UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DA MOLÉCULA DE
 H_2S SOBRE A SUPERFÍCIE InP(001)

Sandro Inácio de Souza

Orientador: Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de mestre em Ciências.

Prof. Celso Lulz Lima
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz (IF - USP)
Prof. Dr. Ronei Miotto (IF - UnB)
Prof^a. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IF - USP)

SÃO PAULO
2006

SBI-IFUSP

def. 06/03/06

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e
Informação
do Instituto de Física da Universidade de São
Paulo

Souza, Sandro Inácio de

Estudo da adsorção da molécula de "H₂S" sobre a
superfície InP(001). São Paulo , 2006

Dissertação - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Depto. de Física do Materiais e
Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz
Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Física do Estado Sólido;
2. Superfície física;
3. Semicondutores;
4. Ciência dos materiais.

USP/IF/SBI-014/2006

MESTRADO

ANO: 2006

SANDRO INÁCIO DE SOUZA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, Lauro e Maria José, na tentativa em vão de retribuir um pouco do seu imenso amor e dedicação à minha educação; à minha esposa, Angela por sua compreensão, companherismo e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho e enfim às minhas filhas Luiza e Laura, pelo tempo que lhes foi subtraído, que este trabalho mostre a vocês, minhas filhas, que a dedicação sincera e perseverante em busca de um sonho é o que o torna real; que a luz do conhecimento e da razão ilumine seus caminhos sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Armando Corbani Ferraz, por sua imensa paciência, lealdade, cordialidade e franqueza. Um verdadeiro mestre que com seu imenso saber e bom senso soube como ninguém me mostrar os caminhos.

Ao amigo Emerson Flamarion da Cruz pela motivação em momentos difíceis, pelas discussões sobre Ciência e principalmente pela amizade sincera.

Ao doutorando Ferenc Diniz Kiss, pela sua atenção e companherismo ao longo do tempo em convivemos e dividimos uma sala;

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo pela oportunidade de compartilhar um sonho comum.

Ao CNPq pela concessão de bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização deste projeto de pesquisa.

Aos funcionários da seção de pós-graduação pelo atendimento cordial e atencioso.

RESUMO

A superfície (001) dos compostos III-V têm grande importância para as modernas tecnologias de crescimento de materiais, assim o estudo da formação dessa superfície, de suas propriedades e dos processos de adsorção de moléculas que ocorrem sobre ela é essencial para o desenvolvimento da ciência de materiais. Sabe-se que o InP, a exemplo de outros compostos III-V, apresenta uma variedade de padrões de reconstrução para superfície (001) que dependem das condições iniciais que prevalecem durante o seu crescimento. Neste trabalho estudamos os padrões da superfície InP(001) originados em ambientes com concentração máxima de átomos de índio e de fósforo e os processos envolvidos com a adsorção da molécula H_2S sobre estas superfícies. Usamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) associadas à pseudopotenciais de norma conservada com aproximação generalizada do gradiente para o termo da energia de troca e correlação (DFT-GGA) e correção não-linear de caroço (NLCC). Fizemos a adsorção da molécula de H_2S sobre os padrões mais estáveis da superfície InP(001), considerando os casos com a molécula dissociada e não-dissociada. No padrão reconstrução 2×2 com dois dímeros, superfície originada em ambientes ricos em átomos de fósforo, fizemos o cálculo das barreiras de energia entre as configurações energeticamente mais favoráveis e encontramos um mecanismo de adsorção para a molécula de H_2S dissociada. Na superfície com padrão de reconstrução 2×4 , crescida em ambientes ricos em átomos de índio, com formação de um dímero misto, verificamos que a molécula não-dissociada desorve sobre os sítios formados por átomos de fósforo e que adsorve sobre os sítios formado por átomos de índio. O átomo de enxofre da molécula dissociada adsorve sobre os sítios formados por átomos de fósforo e de índio e as moléculas de hidrogênio permanecem desorvidas, porém as estruturas são desfavoráveis energeticamente.

ABSTRACT

The (001) surface of the III-V compounds have great importance for modern technologies of materials growth, thus the study of these surfaces formation, its properties and the absorption process of the molecules are essential for the development of materials science. It is well known that the InP, as well others III-V compounds, present a variety of reconstruction patterns for (001) surface that depend on the initial growth conditions. In this work we studied the patterns of InP(001) surface considering an environment with high concentration In and P atoms and the interaction of the H₂S molecule with these surfaces. Using first-principles calculations within the Density Functional Theory (DFT) formalism, norm-conserving pseudopotentials with the generalized gradient approximation for the exchange and correlation energies (GGA) and non-linear core-correction (NLCC). We have studied the H₂S molecule adsorption on different reconstruction of the InP(001) surface, considering the cases in which the H₂S molecule was dissociated and non-dissociated. In the 2x2 pattern with two dimers, the energy barriers were calculated between the more energetically favourable configurations and a possible mechanism of adsorption of dissociated H₂S molecule is proposed. The non-dissociated molecule does not bind over phosphorus sites but over indium sites, for all considered reconstructions. The sulfur atom of dissociated molecule adsorbs over phosphorus and indium sites and the hydrogen molecules stands not joint, however the structure are energetically unfavourable.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
 INTRODUÇÃO	 03
 Capítulo 1 – Formalismo Teórico e o Método de Cálculo	
 1.1 – A Teoria do Funcional da Densidade	 07
1.1.1 – As Equações de Kohn-Sham	13
1.1.2 – Aproximações para a Energia de Troca e Correlação	16
 1.2 – Teoria do Pseudopotencial	 20
1.2.1 – Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW)	21
1.2.2 – A Obtenção do Pseudopotencial	24
1.2.3 – O Pseudopotencial de Troullier e Martins	28
1.2.4 – Correção Não-linear de Caroço	30
 1.3 – A Energia Total no Espaço dos Momentos	 36
 1.4 – Pontos Especiais na Zona de Brillouin	 46

1.5 – Forças de Hellmann-Feynman	51
1.6 – Dinâmica Molecular de Car-Parrinello	55
1.7 – Método de Cálculo	60
1.7.1 – Resolvendo as Equações de Kohn-Sham	61
1.7.2 – Integrando as Equações de Movimento dos Núcleos	64

Capítulo 2 – Superfícies Livres

2.1 – Cálculos Iniciais	65
2.2 – As Superfícies Livres	68
2.2.1 – InP(001)-2x2-2D	72
2.2.2 – InP(001)-2x4-MD	76

Capítulo 3 – Adsorção da Molécula de H₂S sobre InP(001)

3.1 – A molécula de H ₂ S	81
3.2 – A Adsorção da Molécula de H ₂ S	83
3.2.1 – Adsorção sobre InP(001)2x2-2D	84
3.2.2 – Barreiras de Energia relativas à Adsorção sobre InP(001)2x2-2D	99
3.2.3 – Adsorção sobre InP(001)2x4-MD	103
Conclusão	110
Referências Bibliográficas	112

INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica de nossa sociedade impõe uma demanda crescente por materiais cujas propriedades permitam ganhos de desempenho em suas aplicações, principalmente aqueles materiais empregados em dispositivos eletrônicos e ópticos-eletrônicos. No campo da ciência e da tecnologia esta demanda vem impulsionando o aprimoramento de modelos teóricos e de métodos experimentais, que propiciam o acúmulo de conhecimento e permitem um efetivo entendimento das propriedades desses materiais e de processos, como a adsorção de moléculas, que ocorrem sobre estes materiais. O desenvolvimento de modelos cada vez mais sofisticados que sejam capazes de explicar as propriedades dos sólidos tem sido, portanto, uma das grandes aspirações daqueles profissionais que se dedicam ao estudo de materiais. As condições favoráveis propiciadas, atualmente, pela evolução da ciência e da tecnologia possibilitaram o surgimento e o desenvolvimento, nas últimas décadas, da ciência dos materiais.

Ao tentarmos entender a matéria nos deparamos com átomos, moléculas ou ainda com grandes arranjos de átomos; o grande desafio da ciência de materiais é exatamente explicar e prever as propriedades desses sistemas que compõem os sólidos, líquidos, etc... através de sua estrutura geométrica e eletrônica. Estes sistemas possuem uma grande quantidade de elétrons que interagem com o núcleo e entre si e o tratamento quântico de sistemas eletrônicos como estes é muito difícil. Várias abordagens foram propostas para o tratamento destes sistemas, uma delas teve grande importância no desenvolvimento da ciência de materiais. Ela

foi proposta quase que simultaneamente mas de maneira independente por L. H. Thomas e E. Fermi^[1], onde a idéia básica foi pensar no sistema de elétrons como um gás homogêneo que obedecesse a distribuição de Dirac e representá-lo através da densidade eletrônica. Este modelo ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi para um gás homogêneo de elétrons não-interagentes, onde a densidade eletrônica é a variável fundamental. Foi este modelo que inspirou o surgimento de uma teoria mais completa e abrangente.

Baseando-se nos trabalhos de Thomas e Fermi, Pierre Hohenberg, Walter Kohn e Lu J. Sham publicaram nos anos de 1964 e 1965 a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)^[2, 3] que se mostrou um formalismo completo e muito mais abrangente, tornando-se um poderoso instrumento para tratar sistemas com muitos elétrons. A DFT somada às várias sofisticações posteriores e aos avanços computacionais, trouxe novas perspectivas^[4-5] para se tratar um sistema com muitos elétrons, e tornou viável o tratamento de moléculas compostas por muitos átomos e arranjos infinitos de átomos que simulam um sólido. Então, se todo o problema consiste em tratarmos um sistema com muitos elétrons, a partir de sua densidade eletrônica, então é exatamente neste ponto que a abordagem da Teoria do Funcional da Densidade juntamente a Teoria do Pseudopotencial^[6-12] e seus refinamentos presta ajuda de forma mais eficaz. Muitas das propriedades físicas dos sólidos estão relacionadas à sua energia total ou às diferenças entre as energias totais, assim muitas técnicas envolvendo o cálculo da energia total foram desenvolvidas e usadas com sucesso para calcular diversas propriedades dos materiais. Nas últimas décadas, com a evolução tecnológica dos computadores, tornou-se possível o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de métodos de cálculos que requerem apenas a especificação dos tipos de átomos, os chamados métodos *ab-initio*, que usam a DFT aplicada a uma série de aproximações que permitem o modelamento

de sistemas com até dezenas de átomos, o que seria inviável a pouco tempo atrás.

Há, atualmente, um grande interesse no entendimento do processo de formação de superfícies de composto semicondutores e dos processos de adsorção molecular que ocorrem sobre estas superfícies, devido à importância tecnológica envolvida no crescimento de materiais usados na fabricação de dispositivos eletrônicos. Em relação ao composto InP, verifica-se na literatura que ele é um dos materiais mais estudados do ponto de vista de sua superfície e dos processos de passivação desta, entretanto, os recentes estudos experimentais e teóricos indicam uma rica variedade de padrões de reconstrução desta superfície, mas só recentemente se determinou dois novos padrões de reconstrução de sua superfície (001)^[13 - 22].

Nosso trabalho tem como objetivo estudar os processos relacionados à adsorção da molécula de H₂S sobre a superfície InP(001), já que estudos mostram que esta molécula é utilizada para passivar a superfície desse composto binário^[23, 24]. A preparação de superfícies de compostos III-V passivadas com átomos de enxofre tem despertado atenção pois a remoção de estados eletrônicos da faixa proibida, como resultado da adsorção de átomos de enxofre sobre a superfície, explicaria o incremento no desempenho dos dispositivos eletrônicos.

A apresentação deste trabalho está dividida em três capítulos e uma conclusão, esta divisão seguiu a ordem em que o trabalho foi realizado. No capítulo 1, fazemos uma apresentação do formalismo teórico e do método de cálculo utilizado, nele abordamos a Teoria do Funcional da Densidade^[1 - 5] juntamente com as aproximações para o termo de energia de troca e correlação^[4, 25 - 28], a Teoria do Pseudopotencial, a representação da energia total no espaço dos momentos e seus refinamentos, as forças de Hellmann-Feynman^[6, 7, 29] e a dinâmica de Car-Parrinello^[30]; no segundo capítulo apresentamos os resultados relativos à superfície livre e no terceiro foram apresentados os resultados dos cálculos para a obtenção da

molécula de H_2S , da adsorção da molécula sobre os padrões de reconstrução da superfície de InP e das barreiras de energia entre as estruturas favoráveis energeticamente.

Acreditamos que o processo de adsorção da molécula H_2S sobre a superfície InP(001) necessita ser melhor entendido bem como o papel desempenhado pelos átomos de enxofre no processo de passivação desta superfície, logo nosso estudo vêm contribuir para a elucidação destes processos fornecendo uma referência para futuros estudos que envolvam o InP.

Capítulo 1

Formalismo Teórico e o Método de Cálculo

1.1 – A Teoria do Funcional da Densidade

Neste capítulo será apresentado todo o formalismo teórico e método de cálculo que consiste basicamente dos princípios básicos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), da Teoria do Pseudopotencial e das aproximações relacionadas. A descrição de um sistema de muitos elétrons através da densidade eletrônica foi proposta pela primeira vez no modelo de Thomas e Fermi^[1,2], que trata o sistema de muitos elétrons como um gás homogêneo de partículas não-interagentes, este modelo mostra que uma descrição da estrutura eletrônica de um sistema de muitos elétrons em função da densidade eletrônica é possível. Pensando sobre esta questão Walter Kohn e Pierre Hohenberg^[2] generalizaram esta descrição para sistemas onde a densidade do gás de elétrons interagentes varia suavemente. Numa publicação no ano de 1964^[2] lançaram as bases de uma nova abordagem para o tratamento de sistemas com muitos elétrons que tem a densidade eletrônica como variável fundamental e que ficou conhecida como Teoria do Funcional da Densidade. A DFT mostrou ser um formalismo

completo e muito mais abrangente que o modelo de Thomas e Fermi e tornou-se um poderoso instrumento para tratar sistemas de muitos elétrons. Assim, Hohenberg e Kohn chegaram a hipótese que uma vez conhecida a densidade eletrônica do estado fundamental de qualquer estrutura eletrônica, ela determina unicamente o sistema^[2]. Esta hipótese tornou-se o ponto inicial para a formulação de dois teoremas que embasam a Teoria do Funcional da Densidade. No decorrer do texto todas as equações serão apresentadas em unidades atômicas (u. a.) de forma que $\hbar = 1$, a massa de repouso do elétron $m_e = 1$, a carga elétrica do elétron $e = 1$ e

$\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$. A unidade de energia é o Hartree onde $1 \text{ Ha} = 2 \text{ Ry} = 27,211652 \text{ eV}$.

Teorema I

A densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons interagentes sob a ação de um potencial externo determina unicamente este potencial.

Este primeiro teorema indica que o potencial associado ao estado fundamental é único. No caso de um estado fundamental degenerado o teorema refere-se a qualquer densidade eletrônica do estado fundamental. A prova deste teorema para o caso do estado fundamental não-degenerado é simples de ser obtida^[2].

Consideremos o estado fundamental não-degenerado Ψ_1 com densidade eletrônica $\rho_1(\vec{r})$ de um sistema contendo um número N de elétrons submetidos a um potencial externo $v_1(\vec{r})$. A energia do estado fundamental E_1 deste sistema é dada por:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (1.1.1)$$

onde:

$$\hat{H}_1 = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_1 \quad (1.1.2)$$

$\hat{T}$ e $\hat{U}$ são os operadores energia cinética e energia potencial coulombiana e $\hat{V}_1$ é o operador energia potencial associada ao potencial externo $v_1(\vec{r})$ ao qual os elétrons estão submetidos. Então podemos separar os termos da Hamiltoniana do sistema e escrever:

$$E_1 = \int v_1(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle \quad (1.1.3)$$

Assumindo que exista um segundo potencial $v_2(\vec{r})$ tal que $v_2 \neq v_1(\vec{r}) + C$ com estado fundamental Ψ_2 sendo necessariamente que $\Psi_2 \neq e^{i\theta} \Psi_1$ e que esteja associado à mesma densidade eletrônica $\rho_1(\vec{r})$ analogamente, teremos:

$$E_2 = \int v_2(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle$$

Mas Ψ_1 é não-degenerado, então:

$$E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \int v_1(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle$$

$$E_1 < \int v_1(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d\vec{r} + E_2 - \int v_2(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$E_1 < E_2 + \int [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] \rho_1(\vec{r}) d\vec{r}$$

Da mesma forma:

$$\hat{H}_2 = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_2$$

$$E_2 \leq \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int [v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})] \rho_1(\vec{r}) d\vec{r}$$

Observe que a degenerescência de Ψ_2 não foi assumida, daí a inclusão da igualdade na expressão dada acima. Adicionando as equações acima, temos:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2$$

Portanto, concluímos por *reductio ad absurdum* que a consideração da existência de um segundo potencial diferente de $v_1(\vec{r}) + C$ com a mesma densidade eletrônica $\rho_1(\vec{r})$ é errada, logo o potencial associado ao estado fundamental é único.

Considerando ainda o sistema com um número arbitrário de elétrons confinados sob a ação de um potencial externo $v(\vec{r})$ e com repulsão coulombiana mútua, a Hamiltoniana deste sistema tem a forma dada pela equação (1.1.2). A densidade eletrônica do estado fundamental Ψ pode ser definida como:

$$\rho_0(\vec{r}) = \langle \Psi | \psi^*(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad (1.1.4)$$

Submetida a condição:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (1.1.5)$$

Definindo a densidade eletrônica desta forma e levando em consideração o primeiro teorema vemos que a densidade do estado fundamental está diretamente associada à função de onda do estado fundamental e esta relação unívoca entre elas, permite que as interações dos elétrons do sistema possam ser escritas como funcionais da densidade eletrônica. Assim podemos definir os operadores da seguinte forma:

$$\hat{T} \equiv \frac{1}{2} \int \bar{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \bar{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.1.6)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \int \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.1.7)$$

$$\hat{V} = \int \psi^*(\vec{r}) v(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.1.8)$$

Então, escrevendo a energia total deste sistema, temos:

$$E[\rho(\vec{r})] \equiv \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{U}) | \Psi \rangle \quad (1.1.9)$$

onde $\langle \Psi | (\hat{T} + \hat{U}) | \Psi \rangle$ é um funcional universal o qual foi chamado $F[\rho(\vec{r})]$. Assim, a

energia do sistema resume-se a:

$$E[\rho(\vec{r})] \equiv \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (1.1.10)$$

Portanto, baseando-se no primeiro teorema pode-se concluir que quando a densidade eletrônica for igual a densidade eletrônica do estado fundamental o funcional (1.1.10) corresponderá à energia do estado fundamental do sistema. Por outro lado, para encontrar a energia do estado fundamental deve-se minimizar o funcional da energia (1.1.10) em relação à densidade eletrônica de forma que o funcional da energia assuma seu valor mínimo quando se encontra a densidade eletrônica do estado fundamental, dessa constatação, temos o segundo teorema.

Teorema II

Para um estado fundamental a energia mínima E_0 é alcançada quando a densidade eletrônica for igual a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) \Leftrightarrow E_v[\rho(\vec{r})] = E_0 \quad (1.1.11)$$

Em 1979, Levy^[4,5] obteve uma prova mais simples para este teorema assumindo um espaço de densidades N-representáveis $\rho(\vec{r})$, isto é, aquelas densidades que são obtidas de funções de ondas anti-simétricas e que obedecem a condição (1.1.5), neste procedimento o funcional $F[\rho(\vec{r})]$ foi definido seguinte maneira:

$$F[\rho(\vec{r})] = \min_{\psi \rightarrow \rho(\vec{r})} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle \quad (1.1.12)$$

onde o mínimo é tomado sobre todo ψ que leva à densidade $\rho(\vec{r})$. O funcional

$F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional comum a qualquer sistema com muitos elétrons, ou seja, um funcional universal que não se refere a um sistema específico nem a um potencial externo $v(\vec{r})$ específico, ele é válido para qualquer sistema. Se definirmos E_0 , ψ_0 e $\rho_0(\vec{r})$ com sendo a energia, a função de onda e a densidade do estado fundamental, respectivamente, então os dois teoremas da DFT nos dizem que:

$$E[\rho(\vec{r})] \equiv \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \geq E_0$$

$$\int v(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho_0(\vec{r})] = E_0$$

Para provar o segundo teorema nós introduzimos a notação $\psi_{min}^\rho(\vec{r})$ para uma função de onda associada a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ que minimiza o funcional e assim teremos:

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi_{min}^\rho | \hat{T} + \hat{U} | \psi_{min}^\rho \rangle$$

Então:

$$\int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi_{min}^\rho | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_{min}^\rho \rangle \geq E_0$$

concordando com a propriedade de mínimo do estado fundamental. Desta forma:

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi_{min}^\rho | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_{min}^\rho \rangle$$

Subtraindo a interação com o potencial externo, temos:

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi_{min}^\rho | \hat{T} + \hat{U} | \psi_{min}^\rho \rangle$$

Por outro lado, a definição de $\psi_{min}^{\rho_0(\vec{r})}$ leva a relação inversa entre os dois lados da desigualdade acima. Isto é possível apenas se:

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_{min}^{\rho_0(\vec{r})} | \hat{T} + \hat{U} | \psi_{min}^{\rho_0(\vec{r})} \rangle \quad (1.1.13)$$

Então, temos:

$$E_0 = \int v(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} + \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle$$

$$E_0 = \int v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi_{min}^{\rho} | \hat{T} + \hat{U} | \psi_{min}^{\rho} \rangle$$

$$E_0 = \int v(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho_0(\vec{r})]$$

Assim, a densidade eletrônica do estado fundamental leva à energia do estado fundamental. Isto completa a prova deste teorema e, um importante resultado segue da igualdade (1.1.13). Se o estado fundamental é não-degenerado, então $\psi_{min}^{\rho_0(\vec{r})} = \psi_0$ caso contrário $\psi_{min}^{\rho_0(\vec{r})}$ é igual a uma das funções de onda do estado fundamental e as demais podem ser obtidas. A densidade eletrônica do estado fundamental determina, então, as funções de onda do estado fundamental do qual todas as propriedades podem ser calculadas. Estas propriedades são portanto funcionais da densidade. Este teorema pode ser interpretado como uma justificativa formal para se trabalhar com a densidade ao invés da função de onda. Portanto, os dois teoremas da DFT apresentados fornecem uma base teórica que usa a densidade eletrônica como objeto principal e que leva a uma abordagem poderosa para o cálculo das propriedades do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons. O problema agora é encontrar uma aproximação para o funcional $F[\rho(\vec{r})]$, de forma a minimizar $E[\rho(\vec{r})]$ para um potencial externo de interesse.

1.1.1 - As equações de Kohn-Sham

Neste ponto se deve considerar a necessidade de uma maneira para determinar a

densidade eletrônica que minimize o funcional da energia e que possibilite avaliar a energia cinética dos elétrons. Como a interação coulombiana entre os elétrons é de longo alcance e determinada pela expressão clássica, é interessante separá-la e reescrever o funcional da seguinte forma^[1,3]:

$$F[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})] \quad (1.1.1.1)$$

Então o funcional da energia torna-se:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})] \quad (1.1.1.2)$$

onde o funcional $G[\rho(\vec{r})]$ é também um funcional universal como $F[\rho(\vec{r})]$. Agora, não se sabe a forma do funcional $G[\rho(\vec{r})]$ e nem como tratar a energia cinética de um sistema com um gás de elétrons interagentes e não-homogêneo. Para resolver esta questão Kohn e Sham assumiram, em seu artigo de 1965^[3], o funcional da seguinte forma:

$$G[\rho(\vec{r})] = T_\rho[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.1.1.3)$$

Kohn e Sham não sabiam como tratar a energia cinética de um sistema de elétrons interagentes então propuseram uma forma para o funcional $F[\rho(\vec{r})]$ escrevendo a energia cinética dos elétrons como no modelo de Thomas-Fermi para um gás de elétrons homogêneo e não-interagentes $T_\rho[\rho(\vec{r})]$ e, contabilizaram toda a diferença entre a energia cinética dos elétrons interagentes e a energia cinética dos elétrons não-interagentes num termo de energia conhecido como energia de troca e correlação. Este procedimento corresponde a uma aproximação que é chamada de aproximação dos elétrons independentes. Assim $T_\rho[\rho(\vec{r})]$ é a energia cinética de um gás de elétrons homogêneo e não-interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é um funcional que representa todas as correções no modelo devido a

aproximação dos elétrons independentes, isto é, efeitos não-clássicos de troca e correlação relativo a um sistema de muitos corpos. Agora, o funcional da energia para o sistema de elétrons interagentes assume a seguinte forma:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T_\rho[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \geq E_0 \quad (1.1.1.4)$$

Esta é a expressão da energia total para um sistema de muitos elétrons sob a ação de um potencial externo que precisar ser minimizada para chegarmos a energia do estado fundamental E_0 . Usando a propriedade estacionária da equação (1.1.1.4), associada ao vínculo:

$$N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.1.1.5)$$

Kohn e Sham obtiveram um conjunto de equações para elétrons individuais tipo Schrödinger³¹:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) - \epsilon_j \right] \phi_j(\vec{r}) = 0 \quad (1.1.1.6)$$

onde assumem que cada elétron está submetido a um potencial efetivo, e $\phi_j(\vec{r})$ é a função de onda do elétron dentro da aproximação dos elétrons independentes, denotado pelo índice j também chamado de orbital de Kohn-Sham, ϵ_j é o autovalor de Kohn-Sham associado a este elétron e o potencial efetivo é dado por:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.1.1.7)$$

e a densidade eletrônica é definida como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (1.1.1.8)$$

Estas são as equações de Kohn e Sham e são resolvidas de um esquema de cálculo

autoconsistente onde, inicia-se com uma aproximação para $\rho(\vec{r})$ obtida por um conjunto inicial de funções de onda $\phi(\vec{r})$, constroem-se o potencial efetivo, calcula-se os autovalores e os orbitais de Kohn-Sham. A partir destes resultados, calcula-se novamente a densidade eletrônica reconstrói-se o potencial efetivo, compara-se o potencial coulombiano obtido com a parte coulombiana do potencial inicial e repete-se o ciclo até se alcançar a precisão estipulada, como no esquema autoconsistente de Hartree. A teoria de Kohn-Sham pode ser considerada exata quando a densidade eletrônica varia lentamente e quando há a inclusão exata dos efeitos de troca e correlação. O método de cálculo usado para a solução da equação de Kohn e Sham será discutido de forma mais detalhada na seção 1.7, no final deste capítulo.

1.1.2 - Aproximações para a Energia de Troca e Correlação

A exigência de anti-simetria para a função de onda de um sistema de elétrons vem da necessidade da invariância das quantidades mensuráveis através da função de onda, quando as coordenadas de duas partículas são permutadas. Esta exigência dá origem a uma inter-relação entre as coordenadas espaciais e de spin cujas consequências implicam na introdução de termos adicionais no cálculo da energia. Se temos dois elétrons de spins paralelos, componente de spin simétrica, sua componente espacial deve ser anti-simétrica. A anti-simetria da função espacial tem o efeito de uma separação entre os elétrons de mesmo spin,

produzindo uma redução na energia coulombiana do sistema que é conhecida como energia de troca^[6]. Por outro lado a diferença de energia entre um sistema real de muitos elétrons e a energia obtida considerando-se um sistema de elétrons não-interagentes, é a energia de correlação. A energia de troca e correlação geralmente corresponde a uma pequena parcela da energia total de um átomo, molécula ou sólido, porém sua contribuição é muito importante para a representação adequada de um sistema e para tornar a DFT aplicável. Portanto, não se pode desprezar tal fração da energia, deve-se avaliá-la e buscar métodos para inserí-la na determinação da energia do sistema. Sendo assim, aproximações precisas para a energia de troca e correlação tornam-se imprescindíveis para que a DFT possa se adequar às necessidades do estudo de novos sistemas. Algumas abordagens foram desenvolvidas e mostraram-se capazes de fornecer resultados satisfatórios: a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação generalizada do gradiente (GGA).

Na aproximação da densidade local assume-se que a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme num pequeno elemento de volume numa escala compatível com as interações de troca e correlação, assim podemos escrever^[1,4,6] :

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.1.2.1)$$

onde $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme. Apesar da forma como foi apresentado o funcional (1.1.2.1), na aproximação da densidade local proposta por Kohn e Sham^[3] em seu artigo as energias de troca e correlação são tratadas de forma isoladas. A aproximação LDA mostra-se bem sucedida, particularmente para a determinação estrutural de cristais. Uma das abordagens LDA mais utilizadas é a proposta por Ceperley e Alder em 1980^[26], cuja parametrização foi apresentada por Perdew e

Zunger^[27]. Nesta aproximação, para um gás de elétrons homogêneo não polarizados, temos em unidades atômicas:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (1.1.2.2)$$

onde

$$E_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (1.1.2.3)$$

$$E_c = \begin{cases} \frac{-0.423}{1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & \text{para } r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln(r_s) & \text{para } r_s < 1 \end{cases} \quad (1.1.2.4)$$

onde:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.1.2.5)$$

Com o desenvolvimento desse método e a necessidade de se estudar novas estruturas e compostos muito mais complexos do que aqueles investigados inicialmente, e em especial as energias de formação dos materiais, novos esquemas para a aproximação da energia de troca e correlação continuaram a ser desenvolvidos principalmente pelo fato de pressupor a densidade localmente como uniforme, assumido na LDA, não ser bem satisfeito em sistemas mais complexos, caracterizados por densidades eletrônicas altamente localizadas e não-homogêneas, em tais casos, a aplicação da LDA se mostra inadequada para caracterizar as propriedades dos sistemas. Neste contexto, uma das tentativas foi a de incorporar efeitos devidos à não-homogeneidade dos sistemas no funcional da energia de troca e correlação, que é o ponto de partida da aproximação generalizada do gradiente. Apesar de sua relativa simplicidade, a aproximação generalizada do gradiente (GGA) mostrou ser mais adequada do que a aproximação da densidade local (LDA) em alguns casos, como na determinação da

energia de ligação de moléculas e sólidos e energias de barreiras de ativação. As diversas aproximações GGA são variantes de uma função que depende da densidade eletrônica e de seu gradiente. Nesta aproximação, a energia de troca é escrita da seguinte forma:

$$E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.1.2.6)$$

onde $f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$ é uma função analítica parametrizada. As diferenças básicas dos diversos esquemas da aproximação generalizada do gradiente está na forma de parametrização desta função. Neste trabalho se optou pela utilização do esquema proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE)^[28] que tem a seguinte forma:

$$E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{unif}[\rho(\vec{r})] F_x(s) d\vec{r} \quad (1.1.2.7)$$

onde ϵ_x^{unif} é a energia de troca por elétron num gás de elétrons uniforme, em unidades atômicas, temos:

$$\epsilon_x^{unif}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3k_F}{4\pi} \quad (1.1.2.8)$$

onde k_F e $F_x(s)$ são dados pelas expressões:

$$k_F = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3}$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu^2}{\kappa}} \quad \text{com} \quad s = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_F \rho(\vec{r})}$$

$$\kappa = 0.804 \quad \text{e} \quad \mu = 0.21951$$

A energia de correlação é dada por:

$$E_c^{GGA} = \int \rho[\epsilon_c(r_s) + H(r_s, t)] d\vec{r} \quad (1.1.2.9)$$

onde

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi \rho(\vec{r})} \right)^{1/3} \quad t = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_F \rho(\vec{r})} \quad k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$H(r, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right] \quad (1.1.2.10)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left(e^{\frac{-\epsilon_z}{\gamma}} - 1 \right)^{-1}$$

$$\gamma = 0.031091 \quad e \quad \beta = 0.066725$$

1. 2 - A Teoria do Pseudopotencial

Sabe-se que as propriedades físico-químicas dos sólidos são muito mais dependentes dos elétrons que ocupam estados na região mais externa da camada eletrônica do que dos elétrons mais fortemente ligados ao núcleo. Este fato sugere uma separação espacial em duas regiões: uma contendo o núcleo e os elétrons mais fortemente ligados a ele, os chamados elétrons do caroço, e outra contendo os elétrons mais fracamente ligados, os chamados elétrons de valência. Explorando esta separação espacial, conclui-se que os elétrons do caroço exercem uma blindagem sobre o núcleo de forma que os elétrons de valência ficam submetidos a um potencial mais suave que o potencial puramente coulombiano. Parece coerente e muito interessante a idéia de se construir um potencial que represente o potencial exercido pelos elétrons do caroço e pelo núcleo, que atua sobre os elétrons de valência, ao invés de construirmos um sistema oneroso, do ponto de vista computacional, com todos os elétrons. A Teoria do Pseudopotencial explora exatamente a separação entre elétrons de valência e elétrons do caroço propondo um tratamento para a interação elétron-caroço, de

forma que o intenso potencial coulombiano associado ao núcleo e o efeito de blindagem devido aos elétrons do caroço seja substituído por um pseudopotencial mais suave que age sobre um conjunto de pseudofunções de onda ao invés das verdadeiras funções de onda dos elétrons de valência. Assim a Teoria do Pseudopotencial dá conta da construção de um pseudopotencial que substitui integralmente o potencial gerado pelos elétrons do caroço e pelo núcleo, simplificando o tratamento da interação elétron-núcleo dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. A formulação da teoria do pseudopotencial otimiza, portanto, os cálculos de estruturas eletrônicas substituindo o cálculo envolvendo todos os elétrons por um problema mais simples, envolvendo somente elétrons de valência.

A função de onda de um sólido pode ser expandida usando um conjunto discreto de ondas planas, conforme o teorema de Bloch^[29], porém um grande número de ondas planas é necessário para expandir um orbital ligado pois esta representação leva a bruscas oscilações das funções de ondas dos elétrons de valência na região do caroço. A Teoria do Pseudopotencial permite que a função de onda eletrônica seja expandida usando um número muito menor de ondas planas sem a perda da qualidade dos resultados além de proporcionar um tempo menor de execução dos cálculos e de forma geral uma menor demanda computacional.

1. 2. 1 - Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW)

A Teoria do Pseudopotencial baseia-se no método das ondas planas ortogonalizadas que propõe uma função de onda de todos os elétrons como uma combinação de estados de valência e estados do caroço. Os estados de valência representam a região entre os caroços onde o comportamento da função de onda deve ser suave e portanto pode ser obtida por uma quantidade relativamente pequena de ondas planas. Já a região próxima do caroço é obtida por funções de onda tipo atômicas com componentes oscilatórios na região próxima do caroço, assim os estados dos elétrons de valência são escritos como uma parcela de estados de valência mais uma combinação de estados do caroço. A introdução de funções de onda do tipo atômicas se faz necessária já que uma expressão da função de onda eletrônica em termos somente de ondas planas exigiria um número muito grande de termos.

Desde que a função de onda de um elétron em um sólido possa ser escrita como uma combinação linear de ondas planas e de estados eletrônicos mais internos, isto é, não pertencentes aos orbitais de valência, e que a ortogonalidade entre estes estados e a função de onda possa ser mantida, podemos escrever uma função de onda ψ como uma combinação de ondas planas φ e estados ortogonais pertencentes ao caroço φ_c . A proposta é ortogonalizar cada onda plana em relação a todas as funções de onda do caroço. Isso foi feito subtraindo-se de cada onda plana uma combinação linear de estados do caroço, então, podemos escrever^[7]:

$$|\Psi\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c^N b_c |\varphi_c\rangle$$

onde

$$\langle \Psi | \varphi_v \rangle = 0 \Rightarrow b_c = -\langle \varphi_c | \varphi_v \rangle$$

Então,

$$|\Psi\rangle = |\varphi_v\rangle - \sum_c^N |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \varphi_v \rangle = (1 - \hat{P}) |\varphi_v\rangle$$

onde $\hat{P}$ é um operador de projeção dado por:

$$\hat{P} = \sum_c^N |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c|$$

Se definirmos $\hat{H}_0 |\Psi\rangle = \epsilon_0 |\Psi\rangle$ onde $\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{U}$, podemos escrever:

$$\hat{H}_0 |\Psi\rangle = \hat{H}_0 (1 - \hat{P}) |\varphi_v\rangle = \epsilon_0 (1 - \hat{P}) |\varphi_v\rangle$$

$$\hat{H}_0 |\Psi\rangle = \hat{H}_0 |\varphi_v\rangle - \hat{H}_0 \hat{P} |\varphi_v\rangle = \epsilon_0 |\varphi_v\rangle - \epsilon_0 \hat{P} |\varphi_v\rangle$$

$$\hat{H}_0 |\Psi\rangle = \hat{H}_0 |\varphi_v\rangle - \hat{H}_0 \hat{P} |\varphi_v\rangle + \epsilon_0 \hat{P} |\varphi_v\rangle = \epsilon_0 |\varphi_v\rangle$$

$$\hat{H}_0 |\psi\rangle = \hat{H}_0 |\varphi_v\rangle - \sum_c^N \epsilon_c |\varphi_v\rangle \langle \varphi_c | \varphi_v \rangle + \sum_c^N \epsilon_0 |\varphi_v\rangle \langle \varphi_c | \varphi_v \rangle = \epsilon_0 |\varphi_v\rangle$$

$$\hat{H}_0 |\psi\rangle = \hat{H}_0 |\varphi_v\rangle + \sum_c^N (\epsilon_0 - \epsilon_c) |\varphi_v\rangle \langle \varphi_c | \varphi_v \rangle = \epsilon_0 |\varphi_v\rangle$$

Notemos que $(\epsilon_0 - \epsilon_c) > 0$, pois o valor absoluto de ϵ_c é maior que o valor absoluto de ϵ_0 , portanto podemos definir um potencial repulsivo $\hat{V}_r$, dado por:

$$\hat{V}_r = \sum_c^N (\epsilon_0 - \epsilon_c) |\varphi_v\rangle \langle \varphi_c|$$

Assim, o potencial a que os elétrons de valência estão submetidos é um potencial fracamente atrativo, uma consequência do cancelamento do intenso potencial atrativo exercido pelo núcleo e o potencial repulsivo devido aos elétrons do caroço. Cohen e Heine^[8] mostraram que o cancelamento entre o potencial atrativo e o potencial repulsivo pode ser quase que completo na região de caroço, este fato é conhecido como o teorema do cancelamento^[7,8]. Portanto, a idéia de que os elétrons do caroço exercem uma blindagem sobre

o núcleo, vista através do método das ondas planas ortogonalizadas, nos leva a uma alternativa interessante para a otimização do problema, pois nele observa-se claramente, na dedução final, a redução da intensidade do potencial iônico sentido pelos elétrons de valência indicando a possibilidade do tratamento dos elétrons de valência através de um potencial iônico blindado suave conhecido como pseudopotencial.

1.2.2- A obtenção do pseudopotencial

A busca por pseudopotenciais suaves levou ao desenvolvimento de diversos tipos de pseudopotenciais, tais como: os pseudopotenciais empíricos e os pseudopotenciais de primeiros princípios. Os pseudopotenciais de primeiros princípios com conservação da norma possuem a interessante propriedade de serem transferíveis para sistemas diferentes daqueles nos quais eles foram gerados e são utilizados no estudo de estruturas eletrônicas e propriedades do estado fundamental dos sólidos. Eles são construídos a partir de cálculos atômicos que consideram todos os elétrons, do caroço e de valência (*all electrons*), usando uma aproximação esférica para o átomo e resolvendo-se autoconsistentemente as equações de Kohn-Sham radial, dada abaixo.

$$\left\{ \frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + l \frac{(l+1)}{2r^2} + V_{eff}[\rho(\vec{r})] \right\} r R_{nl}(\vec{r}) = \epsilon_{nl} \vec{r} R_{nl}(\vec{r}) \quad (1.2.2.1)$$

A função de onda pode ser separada em partes radial e esférica, sendo $R_{nl}(\vec{r})$ a

parte radial da função de onda no espaço real:

$$\phi_{lm}(\vec{r}) = R_{nl} Y_{lm}(\nu, \varphi) \quad (1.2.2.2)$$

O potencial efetivo aplicado ao elétron, V_{ef} , é escrito como

$$V_{ef}[\rho(\vec{r}), \vec{r}] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho(\vec{r}), \vec{r}] + V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (1.2.2.3)$$

$$V_H[\rho(\vec{r}), \vec{r}] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.2.2.4)$$

onde o primeiro termo da equação (1.2.2.3) acima representa o potencial coulombiano sentido pelo elétron devido ao núcleo de número atômico Z , o segundo é o potencial de Hartree dado pela equação (1.2.2.4) que representa a interação coulombiana entre o elétron em $\vec{r}$ e todos os outros elétrons em $\vec{r}'$ e o último é o potencial de troca e correlação. A densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga dos orbitais ocupados, dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ}^N |R_{nl}(\vec{r})|^2 \quad (1.2.2.5)$$

Uma vez obtido o conjunto de autovalores e funções de onda radiais do sistema com todos os elétrons, as funções de onda de valência são selecionadas e o pseudopotencial com norma conservada é construído seguindo quatro regras básicas que propostas no modelo de Hamann Schluter e Chiang^[9], temos:

- 1) As pseudofunções de onda do pseudopotencial não devem possuir nós e devem ser o mais suave possível;
- 2) A pseudofunção de onda atômica radial normalizada $R_{nl}^{ps}(\vec{r})$ com momento angular l , deve ser igual à função de onda radial normalizada obtida para todos os elétrons $R_{nl}(\vec{r})$ com o mesmo momento angular l , a partir de um raio de corte r_{cl} , o qual

pode ser diferente para funções de onda com diferentes momentos angulares;

- 3) A densidade de carga eletrônica total contida na região esférica delimitada pelo raio de corte r_{cl} , calculada para as funções de onda de valência, deve ser a mesma para as funções de onda obtidas para o átomo com todos os elétrons $R_{nl}(r)$ e as pseudofunções $R_{nl}^{ps}(\vec{r})$.

$$\int_0^{r_{cl}} |R_{nl}^{ps}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_{cl}} |R_{nl}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r} \quad (1.2.2.6)$$

- 4) Os pseudoautovalores ϵ_{nl}^{ps} obtidos das pseudofunções de onda de valência com momento angular l , devem ser iguais aos autovalores ϵ_{nl} obtidos das funções de onda de valência calculadas para o átomo com todos os elétrons.

$$\epsilon_{nl}^{ps} = \epsilon_{nl} \quad (1.2.2.7)$$

Considerando-se um conjunto de pseudofunções de onda e observando-se as quatro regras acima, o pseudopotencial é obtido invertendo-se a equação radial de Kohn-Sham:

$$V_l^{ps}(\vec{r}) = \epsilon_l - l \frac{(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} + \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(r)] \quad (1.2.2.8)$$

Observe que para evitar singularidades no pseudopotencial, a pseudofunção de onda deve ser isenta de zeros conforme a primeira regra. Se os pseudopotenciais forem profundos na região do caroço, isto é, para valores de $\vec{r}$ próximos da origem a pseudofunção de onda deve se comportar como r^l , para evitar singularidades na origem, e ainda, a pseudofunção de onda deve ter derivadas contínuas até a segunda ordem, conforme a equação (1.2.2.8).

O pseudopotencial dado pela equação (1.2.2.8) é blindado pelos elétrons de valência pois inclui os efeitos do termo de Hartree e dos termos de troca e correlação das

pseudofunções de onda de valência. Construído desta forma, ele passa a ser fortemente dependente da configuração dos elétrons de valência e uma maior independência é desejada, já que a intenção é que ele seja transferível a outros sistema, ou seja, que ele possa ser utilizado em meios diferentes do meio atômico em que foi gerado. Assim, podemos remover a blindagem, subtraindo-se da equação acima o termo de Hartree e o termo de troca e correlação calculados a partir das pseudofunções de onda do pseudopotencial blindado, obtendo portanto um pseudopotencial iônico altamente transferível.

$$V_{ion}^{ps}(\vec{r}) = V_I^{ps}(\vec{r}) - V_H^{ps}(\vec{r}) - V_{xc}^{ps}(\vec{r}) \quad (1.2.2.9)$$

Uma das consequências deste procedimento para obter $V_{ion}^{ps}(\vec{r})$ é que cada componente angular da função de onda estará sujeita a um potencial diferente, sendo que os elétrons de valência de diferentes orbitais interagem com a região dos orbitais do caroço de diferentes formas. Além disso, estamos assumindo que os elétrons de valência e os elétrons do caroço possam ser desacoplados no cálculo do potencial de troca e correlação $V_{xc}^{ps}(\vec{r})$ o que é uma aproximação. Para espécies de átomos onde existe um forte acoplamento entre as funções de onda dos elétrons do caroço e as funções de ondas dos elétrons de valência, como por exemplo, sódio, zinco e cobre, é essencial incluir uma correção entre as energias de troca e correlação dos elétrons do caroço e de valência, que será vista posteriormente.

Assim, o pseudopotencial deve ser construído obedecendo as regras propostas por Haman^[9] e de forma que as propriedades de espalhamento, ou deslocamento de fase para as pseudofunções de onda de valência, sejam idênticas às propriedades de espalhamento do caroço, com todos os elétrons ligados ao núcleo para as funções de onda de valência, mas de forma que não possuam nenhum nó na região do caroço. Do lado de fora da região do caroço,

o potencial real e o pseudopotencial devem ser iguais e o espalhamento provocado por ambos deve ser indistinguível.

1. 2. 3 - O Pseudopotencial de Troullier e Martins

A necessidade de encontrar métodos que forneçam pseudopotenciais mais suaves e que descrevam bem as propriedades dos materiais estudados, com uma menor demanda computacional, levou ao desenvolvimento de vários métodos. Em 1991, Troullier e Martins^[10] sugeriram um esquema de geração de pseudopotenciais mais suaves baseados no trabalho proposto por Kerker^[11]. Deste método obtém-se pseudopotenciais de convergência rápida com menor número de ondas planas para descrever os elétrons de valência. A introdução deste método deu-se em grande medida pela necessidade crescente do estudo de metais de transição, cujos pseudopotenciais obtidos pelos métodos de Hamann-Schluter-Schiang^[9] e Bachelet-Hamann-Schluter^[12] não apresentavam resultados satisfatórios, já que nesses métodos a base de ondas planas requeria um número muito grande de componentes, inviabilizando o cálculo.

O modelo de pseudopotencial proposto por Kerker^[11], define a pseudofunção de onda como sendo:

$$R_{nl}^{ps} = \begin{cases} R_{nl}^{real}(r) & \text{para } r \geq r_{cl} \\ r^l e^{[p(r)]} & \text{para } r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (1.2.3.1)$$

onde $p(r)$ é um polinômio de grau 4,

ambos

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i \quad (1.2.3.2)$$

e o coeficiente c_1 é suprimido para evitar uma singularidade em $r = 0$.

Assim, o pseudopotencial blindado da equação (1.2.2.8) pode ser escrito em função dos polinômios $p(r)$ como sendo:

$$V_l^{ps}(r) = \begin{cases} V_{real}(r) & \text{para } r \geq r_{cl} \\ \epsilon_l + \frac{(l+1)}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{para } r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (1.2.3.3)$$

e que

nanda

ins^[10]

balho

a com

deste

sição,

helet-

base

ulo.

onda

Troullier e Martins^[10], aprimoraram o método de Kerker aumentando a ordem do polinômio $p(r)$ para ordem 6 em r^2 :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (1.2.3.4)$$

onde os coeficientes com expoentes ímpares foram suprimidos e os sete coeficiente são determinados pelas seguintes condições:

1º) Conservação da norma para a carga na região de raio r_{cl} .

$$2c_0 + \ln \left(\int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} e^{[2p(r)-2c_0]} dr \right) = \ln \left(\int_0^{r_{cl}} |R_{nl}^{real}|^2 r^2 dr \right) \quad (1.2.3.5)$$

2º) A continuidade das pseudofunções de onda e suas primeiras quatro derivadas em r_{cl} , o

que impõe a continuidade do potencial $V_l^{ps}(r)$ e suas primeiras derivadas em r_{cl} .

$$p(r_{cl}) = \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{(l+1)}} \right]$$

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}}$$

$$p''(r_{cl}) = 2V_{real}(r_{cl}) - 2\epsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2$$

$$p'''(r_{cl}) = 2V'_{real}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2} p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl})$$

$$p''''(r_{cl}) = 2V''_{real}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3} p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2} p''(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'''(r_{cl}) + \dots$$

$$-2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl})$$

onde $V_{real}(r)$ é o potencial atômico blindado para todos os elétrons, $P(r) = rR_{nl}^{real}(r)$ e o símbolo $\{ ' \}$ representa a derivada em relação a r .

3ª) A condição de suavidade do pseudopotencial está relacionada com a condição de curvatura zero na origem com $V_l''^{ps}(0) = 0$ a qual é dada pela seguinte equação:

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0$$

que assegura um bom comportamento na origem sem singularidades.

A grande vantagem deste método é a diminuição do tamanho da base de ondas planas necessária para a convergência da energia total. Este esquema deu origem a pseudopotenciais eficientes e precisos com resultados como os dos melhores métodos incluindo todos os elétrons quando aplicados para elementos da primeira coluna da tabela periódica e para os metais de transição.

1. 2.4 - Correção não-linear de caroço

Como mostrado anteriormente, no formalismo do funcional da densidade, a energia total do estado fundamental é dada como um funcional da densidade de carga eletrônica total,

$$E_v[\rho(\vec{r})] = T_\rho[\rho(\vec{r})] + E_{ion}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{ex}[\rho(\vec{r})] \quad (1.2.4.1)$$

onde os termos acima são respectivamente, a energia cinética dos elétrons não-interagentes, a interação coulombiana entre íons e elétrons, de elétrons com elétrons e a energia de troca e correlação. De forma explícita podemos escrever:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = T_\rho[\rho(\vec{r})] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \epsilon_{ex}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.2.4.2)$$

Vimos também que a função de onda de um sólido pode ser escrita com uma combinação envolvendo estados dos elétrons do caroço e estados dos elétrons de valência, desde que não haja superposições entre estes estados. Com a densidade eletrônica podemos aplicar o mesmo raciocínio já que há uma relação unívoca entre a densidade eletrônica e a função de onda, ou seja, podemos definir uma densidade eletrônica de valência e uma densidade eletrônica do caroço. Agindo dessa forma, as interações entre os elétrons do caroço e os elétrons da valência ficam implícitas no pseudopotencial o que implica na linearização da interação entre os elétrons do caroço e os de valência.

Tal fato não é problema quando as densidades eletrônica de caroço e valência são bem separadas no espaço, mas no caso destas densidades apresentarem superposições, haverá a introdução de erros no cálculo da energia total e limitações na propriedade de transferência do pseudopotencial. A separação de estados de valência e estados do caroço nem sempre é possível, principalmente quando se trata elementos como metais alcalinos, grupo IIB, e principalmente os elementos que tenham orbitais “d” do caroço muito próximos da valência

como o caso do In e nesses casos, é muito importante que se considere o ativo papel dos estados do caroço nas ligações.

Para contabilizar esses efeitos pode-se atuar de duas maneiras: 1) considerando os estados de caroço superposicionados como parte da valência ou 2) incluir os efeitos desta superposição como uma perturbação. A primeira abordagem se torna possível com a escolha de pseudopotenciais suaves, mas com um significativo aumento na demanda computacional. A segunda abordagem é muito mais fácil de implementar e tem se mostrado muito eficiente em reproduzir bons resultados em cálculos da energia total e propriedades do estado fundamental.

No esquema proposto por Zunger^[31] a energia de troca e correlação é definida de forma depende da densidade local de spin, bem como da densidade de carga, esta dependência leva a introdução de termos adicionais não-lineares que resultam em desvios no esquema. Para contornar tais desvios, Louie, Froyen e Cohen propuseram em 1982^[32] uma nova aproximação, que foi denominada simplesmente por correção não-linear de caroço.

Como vimos anteriormente, o pseudopotencial iônico é obtido a partir do potencial atômico subtraindo-se deste último os potenciais Coulombianos e de troca e correlação dos elétrons de valência através da pseudodensidade de carga de valência $\rho^v(\vec{r})$. Assim, para um dado componente de spin σ e um dado componente de momento angular l, o potencial iônico é dado pela equação (1.2.2.9), se incluirmos nessa equação a dependência local do spin, teremos:

$$V_{ion}^{l,\sigma}(\vec{r}) = V^{l,\sigma}(\vec{r}) - V_{ce}[\rho^v(\vec{r})] - V_{xc}[\rho^v, \xi^v(\vec{r})] \quad (1.2.4.3)$$

onde

$$\xi^v(\vec{r}) = \frac{\rho_{up}^v(\vec{r}) - \rho_{down}^v(\vec{r})}{\rho^v(\vec{r})} \quad (1.2.4.4)$$

é a polarização do spin das cargas de valência e $\rho_{up}^v(\vec{r})$ e $\rho_{down}^v(\vec{r})$ representam as respectivas densidades eletrônicas de valência com spin para cima e com spin para baixo. Potenciais iônicos gerados desta maneira para casos não-magnéticos, ou seja, quando $\xi=0$, mostram resultados bastante precisos. Notemos que uma prerrogativa para expressar o potencial iônico conforme a equação (1.2.4.3) é o desacoplamento dos estados do caroço e da valência na determinação do potencial a de troca e correlação, conforme foi citado na seção anterior, e que portanto o desacoplamento de estados é responsável por gerar a dependência em spin do pseudopotencial iônico, notemos ainda que o esquema descrito nas equações acima assume a aproximação do “caroço congelado”, onde os estados do caroço são considerados inertes em relação às interações com os elétrons de valência.

A aproximação do caroço congelado implica na determinação de um pseudopotencial iônico único que é independente da polarização do spin dos estados de valência, mas se a separação de estados do caroço e da valência não for possível, uma correção nas densidades do caroço e da valência se torna necessária. Na abordagem de Hamann, Schlüter e Chiang^[9] o potencial total de troca e correlação é implicitamente escrito através da identidade:

$$V_{xc}^\sigma(\rho^v + \rho^c, \xi) = [V_{xc}^\sigma(\rho^v + \rho^c, \xi) - V_{xc}^\sigma(\rho^v, \xi^v)] + V_{xc}^\sigma(\rho^v, \xi^v) \quad (1.2.4.5)$$

onde

$$\xi(\vec{r}) = \frac{\rho_{up}^v(\vec{r}) - \rho_{down}^v(\vec{r})}{\rho^v(\vec{r}) - \rho^c(\vec{r})} \quad (1.2.4.6)$$

Nesta abordagem há a inclusão de propriedades do caroço diferentemente de como a polarização foi definida na equação (1.2.4.4). Como V_{xc} é uma função não linear da

densidade de carga e a carga de valência não se anula, o pseudopotencial iônico é portanto dependente da configuração de valência conforme observamos na equação (1.2.4.5). Isto é indesejável por diminuir a propriedade de transferência do pseudopotencial iônico. Esta dependência pode ser removida bastando substituir na equação (1.2.4.3) a identidade (1.2.4.5). Assim obtemos:

$$V_{ion}^{l,\sigma}(\vec{r}) = V^{l,\sigma}(\vec{r}) - V_{ex}[\rho^v(\vec{r})] - V_{xc}[\rho^v(\vec{r}) + \rho^c(\vec{r}), \xi(\vec{r})] \quad (1.2.4.7)$$

Onde o potencial de troca e correlação, incluindo o termo não-linear de interação entre caroço e valência foi subtraído do potencial atômico resultando em um potencial iônico altamente transferível e essencialmente independente da polarização de spin de valência e do protótipo da configuração eletrônica. Na aplicação do novo pseudopotencial iônico, a carga de caroço deve ser adicionada a carga de valência sempre que o potencial de troca e correlação e a energia são computados. Em aplicações envolvendo átomos não há qualquer dificuldade em se representar a carga de caroço, mas no caso de cristais há dois pontos críticos a serem considerados. Em qualquer cálculo envolvendo a teoria do pseudopotencial existem pequenos erros, que são inevitáveis e ocorrem no cálculo da densidade de carga de valência. Normalmente tal desvio leva a erros desprezíveis na energia total. Todavia quando a carga de caroço é adicionada, qualquer imprecisão na densidade de carga de valência dentro do caroço é multiplicada pela carga do caroço e o erro na energia cresce proporcionalmente. Para garantir a precisão do cálculo, é necessário tratar o efeito da carga do caroço, o mais comum e prático é tratá-la como uma perturbação, de forma que alterações na energia total como resultado dessa correção sejam pequenas. Além disso, deve-se considerar que na implementação do método de expansão em ondas planas, é interessante representar as

quantidades no espaço de Fourier. Apesar da carga total do caroço não fazer parte da hamiltoniana, sua representação no espaço de Fourier seria desejável. Porém esta representação torna-se impraticável devido a necessidade de utilização de componentes de Fourier de altas ordens em sua transformação.

Felizmente em ambos os casos a carga do caroço tem efeito significativo apenas onde as densidades de carga do caroço e valência tem a mesma ordem de grandeza, o que exclui as redondezas do núcleo. Assim, é permitido substituir a densidade de carga total do caroço por uma densidade parcial, que é a densidade de carga verdadeira fora de um raio r_0 e arbitrária na região interna. Na prática este raio localiza-se onde a densidade de carga de caroço é uma ou duas vezes maior que a densidade de carga de valência. Dentro da região definida por r_0 , funções de Bessel esféricas de ordem zero j_0 são utilizadas, devido a facilidade em efetuar as operações de transformações entre o espaço direto e o de Fourier, encontrando-se com a densidade de carga verdadeira em r_0 . Dessa forma, a carga de caroço nas equações (1.2.4.5) e (1.2.4.6) é substituída por:

$$\rho_{\text{parcial}}^c(\vec{r}) = \begin{cases} A \frac{\sin(Br)}{r} & \text{para } r < r_0 \\ \rho^c(r) & \text{para } r > r_0 \end{cases} \quad (1.2.4.8)$$

onde A e B são determinados pelo valor da densidade de carga de caroço em r_0 , bem como de seu gradiente neste mesmo ponto. Esta correção é chamada comumente de correção não-linear do caroço.

1.3 - A Energia Total no Espaço dos Momentos

O cálculo da energia total para um cristal pode ser mais coerentemente realizado quando se explora as propriedades de simetria da rede que forma o cristal e a periodicidade das funções. Um cálculo envolvendo integrais com infinitos termos, por exemplo, pode ser substituído por somas discretas restritas a uma célula unitária que é repetida infinitamente no espaço. O formalismo proposto por Ihm, Zunger e Cohen em 1979^[29], permite que as expressões mais relevantes da energia total do cristal sejam representadas no espaço dos momentos, onde os termos da energia total são escritos por meio de somas sobre os vetores da rede recíproca $\vec{G}$. Neste formalismo as pseudofunções de onda de um elétron são substituídas por pseudofunções de onda de Bloch^[28] $\Phi_{n,k}$, que possuem a periodicidade da rede e que são escritas usando-se um conjunto de ondas planas, na seguinte forma:

$$\Phi_{n,k}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c \Omega}} \sum_{\vec{G}} C_n(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (1.3.1)$$

onde Ω é o volume da célula unitária e N_c o número de células unitárias contidas no cristal. $\vec{G}$ é um vetor da rede recíproca e $C_n(\vec{k} + \vec{G})$ são os coeficientes de expansão que são interpretados como componentes de Fourier da pseudofunção de onda. A energia total do cristal dentro do formalismo da DFT e da teoria do pseudopotencial é escrita como:

$$E_{total} = T_{cin}^0 + E_{e-ion} + E_{ee} + E_{ex} + E_{ion-ion} \quad (1.3.2)$$

onde T_{cin}^0 é a energia cinética dos elétrons não-interagentes, E_{e-ion} é a energia de interação dos elétrons com os íons do cristal, considera-se que os elétrons estão submetidos a um

potencial externo originário dos íons que compõem o cristal, E_{ee} é a energia de interação entre os elétrons e E_{xc} é a energia de troca e correlação e $E_{ion-ion}$ é a energia de interação entre os íons da rede. A parcela da energia $E_{ion-ion}$ pode ser escrita de maneira precisa e rigorosa considerando-se íons pontuais esfericamente simétricos e afastados periodicamente o suficiente para não haver superposições entre eles.

Já que a função de onda de uma partícula de um sistema sujeito a um potencial periódico pode ser escrita no espaço dos momentos usando-se um conjunto de ondas planas de Bloch conforme a equação (1.3.1), podemos escrever a densidade de carga para cada ponto k sobre todos os pontos k s da primeira zona de Brillouin, usando uma transformada:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} \rho(\vec{k}) d^3k = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3k \sum_{j, ocup} f_{i,j} \sum_i |\Phi_{i,k}|^2 \quad (1.3.3)$$

onde o fator de ocupação $f_{i,j}$ é dado pela distribuição de Fermi^[28]. Substituindo a expansão em ondas planas dadas pela equação (1.3.1) na equação acima, temos:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3k \sum_{j, ocup} f_{i,j} \sum_i \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} c_{i, \vec{G} + \vec{k}}^* c_{i, \vec{G} + \vec{k}} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}} \quad (1.3.4)$$

A integral sobre todos os pontos k s dentro da primeira zona de Brillouin pode ser substituída por uma soma sobre um conjunto de pontos especiais com um fator de peso w_k que varia sua magnitude para cada ponto k de acordo com sua representatividade dentro da zona de Brillouin. Este conjunto de pontos k s dados na região da primeira zona de Brillouin é denominado de pontos especiais conforme proposto por Chadi e Cohen^[33] e Monkhorst e Pack^[34] que desenvolveram métodos para gerar conjuntos de pontos especiais representativos da primeira zona de Brillouin que serão detalhados na próxima seção. Assim, podemos escrever:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_k w_k \sum_{j, \text{ocup}} f_{i,j} \sum_i \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} c_{i, \vec{G}'+\vec{k}}^* c_{i, \vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}-\vec{G}') \cdot \vec{r}} \quad (1.3.5)$$

Sendo o cristal um sistema periódico, podemos escrever a densidade de carga como uma série de Fourier no espaço dos momentos:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (1.3.6)$$

e para identificarmos as componentes de Fourier $\rho(\vec{G})$ da densidade de carga no espaço dos momentos, comparamos as equações (1.3.5) e (1.3.6) acima e encontramos:

$$\rho(\vec{G}') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_k w_k \sum_{j, \text{ocup}} f_{i,j} \sum_i c_{i, \vec{G}'+\vec{k}}^* c_{i, \vec{G}+\vec{k}} \delta_{\vec{G}-\vec{G}', \vec{G}} \quad (1.3.7)$$

Logo, a densidade de carga pode ser expressa no espaço dos momentos através das componentes de Fourier definidas acima.

$$\rho(\vec{G}' - \vec{G}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_k w_k \sum_{j, \text{ocup}} f_{i,j} \sum_i c_{i, \vec{G}'+\vec{k}}^* c_{i, \vec{G}+\vec{k}} \quad (1.3.8)$$

Para começar a tarefa de escrever a energia total usando as propriedades de simetria e periodicidade da rede direta e expressando seus termos no espaço dos momentos, retomamos as equações (1.2.4.2) e (1.3.1) e escrevemos a energia total de um cristal termo a termo:

$$T_\rho[\rho(\vec{r})] = \sum_i \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) \psi_i(\vec{r}) \quad (1.3.9)$$

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.3.10)$$

$$E_{e-ion}[\rho(\vec{r})] = \int \psi_i^*(\vec{r}) U_{ps,i}(\vec{r} - \vec{R}_\mu) \hat{P}_i \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.3.11)$$

$$E_{ion-ion}(\vec{R}_\mu, \vec{R}_\nu) = \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|} \quad (1.3.12)$$

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.3.13)$$

Onde $\psi_i(\vec{r})$ representa a pseudofunção de onda do elétron de valência, a

pseudodensidade de carga de valência é dada pela equação (1.3.8), $\hat{P}_l$ que aparece na equação (1.3.11) é o operador projeção do momento angular l e U_{μ} a energia de interação entre o caroço e os elétrons de valência. Os índices μ e ν representam as espécies dos íons e Z_μ , Z_ν são as cargas elétricas de valência associadas às espécies e os vetores $\vec{R}_\mu$ e $\vec{R}_\nu$ são vetores da rede direta que localizam os íons. Assim, podemos escrever:

$$E_{total}[\rho(\vec{r})] = \sum_i \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \dots$$

$$+ \int \psi_i^*(\vec{r}) U_{\mu,l}(\vec{r}-\vec{R}_\mu) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|} \quad (1.3.14)$$

Neste ponto podemos derivar uma equação para um único elétron tipo Schrödinger, obtida variacionalmente da equação da energia total acima, é dada por:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{\mu,l} U_{\mu,l}(\vec{r}-\vec{R}_\mu) \hat{P}_l + \int d^3\vec{r}' \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.3.15)$$

O termo que representa a energia de interação entre os íons (1.3.12) é uma interação de longo alcance e o tratamento matemático dado a ele, proposto por Ewald^[7], fornece um método de rápida convergência baseado na seguinte identidade:

$$\sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R}_1 + \vec{R} - \vec{R}_2|} = \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \int_0^\xi e^{\left[-\frac{|\vec{G}|^2}{4\rho^2} + i(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) \cdot \vec{G} \right]} \frac{1}{\rho^3} d\rho + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{R}} \int_\xi^\infty e^{\left[-|\vec{R}_1 + \vec{R} - \vec{R}_2|^2 \rho^2 \right]} d\rho \quad (1.3.16)$$

Onde $\vec{R}$ representam os vetores da rede direta, $\vec{G}$ os vetores da rede recíproca e Ω o volume da célula unitária. Esta expressão é válida para todo valor positivo de ξ e fornece a energia coulombiana entre um íon posicionado em $\vec{R}_1$ e uma rede de átomos posicionada em $\vec{R}_2$. Para um valor apropriado de ξ , as duas integrais tornam-se rapidamente convergentes em seus respectivos espaços, permitindo o cálculo com a utilização

de apenas alguns vetores de cada espaço. Como o potencial coulombiano médio é nulo pois o cristal é neutro, a contribuição da energia coulombiana da rede de íons, dada pelo sistema para $\vec{G}=\vec{G}'$, deve ser removida para fornecer a energia total correta da interação íon-íon, assim temos:

$$\mathcal{V}_{Ewald} = \frac{1}{2} \sum_{I,J,I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{1}{2\Omega} \lim_{\vec{G} \rightarrow \vec{G}'} \frac{4\pi Z_I Z_J}{|\vec{G} - \vec{G}'|^2} \quad (1.3.17)$$

Como $\mathcal{V}_{Ewald}$ representa a energia coulombiana obtida pelo método de Ewald, então o segundo termo da equação (1.3.17), que é um termo divergente que corrige o valor da energia quando $\vec{G} \rightarrow \vec{G}'$, necessita de um tratamento mais cuidadoso e será mostrado posteriormente. O termo $\mathcal{V}_{Ewald}$ pode ser escrito sem o termo divergente, utilizando-se a identidade (1.5.15):

$$\mathcal{V}_{Ewald} = \frac{1}{2} \sum_{I,J,I \neq J} Z_I Z_J \left[\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{1}{|\vec{G}|^2} \cos(\vec{G} \cdot (\vec{R}_I - \vec{R}_J)) e^{-\frac{|\vec{G}|^2}{4\xi^2}} - \frac{\pi}{\xi^2 \Omega} + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}(\xi |\vec{R} + \vec{R}_I - \vec{R}_J|)}{|\vec{R} + \vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{2\xi}{\sqrt{\pi}} \delta_{I,J} \right] \quad (1.3.18)$$

Sendo ξ um parâmetro que controla a convergência das somas em $\vec{G}$ e $\vec{R}$ e $\text{erfc}(x)$ a função erro complementar. Substituindo a função de onda dada pela equação (1.3.1) na equação (1.3.9) chegamos a um termo de energia cinética escrito como:

$$T = \sum_i \sum_{\vec{G}} \frac{|\vec{G} + \vec{k}|^2}{2} |c_{i,\vec{G}+\vec{k}}|^2 \quad (1.3.19)$$

A energia de interação coulombiana entre os elétrons pode ser calculada usando a equação de Poisson $\nabla^2 V_{ee}(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r})$ aplicada ao potencial entre os elétrons:

$$V_{ee}(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.3.20)$$

Usando a pseudodensidade de carga, chegamos a:

$$V_{ee}(\vec{G}) = \frac{8\pi\rho(\vec{G})}{|\vec{G}|^2} \quad (1.3.21)$$

Logo, a energia de interação coulombiana entre os elétrons é escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = \frac{1}{2} \Omega \sum_{\vec{G}} V_{ee}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \quad (1.3.22)$$

Para o termo da energia de interação entre os elétrons e os íons, temos que:

$$V_{e-ion} = \sum_{\mu,l} \hat{U}_{ps,l}(\vec{r}-\vec{R}_{\mu}) \hat{P}_l \quad (1.3.23)$$

Assumindo a periodicidade deste potencial, o teorema de Bloch nos diz que

$\hat{U}_{ps,l}(\vec{r}-\vec{R}_{\nu}) = \hat{U}_{ps,l}(\vec{r})$ e que $\psi(\vec{r}+\vec{R}_{\nu}) = \mu(\vec{R}_{\nu})\psi(\vec{r})$, então podemos escrever:

$$E_{e-ion}[\rho(\vec{r})] = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}+\vec{R}_{\nu}) \hat{U}_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}+\vec{R}_{\nu}) d\vec{r} \quad (1.3.24)$$

Usando uma base de ondas planas para escrever a função de onda $\psi_i(\vec{r}+\vec{R}_{\nu})$, temos:

$$\psi_i(\vec{r}+\vec{R}_{\nu}) = \psi_{i,k}(\vec{r}+\vec{R}_{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})(\vec{r}+\vec{R}_{\nu})} \quad (1.3.25)$$

Substituindo na equação (1.3.24), temos

$$E_{e-ion}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} \frac{1}{\Omega} c_i^*(\vec{k}+\vec{G}') c_i(\vec{k}+\vec{G}) \int \sum_{\mu} e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')(\vec{r}+\vec{R}_{\nu})} \hat{U}_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l e^{i(\vec{k}+\vec{G})(\vec{r}+\vec{R}_{\nu})} d^3\vec{r}$$

Separando em partes dependentes de $\vec{r}$ e $\vec{R}_{\nu}$ e escrevendo $\Omega = Nv$, onde v é o volume ocupado por uma partícula, temos:

$$E_{e-ion}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} c_i^*(\vec{k}+\vec{G}') c_i(\vec{k}+\vec{G}) \sum_{\nu} \frac{1}{Nv} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{R}_{\nu}} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} \hat{U}_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}$$

$$E_{e-ion}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} c_i^*(\vec{k}+\vec{G}') c_i(\vec{k}+\vec{G}) S(\vec{G}-\vec{G}') \hat{U}_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}} \quad (1.3.26)$$

onde:

$$S(\vec{G}-\vec{G}') = \sum_{\vec{R}_v} \frac{1}{N} e^{i(\vec{G}-\vec{G}') \cdot \vec{R}_v} \quad (1.3.27)$$

é chamado de fator de estrutura e o operador é dado por:

$$U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}} = \frac{1}{v} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} U_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (1.3.28)$$

Podemos escrever este termo usando harmônicos esféricos, fazendo uso da seguinte identidade:

$$e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r})} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} i^l j_l(qr) Y_{lm}(\hat{q}) Y_{lm}(\hat{q}) \quad (1.3.29)$$

onde $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}$, $q' = k' + G'$, $j_l(qr)$ são funções esféricas de Bessel e $Y_{lm}(\hat{q})$ os harmônicos esféricos, então:

$$U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}} = \frac{1}{v} \int_0^\infty j_l(qr) U_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l j_l(q'r) r^2 d^3\vec{r} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{q}) Y_{lm}^*(\hat{q}'r) \quad (1.3.30)$$

Podemos, ainda, substituir a soma sobre os harmônicos esféricos da equação acima, utilizando o seguinte teorema de adição dos harmônicos esféricos:

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{q}) Y_{lm}^*(\hat{q}') = \frac{(2l+1)}{4\pi} p_l(\hat{q} \cdot \hat{q}') \quad (1.3.31)$$

onde $p_l(\hat{q} \cdot \hat{q}')$ é um polinômio de Legendre cujo argumento é $\cos(\gamma) = \frac{[(\vec{k} + \vec{G})(\vec{k} + \vec{G}')] \cdot [(\vec{k} + \vec{G}) \cdot (\vec{k} + \vec{G}')] }{|\vec{k} + \vec{G}| \cdot |\vec{k} + \vec{G}'|}$

assim, temos:

$$U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}} = \frac{1}{v} \frac{(2l+1)}{4\pi} p_l(\cos(\gamma)) \int_0^{\infty} j_l(qr) U_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l j_l(q'r) r^2 d^3\vec{r} \quad (1.3.32)$$

É conveniente decompor o pseudopotencial $U_{ps,i}(\vec{r})\hat{P}_i$ em uma parte local e outra não-local, uma maneira de fazer isso é escrever expressão na seguinte forma:

$$\sum_l U_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l = U_{ps}(\vec{r}) + \sum_l (U_{ps,l}(\vec{r}) - U_{ps}(\vec{r})) \hat{P}_l = U_{ps}(\vec{r}) + \sum_l U'_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (1.3.33)$$

onde $U_{ps}(\vec{r})$ representa a parte local e $\sum_l U'_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l$ a parte não-local do pseudopotencial. Atribui-se à parte puramente local a representação das interações de longo alcance, enquanto que a parte não-local atribui-se as interações de curto alcance. Se combinarmos as equações (1.3.32) e (1.3.33), temos:

$$U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}} = \frac{1}{v} \frac{(2l+1)}{4\pi} p_l(\cos(\gamma)) \int_0^\infty j_l(qr) \left\{ U_{ps}(\vec{r}) + \sum_l U'_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l \right\} j_l(q'r) r^2 d^3\vec{r} \quad (1.3.34)$$

Separando os termos, temos:

$$U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}}^{local} = \frac{1}{v} \frac{(2l+1)}{4\pi} p_l(\cos(\gamma)) \int_0^\infty j_l(qr) U_{ps}(\vec{r}) j_l(q'r) r^2 d^3\vec{r} \quad (1.3.35)$$

$$U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}}^{n\acute{o}o-local} = \frac{1}{v} \frac{(2l+1)}{4\pi} p_l(\cos(\gamma)) \int_0^\infty j_l(qr) \sum_l U'_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l j_l(q'r) r^2 d^3\vec{r} \quad (1.3.36)$$

Assim, podemos escrever a equação (1.3.24) como:

$$E_{e-ion}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} c_i^*(\vec{k}+\vec{G}') c_i(\vec{k}+\vec{G}) S(\vec{G}-\vec{G}') [U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}}^{local} + U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}}^{n\acute{o}o-local}] \quad (1.3.37)$$

Logo, temos:

$$E_{e-ion}[\rho(\vec{r})] = \Omega \left\{ \sum_{\vec{G}} S(\vec{G}) U_{ps}^{local}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right\} \times \dots \left\{ \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} c_i^*(\vec{k}+\vec{G}') c_i(\vec{k}+\vec{G}) S(\vec{G}-\vec{G}') U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}}^{n\acute{o}o-local} \right\} \quad (1.3.38)$$

A energia de troca e correlação pode ser calculada usando aproximações conforme vimos anteriormente, LDA ou GGA. De forma análoga à equação (1.3.20), escrevemos:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int V_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (1.3.39)$$

o que resulta em:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \sum_{\vec{G},\vec{G}'} \rho(\vec{G}'-\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}'-\vec{G}) \quad (1.3.40)$$

Assim, juntando as equações (1.3.19), (1.3.22), (1.3.38) e (1.3.40), chegamos à energia total dos elétrons, temos:

$$E_{total}^{el} = \sum_i \sum_{\vec{G}} \frac{|\vec{G} + \vec{k}|^2}{2} |c_{i, \vec{G} + \vec{k}}|^2 + \frac{1}{2} \Omega \sum_{\vec{G}} V_{ee}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \Omega \left[\sum_{\vec{G}} S(\vec{G}) U_{ps}^{local}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right] \times \dots$$

$$\dots \left[\sum_{i, l, \vec{G}, \vec{G}'} c_i^*(\vec{k} + \vec{G}') c_l(\vec{k} + \vec{G}) S(\vec{G} - \vec{G}') U_{ps, l, \vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}}^{n\tilde{a}o-local} \right] + \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \rho(\vec{G}' - \vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}' - \vec{G})$$

(1.3.41)

Devemos considerar neste ponto que são necessárias algumas passagens matemáticas para o cálculo de energia total do cristal, já que $V_{ee}(0)$, $U_{ps}(0)$ e o termo da energia de interação entre os fons $E_{fon-fon}$, dado pela equação (1.3.12), apresentam termos divergentes, como mostrado na equação (1.3.17). Para contornar tais divergências, resolve-se primeiro a equação do tipo Schrödinger para uma partícula no espaço dos momentos com $V_{ee}(0)$ e $U_{ps}(0)$ tidos como zero, o que corresponde a fazer um reescalonamento do potencial. Esta equação é dada por:

$$\sum_{\vec{G}'} [(\vec{k}_i + \vec{G}')^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{\vec{G}\vec{G}'}^i] \Phi(\vec{k} + \vec{G}') = \epsilon_i \Phi(\vec{k} + \vec{G}') \quad (1.3.42)$$

onde

$$V_{\vec{G}\vec{G}'}^i = V_{ee}(\vec{G}' - \vec{G}) + V_{xc}(\vec{G}' - \vec{G}) + S(\vec{G}' - \vec{G}) [U_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) + \sum_i U'_{ps, l, \vec{k}_i + \vec{G}', \vec{k}_i + \vec{G}}] \quad (1.3.43)$$

Este reescalonamento arbitrário é compensado se considerarmos que para pequenos valores de $|\vec{G}|$, o potencial local tem a forma:

$$U_{ps}(\vec{G}) = -\frac{8\pi Z}{v|\vec{G}|^2} + \alpha_1 + \text{termos de ordem superior em } \vec{G} \quad (1.3.44)$$

onde a constante α_1 determina o grau de repulsão do pseudopotencial e é dado por:

$$\alpha_1 = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} [U_{ps}(\vec{G}) + \frac{8\pi Z}{v|\vec{G}|^2}] = \frac{1}{v} \int [U_{ps}(\vec{G}) + \frac{2Z}{\vec{r}}] d^3 \vec{r} \quad (1.3.45)$$

A partir da expansão em $\vec{G}$ da densidade de carga, pode-se definir β :

$$\rho(\vec{G}) = \frac{Z}{v} + \beta |\vec{G}|^2 + \text{termos de ordem superior em } \vec{G} \quad (1.3.46)$$

Da equação (1.3.21) obtém-se que :

$$\beta = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{v}{8\pi} (V_{ee}(\vec{G}) - \frac{8\pi Z}{v|\vec{G}|^2}) = \frac{v}{8\pi\Omega} \int d^3\vec{r} \int \left[\frac{2\rho(\vec{r}) - (\frac{Z}{v})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] d^3\vec{r}' \quad (1.3.47)$$

Apesar de sua forma complicada, o cálculo de β na expressão final não é necessário, já que os termos de interação entre os elétrons e entre os elétrons e prótons que contém β anulam-se mutuamente. A energia por átomo entre os íons da rede é normalmente escrita assumindo que o potencial coulombiano médio é zero:

$$\frac{1}{2} \sum_v \frac{2Z^2}{|\vec{R}_v|^2} = \gamma_{Ewald} + \frac{1}{2} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{8\pi Z^2}{|\vec{G}|^2} \quad (1.3.48)$$

ou seja:

$$\gamma_{Ewald} = \frac{1}{2} \sum_v \frac{2Z^2}{|\vec{R}_v|^2} - \frac{1}{2} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{8\pi Z^2}{|\vec{G}|^2} = \frac{1}{2} \left(\sum_v \frac{2Z^2}{|\vec{R}_v|^2} - \frac{1}{v} \int \frac{2Z^2}{\vec{r}} d^3\vec{r} \right) \quad (1.3.49)$$

onde os termos onde $\vec{R}_v=0$ foram excluídos da somatória. Combinando as equações (1.3.21), (1.3.44), (1.3.46) e (1.3.47), temos a energia por átomo advinda dos três termos divergentes tomando-se $S(0)=1$, que é dada por:

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} v \left[\frac{1}{2} V_{ee}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + U_{ps}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_v \frac{2Z^2}{|\vec{R}_v|^2} &= \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{v}{2} \frac{8\pi \left[\frac{Z}{v} + \beta |\vec{G}|^2 \right]^2}{|\vec{G}|^2} + \dots \\ &\dots + v \left(\frac{-8\pi Z}{v|\vec{G}|^2} + \alpha_1 \right) \left(\frac{Z}{v} + \beta |\vec{G}|^2 \right) + \frac{1}{2} \frac{8\pi Z^2}{v|\vec{G}|^2} + \gamma_{Ewald} = \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \end{aligned} \quad (1.3.50)$$

Assim, chegamos à expressão da energia total por átomo:

$$E_{total} = \frac{1}{N} \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} v \sum_{\vec{G} \neq 0} V_{ee}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) - \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V_{sc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \quad (1.3.51)$$

O primeiro termo no lado direito é a soma dos autovalores eletrônicos dos estados

ocupados obtidos da solução da equação (1.3.41); o segundo e terceiro termos correspondem às correções devido a contagem dupla das interações entre os elétrons. O quarto termo é a correção advinda da pseudo natureza do potencial, e o último termo corresponde a energia de interação coulombiana entre os íons. A contribuição devido ao pseudopotencial não local aparece apenas indiretamente através da estrutura de faixas dos autovalores, dos valores de ϵ_i e através da densidade de carga $\rho(\vec{G})$. Devido a não unicidade do pseudopotencial, α_i pode depender da escolha do pseudopotencial. Para que o método do pseudopotencial faça sentido, a energia total não pode ser significativamente afetada por uma alteração de $\alpha_i Z$. De fato, qualquer alteração em $\alpha_i Z$ é em sua maior parte neutralizada por uma correspondente alteração no valor de ϵ_i .

1. 4 - Pontos Especiais na Zona de Brillouin

Como vimos, o cálculo da densidade eletrônica é imprescindível para a determinação de propriedades afins de um cristal e sua solução é uma tarefa complicada pois requer o conhecimento do valor da função de onda em cada ponto $\vec{k}$ dentro da zona de Brillouin, como podemos observar na equação (1.3.8) no cálculo da densidade eletrônica, onde temos uma integral sobre toda a zona de Brillouin, isto é, envolvendo um número infinito de pontos. Considerando que a densidade eletrônica é uma função periódica, Baldereschi^[35] propôs um esquema na tentativa de contornar o problema, baseado em argumentos de simetria, verificou

que a média sobre os vetores de onda da equação (1.1.1.8) poderia ser aproximada com boa concordância por um cálculo envolvendo um único ponto k , um ponto especial que representaria a zona de Brillouin.

Chadi e Cohen^[33] e posteriormente Monkhorst e Pack^[34] introduziram métodos para a geração de conjuntos de pontos k s especiais contendo apenas poucos pontos, que representam de maneira mais adequada a zona de Brillouin, de forma que a determinação da energia total e da estrutura de faixas pode ser aproximada considerando estes conjuntos nos cálculos, além de permitir a determinação da densidade $\rho(\vec{k})$. O ponto de partida foi considerar uma função periódica no espaço recíproco de variação suave $g(\vec{k})$ com periodicidade $\vec{G}$, onde

$\vec{G}$ é qualquer vetor da rede recíproca, que possa ser expandida em uma série de Fourier, tomando a forma:

$$g(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} g_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \quad (1.4.1)$$

Assumindo, que $g(\vec{k})$ possui o conjunto completo de propriedades de simetria do cristal, pode-se construir uma função $f(\vec{k})$ que possua a simetria completa da rede e que possa ser expandida em ondas planas simetrizadas, ou seja,

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{n_T} \sum_i g(T_i \vec{k}) \quad (1.4.2)$$

onde os valores T_i correspondem às operações de simetria do grupo pontual de rede $\hat{T}$ e

n_T é o número de elementos deste grupo. Observe que a função $g(\vec{k})$, tomada como genérica, possui as mesmas características que a densidade eletrônica da pela equação (1.3.6).

A função $f(\vec{k})$ também pode ser escrita na forma:

$$f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) \quad (1.4.3)$$

onde

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{|\vec{R}|=C_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad \text{para } m=1,2,3,\dots \quad (1.4.4)$$

A soma é sobre todos os vetores equivalentes da rede direta $\vec{R}$ relacionados entre si através de operações do operador $\hat{T}$. Os vetores da rede são ordenados de forma que obedeça a seguinte condição $0 < C_m \leq C_{m+1}$. Os coeficientes $A_m(\vec{k})$ representam funções reais que podem ser escritas em termos de somas e produtos de co-senos, são as componentes de Fourier e que satisfazem as seguintes relações:

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) d\vec{k} \quad \text{para } m=1,2,3,\dots$$

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) d\vec{k} = N_m \delta_{mn}$$

$$A_m(\vec{k} + \vec{G}) = A_m(\vec{k})$$

$$A_m(\hat{T}\vec{k}) = A_m(\vec{k})$$

$$A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) = \sum_j a_j(m,n) A_j(\vec{k}) \quad (1.4.5)$$

Onde Ω é o volume da célula primitiva, N_m o número de vetores de rede para o conjunto n , $\vec{G}$ qualquer vetor da rede recíproca, $\hat{T}$ qualquer elemento do grupo de simetria pontual, e $a_j(m,n)$ conjuntos inteiros que podem ser determinados a partir de uma escolha específica de n e m . Além disso, toma-se $A_0(\vec{k})=1$ de forma que $a_j(m,n)$ seja definido para $j, m, n \geq 0$. Tomando a média de $f(\vec{k})$ sobre a zona de Brillouin, temos:

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) d\vec{k} = f_0 \quad (1.4.6)$$

Da mesma forma, a média sobre a zona de Brillouin de $g(\vec{k})$ na equação (1.4.2) também é igual a f_0 . Um método para se obter o valor aproximado da integral acima é possível fazendo uma soma sobre um número finito de pontos $\vec{k}$ escolhidos de forma a otimizar esta soma. O valor exato da integral da equação acima seria obtido imediatamente se houvesse um ponto $\vec{k}_0$ que obedecesse a:

$$A_m(\vec{k}_0) = 0 \quad m = 1, 2, 3, \dots, N \quad p/ \quad N = \infty \quad (1.4.7)$$

Usando a equação (1.4.3) teríamos imediatamente $\bar{f} = f_0 = f(\vec{k}_0)$, mas este ponto não existe. A expansão dos coeficientes f_m normalmente decai rapidamente em magnitude com o aumento de m , de forma que (1.4.6) deve ser satisfeita para um valor finito de N . Baldereschi^[20] obteve para um cristal cúbico o ponto $\vec{k}_0$ que satisfaz a relação (1.4.7) para $N = 2$ e $N = 3$ dependendo da simetria da rede. Se $g(\vec{k})$ é uma função de variação suave, como a densidade eletrônica deve ser, os coeficientes de expansão tendem rapidamente a zero quando m cresce. Todavia, para valores grandes de N , um conjunto maior de pontos é necessário. Impondo as condições expostas acima para os pontos $\vec{k}$ e assumindo fatores de proporcionalidade w_i , temos:

$$\sum_{i=1}^n w_i A_m(\vec{k}_i) = 0 \quad \text{para } m = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4.8)$$

onde

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1$$

Pode-se facilmente demonstrar com o auxílio das equações acima que a média sobre a

zona de Brillouin é:

$$\sum_{i=1}^n w_i f(\vec{k}_i) - \sum_m \sum_i w_i f_m A_m(\vec{k}_i) \quad (1.4.9)$$

onde o somatório sobre os valores de m ocorre somente para valores de m para os quais

$A_m(\vec{k}_i)$ obedece a equação (1.4.8), outros termos são excluídos da soma. O primeiro valor de f_m a aparecer em (1.4.9) é f_{N+1} . Já que a expansão dos coeficientes f_m normalmente decresce rapidamente em magnitude com o aumento de m , tomando-se N suficientemente grande em (1.4.8) tem-se com boa aproximação para (1.4.9);

$$f_0 = \sum_{i=1}^n w_i f(\vec{k}_i) \quad (1.4.10)$$

A equação (1.4.10) apresenta uma forma simples de calcular a média de uma função $f(\vec{k})$ sobre a zona de Brillouin. Tudo que é necessário são os valores de $f(\vec{k})$ para um conjunto de pontos $\vec{k}$. Este conjunto de pontos pode ser gerado da seguinte forma: suponha que os pontos $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$ satisfaçam $A_m(\vec{k})=0$ para um certo conjunto de valores de m que denominaremos $\{N_1\}$ para $\vec{k}_1$ e $\{N_2\}$ para $\vec{k}_2$. Destes dois pontos pode-se gerar um novo conjunto de pontos que satisfaçam a (1.5.1.8) para m tanto em $\{N_1\}$ quanto em $\{N_2\}$. Os pontos $\vec{k}_i$ estão relacionados com $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$ por:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_1 + T_i \vec{k}_2 \quad (1.4.11)$$

com $\alpha_i = \text{constante}$, e os valores de $\hat{T}_i$ variando sobre todas as operações do grupo pontual de simetria. Os novos pontos k_i obtidos desta forma podem ser utilizados de maneira análoga para a construção de um conjunto maior de pontos que satisfará (1.4.8) para valores maiores de N . Lembrando que $g(\vec{k})$ foi escolhida de forma a ser uma função suave, é fácil

notar que todo o procedimento aqui desenvolvido pode ser facilmente realizado com a densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$. Aplicando o procedimento acima à função $\rho(\vec{k})$, a integral da equação (1.4.3) pode ser substituída por uma soma nos pontos especiais com um fator apropriado de peso w_i tal que $\sum_i w_i = 1$. Desta forma a densidade eletrônica pode ser escrita como nas formas apresentadas pelas equações (1.4.7) e (1.4.8).

1.5 - Forças de Hellmann-Feynman

O conhecimento das forças entre os átomos da estrutura de um sólido é essencial para compreendermos a sua formação. A rigidez das ligações, as distorções geométricas devidas às várias interações entre os átomos e a tendência das ligações ocorrerem em certos ângulos, são exemplos de aplicações que mostram a importância do conhecimento das forças que agem nesses sistemas. A configuração de equilíbrio do sistema com muitos corpos é obtida quando as forças sobre cada um dos corpos forem nulas, logo o conhecimento de como calcular as forças permite, portanto, a determinação da configuração de mínima energia da estrutura do sólido e assim pode-se concluir que os problemas de estrutura de sólidos e moléculas estão, essencialmente, relacionados com as forças entre os átomos que os constituem. A busca da configuração de equilíbrio de um sistema, dentro do formalismo apresentado, é um processo cíclico, ou seja, para cada conjunto de deslocamentos atômicos devidos a um conjunto de

forças, uma nova densidade de carga é calculada, gerando um novo conjunto de forças. Este processo persiste até que as forças calculadas sejam nulas ou estão dentro de uma precisão pré-estabelecida. Hellmann e Feynman^[6 e 7] propuseram um esquema para a determinação das forças que atuam sobre os caroços iônicos do sistema.

Suponha que um caroço iônico esteja fora de sua posição de equilíbrio na estrutura cristalina, então a força $\vec{F}_\mu$ que atua sobre o caroço iônico situado na posição $\vec{R}_\mu$ é assumida como sendo menos o gradiente da energia total do sistema em relação às coordenadas do caroço iônico:

$$-\nabla_{\vec{R}_\mu} E_{total} = \vec{F}_\mu \quad (1.5.1)$$

Retomando a equação da energia total (1.3.14) podemos concluir que existem dois termos que contribuem para o gradiente da energia total, um advindo da dependência explícita da energia total em $\vec{R}_\mu$ e o outro através de uma dependência implícita em $\psi_i(\vec{r})$, já que a função de onda $\psi_i(\vec{r})$, depende de $\vec{R}_\mu$. Assim, podemos dividir a tarefa de calcular o gradiente da equação (1.6.1) em duas partes:

$$\vec{F}_\mu = \vec{F}_{\mu, ion} + \vec{F}_{\mu, el} \quad (1.5.2)$$

O primeiro termo da equação (1.5.2) representa a força devido a interação com todos os outros íons situados em $\vec{R}_\nu$ e é obtido através do gradiente do termo da energia de interação entre os íons da equação (1.3.14) com o sinal trocado:

$$\vec{F}_{\mu, ion} = -\nabla_{\vec{R}_\mu} \left(\frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu, \nu \neq \mu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|} \right) = \frac{1}{2} Z_\mu Z_\nu \sum_{\nu, \mu, \nu \neq \mu} \frac{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|^3} \quad (1.5.3)$$

Neste procedimento assume-se que o sistema possui simetria esférica e não existem sobreposições. Calculando o gradiente e usando a identidade de Ewald^[87], equação (1.3.16),

temos:

$$\vec{F}_{\mu, ion} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} Z_{\mu} Z_{\nu} \left[\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|^2} \text{sen}[\vec{G} \cdot (\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu})] \exp\left(-\frac{|\vec{G}|^2}{4\zeta^2}\right) + \sum_L \left(\frac{x \cdot \text{erfc}(\zeta x)}{x^3} \right)_{x=\vec{L}+\vec{R}_{\mu}+\vec{R}_{\nu}} \right] \quad (1.5.4)$$

O segundo termo da equação (1.5.2) refere-se à contribuição devido a interação do íon com os elétrons, esta contribuição é bem mais complexa e o desenvolvimento a seguir é feito dentro da interpretação do formalismo do pseudopotencial. No formalismo em questão, a força só pode ter uma interpretação clássica se considerarmos $-\left[\frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{r}}^2 U_{\mu}(\vec{r})\right]$ como sendo a densidade de carga efetiva do íon assim, podemos definir a densidade de carga efetiva do íon dependente do momento angular:

$$-\left[\frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{r}}^2 U_{\mu}(\vec{r})\right] \equiv \rho_{ion, l}(\vec{r}) \quad (1.5.5)$$

onde $\rho_{ion, l}(\vec{r})$ não está diretamente relacionada com a densidade real de carga do caroço. Combinando-se esta equação com a correspondente densidade de carga de valência, também dependente do momento angular, tem-se a interação efetiva entre os íons e elétrons sem a necessidade de se calcular as contribuições devido aos elétrons do caroço separadamente. O correspondente eletrônico de $\rho_{ion, l}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica projetada, definida como:

$$\sum_i [\hat{P}_i \psi_i(\vec{r})]^\dagger \hat{P}_i \psi_i(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \hat{P}_i \psi_i(\vec{r}) \equiv \rho_{elec, l}(\vec{r}) \quad (1.5.6)$$

Tomando-se o gradiente da equação (1.3.11), o termo da energia de interação entre íons e elétrons, temos

$$\begin{aligned}
 -\nabla_{\vec{R}_\nu} E_{e-ion} &= -\nabla_{\vec{R}_\nu} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \sum_{l,v} U_{ps,l}(\vec{r}-\vec{R}_\nu) \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \\
 -\nabla_{\vec{R}_\nu} E_{e-ion} &= -\sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \sum_l [\nabla_{\vec{R}_\nu} U_{ps,l}(\vec{r}-\vec{R}_\nu)] \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}
 \end{aligned}$$

Devido à periodicidade do potencial, podemos permutar a variável do gradiente, assim:

$$-\nabla_{\vec{R}_\nu} E_{e-ion} = -\sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \sum_l [\nabla_{\vec{r}} U_{ps,l}(\vec{r}-\vec{R}_\nu)] \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (1.5.7)$$

Usando a identidade:

$$V(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\nabla_{\vec{r}}^2 V(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (1.5.8)$$

Podemos escrever:

$$\begin{aligned}
 -\nabla_{\vec{r}} E_{e-ion} &= \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \sum_l \nabla_{\vec{r}} \left[-\frac{1}{4\pi} \int \frac{\nabla_{\vec{r}}^2 U_{ps,l}(\vec{r}'-\vec{R}_\nu)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right] \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}) = \dots \\
 &= \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \sum_l \int \left[-\frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{r}}^2 U_{ps,l}(\vec{r}'-\vec{R}_\nu) \right] \left[\nabla_{\vec{r}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right] d^3\vec{r}' \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}) = \dots \\
 &= \sum_l \int \left[-\frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{r}}^2 U_{ps,l}(\vec{r}'-\vec{R}_\nu) \right] \left[-\nabla_{\vec{r}} \int \left(\frac{\sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \hat{P}_l \psi_i(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} \right) d^3\vec{r}' \right]
 \end{aligned}$$

Assumindo que:

$$E_l(\vec{r}') = -\nabla_{\vec{r}} \int \left(\frac{\sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \hat{P}_l \psi_i(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} \right) = -\nabla_{\vec{r}} \int \frac{\rho_{el,l}(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} \quad (1.5.9)$$

seja o campo elétrico efetivo produzido pelos elétrons ao qual $\rho_{ion,l}(\vec{r})$ está sujeito, temos:

$$-\nabla_{\vec{r}} E_{e-ion} = \sum_l \int \rho_{ion,l}(\vec{r}'-\vec{R}_\nu) E_l(\vec{r}') = F_{\mu,el}^* \quad (1.5.10)$$

Assim, o segundo termo da força representa a força integrada sobre o íon localizado em $\vec{R}_\mu$ e sobre o total de elétrons de valência. Logo, a soma das duas componentes representa a força Coulombiana total que age sobre o íon, que é a base do teorema de Hellmann-Feynman^[6,7]. A expressão para o teorema de Hellmann-Feynman no espaço dos

momentos está centrada basicamente na reformulação de $F_{\mu,el}^{\vec{r}}$, já que $F_{\mu,ion}^{\vec{r}}$ pode ser obtida exatamente pela identidade de Ewald, conforme a equação (1.5.4). Da equação (1.3.26), temos:

$$\begin{aligned} F_{\mu,el}^{\vec{r}} &= -\nabla_{\vec{R}_\mu} \Omega \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} c_i^*(\vec{k}+\vec{G}') c_i(\vec{k}+\vec{G}) S(\vec{G}-\vec{G}') U_{ps,l,\vec{k}+\vec{G}',\vec{k}+\vec{G}} = \dots \\ &\dots = -i\Omega \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} (\vec{G}'-\vec{G}) \exp(i(\vec{G}'-\vec{G})\cdot\vec{R}_\nu) \psi^*(\vec{k}_i+\vec{G}) \psi(\vec{k}_i+\vec{G}') \end{aligned} \quad (1.5.11)$$

Se considerarmos a aproximação do pseudopotencial local, a equação acima, toma a seguinte forma:

$$F_{\mu,el}^{\vec{r}} = -\nabla_{\vec{R}_\mu} \left(\Omega \sum_{\nu,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}_\nu} \frac{U_{ps}(\vec{G}) \rho(\vec{G})}{N} \right) = -i\nu \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}_\mu} U_{ps}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \quad (1.5.12)$$

Mas de forma geral, o teorema de Hellmann-Feynman no espaço dos momentos toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \vec{F}_\mu &= \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} Z_\mu Z_\nu \left[\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|^2} \text{sen}[\vec{G}\cdot(\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu)] \exp\left(-\frac{|\vec{G}|^2}{4\zeta^2}\right) + \sum_{\vec{l}} \left(\frac{\vec{x} \cdot \text{erfc}(\zeta \vec{x})}{|\vec{x}|^3} \right)_{\vec{x}=\vec{l}+\vec{R}_\mu+\vec{R}_\nu} \right] + \dots \\ &\dots + i\Omega \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} (\vec{G}'-\vec{G}) \exp(i(\vec{G}'-\vec{G})\cdot\vec{R}_\nu) \psi^*(\vec{k}_i+\vec{G}) \psi(\vec{k}_i+\vec{G}') \end{aligned} \quad (1.5.13)$$

1.6 - Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

O método de otimização da geometria atômica busca encontrar uma configuração de equilíbrio para os caroços iônicos de forma a minimizar as forças entre eles e a energia total

do sistema. A geometria de equilíbrio e a correspondente energia total pode ser obtida através do relaxamento das coordenadas dos núcleos a partir de uma geometria inicial. Os métodos utilizam a aproximação adiabática ou de Born-Oppenheimer^(1.6.7) onde os elétrons respondem instantaneamente ao movimento dos núcleos, reduzindo o problema à busca de funções de onda que minimizem a energia do sistema para uma dada configuração congelada dos núcleos. A técnica mais comum para a solução do problema de muitos elétrons dentro da teoria do funcional da densidade é a da diagonalização da Hamiltoniana de Kohn-Sham. O procedimento requer uma entrada inicial para a densidade eletrônica, da qual o potencial de Hartree, equação (1.2.2.4), e o potencial de troca e correlação podem ser calculados. A matriz Hamiltoniana para cada ponto k incluso no cálculo deve ser construída e diagonalizada para se obter os autovalores de Kohn-Sham. Usando esta técnica se obtém também as autofunções de onda do sistema de forma autoconsistente para cada geometria atômica. Apesar de sua confiabilidade, este método torna-se impraticável quando se trata de um sistema com dezenas de átomos, pois a convergência torna-se muito lenta e computacionalmente muito custosa, assim esta técnica fica restrita a sistemas com poucos átomos e com alta simetria.

Em 1985, Car e Parrinello^(6.7.30) propuseram um esquema alternativo de dinâmica molecular de primeiros princípios onde os graus de liberdade eletrônicos podem ser calculados explicitamente, proporcionando uma dinâmica atômica estável e computacionalmente eficiente. Neste esquema o problema de autovalores é resolvido por um melhoramento sucessivo de uma função de onda inicial e pode ser usado para calcular autoconsistentemente os autovalores de Kohn-Sham do sistema. O esquema mostrou-se eficiente para cálculos envolvendo um grande número de átomos, permitindo, em sua formulação original, um estudo bastante realístico da geometria de equilíbrio do sistema, pois

inclui efeitos mais sofisticados como o da temperatura na dinâmica de íons através de um processo de resfriamento simulado (“*annealing*”). Este processo de resfriamento simulado é um esquema de otimização análogo à forma como as moléculas de um líquido encontram o potencial que proporciona a configuração de mínima energia durante o seu resfriamento. Em resumo, o procedimento de Car e Parrinello^[30] pode ser usado para calcular diretamente as autofunções de Kohn-Sham a partir de um conjunto inicial de funções de onda.

O problema da minimização do funcional da energia com respeito a densidade de carga eletrônica, nos termos do princípio variacional, pode ser entendido como um processo de procura de valores para certas variáveis eletrônicas que minimizam o funcional da energia. Estas variáveis eletrônicas devem definir univocamente a função de onda do sistema. Se considerarmos o funcional da energia como sendo uma superfície no espaço das variáveis eletrônicas, o ponto mínimo desta superfície corresponderá à energia do estado fundamental.

Uma vez feita a minimização da energia eletrônica para uma dada configuração do sistema, calcula-se as forças de Hellmann-Feynman agindo sobre cada átomo desta configuração, estas forças irão orientar a direção dos deslocamentos a serem efetuados em cada átomo. Após efetuar os deslocamentos, determina-se novamente a energia eletrônica e o novo conjunto de forças desta nova configuração e repete-se o procedimento até que estas forças estejam dentro de uma precisão pré-estabelecida. A procura de um ponto de mínimo no espaço das configurações eletrônicas é implementado com equações de movimento próprias da dinâmica molecular sujeitas a vínculos. Assim, nesta dinâmica define-se inicialmente um espaço de configurações eletrônicas, formado pelas funções de ondas dos orbitais ocupados. Estas funções são expandidas em uma base de ondas planas conforme a equação (1.3.1).

$$\Phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c \Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

Assume-se os conjunto de coeficientes $\{C_{n,\vec{k}}\}$ como coordenadas de uma partícula clássica, sujeita a um potencial que é a energia de Kohn-Sham $(E[\{\vec{R}\},\{\Phi\},\{\Omega\}])$, que é função do conjunto de posições atômicas dos íons $\{\vec{R}\}$, do conjunto de funções de onda dos orbitais ocupados $\{\Phi\}$ e do volume da célula unitária $\{\Omega\}$. O conjunto de coeficientes $\{C_{n,\vec{k}}\}$ assume o papel das coordenadas dos orbitais ocupados $\{\Phi_i\}$ e pode definir qualquer ponto no espaço das configurações. Dessa forma, a minimização eletrônica passa a consistir na busca de um conjunto de coordenadas que resultem em um mínimo de energia dentro deste espaço de configurações. Todavia, é importante salientar que os coeficientes $\{C_{n,\vec{k}}\}$ não são totalmente arbitrários, já que devem obedecer aos vínculos impostos pelas funções de ondas $\{\Phi_i\}$.

Associamos uma velocidade às partículas em nosso espaço de configurações, que são dadas por:

$$\dot{\Phi}_{n,\vec{k}} = \frac{d\Phi_{n,\vec{k}}}{dt} = \sum_{\vec{G}, \frac{1}{2}|\vec{G}+\vec{k}|^2 \leq E_{\text{cut}}} \frac{d}{dt} (C_{i,\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k}) \cdot \vec{r}}) \quad (1.6.1)$$

$$\dot{C}_{n,\vec{k}} = \frac{dC_{n,\vec{k}}}{dt} = \sum_{\vec{G}, \frac{1}{2}|\vec{G}+\vec{k}|^2 \leq E_{\text{cut}}} \dot{C}_{i,\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (1.6.2)$$

onde t é um parâmetro para o movimento da partícula fictícia no espaço de configurações e não o tempo real. Definidos a velocidade e o potencial ao qual está sujeita a partícula fictícia, pode-se determinar o conjunto de equações que caracterizam sua dinâmica. Já que se trata de uma partícula fictícia clássica, é natural introduzir a Lagrangeana:

$$L = T - V = \sum_i \mu \langle \dot{\Phi}_i | \dot{\Phi}_i \rangle - E(\{\Phi_i\}, \{\vec{R}\}, \{\Omega\}) = \sum_i \sum_{\vec{G}} \mu |\dot{c}_i(\vec{G})|^2 - E(\{\Phi_i\}, \{\vec{R}\}, \{\Omega\}) \quad (1.6.3)$$

Incluindo-se os vínculos de ortonormalidade das funções de onda, podemos reescrever esta lagrangeana como:

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Phi}_i | \dot{\Phi}_i \rangle - E(\{\Phi_i\}, \{\vec{R}\}, \{\Omega\}) + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} \left[\left| \int \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_j(\vec{r}) d^3\vec{r} \right| - \delta_{i,j} \right] \quad (1.6.4)$$

onde $\Lambda_{i,j}$ corresponde às forças fictícias que atuam sobre as partículas no espaço das configurações. Do ponto de vista matemático, $\Lambda_{i,j}$ representa os multiplicadores de Lagrange que garantem a ortonormalidade das funções de onda Φ_i .

As equações de movimento derivadas da Lagrangeana de nossa dinâmica fictícia são:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\Phi}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial \Phi_i} \quad (1.6.5)$$

$$\mu \ddot{\Phi}_i = - \frac{\partial E}{\partial \Phi_i} + \sum_j \Lambda_{i,j} \Phi_j \quad (1.6.6)$$

$$\mu \ddot{\Phi}_i = - \hat{H} \Phi_i + \sum_j \Lambda_{i,j} \Phi_j \quad (1.6.7)$$

onde $\hat{H}$ é a hamiltoniana de Kohn-Sham. Tanto os multiplicadores de Lagrange que garantem a ortonormalidade das funções Φ_i quanto $\hat{H}$ que é o gradiente em relação a Φ_i representam forças atuando sobre a partícula fictícia.

1.7 – Método de Cálculo

O método usado para os cálculos compreende o esquema proposto por Bockstedte e colaboradores^[36] que usa a DFT com aproximações para o termos de troca e correlação juntamente com a teoria do pseudopotencial, conforme foi descrito nas secções anteriores. Neste método a estrutura é modelada num bloco contendo um número finito de camadas atômicas separadas por regiões de vácuo, a dimensão do bloco é escolhida conforme a geometria do sistema, isto é o que chamamos de supercélula da estrutura. Aplicando condições periódicas de contorno, a supercélula é repetida infinitamente no espaço simulando uma estrutura infinita. As posições dos átomos dentro da supercélula obedecem a rede de Bravais do composto e o parâmetro de rede é obtido pelo método da energia total, no caso do InP trata-se de um composto com rede *zincblend*. Assim, cria-se uma supercélula posiciona-se os átomos dentro da supercélula a uma distância inicial tida como ideal e deixa-se a estrutura relaxar até sua configuração energeticamente mais estável.

O método de solução com a dinâmica molecular *ab-initio* de Car e Parrinello sobre a superfície de Born-Oppenheimer que é implementada em duas partes: na primeira a equação de Kohn-Sham é resolvida autoconsistentemente para obter a função de onda e as forças sobre os núcleos e numa segunda parte as forças são usadas para integrar as equações de movimento para o próximo tempo da dinâmica. O cálculo da energia total é realizado usando a representação no espaço dos momentos conforme foi descrito na secção 1.5. Para resolver a equação de Kohn-Sham o método emprega o esquema iterativo de Williams e Soler^[6,7,37].

Usa-se a aproximação do caroço congelado para substituir o efeito dos elétrons do caroço por um pseudopotencial de norma conservada na forma totalmente separada conforme Kleinman e Bylander^[6, 38]. As equações de movimento dos núcleos são integradas usando-se esquemas padrões na dinâmica molecular tal como o algoritmo de Verlet^[6,36,39] e opcionalmente pode-se usar um algoritmo de segunda ordem com um termo de “*damping*”.

1.7.1– Resolvendo a equação de Kohn-Sham

Como vimos na secção (1.1), a idéia principal é minimizar o funcional da energia em relação à função de onda $\phi_{i,k}$ começando por uma função de onda inicial $\phi_{i,k}^{(0)}$. O esquema de minimização é formulado em termos de uma equação de movimento para a função de onda $\phi_{i,k}^{(\tau)}$. O esquema mais simples é a abordagem “steepest descent”, que é proposta através da seguinte equação de movimento para a função de onda:

$$\frac{d}{d\tau} \phi_{i,k}^{(\tau)} = (\epsilon_{i,k} - \hat{H}_{KS}) \phi_{i,k}^{(\tau)} \quad (1.7.1)$$

sob o vínculo de ortonormalidade $\int \phi_{i,k}^{(\tau)*}(\vec{r}) \phi_{i,k}^{(\tau)}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{i,j}$ onde $\epsilon_{i,k}$ são os parâmetros de Lagrange devido aos vínculos de ortonormalidade. No método de cálculo proposto por Bockstedte e colaboradores^[36] foi implementado um esquema mais refinado e eficiente baseado numa equação de movimento de segunda ordem para a função de onda, definida da seguinte forma:

$$\frac{d^2}{d\tau^2} \phi_{i,k}^{(\tau)} + 2\gamma \frac{d}{d\tau} \phi_{i,k}^{(\tau)} = (\epsilon_{i,k} - \hat{H}_{KS}) \phi_{i,k}^{(\tau)} \quad (1.7.2)$$

onde γ é um parâmetro de amortecimento que controla a convergência do cálculo. A equação de movimento é integrada por um passo de comprimento $\delta\tau$ dentro da abordagem de Joannopoulos^[36,40] que melhora iterativamente a função de onda inicial. No algoritmo amortecido de Joannopoulos a nova função de onda $\phi_{i,k}^{(\tau+1)}$ é construída a partir das duas últimas funções de onda obtidas nas duas últimas iterações, ou seja, nas iterações τ e $\tau-1$, conforme a equação:

$$\langle \vec{G} + \vec{k} | \phi_{i,k}^{(\tau+1)} \rangle = \langle \vec{G} + \vec{k} | \phi_{i,k}^{(\tau)} \rangle + \beta_{\vec{G}} \langle \vec{G} + \vec{k} | \phi_{i,k}^{(\tau)} \rangle + \gamma_{\vec{G}} \langle \vec{G} + \vec{k} | \phi_{i,k}^{(\tau-1)} \rangle - \eta_{\vec{G}} \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \phi_{i,k}^{(\tau)} \rangle \quad (1.7.3)$$

onde os coeficientes são:

$$\beta_{\vec{G}} = \frac{\epsilon_{i,k} (h(\delta t) - 1) - \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \vec{G} + \vec{k} \rangle e^{-\gamma \delta t}}{\epsilon_{i,k} - \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \vec{G} + \vec{k} \rangle} \quad (1.7.4)$$

$$\gamma_{\vec{G}} = e^{-\gamma \delta t} \quad (1.7.5)$$

$$\eta_{\vec{G}} = \frac{h(\delta t) - e^{-\gamma \delta t} - 1}{\epsilon_{i,k} - \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \vec{G} + \vec{k} \rangle} \quad (1.7.5)$$

sendo γ o parâmetro de amortecimento, δt a magnitude do passo, e

$\epsilon_{i,k} = \langle \phi_{i,k}^{(\tau)} | \hat{H}_{KS} | \phi_{i,k}^{(\tau)} \rangle$ os parâmetros de Lagrange. A função $h(\delta t)$ é definida como:

$$h(\delta t) = \begin{cases} e^{-\frac{\gamma}{2} \delta t} \cos(\omega \delta t) & \text{se } \omega^2 \geq 0 \\ e^{-\frac{\gamma}{2} \delta t} \cosh(\sqrt{|\omega^2|} \delta t) & \text{se } \omega^2 \leq 0 \end{cases} \quad (1.7.6)$$

$$\text{com } \omega^2 = \epsilon_{i,k} - \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \phi_{i,k}^{(\tau)} \rangle - \frac{\gamma^2}{4} \quad (1.7.7)$$

Após cada iteração, o conjunto de funções de onda $\{\phi_{i,k}\}$ deve ser ortonormalizado, o que é feito usando-se o esquema de ortonormalização de Gram-Schmidt^[36]. Caso contrário todos os estados convergiriam ao estado mais baixo falso, sem significado físico. A direção dada pelo esquema "steepest descent" dentro do espaço de configuração das funções de onda que leva ao mínimo da energia total é dada por:

$$\langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \phi_{i,k} \rangle = \langle \vec{G} + \vec{k} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_{i,k} \rangle + \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{V}^H + \hat{V}^{local} + \hat{V}^{XC} | \phi_{i,k} \rangle + \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{V}^{non-local} | \phi_{i,k} \rangle$$

(1.7.8)

Ainda que o algoritmo amortecido de Joannopoulos seja duas vezes menos eficiente que o esquema de primeira ordem, no esquema de primeira ordem é necessário armazenar o valor da função de onda $\phi_{i,k}^{(r-1)}$. Por isso, usa-se o algoritmo de William-Soler^[36,37] sempre que a necessidade de armazenar dados da iteração anterior não permite usar o algoritmo de Joannopoulos. Os coeficientes deste esquema na equação (1.8.3) são:

$$\beta_{\vec{G}} = \frac{\epsilon_{i,k} e^{(\epsilon_{i,k} - \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \vec{G} + \vec{k} \rangle)}}{\epsilon_{i,k} - \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \vec{G} + \vec{k} \rangle} \quad (1.8.9)$$

$$\eta_{\vec{G}} = \frac{e^{(\epsilon_{i,k} - \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \vec{G} + \vec{k} \rangle)}}{\epsilon_{i,k} - \langle \vec{G} + \vec{k} | \hat{H}_{KS} | \vec{G} + \vec{k} \rangle} \quad (1.8.10)$$

Neste esquema temos $\gamma_{\vec{G}} = 0$, ou seja, elimina-se a necessidade da função de onda de uma iteração anterior. Assim, as funções de onda são melhoradas por iterações sucessivas, usando-se qualquer dos esquemas mencionados acima, isto até que os critérios de convergência relacionados à energia e ou às forças sejam atingidos.

1.7.2 – Integrando as Equações de Movimento dos Núcleos

Uma vez que o estado fundamental dos elétrons é calculado as equações de movimento atômicas são integradas usando-se uma técnicas padrões dentro da abordagem da dinâmica molecular. No esquema apresentado até agora, a integração das equações de movimento dos núcleos é feita utilizando-se o algoritmo de Verlet^[6, 36, 39], o algoritmo de Verlet é obtido da diferença entre a forma mais simples da equação de segunda ordem e a segunda derivada da função onda^[10], onde o i -ésimo estado eletrônico no instante $(t + \delta t)$ é dado por:

$$\phi_i(t + \delta t) = 2\phi_i(t) - \phi_i(t - \delta t) + \ddot{\phi}_i(t)(\delta t)^2 \quad (1.8.11)$$

onde δt é a magnitude os passo do tempo fictício dentro da dinâmica, $\phi_i(t)$ é o valor do estado na iteração atual e $\phi_i(t - \delta t)$ é o valor do estado da última iteração. Substituindo uma equação de movimento com vínculos de ortonormalidade parciais, conforme mostra Payne^[6], na equação (1.8.11), obtemos:

$$\phi_i(t + \delta t) = 2\phi_i(t) - \phi_i(t - \delta t) + \left[\sum_j \Lambda_{i,j} \phi_j - \hat{H} \right] \frac{(\delta t)^2}{\mu} \quad (1.8.11)$$

que é a forma usada no no método apresentado até aqui, μ é um parâmetro associado á massa do núcleo. Em resumo, nos métodos apresentados dentro da abordagem da dinâmica molecular de Car-Parrinello, as relaxações iônicas e eletrônicas do sistema são determinadas por iterações autoconsistentes seguindo-se a trajetória da partícula em uma superfície de energia, a superfície de Born-Oppenheimer.

Capítulo 2

Superfícies Livres

2.1 - Cálculos Iniciais

Os cálculos iniciais apresentados nesta seção foram realizados com os seguintes objetivos: primeiro determinar o parâmetro de rede teórico do InP; segundo, calcular a energia da faixa proibida e o *bulk modullus* e terceiro, verificar a convergência dos cálculos comparando estes valores com os valores experimentais de forma a avaliar os pseudopotenciais dos elementos In e P gerados para os cálculos referentes à superfície InP (001). Calculamos ainda os parâmetros relativos à molécula de H_2S que foi utilizada para simular a adsorção sobre a superfície InP(001). Usamos os pseudopotenciais de Troullier e Martins^[10] para o In e o P os quais foram construídos considerando a aproximação generalizada do gradiente (GGA) para o termo da energia de troca e correlação^[27] e correção não-linear de caroço(NLCC) para o átomo de In^[32]. Cabe ressaltar que os valores da energia da faixa proibida, a energia de corte para a expansão em ondas planas e o parâmetro de rede são apresentados respectivamente em elétron-volt, rydberg e ângstron, já que estas unidades

são de uso comum na literatura, desta forma pretendemos facilitar a comparação destes valores com os valores apresentados na literatura.

Para realizar os cálculos tomamos a estrutura *zincblend* do InP com dois átomos por célula unitária e calculamos a energia total deste sistema para diferentes valores do parâmetro de rede, um conjunto de nove valores, de maneira que pudessemos encontrar o parâmetro de rede que minimizasse a energia total. Foram realizadas quatro séries de cálculos com o mesmo conjunto de valores do parâmetro de rede, cada uma com uma energia de corte diferente. A energia de corte é a máxima energia cinética usada na expansão de ondas planas, e desta forma verificamos o número mínimo de ondas planas necessárias para representar corretamente o sistema.

Gráfico – 2.1 - A energia total em função do parâmetro de rede; quatro séries de pontos calculados com diferentes energias de corte e seus respectivos ajustes.

Nas quatro séries de cálculos utilizamos energias de corte de 12 Ry, 15 Ry, 17 Ry e 20 Ry. Uma vez obtidas as curvas da energia total em função do parâmetro de rede, fizemos um ajuste usando um polinômio de terceiro grau para cada série. O gráfico 2.1 mostra os pontos das diferentes séries de cálculos e suas respectivas curvas de ajuste. O parâmetro de rede teórico do InP é aquele que corresponde ao mínimo da energia total em cada série. Todos eles podem ser vistos na tabela 2.1.

Resultados dos Cálculos Iniciais Relativos ao <i>bulk</i> de InP							
E_c (Ry)	a_0 (u. a.)	a_0 (Å)	%*	BM (Mbar)	%**	E_{gap} (eV)	%*
12	11,25	5,95	1,44	0,58	18,26	1,19	11,19
15	11,26	5,96	1,56	0,69	2,23	0,98	26,86
17	11,23	5,94	1,26	0,66	6,38	0,98	26,86
20	11,25	5,95	1,43	0,66	7,67	0,94	29,85

$a_0 = 10,747$ u. a. = 5,867 Å (experimental)*

BM = 0,71 Mbar (experimental) **

$E_{\text{gap}} = 1,34$ eV (experimental)*

Tabela – 2.1 Os valores dos parâmetros de rede (a_0) que minimizam a energia total calculados usando diferentes energias de corte E_c . BM é o *bulk modulus* e E_{gap} a energia da faixa proibida direta *[41] **[42]. As % são relativas aos valores experimentais.

Do gráfico 2.1 verificamos que entre a curva com energia de corte de 12 Ry e a de 20 Ry, há uma diferença menor que 0,2% do valor da energia total do sistema. Observa-se na tabela 2.1 que o parâmetro de rede não variou significativamente ao aumentarmos a energia de corte; os valores ficaram muito próximos do valor experimental, uma diferença de 1,44% para a energia de corte de 12 Ry, por exemplo. Já o *bulk modulus* apresentou desvio inferior a 20% quando comparado ao valor experimental para a energia de 12 Ry o que também concorda com outros cálculos teóricos semelhantes. A energia da faixa proibida (*gap*) indica valores

subestimados em relação ao valor experimental, o que é esperado em cálculos usando a teoria do funcional da densidade. Baseando-se nesses dados consideramos que os pseudopotenciais são adequados para nossos cálculos e que tendo em vista os cálculos com células primitivas com um número muito maior de átomos, como no caso das superfícies, optamos por considerar o sistema com energia de corte de 12 Ry como já suficiente para os cálculos, a fim de evitar grande demanda computacional.

2.2 - As Superfícies Livres

O InP é um composto semiconductor III-V com átomos ligados tetraedricamente em orbitais híbridos sp^3 formando uma estrutura conhecida como *zinc-blende*, cujas ligações são covalentes e cada uma contém um par de elétrons com spin emparelhados^[7]. Quando a superfície é criada os átomos da última camada ficam com as ligações cortadas, estas ligações cortadas são chamadas na literatura de *dangling-bonds* e possuem elétrons com spin desemparelhados. A figura 2.2 ilustra a situação onde um corte sobre um *bulk* de InP foi realizado numa direção paralela ao plano [001] deixando os átomos de índio da superfície com as ligações cortadas, os *dangling-bonds*. Elétrons desemparelhados tornam a superfície instável e requerem que seus átomos se rearranjam guiados por forças que irão direcionar a reconstrução da superfície de forma que a energia livre alcance um mínimo. Assim a superfície pode simplesmente relaxar através de pequenos deslocamento dos átomos ou

envolver-se num processo de reconstrução mais complexo, tudo irá depender da forma como os átomos buscarão suas novas coordenadas.

Figura – 2.2 – O corte de um plano de átomos paralelo à superfície (001) cria *dangling-bonds* que reconstruem a superfície. O corte revela uma superfície terminada em átomos de índio.

Os processos de relaxação e de reconstrução das superfícies são conceitualmente diferentes como apresenta Srivastava^[7]; na relaxação da superfície os átomos são deslocados de suas posições do *bulk*, mas não há mudança na periodicidade da superfície, enquanto que no processo de reconstrução as mudanças são mais significativas, além dos deslocamentos dos átomos em relação às suas posições do *bulk* serem mais significativos, ocorrem mudanças na periodicidade da superfície. Uma consequência do processo de formação de uma superfície é que pode haver mudanças nas suas propriedades químicas em relação às propriedades do *bulk*. Estas mudanças resultam basicamente da exigência de neutralidade de carga do sistema. Se considerarmos a formação de uma superfície, a geometria final observada será sempre aquela que corresponde a um mínimo local na energia livre.

Recentemente, estudos experimentais e cálculos de primeiros princípios^[13 - 22] indicaram que a superfície InP(001) pode apresentar diferentes padrões de reconstrução de acordo com as condições usadas no processo de crescimento. Nos processos de crescimento, a

superfície é crescida controlando-se precisamente a concentração de átomos de índio e de fósforo no ambiente, assim propicia-se a formação de diferentes padrões de reconstrução dependentes da concentração de índio e de fósforo usadas durante o processo de crescimento.

Os estudos sobre a superfície InP(001) apontam para dois padrões de reconstrução energeticamente mais favoráveis em ambientes de crescimento com concentrações máximas de átomos de índio ou de fósforo: a superfície com padrão de reconstrução 2x2 que apresenta dois dímeros formados por átomos de fósforo na direção [110], que chamaremos simplesmente de 2x2-2D, aparece num ambiente de crescimento com concentração máxima de átomos de fósforo, enquanto que o padrão com reconstrução 2x4, que apresenta um dímero misto, que chamaremos 2x4-MD, surge quando o ambiente de crescimento apresenta concentração máxima de átomos de índio^[13-16].

Em nosso trabalho, primeiramente, determinamos estas estruturas mais estáveis com reconstruções (2x2) e (2x4) para utilizá-las no estudo da adsorção da molécula de H₂S e comparamo-las com aquelas apresentadas nos trabalhos de referência^[14, 16]. Estas estruturas foram determinadas considerando-se supercélulas formadas por seis camadas de InP na direção (001) e regiões de vácuo equivalentes a seis camadas de átomos. Foi utilizado o parâmetro de rede teórico de 5,95 Å conforme apresentado na tabela 2.1, com energia de corte para a expansão de ondas planas de 12 Ry. As ligações dos átomos de uma das superfícies foram saturadas com átomos de hidrogênio de carga fracionada, sendo $Z = 0,75$ quando o plano inferior é terminado em átomos de fósforo e $Z = 1,25$ quando terminado em átomos de índio. As estruturas foram consideradas convergidas quando a força entre os átomos assumiu módulo menor que 0,025 eV/Å.

Os resultados mostraram que os seis planos de átomos usados para calcular as

estruturas mais seis planos de vácuo, foram insuficientes, pois os átomos dos planos da superfície sofreram deslocamentos consideráveis, distorcendo-a completamente, sendo assim estes cálculos serviram para redimensionarmos a supercélula quanto ao número de planos. Resolvemos então usar oito planos de átomos de InP na supercélula. Agora a supercélula passou a conter dezessete planos ao todo, oito planos formando o *bulk* de InP, um plano para os átomos de hidrogênio com cargas de saturação e oito planos de vácuo. Os quatro planos de InP próximos ao hidrogênicos saturantes foram mantidos fixos durante os cálculos enquanto os quatro planos de átomos próximos a superfície ficaram livres para relaxar.

Figura – 2.3 – Supercélula da estrutura 2x2-2D com átomos de hidrogênio saturando as ligações dos átomos da camada inferior. A região de vácuo superior e inferior equivalem a oito planos de átomos.

A figura 2.3 mostra um esquema da supercélula usada no cálculo da superfície InP (001)2x2-2D, com dezessete planos; átomos de hidrogênios saturantes e as regiões de vácuo.

2.2.1 – A Superfície Livre InP(001)-2x2-2D

O primeiro padrão de superfície a ser calculado foi o 2x2-2D. Este é um padrão de reconstrução que surge em ambientes de crescimento com concentração máxima de átomos de fósforo. Trata-se de uma estrutura terminada em dois planos de átomos de fósforo, onde houve a formação de dois dímeros na direção [110] entre os átomos da última camada, este padrão pode ser visto na figura 2.4 onde foram indicadas algumas distâncias, cujos valores são apresentadas na tabela 2.2 que também mostra distâncias equivalentes do mesmo padrão de reconstrução apresentados num cálculo semelhante da literatura recente^[16].

A superfície 2x2-2D apresentada no trabalho de referência^[16] foi modelada usando a teoria do funcional da densidade com a aproximação local da densidade para o termo de energia de troca e correlação (DFT-LDA), em nosso trabalho usamos a aproximação generalizada do gradiente. Foram usados pseudopotenciais como os propostos por Hamann^[45] com conservação de norma e totalmente separáveis, em nosso trabalho usamos pseudopotenciais dentro de esquema de Troullier-Martins^[10]. As funções de onda foram expandidas em ondas planas com energia de corte de 15 Ry, no nosso 12 Ry, e as superfícies foram modeladas usando o esquema das supercélulas com seis planos de InP e cinco planos de

vácuo. As ligações dos planos inferiores também foram saturadas com átomos de hidrogênios de carga fracionada. Os dois planos inferiores foram mantidos fixos enquanto ao restante dos planos estiveram livres para relaxar. As estruturas foram consideradas convergidas quando as forças sobre os átomos foram menores que 0,025 eV/Å e todos os cálculos foram feitos com um parâmetro de rede de 5,87 Å coincidente com o valor experimental. Usamos uma parâmetro de rede de 5,95 Å, oito planos de átomos, dos quais quatro permaneceram fixos, e utilizamos oito planos de vácuo. Observa-se portanto que os cálculos foram realizados com métodos semelhantes.

Figura – 2.4 Vista de lateral (a) da estrutura 2x2-2D, terminada com átomos de P; (b) vista de topo evidenciando os dímeros. As distâncias absolutas entre os átomos (c) são dadas em Ångstrons.

Parâmetros Estruturais da Superfície InP(001)2x2-2D															
d(Å)	d _{1x}	d _{2x}	d _{3x}	d _{4x}	d _{1y}	L	l	d _{1z}	d _{2z}	d _{3z}	d _{4z}	d _{5z}	d _{6z}	d _{7z}	d _{8z}
Nosso	0,91	0,90	1,29	1,91	4,23	2,41	2,39	2,19	2,20	3,61	3,59	4,21	4,22	4,23	4,20
Ref ^[16]	1,32	1,15	1,29	1,56	4,82	3,25	2,02	2,08	2,40						

Tabela – 2.2 Parâmetros estruturais da superfície livre InP(001) 2x2-2D em Å, mostrados na figura acima em comparação com os dados da referência ^[16].

Do ponto de vista experimental, os resultados obtidos através das técnicas LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) e STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) ^[17 - 19] não são conclusivos quanto ao padrão de reconstrução, mas indicam a formação de camada dupla de fósforo na superfície com dímeros.

Vários parâmetros da nossa superfície e da referência^[16] são apresentados na tabela 2.2 e representadas nas figuras 2.4 (a), (b) e (c). Fazendo uma comparação objetiva entre as distâncias correspondentes do nosso trabalho com as da referência, verificamos que elas apresentam o mesmo padrão, nossa superfície é simétrica e tem dímeros equivalentes, mas no trabalho de referência isto não é observado, assim muitas há diferenças consideráveis entre várias distâncias. A figura 2.4 (a) mostra uma visão lateral da superfície 2x2-2D resultante dos nossos cálculos, nela podemos observar entre outros, o parâmetro d₁₂, este parâmetro indica a distância, na direção [-110], entre os dímeros da superfície, a diferença entre os cálculos mostra uma diferença de 13,95% em relação ao nosso valor, portanto os dímeros estão mais afastados do um outro, quando comparados com a nossa superfície. No nosso estudo o parâmetro d₁₂ pode ser comparado aos parâmetros d_{1x} e d_{2x} que indicam que nossos dímeros são simétricos e equivalentes, o que não acontece na superfície apresentada no trabalho de referência. Os parâmetros d_{1x} e d_{2x} foram obtidos através da diferença entre as coordenadas dos átomos indicados na figura 2.4 (b) na direção [-110].

Os parâmetros d_{1y} e d_{2y} da nossa superfície que são dados pela diferença de coordenadas dos átomos na direção $[110]$, tem praticamente a mesma magnitude, indicando que os dímeros têm o mesmo comprimento. Já na referência, os parâmetros correspondentes à d_{1y} e d_{2y} apresentam valores diferentes dos nossos e além disso apresentam uma diferença de $0,32 \text{ \AA}$ entre si, o que não é apontado pelo no nosso estudo. Um valor de referência para o comprimento da ligação entre átomos de fósforo e portanto comparável ao parâmetros d_{1y} e d_{2y} é o raio covalente do fósforo, o raio covalente para o fósforo é de $1,10 \text{ \AA}$, o que indica o comprimento ligação P-P com $2,20 \text{ \AA}$, portanto nossos valores, vistos na tabela 2.2, estão coerentes com este parâmetro de comparação. Considerando-se as distâncias d_{3y} , d_{4y} , d_{5y} e d_{3x} da nossa superfície pode ser observado que os planos da superfície estão simetricamente posicionados quando consideramos as direções $[110]$ e $[-110]$, a mesma afirmação não vale para a superfície apresentada na referência^[16].

Analisando as distância L e l que são os comprimentos das ligações entres os átomos de fósforo entre os dois últimos planos da superfície, vemos que para a nossa superfície estas distâncias são praticamente iguais e seus valores ainda estão próximos do valor indicado pelo raio covalente do fósforo. As distâncias entre os quatro últimos planos de fósforo na direção $[001]$ para a nossa superfície, indicadas pelos parâmetros d_{1z} , d_{2z} , d_{3z} e d_{4z} , mostram que os planos de átomos mantiveram-se paralelos entre si, indicando que não há inclinações nos dímeros. Considerando ainda, que a distância entre um plano de átomos de In e outro de P no "bulk" de InP é $1,49 \text{ \AA}$, podemos notar que os átomos dos quatro planos superiores, exatamente aqueles que estiveram livres para relaxar durante a convergência da superfície, compactaram-se na direção $[001]$, mas afastaram-se do quinto plano, formado por átomos de fósforo, e equilibraram-se a uma distância de $1,91 \text{ \AA}$. Já na superfície da referência os planos

apresentam distância irregulares entre si.

Acreditamos que as diferenças ocorridas entre o nosso resultado e o da referência^[16] sejam decorrentes, principalmente do número de planos de átomos e de vácuo utilizados no cálculo, pois nossos estudos iniciais mostraram que o uso de seis planos de InP e seis planos de vácuo produzem grandes deslocamentos nos átomos da superfície, não sendo, portanto, suficientes para a correta convergência dos cálculos desta superfície. Acreditamos ainda que os demais fatores: tipos de pseudopotenciais e aproximações para a energia de troca e correlação não poderiam contribuir de maneira tão significativa para a diferença entre os cálculos.

2.2.1 – A Superfície InP(001)-2x4-MD

O segundo padrão de reconstrução da superfície InP(001) calculado foi o 2x4-MD, este padrão surge em ambientes de crescimento com concentração máxima de átomos de índio. Trata-se de uma estrutura terminada por um plano de átomos de índio onde na reconstrução da superfície houve a formação de um dímero misto, formado por um átomo de índio e outro de fósforo, num plano superior e alinhado na direção [-110]. Este padrão pode ser visto na figura 2.5, algumas distâncias são apresentadas na tabela 2.3 onde também são apresentadas distâncias equivalentes de um estudo semelhante da literatura recente^[14]. Os resultados experimentais da superfície de InP(001) em ambientes de crescimento com

concentração máxima de átomos de índio sugerem um padrão de reconstrução 2×4 com a formação de dímero misto mesmo considerando várias técnicas de crescimento como MOVPE (*Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy*)^[20], CBE (*Chemical-Beam Epitaxy*)^[21] e MBE (*Molecular Beam Epitaxy*)^[22] logo, sua geometria atômica ainda não foi estabelecida experimentalmente.

Figura – 2.5 - Superfície InP(001) 2×4 -MD (dímero misto) vista pela direção $[-110]$ (a) pelo lado do átomo de P do dímero misto e (b) pelo lado do átomo de In do dímero misto, (c) Vista do topo.

A superfície 2x4-MD apresentada no trabalho de referência^[14] foi modelada usando a teoria do funcional da densidade com a aproximação local da densidade para o termo de energia de troca e correlação (DFT-LDA), em nossos cálculos usamos a aproximação generalizada do gradiente. A supercélula foi montada com oito planos atômicos de InP para a superfície e uma região de vácuo também equivalente a oito planos atômicos, coincidentemente o mesmo número de planos de átomos e de vácuo foi utilizado em nossos cálculos. As ligações dos planos inferiores foram saturados com átomos de hidrogênios de carga fracionada. Duas camadas, uma delas ligadas aos hidrogênios saturantes, foram mantidas fixas enquanto o restante estava livre para relaxar, já em nosso cálculo os quatro primeiros planos de átomos foram mantidos fixos. Usou-se pseudopotenciais de norma conservada totalmente separáveis como os propostos por Gonze e colaboradores^[46], enquanto usamos pseudopotenciais de Troullier e Martins. As funções de onda foram expandidas em ondas planas com energia de corte de 15 Ry, em nosso cálculo utilizamos 12 Ry. As estruturas foram consideradas convergidas quando as forças sobre eles foram menores que 0,025 eV/Å e todos os cálculos foram feitos com um parâmetro de rede de 5,67 Å que é 4,7% menor que aquele utilizado em nossos cálculos.

Parâmetros Estruturais da Superfície InP(001)2x4-MD													
	d_{1x}	d_{2x}	d'_{2x}	d_{3x}	d'_{3x}	d_{4x}	d_{5x}	d_{6x}	d_{7x}	d_{1y}	d_{2y}	d_{3y}	d_{4y}
Nosso	0,36	1,28	1,12	0,47	0,17	2,55	4,12	1,18	4,11	3,07	2,86	1,98	2,35
		1,28	1,13	0,46	0,17								
Ref ^[14]	0,46	1,08		0,30		2,40	3,96		3,85	2,84	2,67	1,85	2,22

Tabela – 2.3 - Parâmetros estruturais da superfície livre InP(001) 2x4-dímero-misto em Ângstrom, mostrados na figura 2.5.

A nossa superfície apresentou o mesmo padrão que a superfície apresentada na referência. A concordância dos resultados dos nossos cálculos com os cálculos da superfície apresentada na referência foi muito boa, entretanto alguns aspectos devem ser destacados; ao observarmos as distâncias, apresentadas para a comparação entre as superfícies dadas na tabela 2.3, vê-se que os nossos parâmetros apresentam valores superiores aos valores da superfície da referência^[14]. O único parâmetro inferior ao da referência é o d_{1z} mostrado na figura 2.5 (a). O parâmetro d_{1z} mostra a diferença entre as coordenadas dos átomos do dímero misto na direção [001] e nos dá a noção da inclinação da ligação do dímero em relação à direção [-110], este parâmetro é 0,1 Å menor no nosso cálculo, sendo que o átomo de fósforo está mais alto que o átomo de índio. A distância d_{1x} é a diferença entre as coordenadas dos átomos de In e P do dímero misto na direção [-110] e nos dá a noção do comprimento do dímero. A diferença entre o nosso valor e o da referência para este parâmetro é de 0,15 Å, o que é 5,9% menor que o nosso valor, portanto a ligação do dímero misto no nosso estudo é maior que o da referência, logo podemos concluir que na nossa superfície o dímero misto tem um comprimento maior e é menos inclinado.

O parâmetro d_{2z} mostra a diferença entre as coordenadas na direção [001] entre os átomos de In da segunda camada e o átomo de In do dímero misto, visto pelo lado do átomo de P do dímero misto, conforme a figura 2.5 (a), enquanto a distância d'_{2z} mostra a diferença de coordenadas na direção [001] entre os átomos de In da segunda camada e o átomo de In do dímero misto, visto do lado do átomo de In do dímero misto, conforme a figura 2.5(b). Os parâmetros d_{3z} e d'_{3z} mostram que há uma inclinação nas ligações entre os átomos de In da segunda camada indicando que estes átomos não são coplanares, ou seja, há uma elevação dos átomos das camadas inferiores com a finalidade de sustentar o dímero misto. Portanto, nossos

resultados concordam muito bem com aqueles obtidos por Schmidt et al. ^[14], esta concordância é melhor do que aquela vista na superfície 2x2-2D e portanto reforça o argumento de que o número de planos de átomos e de vácuo utilizados nos cálculos da superfície com padrão 2x2-2D não é suficiente para a correta convergência da estrutura, reforça também o fato de que os tipos de pseudopotenciais e a aproximação para o termo da energia de troca e correlação não podem ser responsáveis por deslocamentos daquela ordem sobre os átomos da superfície.

Capítulo 3

Adsorção da Molécula de H_2S sobre $\text{InP}(001)$

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o processo de adsorção da molécula de H_2S sobre os dois padrões de reconstrução apresentados no capítulo anterior, o $2\times 2\text{-}2\text{D}$ e o $2\times 4\text{-MD}$. Foram consideradas configurações com a molécula na forma dissociada e não-dissociada. Para a superfície com padrão $2\times 2\text{-}2\text{D}$ foram consideradas várias configurações onde as moléculas foram adsorvidas sobre os sítios formados por átomos de fósforo, com diferentes coberturas de moléculas variando de 0,25 ML até 1,0 ML. Para a superfície com padrão $2\times 4\text{-MD}$ foram consideradas somente configurações sobre os sítios do dímero misto.

3.1 – A Molécula de H_2S

No cálculo da molécula de H_2S usamos pseudopotenciais de Troullier e Martins^[10] com energia de corte de 12 Ry, como nos cálculos das superfícies livres. Dimensionamos a

supercélula na forma de uma caixa cúbica e posicionamos os átomos da molécula no centro dela. As dimensões da célula unitária foram escolhidas de forma a não permitir que houvesse interação entre uma supercélula e outra, e para avaliar essa interação com sítios vizinhos, fizemos cálculos para diferentes tamanhos de caixa, mas todos com energia de corte de 12 Ry. No cálculo foi permitido que as posições dos átomos de hidrogênio relaxassem enquanto o átomo de enxofre permaneceu fixo. As posições foram consideradas estabilizadas quando a força entre os átomos tornou-se menor que 0,025 eV/Å. Consideramos ainda a convergência dos cálculos com relação ao número de pontos ks especiais, usados para representar a zona de Brillouin dentro do esquema de Monkhorst-Pack^[34]. Os resultados podem ser visto na tabela 3.1, que mostra as distâncias d_{1HS} e d_{2HS} que indicam as distâncias entre os átomos de hidrogênio e o átomo de enxofre, $n^o k$ que é o número de pontos ks especiais e o ângulo entre os átomos de hidrogênio na molécula.

Parâmetros da Molécula de H ₂ S								
a_0 (u. a.)	N ^o k	d_{1HS} (Å)	d_{2HS} (Å)	$d_{1HS exp}$ (Å)*	%	Ângulo	Ângulo _{exp} *	%
12,0	1	1,38	1,38	1,34	3%	91,42	92,1200	-0,8%
	8	1,38	1,38		3%	91,88		-0,3%
15,0	1	1,38	1,38		3%	92,18		0,1%
	8	1,38	1,38		3%	92,23		0,1%
17,0	1	1,38	1,38		3%	92,92		0,9%
	8	1,38	1,38		3%	91,99		-0,1%
20,0	1	1,38	1,38		3%	93,10		1,1%
	8	1,38	1,38		3%	92,02		-0,1%

Tabela – 3.1 - As diferentes dimensões da célula unitária cúbica de aresta a_0 (em u. a.); as distâncias relativas (d_{1HS} e d_{2HS}), as variações percentuais em relação aos valores experimentais e o ângulo entre os átomos de hidrogênio, dado em graus de acordo com referência [44]*.

Observa-se na tabela 3.1 que a distância entre os átomos de hidrogênio e enxofre tem boa concordância com o valor experimental, em torno de 3%, para todos os cálculos

independente do tamanho da supercélula utilizada ou do número de pontos ks, assim como o ângulo formado entre os átomos de hidrogênio, também não mostrou-se sensível à variação do número de pontos ks e nem do tamanho da supercélula utilizada. Em relação ao ângulo todos os valores apresentaram desvios inferiores a 1,2% e portanto, estão também em boa concordância em relação ao valor experimental. Os resultados mostraram ainda que a energia total não variou significativamente de um cálculo para outro de forma que os parâmetros utilizados para o processo de adsorção são distância de 1,38 Å entre os átomos de hidrogênio e enxofre e um ângulo entre os átomos de hidrogênio de $92,02^\circ$, num cálculo com oito pontos ks especiais, conforme mostra a figura 3.1.

Figura – 3.1 – Estrutura molecular de H_2S que foi utilizada no processo de adsorção. Distância relativa de 1,38 Å, ângulo de $92,02^\circ$ num cálculo com oito pontos ks e energia de corte de 12 Ry.

3.2 - Adsorção da Molécula de H_2S

Uma vez obtidas as estruturas atômicas das superfícies livres e da molécula de H_2S , montamos várias estruturas para verificar a adsorção com a molécula. Inicialmente com ela

não-dissociada e posteriormente dissociada. Consideramos estruturas sobre os dois padrões de superfícies de $InP(001)$, contendo diferentes números de moléculas (várias concentrações) em diferentes configurações e buscando as configurações mais estáveis.

A análise da nossa superfície $InP(001)2 \times 2-2D$ livre mostrou que os dímeros da superfície são equivalentes, portanto algumas estruturas que apresentaram configurações iguais e puderam ser omitidas pois eram equivalentes entre si, conforme pode ser verificado na figura 3.2. No caso da molécula dissociada montamos estruturas de tal forma que os átomos de hidrogênio e os átomos de enxofre ocupassem todas as combinações possíveis nos sítios da supercélula. Calculamos também estruturas onde os hidrogênios se desorviam formando H_2 sobre a superfície. As estruturas foram relaxadas assumindo estarem convergidas quando a força entre elas fosse menor que 0,025 eV/Å. Assim, chegamos àquelas estruturas energeticamente favoráveis.

3.2.1 – Adsorção sobre $InP(001)2 \times 2-2D$

Sobre a superfície $2 \times 2-2D$ consideramos quarenta e uma estruturas, sendo seis com a adsorção da molécula não-dissociada e trinta e cinco com a molécula na forma dissociada. Todas as estruturas que envolveram a adsorção da molécula inteira mostraram-se energeticamente desfavoráveis e em todos os casos a molécula não permaneceu fixa à superfície, ou seja, ela desorveu e indicando que a molécula não-dissociada desorve sobre

sítios formados por átomos de fósforo. Já com a molécula dissociada o comportamento foi muito diferente. Construímos dezoito estruturas com uma molécula parcialmente ou totalmente dissociada, onze estruturas com duas moléculas, cinco com três moléculas e uma com quatro moléculas. A tabela 3.2 mostra as energias de adsorção das moléculas dissociadas de H₂S sobre a superfície InP(001) 2x2-2D. A energia de adsorção foi calculada como a diferença entre as energia totais da estrutura composta e da superfície livre e da molécula, conforme mostra a equação 3.2.1,

Adsorção de H ₂ S sobre InP(001) 2x2-2D					
Estrutura	n° de moléculas	E _{ad} (eV)	Estrutura	n° de moléculas	E _{ad} (eV)
1	1	-0,33	19	1	1,88
2	1	-0,45	20	1	1,35
3	1	-0,35	21	1	0,85
4	1	-0,51	22	1	1,56
5	1	-1,06	23	1	0,97
6	1	-0,39	24	1	1,94
7	1	-0,98	25	2	0,05
8	1	-0,90	26	3	-1,92
9	1	-1,25	27	3	-2,22
10	1	-1,36	28	3	-1,44
11	1	-1,18	29	3	-0,95
12	2	-2,29	30	3	-0,98
13	2	-1,13	31	4	-0,93
14	2	-2,10	32	2	-1,33
15	2	-1,53	33	2	-0,78
16	2	-1,12	34	2	-0,87
17	2	-0,17	35	2	-0,91
18	1	1,82			

Tabela – 3.2 – Energias de Adsorção da molécula H₂S de sobre a superfície InP(001)2x2-2D. A numeração das estruturas corresponde àquela da figura 3.2.

$$E_{ads} = E_{T\text{ estrutura}} - E_{T\text{ sup. livre}} - n E_{T\text{ molécula}} \quad (3.2.1)$$

onde n é o número de moléculas de H₂S presentes na estrutura. Observe que uma estrutura com energia de adsorção favorável ao processo de adsorção é aquela onde a energia total é menor que a soma da energia da superfície livre com a energia das n moléculas adsorvidas

sobre ela, sendo portanto negativa. A figura 3.2 mostra as trinta e cinco estruturas propostas, com moléculas dissociadas, no processo de adsorção. Os átomos em vermelho são enxofres e os verdes são hidrogênios adsorvidos sobre a superfície $InP(001)2 \times 2$ -2D terminada em P. Os átomos de fósforo estão representados pela cor magenta e os de índio são cinzas, conforme mostra a referência abaixo.

Estrutura 9

Estrutura 10

Estrutura 11

Estrutura 12

Estrutura 13

Estrutura 14

Estrutura 15

Estrutura 16

Estrutura 17

Estrutura 18

Estrutura 19

Estrutura 20

Estrutura 21

Estrutura 22

Estrutura 23

Estrutura 24

Estrutura 25

Estrutura 26

Estrutura 27

Estrutura 28

Estrutura 29

Estrutura 30

Estrutura 31

Estrutura 32

Figura-3.2 – Visão de topo e lateral das estruturas obtidas no processo de adsorção da molécula de H_2S dissociada sobre $InP(001)2 \times 2$ -2D. Os átomos em vermelho são de enxofre, os verdes são hidrogênios, os átomos de cor magenta são fósforos e os cinzas de índio. A direção paralela aos dímeros é a $[110]$.

Apesar da quantidade de estruturas favoráveis, ou seja, aquelas que apresentam energia de adsorção negativa, as estruturas apresentaram peculiaridades bastante significativas entre si, indicando com clareza quais as possíveis estruturas energeticamente mais favoráveis que, naturalmente fazem parte do mecanismo de adsorção da molécula H_2S .

Observando as estruturas da figura 3.2, podemos verificar que nos casos da adsorção de uma molécula dissociada, a desorção de átomos de H (estrutura 24) e a desorção de PH_2 (estruturas 18-23) foram desfavoráveis energeticamente, o mesmo fato ocorreu no caso da desorção de PH_2 na adsorção com duas moléculas apresentada pela estrutura 25. Por outro lado, nas estruturas 1 até 11, nenhum átomo desorveu sobre a superfície e as energias de

adsorção indicam que todas elas são favoráveis, destacando-se as estruturas com os dois átomos de hidrogênio adsorvidos sobre um dímico e o átomo de enxofre sobre o outro, estruturas 9, 10 e 11. Esta forma é apontada por nossos cálculos como a mais estável entre as estruturas com uma molécula adsorvida. Num padrão geral, as estruturas mais estáveis com adsorção de uma e duas moléculas, ocorrem com adsorção integral de todos os átomos de enxofre e hidrogênio das moléculas sobre a superfície. Nos casos em que há três moléculas observa-se a adsorção dos átomos de enxofre e átomos de hidrogênio com o mesmo padrão anterior e ainda a desorção de duas moléculas de hidrogênio. No caso da adsorção com quatro moléculas, somente os átomos de enxofre adsorvem sobre a superfície. Portanto ao considerarmos somente as estruturas mais favoráveis energeticamente com adsorção de 1, 2, 3 e 4 moléculas dissociadas podemos verificar que são as estruturas 10, com uma molécula, 12, com duas moléculas, 27, com três e 31 com quatro. Estas estruturas serão detalhadas a seguir.

• Estrutura 10

Figura – 3.3 – Estrutura 10 com uma molécula de H_2S dissociada sobre a superfície $\text{InP}(001)$ -2x2-2D. O átomo vermelho é de enxofre os hidrogênios estão em verde.

A figura 3.3 apresenta a estrutura de mais baixa energia de adsorção, portanto a mais estável, referente à adsorção de uma única molécula dissociada de H₂S sobre a superfície. Sua energia de adsorção é - 1,36 eV o que é 0,11 eV menor que a da estrutura 9, que é a segunda com menor energia de adsorção. Observa-se que os átomos de hidrogênio da molécula adsorveram sobre o mesmo átomo de fósforo e que o átomo de enxofre adsorveu sobre o dímerno vizinho. Os átomos de fósforo que compõe o dímerno sobre o qual foi adsorvido os átomos de hidrogênio, foram deslocados para longe do dímerno no qual adsorveu-se o átomo de enxofre. Isto pode ser verificado observando os dados da tabela 3.3 que apresenta os deslocamentos dos átomos da estrutura 10 em relação à posição dos átomos correspondentes na superfície livre. Os deslocamentos mostram que os átomos de P numerados por 14 e 16 sofreram deslocamentos consideráveis nas direções [-110] e [110] enquanto os átomos 13 e 15 variaram menos suas posições.

Deslocamentos dos Átomos da Estrutura 10 em Relação à Superfície Livre								
Átomo	7	9	10	12	13	14	15	16
[-110]	0,28	-0,31	0,11	-0,29	-0,09	0,56	-0,01	1,00
[110]	0,11	-0,15	-0,02	0,14	-0,20	-0,43	0,12	-0,69
[001]	-0,18	0,18	0,01	0,08	0,09	0,00	0,05	0,05

Tabela – 3.3 – Deslocamentos, em ângstron, dos átomos de P da estrutura 10 em relação à nossa superfície InP(001)2x2-2D livre.

O comprimento do dímerno formado pelos átomos 13 e 15 aumentou 14,6%, está em 2,51 Å contra 2,19 Å da superfície livre. Como pode ser verificado na tabela 3.3, a coordenada do átomo 13 na direção [110] diminui 0,20 Å enquanto a do átomo 15 aumentou

0,12 Å. Já no outro dímero houve um recuo na direção [110], o átomo 14 teve sua coordenada nesta direção diminuída de 0,43 Å enquanto o átomo 16 recuou 0,69 Å o que mostra que houve uma aproximação entre estes átomos de 0,26 Å, o que encurtou a ligação do dímero de 2,20 Å na superfície livre para 2,07 Å na estrutura 10.

Um dado interessante é mostrado nos deslocamentos dos átomos 7 e 9 que indicam uma aproximação mútua na direção [-110], indicando um agrupamento mais compacto entre os átomos 7, 9 e 13. O mesmo comportamento pode ser aplicado aos átomos 10, 12 e 15. Observe, também que os átomos 13 e 15 deslocam-se na direção [001] no sentido de compactar localmente a estrutura. As distâncias mostradas na figura 3.3, vista lateral, indicam que as ligações entre os átomos de fósforo 12 e 16 com comprimento de 4,01 Å, e a ligação entre os átomos 9 e 14, com comprimento 3,11 Å são muito fracas ou simplesmente não existem. O comprimento típico desta ligação entre átomos de fósforo, se considerarmos o raio covalente do fósforo, que é de 1,10 Å, nos leva a um comprimento de ligação P – P da ordem de 2,20 Å, nosso valor obtido para a distância P – P é a distância da ligação dos dímeros da nossa superfície é de 2,19 Å, o que é totalmente coerente com o raio covalente. Já quando analisamos a distância P – S, o raio covalente do enxofre é 1,04 Å que somado ao raio covalente do átomo de P indica uma distância de 2,14 Å, em nossa estrutura a distância é de 1,96 Å, uma diferença de 8,4%.

• Estrutura 12

A estrutura 12 apresenta a mais baixa energia de adsorção entre as estruturas com duas moléculas dissociadas, -2,29 eV que é 0,19 eV menor que a energia de adsorção da estrutura 14 que é a segunda com menor energia de adsorção. A exemplo da estrutura 10, os átomos de hidrogênio se adsorveram em duplas sobre os mesmos átomos de fósforo, enquanto os átomos de enxofre se adsorveram sobre o átomos de fósforo do dímero vizinho, repetindo o padrão apresentado na estrutura 10. Mais uma vez, observa-se que os átomos de hidrogênio se deslocaram de modo a se afastar-se do dímero formado pelos átomos 15 e 13, sobre os quais foram adsorvidos os átomos de enxofre, porém a intensidade dos deslocamentos, principalmente os átomos de fósforo identificados na figura 3.4 como 14 e 16, foi maior.

Figura – 3.4 – Estrutura 12 com duas molécula H₂S dissociadas sobre a superfície InP(001)-2x2-2D. Em vermelho átomos de enxofre e verde hidrogênios.

Deslocamentos dos Átomos da Estrutura 12 em Relação à Superfície Livre								
Átomo	7	9	10	12	13	14	15	16
[-110]	0,23	-0,10	0,46	-0,08	0,12	0,00	0,27	1,22
[110]	-0,18	-0,24	0,12	0,14	-0,45	0,90	0,37	0,50
[001]	0,16	0,04	-0,05	-0,02	0,04	0,73	0,07	0,72

Tabela – 3.4 – Deslocamentos dos átomos de P da estrutura 12 em relação à nossa superfície InP(001)2x2-2D livre.

A tabela 3.4 mostra os deslocamentos dos átomos de fósforo das duas últimas camadas em relação às posições dos átomos correspondentes da superfície livre. Observa-se que o átomo 16 sofreu um intenso deslocamento de 1,22 Å na direção [110] e 0,50 Å na direção [-110]. Já o átomo 14 não se deslocou na direção [-110] porém deslocou-se 0,90 Å na direção [110]. Ambos deslocaram-se na direção [001], o primeiro com 0,72 Å e o segundo com 0,73 Å. Este comportamento dos átomos deste dímero da superfície foi observado em várias estruturas tais como: 11, 12, 13, 14, 17, 26, 27, 33, 34 e 35, indicando uma possível formação da molécula PH_2 livre sobre a superfície. Esta hipótese foi testada nas estruturas 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 e 25, pois acreditávamos que poderia haver neste comportamento algum mecanismo de substituição dos átomos de fósforo por átomos de enxofre que passivariam a superfície, conforme afirmam alguns estudos^[23,24], mas este fato não se confirmou do ponto de vista energético, conforme podemos ver na tabela 3.2.

Os átomos 13 e 15 afastaram-se na direção [-110], alongando o comprimento do dímero, que mede 2,74 Å. O dímero formado pelos átomos 14 e 16 encolheu para 2,17 Å, o que mostra um comportamento idêntico ao da estrutura 10. A ligação entre os átomos 12 e 16 mostrados na figura 3.4 tem comprimento de 3,81 Å e indica que estes átomos estão fracamente ligados, assim como os átomos 8 e 9 também estão fracamente ligados ao átomo 14, cujos comprimentos das ligações são respectivamente 3,23 Å e 3,22 Å, onde normalmente teríamos uma distância em torno de 2,20 Å. A distância entre os átomos de fósforo e enxofre, obtida para a estrutura 12, foi de 1,94 Å para um e 1,97 Å para outro, ou seja, coerentes com o obtido na estrutura 12.

● Estrutura 27

Figura – 3.5 – Estrutura 27, três molécula de H₂S dissociadas sobre a superfície InP(001)-2x2-2D. Átomos de enxofre em vermelho e os hidrogênios estão em verde.

A estrutura 27 apresentou energia de adsorção de $-2,22$ eV o que é $0,30$ eV menor que a energia de adsorção da estrutura 26 que é a segunda estrutura com energia de adsorção mais baixa, nos casos de adsorção envolvendo três moléculas dissociadas. Nesta estrutura se observa o mesmo padrão de adsorção apresentado nas estruturas anteriores, um átomo de enxofre sobre um dímero e dois átomos de hidrogênio adsorvidos sobre o mesmo átomo de fósforo do dímero vizinho, houve a adsorção de estruturas HS e a desorção de uma molécula de hidrogênio. Mais uma vez, os átomos do dímero sobre o qual adsorvemos os átomos de hidrogênio sofreram deslocamentos intensos, como podemos ver na figura 3.5.

Deslocamentos dos Átomos da Estrutura 27 em Relação à Superfície Livre

Átomo	7	9	10	12	13	14	15	16
[-110]	0,06	-0,25	0,28	-0,29	-0,14	-0,25	-0,09	-0,64
[110]	-0,23	-0,28	0,10	0,14	-0,54	1,06	0,07	0,92
[001]	0,09	0,18	-0,03	0,03	0,06	0,95	-0,06	0,41

Tabela – 3.5 - Deslocamentos dos átomos de P, em ângstrom, da estrutura 27 em relação à nossa superfície InP(001)2x2-2D livre.

O átomo 14 sofreu um deslocamento na direção $[110]$ de $1,06 \text{ \AA}$ enquanto o átomo 16 também se deslocou $0,92 \text{ \AA}$ na mesma direção e no mesmo sentido, portanto a distância entre eles, ou seja, o comprimento da ligação do dímero, reduziu-se a $2,15 \text{ \AA}$. Houve também um considerável deslocamento desses mesmos átomos na direção $[-110]$ no sentido de aproximação entre os dímeros como pode ser visto na tabela 3.5. Observa-se também que estes átomos deslocaram-se na direção $[001]$ saindo do plano da superfície, principalmente o átomo 14 que deslocou-se $0,95 \text{ \AA}$, indicando uma grande influência dos átomos de hidrogênio conforme foi comentado anteriormente. O dímero formado pelos átomos 13 e 15 aumentou para $2,80 \text{ \AA}$ o seu comprimento, uma tendência observada em todas as estruturas vistas até aqui. Os deslocamentos na direção $[110]$ foram, para o átomo 13 – $0,54 \text{ \AA}$ e para o átomo 15 foi de $0,07 \text{ \AA}$ no sentido contrário. Isto nos leva a deduzir que as ligações dos átomos 8 e 9 com o átomo 14 são fracas. As distâncias entre os átomos de fósforo e enxofre variou um pouco para esta estrutura. O átomo de enxofre sem um átomo de hidrogênio ligado apresentou distância de $1,95 \text{ \AA}$, enquanto os átomos de enxofre ao qual estão ligados átomos de hidrogênio apresentaram ligações de $2,08 \text{ \AA}$ e $2,14 \text{ \AA}$, a ligação $H - S$, que estão adsorvidas, apresentaram ligação de $1,39 \text{ \AA}$, o que está em concordância com a indicação dos raios covalentes do fósforo, $1,10 \text{ \AA}$, e do hidrogênio, $0,30 \text{ \AA}$.

● Estrutura 31

Figura – 3.6 – Estrutura 31 com quatro molécula H₂S sobre a superfície InP(001)-2x2-2D. Em vermelho estão os átomos de enxofre e em verde os átomos de hidrogênio.

A estrutura 31 apresentou energia de adsorção de $-0,93$ eV e portanto mostrou-se favorável ao processo de adsorção. Este resultado está em conformidade com estudos anteriores^[36] indicando que os átomos de enxofre passivam superfícies de compostos semicondutores III-V. A adsorção de quatro moléculas sobre InP(001)2x2-2D tem uma configuração única com máxima concentração de H₂S dissociado sobre esta superfície, e foi a estrutura que menos deslocamentos sofreu em relação à superfície livre. A tabela 3.6 mostra os deslocamentos em relação à superfície livre.

Deslocamentos dos Átomos da Estrutura 31 em Relação à Superfície Livre								
Átomo	7	9	10	12	13	14	15	16
[-110]	-0,12	-0,22	0,12	-0,21	-0,17	-0,56	-0,16	-0,59
[110]	-0,14	-0,06	0,15	0,04	-0,19	-0,09	0,19	-0,05
[001]	0,02	-0,04	0,03	-0,02	0,08	0,05	0,08	0,07

Tabela – 3.6 - Deslocamentos dos átomos de P, em ângstrom, da estrutura 31 em relação à nossa superfície InP(001)2x2-2D livre.

Observando a tabela 3.6 verifica-se que não houveram deslocamentos capazes de modificar significativamente a estrutura da superfície livre. Os átomos 14 e 16 deslocaram-se $-0,56 \text{ \AA}$ e $-0,59 \text{ \AA}$ respectivamente na direção $[-110]$, sendo estes os maiores deslocamentos. De modo geral o que se observa é que os átomos buscaram uma configuração mais compacta de arranjo, e isto pode ser visto ao considerarmos os deslocamentos dos átomos 10, 12 e 15, na direção $[-110]$. Vemos que houve uma aproximação já que o átomo 10 deslocou-se $0,12 \text{ \AA}$ no sentido positivo do eixo de referência enquanto o átomo 15 deslocou-se $0,16 \text{ \AA}$ no sentido contrário e o átomo 12 também deslocou-se $0,21 \text{ \AA}$ no sentido negativo, assim todos se aproximaram nesta direção. Ao olharmos a direção $[110]$ vemos que houve também uma pequena aproximação entre eles. O mesmo comportamento é apresentado pelos átomos 7, 9 e 13. Simultaneamente, os dímeros sofreram mudanças em seus comprimentos, o dímero formado pelos átomos 13 e 15 aumentou e atingiu $2,57 \text{ \AA}$ enquanto o dímero formado pelos átomos 14 e 16 diminuiu para $2,23 \text{ \AA}$. Os deslocamentos dos átomos 14 e 16 na direção $[-110]$ tornaram fracas as ligações com os átomos 7 e 10 (átomos 8 e 11) já que estas ligações ficaram muito acima do comprimento adotado como referência, aquele dado pelo raio covalente do átomo de fósforo. As ligações entre os átomos de fósforo da superfície e os átomos de enxofre apresentaram comprimento de $1,92 \text{ \AA}$ para os átomos 13 e 15, e de $1,97 \text{ \AA}$ para os átomos 14 e 16.

3.2.2 – Barreiras de Energia Relativas às Adsorções sobre $\text{InP}(001)2\times 2\text{-}2\text{D}$

Nesta parte de nosso trabalho, analisamos as energias de formação das estruturas energeticamente mais favoráveis e um possível mecanismo de adsorção da molécula dissociada de H_2S somente sobre a superfície $2\times 2\text{-}2\text{D}$. Observando as tabelas dos deslocamentos, as posições dos átomos das estruturas mais favoráveis e principalmente o padrão apresentado na adsorção das estruturas mais estáveis, apresentadas na seção anterior, podemos perceber que elas sugerem um mecanismo de adsorção da molécula de H_2S . Na tentativa de determinar a dinâmica deste mecanismo de adsorção, fizemos cálculos para verificar barreiras de energia na formação de cada uma das estruturas energeticamente favoráveis durante o processo desencadeado desde a molécula livre até a sua adsorção sobre a superfície e a detecção de possíveis barreiras de energia entre uma estrutura e outra. Foram realizados vários cálculos testando vários caminhos entre as estruturas favoráveis energeticamente. Partimos de uma estrutura que chamamos de estrutura zero que consiste da superfície livre e sobre ela, átomos da molécula de H_2S dissociada que adotamos como referência.

Figura – 3.7 – Estrutura zero, superfície livre com átomos da molécula dissociada, usada como referência para os cálculos das barreiras de energia nos processos de adsorção.

A partir desta estrutura fizemos os cálculos para determinar a barreira de energia entre a estrutura zero de referência e as estruturas obtidas nos cálculos de adsorção com uma molécula. Consideramos ainda as barreiras entre uma estrutura e outra. A estrutura zero pode ser vista na figura 3.7.

Os resultados dos cálculos das barreiras energia podem ser vistos na tabela 3.8. Esta tabela mostra as energias de ativação para cada uma das estruturas. A energia de ativação é a quantidade de energia que se deve fornecer ao sistema para que ocorra o processo de uma estrutura para outra. A energia de ativação é associada à uma temperatura ambiente através da equação de Arrhenius (equação 3.1). No contexto desta equação a temperatura é entendida como a temperatura em que o ambiente deve estar para que o sistema consiga ultrapassar a barreira de energia, assim a temperatura foi estimada pela expressão de Arrhenius, dada por:

$$T = \frac{E_{ativação}}{13 R \ln(10)} \quad (3.1)$$

onde T é a temperatura, em K, estimada; E_{ativação} é a energia de ativação do processo, dada em elétron-volt, também chamada energia de transição, que representa a altura da barreira de energia e $R = 6,639 \times 10^{-5} \text{ eV/mol} \cdot \text{K}$ para a energia dada em eV/mol. É importante ressaltar que o formalismo teórico utilizado neste trabalho é responsável por uma subestimação da energia de ativação relacionada estritamente ao sistema tratado, conforme demonstrado por Nachtigall, Jordan e colaboradores⁽⁴⁷⁾. Neste trabalho Nachtigall e Jordan obtiveram uma subestimação da ordem de 150 K para a desorção da molécula de hidrogênio H₂ e a difusão de átomos de hidrogênio da molécula de silano (Si₂H₆) adsorvida na superfície Si(001)2x1, quando comparada a cálculos usando métodos CI (Configuration Interaction) e GVB-CI (generalized valence-bond configuration interaction).

Cálculo das Barreiras de Energia entre as Estruturas			
Descrição	Barreira de Energia	E _{ativação} (eV)	T(K)
0 para 5	não		
0 para 7	não		
0 para 8	não		
0 para 9	não		
0 para 10	não		
0 para 11	não		
5 para 8	sim	3,17	1596,01
5 para 7	sim	3,32	1670,62
5 para 9	sim	4,57	2298,59
5 para 10	sim	3,37	1696,19
5 para 11	sim	3,51	1768,52
7 para 9	sim	2,15	1081,63
7 para 10	sim	1,94	978,21
7 para 11	sim	4,45	2241,58
8 para 9	sim	1,51	757,43
8 para 10	sim	2,48	1245,77
8 para 11	sim	4,06	2040,87
10 para 12	não		
12 para 27	não		
27 para 31	não		

Tabela – 3.7 – Resultado dos cálculos das barreiras de energia para as diferentes estruturas.

Os cálculo das barreiras de energia entre as estruturas mostra claramente um mecanismo de adsorção da molécula de H₂S dissociada sobre a superfície InP(001)2x2-2D. Na tabela 3.8, podemos verificar que o processo de adsorção da molécula dissociada, ou seja, da estrutura zero para as estruturas 5, 7, 8, 9, 10 e 11, ocorre espontaneamente, pois não há barreira de energia em nenhum desses casos. Portanto, nossos cálculos mostram que o mecanismo de adsorção passa necessariamente por uma das configurações apresentadas por algumas dessas estruturas. Neste sentido fizemos vários cálculos na tentativa de buscar os caminhos possíveis e mais prováveis para este processo de adsorção.

Calculamos diferentes caminhos dentro do processo na intenção de encontrar possíveis estágios intermediários que envolvessem algumas das configurações encontradas nos cálculos de adsorção. Realizamos cálculos partindo da estrutura 5 para as estruturas 8, 9, 10 e 11, da estrutura 7 para as estruturas 9, 10 e 11 e da estrutura 8 para as estruturas 9, 10 e 11, mas todos apresentaram barreiras, mostrando que estes processos são possíveis de ocorrerem porém improváveis para temperaturas entre 573 K e 873 K, ou seja, a temperatura em que os processos experimentais de adsorção são realizados.

Ao observarmos a tabela 3.7 encontramos um processo possível de ocorrer dentro da faixa de temperatura considerada, trata-se da formação da configuração dada pela estrutura 8 que evoluiria para a configuração dada pela estrutura 9 e chegaria à estrutura 10 de mais baixa energia, porém este mecanismo é pouco provável, já que todas estas estruturas são todas possíveis, e o processo tenderá a privilegiar a estrutura mais favorável energeticamente apontando, portanto, para a configuração apresentada pela estrutura 10, com energia de adsorção mais baixa.

Quando consideramos o sistema com uma concentração duas vezes maior de H_2S , ou seja, duas moléculas dissociadas por supercélula, o sistema poderia evoluir para configurações como as apresentadas pelas estruturas 12 e 14, nós não testamos o caminho entre as estruturas 10 e 14, entretanto como o caminho entre 10 e 12 não apresenta barreiras, portanto, um processo que ocorre espontaneamente ele é o mais provável. Aumentando-se ainda mais a concentração de H_2S , de modo a termos três moléculas dissociadas por supercélula, chegamos a estrutura 27 e saturando completamente a superfície teremos a configuração dada pela estrutura 31. Este mecanismo é desencadeado a partir de uma molécula dissociada passando por pelo menos uma das estruturas 9, 10 ou 11, as quais têm configurações muito

parecidas, porém com preferência pela estrutura 10. Em seguida, ao aumentarmos a concentração H_2S , ou seja, o número de moléculas sobre a supercélula passando para duas, a configuração resultaria nas estruturas 12 ou 14 como as mais favoráveis. Aumentando-se ainda mais a concentração de H_2S sobre a superfície de forma que tivéssemos três moléculas por supercélula, apareceria a estrutura 27 como favorável e enfim saturando completamente a superfície surgiria a estrutura 31 com quatro moléculas.

3.2.3 – Adsorção sobre $InP(001)2x4-MD$

No estudo do processo de adsorção da molécula de H_2S sobre a superfície $InP(001)2x4-MD$, nós restringimos nossos estudos à adsorção de uma e duas moléculas de H_2S sobre o dímero misto, no sentido de verificar as adsorções sobre os sítios formados pelos átomos de In e P do dímero misto. Foram construídas inicialmente um conjunto de dezesseis estruturas, sendo oito com a molécula não-dissociada e oito com a molécula na forma dissociada. A superfície $InP(001)2x4-MD$ apresenta, como pode ser visto na figura 2.5, um dímero misto, formado por um átomo de fósforo e outro de índio, assim as estruturas foram criadas posicionando-se as moléculas sobre esses átomos e buscando as todas configurações possíveis sobre o dímero misto.

As configurações finais relaxadas apresentaram padrões que são apresentados nas figuras 3.8. A tabela 3.8 mostra as energias de adsorção de cada padrão, obtidas após o

relaxamento dos átomos em cada uma das dezesseis estruturas, essas energias de adsorção, como nos cálculos anteriores, foram obtidas através da equação (3.2.1).

Energias de Adsorção sobre a superfície $\text{InP}(001)2\times 4\text{-MD}$							
Molécula Não-dissociada				Molécula Dissociada			
Uma molécula		Duas moléculas		Uma molécula		Duas moléculas	
Padrão	E_{ad} (eV)	Padrão	E_{ad} (eV)	Padrão	E_{ad} (eV)	Padrão	E_{ad} (eV)
1	0,00	3	-0,36	4	0,33	6	0,12
2	-0,28			5	-0,11		

Tabela – 3.8 – Energias de Adsorção dos padrões obtidos.

Considerando as estruturas convergidas com uma molécula não-dissociada, verificamos dois padrões que são mostrados nas figuras 3.8.1 e 3.8.2. No padrão 1, nós induzimos a adsorção sobre o sítio formado pelo átomo de fósforo e verificamos que a molécula desorve. Considerando que a situação mais favorável para uma estrutura é aquela com superfície livre e molécula livre ($E_{\text{ad}} = 0$), então o padrão 1 mostrou-se desfavorável energeticamente.

Figura – 3.8.1 – Padrão 1, apresenta uma molécula não-dissociada de H_2S desorvida sobre o sítio formado pelo átomo de P do dímero misto.

Como constatamos anteriormente na superfície $InP(001)$ 2×2 -2D e agora também na superfície $InP(001)2 \times 4$ -MD, a molécula não-dissociada desorve sobre sítios formados por átomos de fósforo.

Figura – 3.8.2 – Padrão 2 apresenta uma molécula adsorvida sobre o sítio formado pelo átomo de In do dímero misto.

No segundo padrão foi induzida a adsorção sobre o sítio formado pelo átomo de índio e observamos que a molécula adsorve, portanto este é um fato novo, ou seja, as moléculas não-dissociadas adsorvem sobre os sítios formados por átomos de índio. Verificamos, ainda que as intensidades dos deslocamentos dos átomos em relação à superfície livre são da ordem de milésimos de ângstron, mostrando, portanto, que as posições dos átomos permaneceram estáveis. O comprimento da ligação entre o átomo de índio e o átomo de enxofre da molécula para este padrão é de 2,86 Å, o que mostra uma ligação 12% maior que aquela indicada pelos raios covalentes do índio, 1,50 Å, e do enxofre, 1,04 Å, os quais nos indica uma ligação com comprimento em torno de 2,54 Å. O ângulo formado pelos átomos de hidrogênio e enxofre é de 93,67°, ou seja, 1,68% maior que o valor experimental para a molécula livre^[44] e o comprimento da ligação entre o átomo de enxofre e o átomo de hidrogênio é 1,38 Å, sem

alteração em relação à molécula livre.

O terceiro padrão, obtido por estruturas com duas moléculas não-dissociadas, apresentou uma estrutura coerente com o padrão 2. Podemos observar que a molécula desorve sobre o sítio formado pelo átomo de fósforo e adsorve sobre sítio formado pelo átomo de índio.

Figura – 3.8.3 – Padrão 3 apresenta duas moléculas não-dissociadas, uma adsorvida sobre o átomo de In e outra desorvida sobre o átomo de P.

Observa-se também que o alinhamento da molécula com a direção do dímero, diferentemente dos dois primeiros padrões, influi na energia de adsorção desta estrutura, variando a energia de adsorção de -0,12 eV até -0,36 eV. As intensidades dos deslocamentos dos átomos em relação à superfície livre são também da ordem de milésimos de ângstrom, portanto as posições dos átomos permaneceram estáveis. O comprimento da ligação entre o átomo de índio e o de enxofre da molécula é de 2,85 Å, portanto muito próximo do valor verificado no padrão 2. Cabe destacar que este padrão apresentou a menor energia de adsorção entre todas as estruturas estudadas dentro da superfície 2x4-MD.

O resultado da convergência das estruturas onde foi induzida a adsorção de uma molécula na forma totalmente dissociada sobre os sítios formados pelos átomos de fósforo e

índio, mostrou diferentes comportamentos. Primeiramente, o padrão 4, para uma molécula dissociada, onde o átomo de enxofre permaneceu ligado sobre o átomo de fósforo e os átomos de hidrogênio desorveram formando H_2 livre, conforme mostra a figura 3.8.4. Esta configuração, entretanto, não é favorável energeticamente. O quarto padrão mostrou um comportamento coerente com as constatações de que o átomo de enxofre adsorve sobre os sítios formados por átomos de P, observado nas estruturas anteriores.

Figura – 3.8.4 – Padrão 4 apresenta uma molécula totalmente dissociada onde o átomo de enxofre permaneceu fixo ao sítio formado pelo átomo de P e houve a formação de H_2 livre.

A outra estrutura apresentou um padrão diferente das demais, que é mostrado na figura 3.8.5 e adotaremos como padrão cinco. Neste padrão, também para uma única molécula dissociada, o átomo de enxofre ligou-se aos átomos de índio e fósforo, formando uma estrutura triangular e os átomos de hidrogênio ligaram-se formando H_2 livre. Neste caso, a energia de adsorção desta estrutura é favorável ao processo de adsorção. Observa-se, portanto, que no quinto padrão, com a molécula H_2S dissociada, os átomos de enxofre adsorvem tanto sobre o átomo de In quanto sobre o átomo de P, mas apesar de apresentar energia de adsorção favorável ao processo da adsorção, esta estrutura mostrou-se menos favorável que o padrão 2.

Figura – 3.8.5 – Padrão 5 apresenta uma molécula H_2S totalmente dissociada, o átomo de enxofre adsorvido entre o átomo de P e o átomo de In e H_2 livre sobre a superfície.

O sexto padrão foi obtido de estruturas onde foram induzidas as adsorções de duas moléculas totalmente dissociadas sobre os dois sítios simultaneamente. Os resultados apontam para um padrão onde os átomos de enxofre permaneceram ligados aos seus respectivos sítios e houve a formação de H_2 livre.

Figura – 3.8.6 – Padrão 6 apresenta duas moléculas totalmente dissociadas, onde os átomos de enxofre foram adsorvidos em cada átomo do dímero misto e houve a formação de H_2 sobre a superfície.

Energeticamente essa estrutura mostrou-se desfavorável ao processo de adsorção. Em

todas as estruturas construídas foi considerado o alinhamento da molécula em relação à direção do dímero e o que verificamos é que o alinhamento da molécula em relação à direção do dímero não teve qualquer efeito sobre a energia de adsorção para os padrões 1 e 2, mas influência significativa sobre os padrões 3. Observando os padrões com a molécula dissociada, verificamos que o átomo de enxofre adsorve sobre qualquer um dos átomos do dímero misto, mas não é favorável em todas as configurações.

Nossos resultados quanto a adsorção sobre a superfície $InP(001)$ com padrão 2x4-MD mostrou que a molécula não-dissociada adsorve sobre sítios formado por átomos de índio e que o processo é favorável energeticamente, mostrou ainda, que a molécula não-dissociada desorve sobre sítios formados por átomos de fósforo, conforme foi verificado na adsorção sobre o padrão 2x2-2D. Já com a molécula dissociada os átomos de enxofre adsorvem sobre os sítios formados por átomos de fósforo e de índio, porém as energias de adsorção são desfavoráveis.

Conclusão

Nosso estudo teve como objetivo entender como ocorre o processo de adsorção da molécula de H_2S sobre a superfície $InP(001)$. Os dois padrões de reconstrução da superfície $InP(001)$, o 2×2 -2D e o 2×4 -MD, por nós analisados no processo de adsorção molecular, mostraram o mesmo padrão daqueles apresentados em cálculos recentemente realizados^[14 e 16]. Acreditamos que o motivo das diferenças entre a estrutura de nossa superfície com padrão 2×2 -2D e aquele de cálculo semelhante, seja devido ao número de planos do conjunto de átomos representando o *bulk* e de vácuo utilizados para a convergência da superfície apresentada na referência^[16]. Já o nosso padrão 2×4 -MD apresentou um grau maior de concordância com o da referência^[32] e as diferenças podem ser explicadas principalmente, pelos tipos diferentes de pseudopotenciais utilizados nos cálculos, pelos diferentes parâmetros de rede utilizados e pela aproximação utilizada para o termo da energia de troca e correlação.

A superfície com padrão 2×2 -2D mostrou ser muito mais suscetível à adsorção da molécula H_2S na forma dissociada que a superfície com padrão 2×4 -MD, enquanto a superfície 2×4 -MD mostrou-se mais receptiva à molécula não-dissociada. Todas as configurações de mais baixa energia de adsorção sobre a superfície com padrão 2×2 -2D foram obtidas através da molécula dissociada e as duas configurações de mais baixa energia de adsorção do padrão 2×4 -MD foram obtidos com moléculas não-dissociadas. Verificamos que a molécula não-dissociada desorve sobre sítios formados por átomos de fósforo e adsorve

sobre sítios formados por átomos de índio. A molécula de H_2S totalmente dissociada adsorve sobre sítios formado por átomos de fósforo e sobre sítios formados por átomos de índio, porém quando adsorve sobre sítios formados por átomos de índio o processo é desfavorável energeticamente.

Os cálculos da adsorção e das barreiras de energia sobre a superfície com padrão de reconstrução $2\times 2\text{-}2\text{D}$ mostraram um possível mecanismo de adsorção de H_2S dissociada, que envolve necessariamente as configurações dadas pelas estruturas 10, 12, 27 e 31, de acordo com a concentração de H_2S no ambiente de crescimento do material. Este mecanismo indica que é possível adsorver H_2S dissociado sobre $\text{InP}(001)2\times 2\text{-}2\text{D}$ pois trata-se de um processo espontâneo. Neste mecanismo, na medida em que a concentração de H_2S aumenta, a adsorção passa ordenadamente pelas estruturas 10, 12, 27 e 31. Quanto à superfície com padrão de reconstrução $2\times 4\text{-MD}$ a adsorção mostrou-se como um processo espontâneo quando envolve uma molécula como a configuração dada pela padrão 2 ou com duas moléculas e padrão 3.

Referências Bibliográficas

- [1] – W. Khon, *Rev. of Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [2] – P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [3] – W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [4] – R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. of Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [5] – M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [6] – M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos, *Rev. of Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [7] – G. P. Srivastava e D. Weaire, *Advances in Physics* **36**, 463 (1987).
- [8] – M. L. Cohen e V. Heine, *Solid State Physics* **24**, Ed. F. Seitz e D. Turnbull (1970).
- [9] – D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [10] – N. Troullier e J. P. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [11] – G. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [12] – G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [13] – W. G. Schmidt, *Appl. Phys. A* **75**, 89 (2002).
- [14] – W. G. Schmidt, F. Beckstedt, *Surf. Sci.* **409**, 474 (1998).
- [15] – W. G. Schmidt, F. Beckstedt, N. Esser, M. Pristovsek, Ch. Schultz e W. Richter, *Phys. Rev. B* **57**, 23 (1998).
- [16] – O. Pulci, K. Lüdge, W. G. Schmidt e F. Beckstedt, *Surf. Sci.* **464**, 272 (2000).
- [17] – P. Vogt, Th. Hammappel, S. Visbeck, K. Knorr, N. Esser, W. Richter, *Phys. Rev. B* **60**, R5117 (1999).

- [18] – L. Li, B. -K. Han, C. H. Li, Q. Fu, R. F. Hicks, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 683 (1999).
- [19] – L. Li, Q. Fu, C. H. Li, B. -K. Han, R. F. Hicks, *Phys. Rev.* **B61**, 10223 (2000).
- [20] – N. Esser, V. Resch-Esser, M. Pristovsek, W. Richter, *Phys. Rev.* **B53**, R13257 (1996).
- [21] – B. Junno, S. Jeppesen, M. S. Miller, L. Samuelson, *J. Cryst. Growth* **66**, 164 (1996).
- [22] – K. B. Ozanyan, P. J. Parbrook, M. Hopkinson, C. R. Whitehouse, Z. Sobiesierski, D. J. Westwood, *J. Appl. Phys.* **82**, 474 (1997).
- [23] – G. P. Srivastava, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 561 (1997).
- [24] – A. C. Ferraz e G. P. Srivastava, *Surf. Sci.* **121**, 377 (1997).
- [25] – D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [26] – J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev.* **B23**, 5048 (1981).
- [27] – J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett* **77**, 3865 (1996).
- [28] – N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Brooks/Cole (1976).
- [29] – J. Ihm, A. Zunger, e M. L. Cohen, *J. Phys.* **C 12**, 4409 (1979).
- [30] – R. Car e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471, (1985).
- [31] – A. Zunger, *Phys. Rev. B* **24**, 4372 (1981).
- [32] – S. G. Louie, S. Froyen e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [33] – D. J. Chadi, e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [34] – H. J. Monkhorst, e J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [35] – A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **7**, 5212 (1973).
- [36] – M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Comp. Phys. Comm.* **107**, 187 (1997).
- [37] – A. Williams e J. Soler, *Bull Am. Phys. Soc.* **32**, 562 (1987).

- [38] – L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett* **48**, 1425 (1982).
- [39] – L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [40] – M. C. Payne, J. D. Joannopoulos, D. C. Allen, M. P. Teter e D. H. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2656 (1986).
- [41] – S. Q. Wang e H. Q. Yc, *Phys. Rev. B* **66**, 235111 (2002).
- [42] – Y. Al-Douri, H. Abid e H. Aourag, *Phys. Review B* **322**, 179 (2002).
- [44] – *Hand Book of Chemistry and Physics*, Ed. D. R. Lide (1998).
- [45] – D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **40**, 2980 (1989).
- [46] – X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [47] – P. Nachtigall, K. D. Jordan, A. Smith, e H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **104**, 148 (1996).