

EFEITOS QUÂNTICOS DE DIMENSÃO NA POLARIZABILIDADE DAS NANO-PARTÍCULAS

G. K. GUEORGUIEV e J. M. PACHECO

Departamento de Física da Universidade
3000 Coimbra, Portugal

Neste artigo mostra-se o papel fundamental desempenhado pelos Efeitos Quânticos de Dimensão na polarizabilidade de nano-partículas tomando-se como exemplos os agregados de átomos metálicos e os fulerenos.

O interesse do Homem pelos agregados atômicos data de tempos remotos em que os artesãos exploravam as peculiaridades de pequenas partículas metálicas, que quando usadas para contaminar o vidro davam origem a colorações variadas, desta forma produzindo os famosos vitrais. Presentemente, os agregados atômicos correspondem a partículas com um número variável de átomos (desde um par de átomos até várias dezenas ou centenas de milhar), de dimensões microscópicas ou submicroscópicas. O que diferencia, regra geral, um agregado atômico pequeno de uma molécula é meramente um critério de estabilidade, uma vez que muitos agregados são metaestáveis quando isolados, contrariamente a uma molécula, que se pressupõe estável.

Tradicionalmente, os agregados atômicos só podiam ser estudados quando "depositados numa matriz", isto é, na sua produção era necessária a existência de um outro material de suporte — a denominada matriz — que, sendo tão inerte quanto possível, na prática interferia com as propriedades intrínsecas dos agregados, a ponto de estas dependerem qualitativa e quantitativamente da matriz de suporte. Só em meados dos anos 80 se tornou possível produzir — de um modo controlado e com boa qualidade — feixes gasosos (denominados) moleculares, de agregados atômicos, de tal forma que a interacção dos agregados com os vizinhos

é eliminada na prática. Este progresso, juntamente com a descoberta das surpreendentes moléculas ocas de carbono — os fulerenos — veio abrir novas perspectivas no estudo das propriedades fundamentais destes sistemas finitos, possibilitando o estudo destas propriedades em função do tamanho das partículas.

Talvez a característica física mais fundamental evidenciada por estes sistemas é a que decorre do confinamento de partículas intrinsecamente quânticas — os átomos — num volume finito e pequeno do espaço. Este confinamento está na origem dos denominados Efeitos Quânticos de Dimensão (EQD), que por sua vez determinam alguns dos efeitos e propriedades mais surpreendentes associados com os agregados atômicos, desde a estrutura em camadas evidenciada nos agregados de átomos metálicos e que, para os agregados mais pequenos, encontra explicação qualitativa no famoso modelo em camadas desenvolvido nos anos 50 no domínio da Física Nuclear¹, até às aplicações tecnológicas mais recentes², como sejam os novos filmes fotográficos de alta sensibilidade, produzidos a partir da deposição de nano-partículas, formadas por átomos de metais nobres, em filmes finos.

¹ HEER, Walt de — *Rev. Mod. Phys.*, 65 (1997), 64.

² Ver o artigo: *Solid State Technology, Technology News* (August, 1994), 26.

Polarizabilidade

Nano-partículas

Fulerenos

Efeitos Quânticos de Dimensão

De entre as muitas propriedades destes micro-sistemas que evidenciam EQD, a polarizabilidade (estática) dos agregados distingue-se não só pela quantidade de informação que dela se pode extrair como ainda pela simplicidade conceptual de que se reveste a sua determinação experimental. Sob o ponto de vista teórico, não só a sua interpretação Física é simples, como ainda através da sua modelização clássica e/ou semiclássica se tem sido capaz de reproduzir, qualitativamente, a dependência com o tamanho evidenciada pela polarizabilidade dos agregados de átomos metálicos, onde os efeitos resultantes dos EQD são facilmente inseridos desempenhando, como mostraremos, um papel determinante.

Neste artigo investiga-se a dependência da polarizabilidade estática dos fulerenos com o seu tamanho, em comparação com os resultados já conhecidos para a polarizabilidade estática de pequenas partículas metálicas. Depois de analisarmos algumas das características comuns existentes entre os agregados de átomos metálicos e os agregados ocios de carbono — os fulerenos — vamos explorar esta analogia para estabelecer, a um nível semi-clássico, o comportamento da polarizabilidade estática dos fulerenos como uma função do seu tamanho. Veremos que estes argumentos, qualitativamente válidos no caso dos agregados metálicos, falham no caso dos fulerenos, devido a efeitos quânticos impossíveis de incorporar a este nível de descrição. Tal será demonstrado utilizando um modelo quântico em que a polarizabilidade dos fulerenos é calculada explicitamente.

Conhecendo a polarizabilidade estática de um agregado é possível, regra geral, ter uma estimativa qualitativa do comprimento de onda da radiação para a qual o sistema absorve luz. Do mesmo modo, quanto maior for a polarizabilidade de um agregado, mais fácil se torna excitá-lo com um campo electromagnético, o que reflecte a menor intensidade com que os electrões se encontram ligados no agregado. Experimentalmente, a polarizabilidade mede-se calculando o quociente entre a intensidade do campo eléctrico local \vec{e} aplicado e a intensidade do momento dipolar induzido $\vec{\mu}^*$,

$$\vec{\mu}^* = \alpha \vec{e},$$

para campos eléctricos de fraca intensidade. Quando o campo eléctrico é, por exemplo, produzido através de um laser de elevada intensidade, então a excitação do sistema tem, em geral, uma componente não-linear — a hiperpolarizabilidade β — que modifica a relação anterior entre $\vec{\mu}^*$ e \vec{e} , resultando em

$$\vec{\mu}^* = \alpha \vec{e} + \frac{1}{2} \beta \vec{e} \circ \vec{e} + \dots$$

Como é evidente das relações acima, a polarizabilidade linear de um sistema é um tensor de 2.^a ordem. Regra geral, não é fácil determinar este tensor experimentalmente (o que envolveria a utilização de luz polarizada). Desta forma, a polarizabilidade determinada experimentalmente corresponde à polarizabilidade média do sistema, onde a média abrange as possíveis orientações do agregado relativamente à direcção do campo eléctrico aplicado. Se bem que se perca alguma informação importante, uma vez que a polarizabilidade contém informação que está directamente ligada à estrutura geométrica do agregado, a ligação entre a polarizabilidade medida experimentalmente e o cálculo teórico da mesma é simples. A polarizabilidade média é proporcional ao traço do tensor quando calculado no sistema de eixos principal do agregado

$$\alpha_{\text{med}} = \frac{1}{3} [\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}].$$

Quando se divide a polarizabilidade $4\pi\epsilon_0$ pela constante, onde ϵ_0 é a permissividade do vazio (adequada para agregados isolados), de volume que, para agregados atómicos, é vulgar exprimir em Å^3 , e que designaremos por $\tilde{\alpha}$.

Nas expressões anteriores, nada foi dito quanto à eventual dependência no tempo do campo eléctrico aplicado. No caso mais geral, em que o campo eléctrico oscila com uma frequência angular $\omega \neq 0$ a polarizabilidade linear oscila no tempo (para partículas pequenas, desprezando efeitos de retardamento) com a mesma frequência, denominando-se esta quantidade por polarizabilidade dinâmica por contraste com o caso estático, mais simples, correspondente ao limite $\omega \neq 0$ — polarizabilidade estática. Classicamente, foi no princípio deste século — mais concretamente em 1908 — que Mie³ resolveu o problema da polarizabilidade dinâmica de uma partícula metálica de forma esférica, sendo este resultado (que corresponde à determinação da solução das equações de Maxwell para o problema, com as condições fronteira apropriadas) conhecido por Teoria de Mie. De acordo com esta teoria, e no limite simples de um campo eléctrico estático, temos que a polarizabilidade estática vale

$$\tilde{\alpha} = R^3 \rightarrow \frac{\tilde{\alpha}}{R^3} = C^{\text{st}}.$$

Nesta equação R é o raio da partícula esférica e, como veremos, este resultado desempenha um papel importante na discussão que se segue.

³ MIE, G. — *Ann. Phys.* (Leipzig), 25 (1908), 377.

Nos agregados metálicos, bem como nos fulerenos, o valor médio da densidade electrónica não varia apreciavelmente como função do tamanho, pelo que constitui uma aproximação razoável admitir que a densidade electrónica permanece constante. Por outro lado, há certos números de átomos para os quais quer os agregados metálicos quer os fulerenos adquirem uma estabilidade particular, dando origem, no caso dos agregados metálicos, aos denominados agregados mágicos, enquanto que, frequentemente (uma excepção é, por exemplo, o C_{70} , com a forma de uma bola de rugby) nos fulerenos esta estabilidade particular está associada a gaiolas arredondadas de simetria icosaédrica⁴. Esta estabilidade especial é determinada, nos agregados metálicos mais pequenos, pelo ganho significativo de energia que advém da possibilidade das orbitais electrónicas se agruparem em camadas energeticamente quasi-degeneradas — uma propriedade que, para os agregados mágicos, é bem reproduzida através do modelo de geleia esférico, ou seja, um modelo em que a granularidade intrínseca do esqueleto atómico é substituída por uma distribuição volumétrica de carga de valor constante e de forma esférica. Em particular, é devido a esta forma global esférica que se maximiza a degenerescência das orbitais electrónicas, dando origem a uma sequência de números mágicos para os agregados em surpreendente acordo com as medidas experimentais. Para os agregados de carbono, a estabilidade resulta de um balanço delicado entre a estabilidade electrónica, em parte determinada pelo ganho resultante da degenerescência das orbitais electrónicas, e ainda pela topologia das ligações entre átomos de carbono vizinhos, onde a regra do “pentágono isolado”, entre outras, determina restrições de natureza geométrica que resultam na forma frequentemente quasi-esférica, de simetria icosaédrica, evidenciada por esta família de agregados de carbono.

Como já foi referido, um dos resultados deste balanço energético entre as contribuições electrónica e iónica é uma densidade electrónica (e iónica também) aproximadamente independente do tamanho dos agregados. No entanto, enquanto nos agregados metálicos a densidade se estende por todo o volume do agregado, nos fulerenos a densidade electrónica preenche apenas uma parte desse volume (com excepção do C_{20}), que se pode aproximar por uma camada esférica de raio médio R_{med} e espessura $2a$ — ver figura 1.

Uma das consequências imediatas desta propriedade da densidade é a inter-relação existente entre o tamanho do agregado e o número de átomos constituintes. Com efeito, podemos escrever (ver figura 1) para os agregados metálicos

$$\rho_{med} = C^* = \frac{N}{V} = \frac{3N}{4\pi R^3} \approx \frac{N}{R^3} \rightarrow R \approx N^{1/3}$$

enquanto que para os fulerenos

$$\rho_{med} = C^* = \frac{N}{V} = \frac{N}{\frac{4}{3}\pi [R_{med}^3 - R_{int}^3]} = \frac{\frac{3}{8\pi} N}{aR_{med}^2 \left(3 + \left(\frac{a}{R_{med}} \right)^2 \right)} \rightarrow R \approx N^{1/3}$$

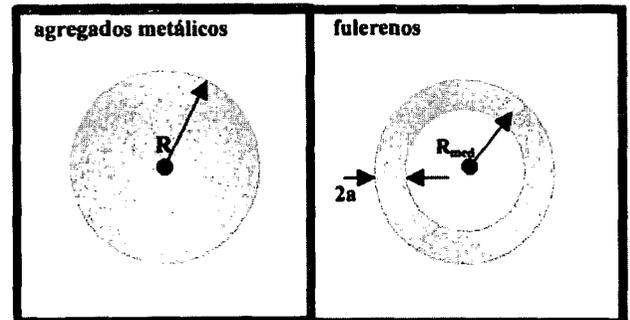


Fig. 1 — Ilustração da densidade electrónica associada a um agregado metálico e a um fullereno.

A dependência de R em $N^{1/3}$ é bem conhecida para os agregados de átomos metálicos⁵. Para os fulerenos, a figura 2 mostra que a dependência obtida acima reproduz qualitativamente os resultados de uma optimização estrutural utilizando um modelo quântico (descrito mais adiante) para os membros da família de fulerenos quasi-esféricos até ao número 3840.

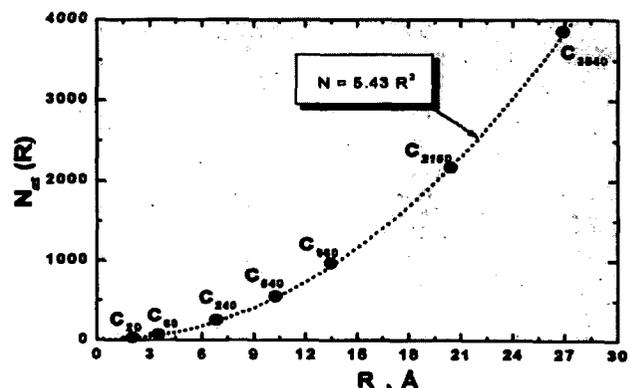


Fig. 2 — A dependência de N com R para a família dos fulerenos icosaédricos.

Qual a dependência da polarizabilidade estática com o tamanho das partículas?

⁴ MARTINS, J. L. — *Gazeta de Física*, 16 (1993), 2.

⁵ MARTIN, T. P. — *Phys. Reports*, 273 (1996), 200.

⁶ LAMBIN, Ph.; LUCAS, A. A.; VIGNERON, J.-P. — *Phys. Rev.B*, 46 (1992), 1794.

Comecemos por recordar os argumentos conhecidos para o caso das partículas metálicas e que, face às características comuns evidenciadas pelos fulerenos, em particular no que toca à densidade, também poderão ser invocados para estes. De salientar que não só podem ser invocados como têm vindo a ser preconizados na literatura como o "modus-operandi" da polarizabilidade dos fulerenos⁶ na descrição, entre outros, da interacção de dispersão entre fulerenos a longas distâncias. Para uma partícula metálica de forma esférica podemos escrever $\tilde{\alpha} = R^3$ onde temos que $R \approx r_{WS} N^{1/3}$ para partículas metálicas⁷, o que faz com que também $\tilde{\alpha}/N$ não dependa de N .

Na relação acima, no entanto, não é levado em conta o facto de que, em virtude de a partícula metálica confinar um número finito de electrões num volume pequeno, e consequentemente apresentar EQD, a densidade electrónica da partícula se estender "para além" do limite de

Desta forma, os EQD podem ser incorporados no resultado de Mie "renormalizando" o resultado clássico da forma seguinte,

$$\tilde{\alpha} = [R + \delta]^3 \rightarrow \tilde{\alpha}/R^3 = 1 + 3\frac{\delta}{R} + \dots$$

ou seja, a simples introdução deste parâmetro de "spill-out" altera significativamente o comportamento da polarizabilidade como função da dimensão dos agregados, passando a deixar de ser uma função constante para passar a diminuir com o tamanho das partículas, aproximando-se, gradualmente do resultado clássico. Se bem que o comportamento assintótico da polarizabilidade constitua ainda um tema em aceso debate, em particular a dependência deste comportamento com o estado de ionização das partículas, a figura 3b mostra que a dependência prevista acima por via da expressão renormalizada estabele-

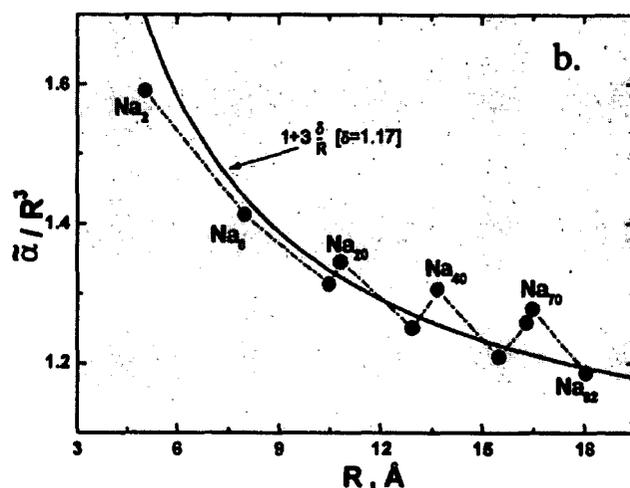
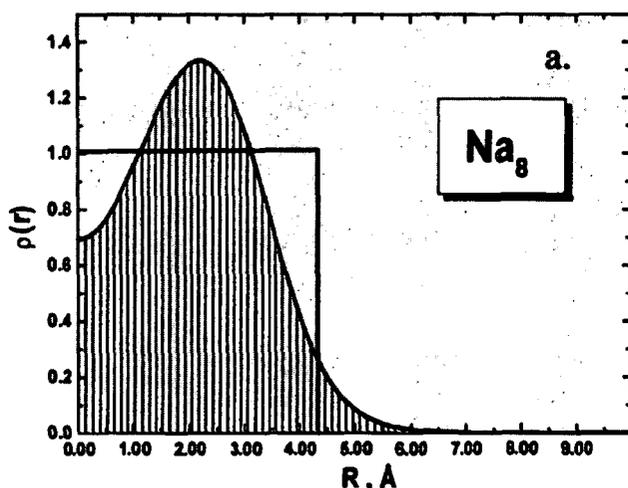


Fig. 3 — a: Densidade iónica constante da geleia esférica e densidade electrónica, de um agregado de sódio com 8 átomos. No modelo de geleia utilizado, cada átomo contribui apenas com um electrão de valência para a estrutura electrónica do agregado. b: Polarizabilidade estática de agregados neutros de sódio (dividida pelo raio cúbico R^3 da esfera de geleia) como função de R . Na descrição dos agregados é utilizado o modelo de geleia e são calculados todos os agregados mágicos com número de átomos inferior a 100. A curva a cheio mostra uma parametrização efectuada com a dependência renormalizada para $\delta = 1.17$. De salientar que um valor corrente utilizado para δ é 1.44 Å (para o sódio).

carga iónica. Este fenómeno, invocado pela primeira vez por Snider e Sorbello⁸ em 1983 veio a ficar conhecido por "spill-out", sendo ilustrado na figura 3a para uma partícula de sódio com 8 átomos, em que a estrutura iónica foi substituída por uma geleia de forma esférica e densidade constante. Como se pode constatar, a densidade electrónica de carga estende-se para além do limite de carga iónica, neste caso bem definido. Verifica-se que este parâmetro de "spill-out" — δ — se mantém aproximadamente independente do tamanho da partícula, como é possível verificar através de cálculos quânticos efectuados para partículas metálicas de diferentes tamanhos, dentro do modelo de geleia.

lece um comportamento qualitativamente correcto para os resultados quânticos, obtidos no modelo da geleia já referido.

No caso dos fulerenos, e sob o ponto de vista clássico, algo de muito semelhante se passa. Com efeito, se admitirmos que a camada esférica — ver figura 1 — é

⁷ Nesta equação utilizou-se explicitamente o raio de Wigner-Seitz, r_{WS} vulgarmente utilizado no modelo de geleia para estabelecer a relação entre R e N . r_{WS} é uma quantidade directamente relacionada com a densidade de equilíbrio da substância na sua forma cristalina.

⁸ SNIDER, D. R.; SORBELLO, R. S. — *Sol. St. Comm.* 47 (1983), 5702.

condutora, somos conduzidos ao mesmo resultado obtido para as esferas metálicas com uma polarizabilidade estática $\tilde{\alpha}$ que é igual ao cubo do raio exterior da camada esférica. No entanto, e tendo em conta que o carbono é um elemento que estabelece preferencialmente ligações químicas de tipo covalente, é usual considerar que o meio que forma a camada esférica se comporta como um dieléctrico, com uma permitividade relativa ajustável. Neste caso, a polarizabilidade estática pode expandir-se na forma

$$\tilde{\alpha}/R^3 = \frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - 1)}{3\varepsilon} \left[x - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 x^2 + O(x^3) - \dots \right]$$

onde $x = a/R$. Um valor razoável é $\varepsilon = 2$, se bem que a dependência em ε não seja muito significativa, tendo sido pontualmente utilizados outros valores com o intuito de reproduzir resultados especificamente para o fulereno mais polular, o C_{60} . A forma da função $\tilde{\alpha}/R^3$ é monótona decrescente. Deste modo, à medida que o tamanho do fulereno aumenta, a teoria clássica prevê uma diminuição de $\tilde{\alpha}/R^3$ como uma função de R . Qual o efeito do "spill-out" nesta expressão? Neste caso, os EQD vão contribuir para aumentar o valor efectivo de espessura a , relativamente a qualquer estimativa clássica, o que não vai alterar o comportamento de $\tilde{\alpha}/R^3$.

Vamos de seguida averiguar sobre a validade da estimativa que acabamos de efectuar. Para o efeito, vamos recorrer a um modelo quântico simples, que foi desenvolvido fenomenologicamente com o intuito de descrever as diversas formas estáveis do carbono, desde as suas formas cristalinas até às formas mais exóticas, nomeadamente os fulerenos e o carbono amorfo. Este modelo, inserido num contexto mais vasto da denominada aproximação de "Tight-Binding" (TB) ou, como também é conhecida, de **acoplamento forte**, corresponde a escrever a energia total de um agregado na forma $E_{tot} = E_{BS} + E_{REP}$ onde a denominada "energia da estrutura da banda", E_{BS} , é igual à soma dos valores próprios do hamiltoniano efectivo de TB

$$H_{TB}(\{\{\tilde{R}_i\}\}) = \sum_{\alpha,i} \varepsilon_{\alpha} a_{\alpha,i}^* a_{\alpha,i} + \sum_{\alpha,\beta,i,j} V_{\alpha,\beta,i,j} (\{\{\tilde{R}_i\}\}) a_{\alpha,i}^* a_{\beta,j}$$

(onde α, β são índices que identificam as orbitais s e p de valência do carbono e i, j enumeram os átomos no fulereno) para todos os estados electrónicos ocupados, e E_{rep} é um potencial repulsivo de curto alcance, que pretende reintroduzir, de uma forma fenomenológica, os termos não directamente incluídos em E_{TB} . Os elementos não-diagonais do hamiltoniano E_{TB} representam, nesta aproximação, integrais de dois centros, envolvendo os denominados "integrais de transferência", a que correspondem $V = \{V_{ss\sigma}, V_{ps\sigma}, V_{pp\pi}, V_{pp\pi}\}$, e que adquirem, neste modelo, uma dependência com a distância uma vez que

são multiplicados por uma função $s(r)$ que decai exponencialmente para separações entre átomos superiores a uma distância de equilíbrio tomada como referência no cálculo de V . Os termos diagonais, ou seja, as energias $\varepsilon_{\alpha} = \{\varepsilon_s, \varepsilon_p\}$, que correspondem originalmente às energias dos electrões de valência de cada átomo de carbono no respectivo átomo, são aqui encarados como mais 2 parâmetros ajustáveis.

Os parâmetros do modelo foram determinados⁹ por forma a que os resultados obtidos com este modelo para as formas estáveis do carbono reproduzissem o mais fielmente possível os correspondentes resultados obtidos na Aproximação da Densidade Local (LDA) da Teoria da Funcional da Densidade (DFT), uma metodologia que se tem revelado precisa e eficiente na determinação de muitas propriedades de sistemas quânticos de muitos corpos, em particular as diferentes formas estáveis do carbono. Uma vez que, dentro do modelo de TB é possível determinar a energia total do sistema quântico que se pretende descrever como uma função paramétrica das coordenadas dos iões, torna-se possível efectuar uma determinação computacional — beneficiando de uma eficiência impossível de concretizar em modelos mais fundamentais e necessariamente mais complexos — da configuração iónica que minimiza a energia do sistema. No caso dos fulerenos icosaédricos, a figura 4 mostra algumas das geometrias que minimizam a energia total de fulerenos com um número de átomos de carbono compreendidos entre 20 e 3840.

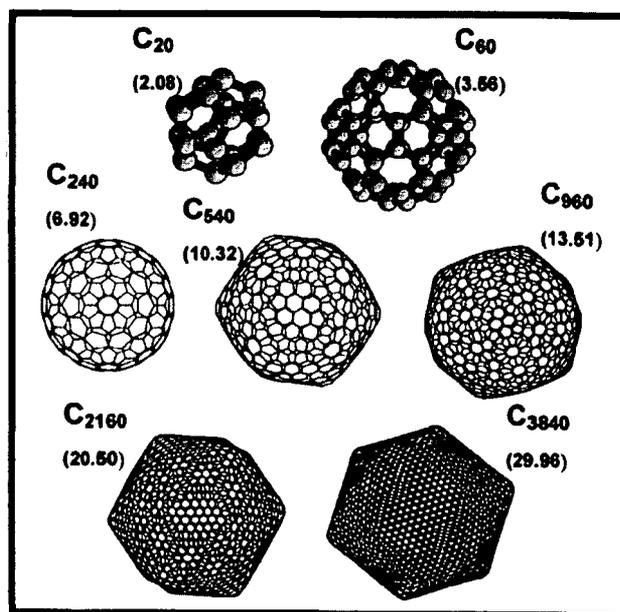


Fig. 4 — Estruturas de equilíbrio para fulerenos com o número de átomos de carbono indicado na figura. Uma vez que as moléculas não estão todas representadas na mesma escala indica-se, entre parêntesis, o valor do raio médio, em angströms, para cada fullereno.

⁹ XU, C. H.; WANG, C. Z.; CHAN, C. T.; HO, K. M. — J. Phys.: Condens Matter, 4 (1992), 6047.

Como se pode constatar, a forma destas "gaiolas" é significativamente arredondada, a tal ponto que uma expansão multipolar do potencial efectivo gerado por estes agregados, em virtude da sua geometria icosaédrica, apresenta como primeiro termo com $L \neq 0$ o termo $L = 6$, o que faz com que, em primeira aproximação, um fulereno se comporte como um objecto esférico. Com efeito, a sua polarizabilidade estática é um tensor diagonal (no sistema de eixos principal) proporcional ao tensor unitário. É em parte devido a esta simetria elevada que a teoria de resposta linear baseada no modelo de TB, desenvolvida por Bertsch e colaboradores em 1991¹⁰, em que o efeito de blindagem produzido pela reacção dos electrões à presença de um campo eléctrico externo é aproximado pelo correspondente efeito clássico devido a uma distribuição superficial de carga de simetria esférica, se revela surpreendentemente eficiente, uma vez que consegue reproduzir qualitativamente os resultados experimentais para o espectro de absorção óptica do C_{60} , como se ilustra na figura 5.

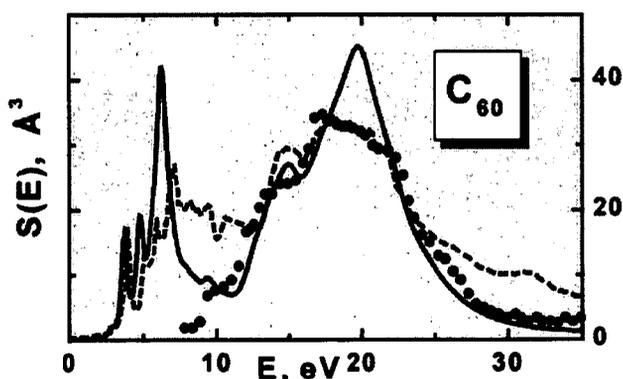


Fig. 5 — Função de resposta do fulereno C_{60} a um campo eléctrico como função da energia da onda incidente. Os pontos a cheio correspondem às medições experimentais¹¹, a linha a tracejado representa os resultados de LDA¹² enquanto que a linha a cheio corresponde aos resultados do modelo de resposta linear em TB¹³.

Nesta aproximação, a polarizabilidade estática obtém-se como o limite quando $(\omega + i\eta) \rightarrow 0$ da função indicada na equação seguinte, que corresponde à polarizabilidade linear dinâmica¹⁴ de reacção a um campo eléctrico de frequência ω , e que se pode escrever em termos das funções de onda de TB, estados próprios de H_{TB} , na forma

$$\tilde{\alpha} = [\mathbb{1} + \tilde{\alpha}^{(0)W}]^{-1} \tilde{\alpha}^{(0)},$$

$$\tilde{\alpha} = [\mathbb{1} + \tilde{\alpha}^{(0)W}]^{-1} \tilde{\alpha}^{(0)}, \quad \tilde{\alpha}_{\mu,\nu}^{(0)} = \sum_{p,q} \langle p | D_{\mu}^{(0)} | h \rangle \langle h | D_{\nu}^{(0)} | p \rangle \frac{2(\epsilon_p - \epsilon_q)}{(\epsilon_p - \epsilon_q)^2 - (\omega + i\eta)^2}$$

Nesta equação, W é a matriz de interacção de dimensão 2×2 e D_z é o operador dipolar, conduzindo a um valor¹⁵ para a polarizabilidade estática do C_{60} de 99.1 \AA^3 para comparar com o valor experimental, que se estima compreendido entre 78 \AA^3 e 92 \AA^3 e o valor de LDA de 88.6 \AA^3 . Deste modo, adoptou-se este modelo para determinar a evolução da polarizabilidade estática dos fulerenos com o seu tamanho. Consideraram-se os fulerenos "quasi-esféricos" com tamanhos compreendidos entre o de C_{20} e o de C_{3840} , uma vez que, com esta forma — ver figura 4 — é de esperar que a utilização da aproximação de TB referida seja mais adequada para estes sistemas. De salientar que, mesmo utilizando um modelo simplificado como o de resposta linear em TB, o cálculo da polarizabilidade estática do fulereno C_{3840} foi impossível de concretizar nos nossos computadores devido a falta de memória. Os resultados obtidos estão representados na figura 6 onde é possível constatar que, contrariamente ao que sucede no caso dos agregados metálicos, o comportamento da polarizabilidade como uma função do tamanho, previsto pelo modelo de TB, é muito diferente do comportamento determinado pelo argumento semiclassical desenvolvido atrás (que conduz à curva a tracejado na figura 6, onde se utilizou o valor $\epsilon = 2$), sendo também impossível de reproduzir através de uma qualquer manipulação e/ou modificação dos parâmetros intervenientes na expressão clássica. Com efeito, e para além do seu valor anormalmente elevado, a polarizabilidade estática dos fulerenos icosaédricos (dividida por R^3) mantém-se aproximadamente constante enquanto o número de átomos de carbono varia de mais de 3 ordens de grandeza, indiciando um ligeiro decréscimo apenas para os fulerenos maiores.

Qual a origem deste fenómeno? Para compreender este resultado, seria conveniente calcular o perfil da polarizabilidade dinâmica como função da energia do campo eléctrico externo, um cálculo que está fora das nossas

¹⁰ BERTSCH, G. F.; BULGAC, A.; TOMÁNEK, D.; WANG, Yang — *Phys. Rev. Lett.*, 67 (1991), 2690.

¹¹ HERTEL, I. V.; STEGER, H.; VRIES, J. de; WEISSER, B.; MENZEL, C.; KAMKE, B.; KAMKE, W. — *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992), 784.

¹² ALASIA, F.; BROGLIA, R. A.; ROMAN, H. E.; SERRA, L. I.; PACHECO, J. M. — *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27 (1994), L643.

¹³ HANSEN, M. S.; PACHECO, J. M.; ONIDA, G. — *Z. Phys. D*, 35 (1995), 141.

¹⁴ A polarizabilidade dinâmica é, como se pode constatar, uma quantidade complexa, estando a sua parte imaginária directamente relacionada com a absorção de luz por parte do agregado. No limite estático esta quantidade torna-se real e positiva.

¹⁵ De salientar que este valor para a polarizabilidade estática depende da parametrização de TB que se utiliza. No trabalho original de Bertsch e colaboradores o valor correspondente é de 88 \AA^3 , uma vez que a parametrização usada foi diferente.

possibilidades computacionais presentes. No entanto, os fulerenos mais pequenos (incluindo o C_{60} , ver figura 5) evidenciam uma resposta dinâmica qualitativamente muito semelhante à da grafite, isto é, uma zona de absorção a baixas energias (≈ 6 eV) — que corresponde ao plasmão na grafite — e uma outra zona, que acarreta a maior quantidade de intensidade de absorção, a ≈ 6 eV — que corresponde ao plasmão σ na grafite. Uma análise microscópica destes plasmões permite concluir qualitativamente que, dos 4 electrões de valência por átomo que são primordialmente excitados pelo campo eléctrico externo, os ≈ 3 electrões que participam na hibridização sp^2 estão mais fortemente ligados e consequentemente absorvem luz a uma energia maior. Em contrapartida, os denominados electrões π , que ocupam as orbitais p_z localmente perpendiculares ao plano definido pela hibridização sp^2 estão ligados com uma intensidade mais fraca, pelo que são os responsáveis pelo plasmão π . À medida que o tamanho do fullereno aumenta, espera-se que os electrões π contribuam para a polarizabilidade de acordo com a estimativa semi-clássica. No entanto, uma vez que os electrões σ estão fortemente ligados é de esperar que a sua contribuição para a polarizabilidade dos fulerenos se desvie do comportamento semi-clássico, o que certamente está na origem dos resultados quânticos obtidos e representados na figura 6.

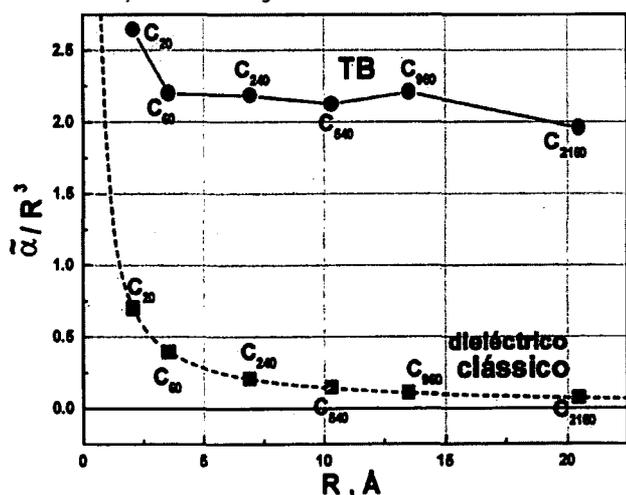


Fig. 6 — A dependência da polarizabilidade estática dos fulerenos com o seu raio médio. De salientar que, por razões de coerência com as outras figuras, as polarizabilidades estão divididas por R^3 . Desta forma, o comportamento marcadamente diferente da evolução das polarizabilidades estáticas obtidas clássica e quanticamente é, de certo modo, inibido verificando-se, no entanto, que não é possível, através de um ajuste fenomenológico das variáveis intervenientes na expressão clássica, reproduzir os resultados obtidos quanticamente. A curva a tracejado foi obtida para $\epsilon = 2$.

O comportamento “anómalo” da polarizabilidade estática dos fulerenos tem certamente consequências no que diz respeito ao perfil de fotoabsorção dos fulerenos. Com efeito, a secção eficaz de fotoabsorção dos fulerenos é proporcional à parte imaginária da polarizabilidade dinâmica destes, que por sua vez está relacionada com a parte real da polarizabilidade dinâmica através de uma relação de dispersão de Kramers-Krönig. Neste sentido, e para além do interesse intrínseco que advém deste comportamento exótico associado à polarizabilidade destes agregados gigantes, não constitui surpresa que este comportamento anómalo da fotoabsorção dos fulerenos como função do seu tamanho possa vir a ser explorado com fins tecnológicos. Em particular, a elevada polarizabilidade destas gaiolas indica uma grande eficácia na blindagem de campos externos, o que constitui mais uma característica muito interessante para os fulerenos como reservatórios ideais de átomos, uma vez que o enclausramento de átomos no interior das gaiolas de carbono tem vindo a revelar-se uma promissora fonte de desenvolvimento de novas tecnologias.

Em conclusão, a polarizabilidade estática dos fulerenos aumenta com o número N de átomos constituintes. O seu valor para cada fullereno bem como a sua dependência com o tamanho evidenciam um comportamento marcadamente distinto das expectativas semiclássicas, realçando a natureza intrinsecamente quântica desta observável nestes sistemas, conduzindo a valores nunca antes previstos para a polarizabilidade dos fulerenos. Os resultados obtidos no presente artigo constituem uma previsão, uma vez que não existem até à data quaisquer medidas experimentais da polarizabilidade dos fulerenos como função do seu tamanho. Neste sentido, a extensão destes cálculos ao estudo da polarizabilidade dinâmica dos fulerenos contribuirá certamente para clarificar os mecanismos responsáveis pelo comportamento aqui previsto. Trabalho nesse sentido está presentemente a ser levado a cabo.

Jorge M. Pacheco é Professor Auxiliar com agregação no Departamento de Física da Universidade de Coimbra. Dedicou-se ao estudo de fenómenos quânticos em sistemas mesoscópicos.

Gueorgui K. Gueorguiev é licenciado em Física pela Universidade de Sófia, Bulgária, efectua o seu doutoramento em Física Teórica na Universidade de Coimbra ao abrigo de uma bolsa.