant. Chem. **111** (2010) 1671.
- [79] E. M. Nascimento, F. V. Prudente¹, M. N. Guimarães and A. M. Maniero, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44** (2000) 015003.
- [80] L. S. Costa, F. V. Prudente, P. H. Acioli, J. J. S. Neto and J. D. M. Vianna, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32** (1999) 2461.
- [81] P. L. Goodfriend, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23** (1990) 1373.
- [82] R. Rivelino and J. D. M. Vianna, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **34** (2001) L645.
- [83] J. L. Marin and S. A. Cruz, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24** (1991) 2899.
- [84] E. Clementi and D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. **38** (1963) 2686.
- [85] C. Roetti and E. Clementi, J. Chem. **60** (1974) 4725.
- [86] E. Clementi, C. C. J. Roothaan and M. Yoshimine, Phys. Rev. **127** (1962) 1618.

- [87] A. Sarsa, E. Buendía and F. J. Gálvez, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **47** (2014) 185002.
- [88] A. Banerjee, C. Kamal and A. Chowdhury, *Phys. Lett. A* **350** (2006) 121.
- [89] G. Maroules and D. M. Bishop, *Chem. Phys. Lett.* **114** (1985) 182.
- [90] B. Szafran, J. Adamowski and S. Bednarek, *Physica E* **4** (2010) 1.
- [91] E. V. Ludeña and M. Gregori, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 2235.
- [92] I. N. Levine, - *Quantum Chemistry* (Prentice Hall - New Jersey, 1999).
- [93] K. Burke, *Burke Research Group*, <http://dft.uci.edu/research.php#pbe>, (Acessado em agosto de 2013).
- [94] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36** (1930) 57.
- [95] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56** (1939) 340.
- [96] M. M. Pant and A. K. Rajagopal, *Solid State Commun.* **10** (1972) 1157.