UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo de Primeiros Princípios do
Mecanismo de Adsorção da Molécula de O₂
sobre a Superfície de CdTe(110)**

Ferenc Diniz Kiss

Orientador
Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física para a obtenção
do Título de Mestre em Ciências

Banca Examinadora

Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz (IFUSP)
Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IFUSP)
Prof. Dr. Eduardo Kijy Takahashi (UFU)

São Paulo 2005

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

Kiss, Ferenc Diniz

Estudo de primeiros princípios do mecanismo de adsorção da molécula de O_2 sobre a superfície de CdTe(110). São Paulo - 2005 .

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica.

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

Unitermos

1. Física da Matéria Condensada;
2. Superfície Física;
3. Filmes Finos;
4. Física do Estado Sólido;
5. Propriedades dos Sólidos.

USP/IF/SBI-030/2005

*à Angela, minha mãe, que
me despertou a paixão pelos
estudos.*

Agradecimentos

À Mariana Vieira Helene, minha companheira durante todo o mestrado, pelo apoio, carinho e a essencial correção gramatical dos originais.

Ao Rodrigo Ramos, pela leitura atenta e discussão de várias idéias presentes na dissertação.

Ao Moisés Román e ao Prof. Kazunori Watari, pelo valioso auxílio na configuração do ambiente Linux.

Aos colegas do departamento, em especial a João Basso - com quem dividi minha sala de estudo - pelas conversas acerca dos mais variados assuntos, enriquecendo sempre o ambiente de trabalho e fazendo deste um lugar particularmente agradável.

Ao Prof. Armando Corbani Ferraz, orientador deste trabalho, agradeço pela confiança que em mim depositou e, em particular, pelo modo criterioso com que me introduziu no universo da pesquisa científica.

Ao Laboratorio de Computação Científica Avançada da USP - LCCA, pela utilização do ambiente computacional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo apoio financeiro que proporcionou a realização deste estudo.

Resumo

Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade junto com o formalismo do pseudopotencial de primeiros princípios, realizamos um estudo sistemático do processo de adsorção da molécula de oxigênio sobre a superfície livre de CdTe (110) nas reconstruções 1x1, 1x2 e 2x1. Este estudo consistiu na determinação das adsorções energeticamente favoráveis e na viabilidade de suas formações através da análise das barreiras de ativação. Nossas análises indicam que apenas uma molécula de oxigênio adsorve sobre a superfície livre em uma reconstrução 1x1 e que não ocorre a quebra da molécula durante o processo de adsorção. As estruturas formadas foram divididas nos regimes de baixas e altas temperaturas. Do estudo das barreiras de ativação verificamos que no regime de baixas temperaturas a molécula de oxigênio liga-se exclusivamente ao Cd da primeira camada através de ligações Cd-O-O ou Cd-O₂. A configuração da superfície de CdTe com a molécula adsorvida, se assemelha a configuração do cristal. As estruturas de faixas de energia neste regime, apresentam um estado característico de defeito duplo aceitador. Para o regime de altas temperaturas, a molécula adsorve entre o Cd da primeira camada e o Te da segunda camada, quebrando esta ligação Cd-Te e também quebrando a ligação que o Cd da segunda camada realiza com o Te da terceira camada. O complexo formado apresenta ligações Cd-O, Cd-O₂, Te-O e O-O e as estruturas

de faixas de energia apresentam um “gap” indireto entre os pontos Γ e $\bar{X}$ de 1.30 eV.

Abstract

Density Functional Theory with first-principles pseudopotential formalism have been used to a systematic research of the oxygen molecule adsorption on the free surface of CdTe (110) in the 1x1, 1x2 and 2x1 reconstructions. This research was based on the determination of the adsorptions energetically favourables and the viability of each formation through their activation barriers analysis. This analysis indicates that only one oxygen molecule adsorbs over the free surface of the CdTe (110) in the 1x1 reconstruction and that the dissociation of the molecule does not occur during the adsorption process. The structures were divided on the high and low temperature regimes. From the activation barriers study it was verified that on the regime of low temperatures the oxygen molecule bind exclusively to the Cd of the first layer through the Cd-O-O or Cd-O₂ bonds. The CdTe surface configuration with the adsorbed molecule looks like a crystal configuration. The energy band structure, on this regime, shows a characteristic state of double acceptor defect. For the high temperature regime the molecule adsorbs between the Cd of the first layer and the Te of second layer, breaking the Cd-Te bond between them and also breaking the bonds that the Cd of the second layer does with the third layer. The complex shows Cd-O, Cd-O₂, Te-O and O-O bonds and the energy band structure shows an indirect gap between the Γ and $\bar{X}$ points of 1.30 eV.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Introdução	1
1 Descrição Teórica	5
1.1 As Interações Eletrônicas	7
1.1.1 Teoria do Funcional da Densidade	7
1.1.2 O Funcional da Energia de Kohn-Sham	10
1.1.3 As Equações de Kohn e Sham	11
1.1.4 A Energia de Troca e Correlação	14
1.2 Tratamento da Interação Elétron-Núcleo	17
1.2.1 Teoria do Pseudopotencial	17
1.2.2 Pseudopotencial com Conservação da Norma	20
1.3 Energia Total do Cristal	27
1.4 Relaxação Estrutural	34
1.4.1 Forças de Hellmann e Feynman	34

1.4.2	Dinâmica Molecular de Car-Parrinello	37
1.5	Esquema de Supercélula	41
2	Resultados Preliminares	43
2.1	Propriedades do Cristal de CdTe	43
2.2	Propriedades do Oxigênio Atômico e Molecular	47
2.3	Propriedades da Superfície Livre (110) do CdTe	49
3	Adsorção da Molécula de O₂	55
3.1	Adsorção de <i>Uma</i> Molécula de O ₂ sobre a Superfície 1x1	55
3.2	Adsorção de <i>Dois</i> Moléculas de O ₂ sobre a Superfície 1x1	58
3.3	Breve Estudo da Adsorção nas Reconstruções 1x2 e 2x1	59
4	Energética do Processo de Adsorção da Molécula de O₂	63
4.1	Determinação das Estruturas Mais Prováveis	65
4.2	Propriedades das Estruturas Mais Prováveis	66
4.2.1	Regime de Baixas Temperaturas	66
4.2.2	Regime de Altas Temperaturas	74
4.2.3	Análise de Resultados Experimentais Encontrados na Li- teratura	76
	Conclusão	78
	Referências Bibliográficas	81

Introdução

Atualmente, com o desenvolvimento de técnicas mais acuradas de crescimento de cristais, tem surgido novos projetos de dispositivos baseados em circuitos eletrônicos com semicondutores II-VI, implantados em III-V ou Silício. O CdTe é considerado um protótipo dos cristais do tipo II-VI de estrutura “zinc-blend” e, por isso, é assunto de muitos estudos neste campo. O interesse neste material tem crescido em função de sua variedade de aplicações importantes, tais como fabricação de espectrômetros de raio-X e raio- γ , moduladores ópticos e ópticos-acústicos, janelas de infra-vermelho, material de substrato para dispositivos óptico-eletrônicos baseados em HgCdTe e na fabricação de células solares de filmes finos policristalinos.

Para muitos dispositivos a superfície do CdTe pode ser apropriadamente passivada. Se considerarmos, por exemplo, os detectores de radiação de estado sólido, o principal fator que afeta sua performance à temperatura ambiente é a fuga de corrente de superfície. Este fator pode ser significativamente reduzido pela oxidação química da superfície do CdTe [1].

Embora os cálculos de diagrama de fase ternária [2] indiquem que o CdTeO₃ é um óxido de equilíbrio no CdTe, alguns estudos experimentais mostram que o óxido formado na superfície do CdTe, exposto ao ar à temperatura ambiente, é essencialmente TeO₂, com uma pequena e quase indetectável formação de

CdO [1, 3, 4, 5]. Outros trabalhos indicam uma maior formação de CdTeO₃ [6, 7] ou TeO₃²⁻ [8]. Entretanto, em um experimento realizado recentemente por Fritche e colaboradores [9], filmes policristalinos de CdTe foram investigados usando-se a combinação das técnicas de “X-Ray Diffraction” (XRD), “Atomic Force Microscopy” (AFM), “Photoelectron Emission Microscopy” (PEEM), “High-Resolution Scanning Electron Microscopy” (HRSEM) e “X-ray Photoelectron Spectroscopy” (XPS) sobre diferentes tratamentos da superfície oxidada, sugerem a formação de CdO e TeO₂. Os dados experimentais têm sido apresentados em superfícies de CdTe ricas em Te, ou seja, que contém átomos de Te residuais adicionados à superfícies regulares. Além disso, excitações da molécula de oxigênio têm sido feitas através da passagem de um filamento super-aquecido após a adsorção. A existência de uma série de trabalhos envolvendo diversas técnicas demonstram que a oxidação da superfície do CdTe é um assunto que requer ainda bastante investigação, pois o contraste entre os resultados mostra que pouco se sabe destes processos de oxidação. Acreditamos que o processo de oxidação é drasticamente influenciado pela preparação da superfície livre.

Desde o final do século passado, os cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tornaram-se parte essencial nas pesquisas em Física dos Materiais. Dentre os cálculos utilizados com a DFT, o método de pseudopotenciais de primeiros princípios associado ao uso de ondas planas tem sido o mais escolhido para realizar estes estudos. A ênfase na energia total e propriedades relacionadas faz com que esta técnica se ajuste muito bem aos estudos baseados no tratamento quântico dos sistemas eletrônicos. Somado a isto, o grande desenvolvimento de computadores de altas velocidades tem tornado possível a investigação de muitas propriedades físicas e estruturais

dos materiais com o uso da simulação computacional através de formalismo teórico de primeiros princípios. Propriedades eletrônicas, térmicas, elásticas, estruturais e ópticas de diversos materiais semicondutores e metálicos têm sido estudadas pelos cálculos com a DFT. Os resultados obtidos apresentam-se surpreendentemente bons, especialmente na predição de propriedades estruturais. Os cálculos permitem, a princípio, um entendimento de algumas propriedades observadas experimentalmente e a previsão de outras, bem como a possibilidade de desenvolvimento de novos materiais.

Neste trabalho, apresentamos o processo de adsorção do oxigênio sobre a superfície 110 do CdTe usando a Teoria do Funcional da Densidade, aliado ao método de pseudopotencial de primeiros princípios com ondas planas. No primeiro capítulo apresentamos o formalismo teórico utilizado nos cálculos. No segundo capítulo realizamos os testes preliminares para verificar a qualidade dos pseudopotenciais utilizados e determinar a energia de corte a ser utilizada na expansão da função de onda em ondas planas, formando as bases de convergência do cálculo. No terceiro capítulo apresentamos as estruturas energeticamente favoráveis com a molécula de O_2 adsorvida sobre a superfície e realizamos um breve estudo sobre as reconstruções 1x2 e 2x1. No quarto e último capítulo apresentamos os resultados referentes às barreiras de ativação do caminho da molécula livre até a sua adsorção na superfície, realizado de forma direta ou através de passos intermediários para as estruturas energeticamente favoráveis obtidas no terceiro capítulo. Da análise destas barreiras e de suas energias de formação verificamos as estruturas formadas tanto nos regimes de baixas quanto no de altas temperaturas.

Capítulo 1

Descrição Teórica

Neste capítulo apresentaremos de forma sucinta o formalismo teórico utilizado na obtenção dos resultados da adsorção da molécula de oxigênio sobre a superfície do telureto de cádmio (CdTe). A determinação da estrutura é obtida através da minimização da energia total com relação às coordenadas nucleares e eletrônicas.

Um sólido pode ser representado por um conjunto de núcleos imersos em um gás de elétrons interagentes. A energia total deste sistema, no modelo da mecânica quântica, pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo para a função de onda total (eletrônica e nuclear) de um sistema de muitos corpos $\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ¹

$$E_t = \langle \Psi_{tot} | T_n + V_{nn} + T_e + V_{ee} + V_{ne} | \Psi_{tot} \rangle \quad (1.1)$$

onde V_{nn} , V_{ee} e V_{ne} representam as interações de Coulomb, respectivamente, entre os núcleos, entre os elétrons e entre os elétrons e os núcleos, T_n e T_e são

¹ $\mathbf{R}$ representa as coordenadas de todos os núcleos ($\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$), enquanto que $\mathbf{r}$ representa as coordenadas de todos os elétrons ($\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$). Por questão de simplicidade, $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$ serão frequentemente omitidos nas expressões.

as energias cinéticas, respectivamente, dos núcleos e dos elétrons.

Por causa da grande diferença nas massas entre essas duas partículas, e o fato das forças entre elas serem as mesmas, podemos considerar que os elétrons respondem quase instantaneamente aos movimentos dos núcleos. Assim, o núcleo é tratado adiabaticamente e as coordenadas eletrônicas e nucleares podem ser separadas na função de onda Ψ_{tot} , sendo agora escritas como o produto da função de onda nuclear $\Psi_n(\mathbf{R})$ e eletrônica $\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$,

$$\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \simeq \Psi_{tot}^{BO}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (1.2)$$

É interessante observar que a função de onda nuclear depende apenas das coordenadas nucleares $(\mathbf{R})$ enquanto a eletrônica depende de ambas as coordenadas, $(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. Esta aproximação adiabática, também conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, reduz o problema de muitos corpos para a solução da dinâmica só dos elétrons em uma configuração congelada dos núcleos. As energias eletrônica E_e e nuclear E_n passam a ser escritas separadamente e o termo da energia cinética dos núcleos não é mais considerado, pois estão fixos. A energia total da equação 1.1 pode ser reescrita como,

$$E_t = \underbrace{\langle \Psi_n | V_{nn} | \Psi_n \rangle}_{E_n} + \underbrace{\langle \Psi_e | T_e + V_{ee} + V_{ext} | \Psi_e \rangle}_{E_e}, \quad (1.3)$$

onde o potencial V_{ne} passa a ser considerado como um potencial externo V_{ext} sentido pelos elétrons.

Apesar de reduzido, o problema de muitos corpos continua devido à interação entre os elétrons, entretanto, pode-se introduzir algumas simplificações que permitem que o cálculo da energia total seja realizado com qualidade e eficiência. Nisto inclui-se a Teoria do Funcional da Densidade para tratar das interações entre os elétrons sob a ação de um potencial externo, a teoria do

pseudopotencial para simplificar o tratamento das interações entre os elétrons e os núcleos, o esquema da supercélula para tratar sistemas “não periódicos” e a dinâmica de Car-Parrinello para relaxar as coordenadas nucleares e eletrônicas.

1.1 As Interações Eletrônicas

Como os elétrons são férmions, a função de onda que descreve a estrutura eletrônica deve ser antissimétrica com relação à troca de quaisquer dois elétrons. A antissimetria da função de onda produz uma separação espacial entre dois elétrons de mesmo spin, diminuindo a energia de Coulomb do sistema, e esta redução é chamada de *energia de troca*. A inclusão deste efeito na energia total é conhecida como a aproximação de Hartree-Fock.

A diferença entre a energia de um sistema de muitos elétrons interagentes e aquela calculada pela aproximação de Hartree-Fock é conhecida como *energia de correlação*. Porém, esta energia é extremamente difícil de se calcular para sistemas complexos, embora alguns passos promissores têm sido dados nesta direção, usando as simulações quânticas de Monte Carlo da dinâmica do gás elétrons [10, 11].

1.1.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade proposta por Hohenberg e Kohn [12], e Kohn e Sham [13], tem demonstrado ser uma ferramenta poderosa para o cálculo de estruturas eletrônicas. O seu sucesso é devido aos bons resultados obtidos, exigindo um menor custo computacional se comparado com os demais cálculos de estruturas eletrônicas como, por exemplo, utilizando o modelo de Hartree-Fock. Isto permitiu o tratamento de sistemas com um grande número

de átomos através de métodos de primeiros princípios.

O primeiro teorema proposto por Hohenberg e Kohn, demonstra que se um gás de elétrons no estado fundamental está sujeito a um potencial externo, este potencial, a menos de uma constante aditiva, é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$.

A prova é feita por contradição. Suponha que existam dois sistemas no estado fundamental sujeitos a potenciais diferentes,

$$[V_{ext,1}(\mathbf{r}) - V_{ext,2}(\mathbf{r})] \neq \text{constante}, \quad (1.4)$$

mas com a mesma densidade eletrônica no estado fundamental, $\rho_1(\mathbf{r}) = \rho_2(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$. Sendo $\Psi_{e,1}^0$ e $\Psi_{e,2}^0$ as funções de onda do estado fundamental destes sistemas, temos, pelo princípio variacional, que

$$\langle \Psi_{e,1}^0 | T_e + V_{ee} + V_{ext,1} | \Psi_{e,1}^0 \rangle < \langle \Psi_{e,2}^0 | T_e + V_{ee} + V_{ext,1} | \Psi_{e,2}^0 \rangle. \quad (1.5)$$

A energia correspondente ao potencial externo pode ser calculada separadamente,

$$\langle \Psi_{e,1}^0 | V_{ext,1} | \Psi_{e,1}^0 \rangle = \int V_{ext,1}(\mathbf{r}) \rho_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.6)$$

e,

$$\langle \Psi_{e,2}^0 | V_{ext,1} | \Psi_{e,2}^0 \rangle = \int V_{ext,1}(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.7)$$

mas, como as densidades são iguais ($\rho_1(\mathbf{r}) = \rho_2(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$), os dois termos acima se cancelam na equação 1.5,

$$\langle \Psi_{e,1}^0 | T_e + V_{ee} | \Psi_{e,1}^0 \rangle < \langle \Psi_{e,2}^0 | T_e + V_{ee} | \Psi_{e,2}^0 \rangle. \quad (1.8)$$

De forma análoga temos para a função $\Psi_{e,2}^0$ que,

$$\langle \Psi_{e,2}^0 | T_e + V_{ee} + V_{ext,2} | \Psi_{e,2}^0 \rangle < \langle \Psi_{e,1}^0 | T_e + V_{ee} + V_{ext,2} | \Psi_{e,1}^0 \rangle, \quad (1.9)$$

de onde obtém-se o seguinte resultado:

$$\langle \Psi_{e,1}^0 | T_e + V_{ee} | \Psi_{e,1}^0 \rangle > \langle \Psi_{e,2}^0 | T_e + V_{ee} | \Psi_{e,2}^0 \rangle. \quad (1.10)$$

Neste procedimento as equações 1.8 e 1.10 são contraditórias, demonstrando que no estado fundamental um potencial externo define univocamente a densidade do estado fundamental.

Conforme proposto por Hohenberg e Kohn, o funcional que representa as interações puramente eletrônicas é definido como,

$$F[n] = \langle \Psi_e | T_e + V_{ee} | \Psi_e \rangle, \quad (1.11)$$

onde Ψ_e é um estado qualquer do sistema.

Sendo $n(\mathbf{r})$ a densidade de carga associada a Ψ_e , a energia total eletrônica pode ser escrita como um funcional da densidade,

$$E_e[n, V_{ext}] = F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

Conforme o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, o funcional da energia $E_e[n, V_{ext}]$ obedece o princípio variacional com relação à densidade $n(\mathbf{r})$ e este funcional é mínimo quando $n(\mathbf{r})$ é igual à densidade de carga do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$,

$$E_e[\rho, V_{ext}] = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.13)$$

e $E_e[\rho, V_{ext}]$ representa, portanto, a energia do estado fundamental.

A formulação da Teoria do Funcional da Densidade é realizada sem aproximações e, portanto, é uma teoria exata para tratar o problema do gás de elétrons interagentes sujeitos ao um potencial externo V_{ext} . Na prática existem algumas dificuldades na realização dos cálculos e que serão apresentadas a seguir.

1.1.2 O Funcional da Energia de Kohn-Sham

Kohn e Sham [13] propuseram a seguinte expressão para o funcional $F[n]$,

$$F[n] = T_s[n] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'d\mathbf{r} + E_{xc}[n]. \quad (1.14)$$

Os dois primeiros termos do lado direito representam, respectivamente, a energia cinética e o campo médio da energia de Coulomb entre os elétrons para um sistema de *élétrons independentes*. O último termo, $E_{xc}[n]$, é um funcional universal da densidade $n(\mathbf{r})$ e representa toda a correção do modelo de elétrons independentes, incluindo os efeitos de troca e correlação (*xc*). Neste formalismo a expressão para o funcional da energia total eletrônica tem a seguinte forma,

$$\begin{aligned} E_e[n, V_{ext}] &= T_s[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ &+ \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'d\mathbf{r} + E_{xc}[n]. \end{aligned} \quad (1.15)$$

O estado fundamental é obtido quando $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$.

Existem três dificuldades para calcular a expressão acima. A primeira é a necessidade de um método para se obter a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que minimize E_e . A segunda é que o funcional da $T_s[n]$ não pode ser calculado, pois não temos nenhuma informação sobre a função de onda. A última dificuldade está no funcional E_{xc} , que é conhecido apenas para sistemas simplificados e, portanto, deve ser aproximado.

As duas primeiras dificuldades são resolvidas através do esquema proposto de Kohn e Sham, descrito na seção seguinte.

1.1.3 As Equações de Kohn e Sham

A procura da densidade que minimiza o funcional da equação 1.15 pode ser realizada pelo princípio variacional, de tal forma que $\delta E_e = 0$,

$$\delta E_e = \int \delta n \left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + V_{KS} - \varepsilon \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (1.16)$$

onde ε é o multiplicador de Lagrange e V_{KS} é o potencial efetivo sentido pelos elétrons,

$$V_{KS} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (1.17)$$

A densidade deve variar obedecendo o vínculo do número de partículas,

$$N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \text{constante}. \quad (1.18)$$

O valor de N deve ser constante porque não há perda ou ganho de partícula durante a minimização.

Para determinar a densidade, Kohn e Sham seguiram o formalismo de Hartree-Fock e de Tomas-Fermi considerando a função de onda total eletrônica Ψ_e como um produto de funções orbitais,

$$\Psi_e(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_n(\mathbf{r}_n), \quad (1.19)$$

e a densidade $n(\mathbf{r})$ pode ser calculada como,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{ocup} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_i^{ocup} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.20)$$

Uma variação na densidade toma a seguinte forma,

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_i^{ocup} \delta \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

e, substituindo na equação 1.16 encontramos,

$$\delta E_e = \int \delta \psi_i^* \left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + V_{KS} - \varepsilon \right\} \psi_i d\mathbf{r} = 0. \quad (1.22)$$

Como a função de onda pode sofrer qualquer variação a equação 1.22 só é satisfeita para a seguinte igualdade,

$$\left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + V_{KS}(\mathbf{r}) - \varepsilon \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.23)$$

que pode ser reescrita como,

$$\left\{ \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + V_{KS}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.24)$$

Esta equação é equivalente a equação de Schrödinger de um sistema de partículas independentes,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.25)$$

onde a seguinte igualdade pode ser identificada,

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (1.26)$$

O potencial $V_{KS}(\mathbf{r})$ pode ser visto como um potencial efetivo de um sistema fictício de elétrons independentes. Substituindo a equação 1.26 na 1.24 temos,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.27)$$

que é a equação de Kohn e Sham.

A solução da equação 1.27 fornece um conjunto de funções de onda do estado fundamental $[\psi_1^0(\mathbf{r}), \dots, \psi_n^0(\mathbf{r})]$ e a densidade neste estado $\rho(\mathbf{r})$ pode ser calculada pela equação 1.20. Substituindo esta densidade na equação 1.15 obtemos a energia eletrônica do estado fundamental.

A equação 1.27 só pode ser resolvida de forma autoconsistente. Isto acontece porque o potencial $V_{KS}(\mathbf{r})$ depende da densidade $n(\mathbf{r})$ que, por sua vez, depende das funções de ondas ψ_i que só podem ser obtidas se conhecido o $V_{KS}(\mathbf{r})$. O ciclo de autoconsistência, é composto das seguintes etapas:

- i. a partir de um conjunto inicial de funções de onda constrói-se uma densidade de carga e calcula-se o potencial V_{KS} pela equação 1.17;
- ii. com este potencial resolve-se a equação de Kohn-Sham para obter um conjunto de funções ψ_i ;
- iii. a partir deste conjunto de funções uma nova densidade é calculada pela equação 1.20;
- iv. compara-se o potencial de Hartree obtido para esta nova densidade e para a densidade do início do ciclo. O potencial é calculado pela equação de Poisson,

$$\nabla^2 V_H = n(\mathbf{r}); \quad (1.28)$$

- v. se a diferença entre os potenciais for maior que a precisão desejada, recomeça-se o ciclo com a nova densidade obtida, que é repetido até que a diferença no potencial esteja dentro de determinada precisão.

Quando a autoconsistência é alcançada, a densidade obtida é a densidade do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ para aquele potencial externo.

A segunda dificuldade no cálculo da energia total da equação 1.15 é resolvida calculando-se a energia cinética a partir das funções de onda ψ_i ,

$$T_s[\rho] = \sum_i^{ocup} \langle \psi_i(\mathbf{r}) | -\nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (1.29)$$

O cálculo acima é realizado em cada passo do ciclo de autoconsistência.

A última dificuldade é contornada pela aproximação para a energia de troca e correlação E_{xc} descrita a seguir.

1.1.4 A Energia de Troca e Correlação

O maior problema existente na aplicação da teoria do funcional da densidade está na descrição do funcional da energia de troca e correlação que ainda permanece desconhecido e deve ser aproximado. É crucial para a qualidade dos resultados o tipo de aproximação utilizada. As duas aproximações mais utilizadas atualmente são: a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA).

Aproximação da Densidade Local (LDA)

A LDA foi proposta por Kohn e Sham [13] e é uma das aproximações mais simples e mais utilizadas desde a formulação da Teoria do Funcional da Densidade. Nesta aproximação, é considerado que a densidade varia lentamente e, com isso, a energia de troca e correlação E_{xc} pode ser escrita como,

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[n]n(\mathbf{r}), d\mathbf{r} \quad (1.30)$$

onde $\epsilon_{xc}[n]$ é a energia de troca e correlação por elétron. Sendo assim, o potencial de troca e correlação V_{xc} é dado por,

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \frac{\delta (\epsilon_{xc}[n]n(\mathbf{r}))}{\delta n} = \epsilon_{xc}[n] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (1.31)$$

Na aproximação LDA a energia ϵ_{xc} num ponto $\mathbf{r}$ é considerada igual a de um gás de elétrons uniforme que tem a mesma densidade daquele ponto $\mathbf{r}$,

$$\epsilon_{xc}^{LDA} = \epsilon_{xc}^{unif}, \quad (1.32)$$

e as partes de troca ϵ_x e correlação ϵ_c são tratadas separadamente,

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c. \quad (1.33)$$

A energia de troca ϵ_x para o gás de elétrons uniforme pode ser calculada analiticamente como na formulação de Hartree-Fock,

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [n(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} = \frac{-0.4582}{r_s(\mathbf{r})}, \quad (1.34)$$

onde a densidade $n(\mathbf{r})$ foi escrita em função do raio de Wigner-Seitz, $r_s(\mathbf{r})$,

$$r_s(\mathbf{r}) = \left[\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (1.35)$$

Por outro lado, a correlação ϵ_c do gás de elétrons uniforme só possui uma expressão analítica para as regiões com $r_s < 1$ ou $r_s > 2$. Mas, como o intervalo da descontinuidade é pequeno ($1 < r_s < 2$), é possível realizar uma interpolação numérica tornando a energia ϵ_c contínua para toda a extensão de r_s . Atualmente, a proposta de Cerperley e Alder [14] para a expressão da energia ϵ_c , que foi parametrizada por Perdew e Zunger [15], é a mais utilizada e é dada por,

$$\epsilon_c = \begin{cases} -0.1423 / (1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s) & , \text{ se } r \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & , \text{ se } r < 1; \end{cases} \quad (1.36)$$

Apesar dos bons resultados obtidos, a aproximação LDA está limitada aos sistemas em que a densidade seja quase uniforme na escala das interações de troca e correlação, não descrevendo de forma adequada sistemas com densidades altamente localizadas ou pouco homogêneas. Na tentativa de descrever estes sistemas foram incorporados os efeitos da não homogeneidade no funcional da energia de troca e correlação E_{xc} , que é a base da aproximação do gradiente generalizado (GGA).

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

As diversas formas da aproximação GGA são variantes de uma mesma expressão dependente da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, e do seu gradiente, $\nabla n(\mathbf{r})$,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}); \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (1.37)$$

onde $f(n(\mathbf{r}); \nabla n(\mathbf{r}))$ é uma função analítica e parametrizada. As diferenças entre as aproximações existentes está na forma da parametrização. As duas principais parametrizações são as propostas por Perdew e Wang [16, 17] e por Perdew Burke e Ernzerhof [18]. Neste trabalho utilizamos a parametrização proposta por Perdew e Wang, que é obtida através da combinação de gradientes de expansão do termo de troca e correlação de um gás de elétrons uniforme perturbado, sendo a expressão da energia de troca e correlação escrita da seguinte forma,

$$E_{xc} = \int \epsilon_x(n(\mathbf{r}); \nabla n(\mathbf{r})) + \epsilon_c(n(\mathbf{r}); \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (1.38)$$

sendo o termo de troca dado por

$$\epsilon_x = \epsilon_x^{LDA} \left[\frac{1 + a_1 \sinh^{-1}(a_2 s)s + (a_3 + a_4 e^{-100s^2})s^2}{1 + a_1 \sinh^{-1}(a_2 s)s + a_5 s^4} \right], \quad (1.39)$$

onde $a_1 = 0.19645$, $a_2 = 7.7956$, $a_3 = 0.2743$, $a_4 = -0.1508$ e $a_5 = 0.004$, e o termo de correlação por,

$$\epsilon_c = \epsilon_c^{PW-LDA} + nH(n, s, t), \quad (1.40)$$

onde

$$\begin{aligned} H &= \frac{\beta^2}{2\alpha} \log \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] + B_0 [C(n) - B_1] t^2 e^{-100s^2}, \\ A &= \frac{2\alpha}{\beta} [e^{-2\alpha\epsilon_c(n)/\beta^2} - 1]^{-1}, \\ C(n) &= C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3}, \end{aligned} \quad (1.41)$$

onde $\alpha = 0.09$, $\beta = 0.0667263212$, $B_0 = 15.7559$, $B_1 = 0.003521$, $C_1 = 0.001667$, $C_2 = 0.002568$, $C_3 = 0.023266$, $C_4 = 7.389 \times 10^{-6}$, $C_5 = 8.723$, $C_6 = 0.472$, $C_7 = 7.389 \times 10^{-2}$. O valor de $\varepsilon_c(n)$ é tal que $\epsilon_c^{PW-LDA} = n\varepsilon_c(n)$. As variáveis t e s , dependetes da densidade e de seu gradiente, são dadas por,

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_s n} \quad \text{e} \quad s = \frac{|\nabla n|}{2k_f n}, \quad (1.42)$$

sendo o vetor de onda de Fermi $k_f = c/r_s$, com $c = (9\pi/4)^{1/3}$, e $k_s = (\frac{4}{\pi}k_f)^{1/2}$.

1.2 Tratamento da Interação Elétron-Núcleo

1.2.1 Teoria do Pseudopotencial

Um átomo pode ser dividido em duas regiões principais: a valência e o caroço. A valência é formada pelos elétrons fracamente ligados ao núcleo que, por participarem efetivamente das ligações, são responsáveis pela formação de moléculas e sólidos. No caroço estão o núcleo e os elétrons fortemente ligados que interferem muito pouco nas ligações. Os elétrons da valência sentem um potencial forte de atração, devido ao núcleo, e um potencial repulsivo, devido aos elétrons do caroço. O resultado efetivo desta separação em caroço e valência, é um potencial efetivo de atração mais suave para os elétrons da valência, denominado pseudopotencial. Partindo do método de ondas planas ortogonalizadas proposto por Herring [19], Phillips e Kleinman [20] que estudaram as propriedades de cancelamento entre o potencial do núcleo e os elétrons do caroço, resultou no método do pseudopotencial.

O pseudopotencial simplifica o cálculo de estrutura eletrônica, substituindo um problema que envolve todos os elétrons (valência e caroço), por outro que envolve apenas os elétrons de valência. Nesta aproximação o caroço é

considerado congelado, ou seja, assume-se que o caroço não é significativamente perturbado pelo rearranjo eletrônico da valência.

Método das Ondas Planas Ortogonalizadas

A função de onda de um elétron, dentro da aproximação da partícula única, satisfaz a equação de Schrödinger,

$$H\psi = \varepsilon\psi, \quad (1.43)$$

onde o Hamiltoniano é a soma do operador energia cinética, T_s , com a energia potencial efetiva de atração, V_A . Esta energia potencial é resultante da interação com o núcleo e os demais elétrons,

$$H = T_e + V_A. \quad (1.44)$$

A função de onda ψ pode ser expandida em uma parte suave, ϕ , mais combinações de estados do caroço, ϕ_c ,

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c. \quad (1.45)$$

As funções ϕ_c correspondem aos estados ligados do caroço e são ortogonais entre si, $\langle \phi_c | \phi_{c'} \rangle = \delta_{c,c'}$. Os coeficientes b_c são determinados por construção, forçando a ortogonalidade entre ψ e ϕ_c , $\langle \psi | \phi_c \rangle = 0$,

$$b_c = -\langle \phi | \phi_c \rangle. \quad (1.46)$$

Substituindo as equações 1.46 e 1.45 na 1.43 temos,

$$(T_e + V_A)\phi + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \phi = \varepsilon\phi, \quad (1.47)$$

onde ε_c são os autovalores dos estados do caroço. Considerando que os autovalores ε_c são sempre menores que os autovalores ε , o segundo termo do lado esquerdo da equação acima é equivalente a um potencial repulsivo V_R

$$V_R = \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|. \quad (1.48)$$

Usando o termo acima na equação 1.47 temos,

$$(T_e + V_A + V_R)\phi = \varepsilon\phi. \quad (1.49)$$

Phillips e Kleinman mostraram que o potencial resultante,

$$V^{ps} = V_A + V_R, \quad (1.50)$$

representa um potencial atrativo mais suave, consequência do cancelamento entre o termo atrativo V_A e o termo repulsivo V_R . Este potencial resultante V^{ps} é denominado pseudopotencial e a função de onda ϕ é pseudofunção de onda. Cohen e Heine [21] mostraram que, dentro da região do caroço, o cancelamento entre V_A e V_R é quase completo. Esta demonstração é conhecida como teorema do cancelamento. Mais tarde Austin, Heine e Sham [22] demonstraram que a pseudofunção não é única, podendo ser construída de diversas maneiras.

Pseudopotenciais de Primeiros Princípios

Os pseudopotenciais de primeiros princípios são gerados a partir de cálculos atômicos envolvendo todos os elétrons. Estes cálculos utilizam a teoria do funcional da densidade, resolvendo a equação radial de Kohn-Sham,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{KS}[n] \right\} r R_l(r) = \varepsilon_l r R_l(r) \quad (1.51)$$

onde a pseudofunção de onda está separada em parte radial $R_l(r)$ e esférica $Y_{lm}(\theta; \phi)$,

$$\phi_{lm}(r) = R_l(r) Y_{lm}(\theta; \varphi) \quad (1.52)$$

O potencial $V_{KS}(n)$ é dado pela equação 1.17, sendo que o potencial externo é devido ao núcleo de número atômico Z , portanto,

$$V_{KS} = -\frac{Z}{r} + V_H + V_{xc}. \quad (1.53)$$

A densidade $n(\mathbf{r})$ fica da seguinte forma,

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_i^{ocup} |R_l(r) Y_{lm}(\theta; \varphi)|^2 \\ &= \sum_i^{ocup} |R_l(r)|^2. \end{aligned} \quad (1.54)$$

A partir dos resultados dos autovalores e autofunções obtidos para todos os elétrons, pode-se construir várias formas de pseudopotenciais.

1.2.2 Pseudopotencial com Conservação da Norma

O pseudopotencial deve ser construído de forma a reproduzir adequadamente os efeitos de todos os elétrons na região fora do caroço. Neste sentido, Hamman, Schlüter e Chiang [23] propuseram quatro propriedades básicas:

- i. os autovalores da valência do cálculo com todos os elétrons devem coincidir com os pseudoautovalores,

$$\varepsilon_l = \varepsilon_l^{ps}; \quad (1.55)$$

- ii. a função de onda do cálculo de todos os elétrons e a pseudofunção devem ser iguais para $r \geq r_c$, onde r_c está além da região de grandes oscilações da função de onda,

$$\phi_l = \phi_l^{ps} \quad \text{para } r \geq r_c; \quad (1.56)$$

- iii. a integral da densidade de carga do cálculo de todos os elétrons e a da pseudodensidade, para cada estado da valência, devem ser iguais dentro da esfera de raio r_c

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 dr; \quad (1.57)$$

- iv. a derivada logarítmica e a primeira derivada com relação a energia da função de onda do cálculo de todos os elétrons e da pseudofunção devem ser iguais para $r \geq r_c$.

Construindo-se então uma pseudofunção, que obedece as quatro regras descritas acima, o pseudopotencial pode ser obtido invertendo a equação radial de Kohn-Sham, equação 1.15,

$$V_l^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [rR_l^{ps}(r)]. \quad (1.58)$$

A pseudofunção deve ter derivadas contínuas até segunda ordem para que o pseudopotencial seja contínuo e, para evitar singularidades, a pseudofunção não deve possuir nós e se deve comportar com r^l próximo da origem.

Os pseudopotenciais que seguem estas propriedades são denominados pseudopotenciais de primeiros princípios de norma conservada. Existem várias formas destes pseudopotenciais na literatura que se diferenciam principalmente pela forma da pseudofunção. Dentre eles, se destaca o pseudopotencial de Troullier e Martins [24], utilizado neste trabalho.

Pseudopotencial de Troullier e Martins

O pseudopotencial de Troullier e Martins é uma generalização do procedimento de Kerker [25], que definiu a pseudofunção como,

$$\phi_{nl}^{ps}(r) = \begin{cases} \psi_{nl}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)} & \text{se } r \leq r_c; \end{cases} \quad (1.59)$$

para um polinômio $p(r)$ de quarto grau,

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_3 r^3 + c_4 r^4. \quad (1.60)$$

O termo linear em r foi omitido para evitar a singularidade do pseudopotencial em $r = 0$. Os coeficientes c_n podem ser obtidos pelas condições de conservação da norma e pela condição de continuidade da pseudofunção e de suas duas primeiras derivadas em $r \geq r_c$.

Para suavizar ainda mais o pseudopotencial Troullier e Martins aumentaram o grau do polinômio e mantiveram apenas os expoentes pares,

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (1.61)$$

Para determinar os coeficientes são necessárias as sete condições que podem ser obtidas pelas seguintes relações,

- conservação da norma para $r < r_c$,

$$2c_0 + \ln \left\{ \int_0^{r_c} r^{2(l+1)} e^{2p(r)-2c_0} dr \right\} = \ln \left\{ \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 dr \right\}; \quad (1.62)$$

- continuidade da pseudofunção e de suas quatro primeiras derivadas;

$$\left. \frac{\partial^n \phi_l^{ps}}{\partial r^n} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{\partial^n \psi_l^{ps}}{\partial r^n} \right|_{r=r_c}, \quad \text{para } n = 0, \dots, 4 \quad (1.63)$$

- derivada nula da pseudofunção em $r = 0$

$$\frac{\partial \phi_l^{ps}}{\partial r} \text{ para } r = 0 \quad (1.64)$$

Pseudopotenciais Transferíveis

O pseudopotencial obtido pelos procedimentos descritos nas seções anteriores são blindados pelos elétrons da valência e fortemente dependentes destes.

Como a região da valência é muito afetada pelas ligações químicas, o pseudopotencial blindado não pode ser transferido para outros ambientes como moléculas e sólidos. Uma forma de contornar este problema é remover as interações entre os elétrons da valência, obtendo-se um pseudopotencial iônico.

O pseudopotencial iônico é construído removendo-se do blindado o potencial de Hartree e de troca e correlação dos elétrons da valência,

$$V_{ion}^{ps} = V_{blin}^{ps} - V_H[n^{val}] - V_{xc}[n^{val}], \quad (1.65)$$

onde,

$$n^{val}(\mathbf{r}) = \sum^{val} |R_l^{ps}(r)|^2, \quad (1.66)$$

sendo a soma realizada sobre os estados da valência.

Um critério de transferibilidade comumente usado é dado pela identidade da regra de soma de Friedel,

$$\frac{1}{2} \left[(r\phi)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln \phi \right] \bigg|_{\substack{r=r_c \\ \varepsilon=\varepsilon_l}} = \int_0^{r_c} |\phi|^2 r^2 dr \quad (1.67)$$

Correção não linear do caroço

Apesar do grande sucesso do método do pseudopotencial na descrição das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas não magnéticos, o mesmo não ocorre para sistemas magnéticos. Zunger [26] foi o primeiro a propor uma maneira de contornar este problema, construindo pseudopotenciais iônicos separados para os elétrons com spin para cima e spin para baixo. Nesta aproximação o pseudopotencial iônico depende da densidade de spin dos elétrons de valência e é obtido pela interpolação do potencial iônico do átomo paramagnético e do átomo de spin totalmente polarizado. Este método, entretanto, apresenta certos inconvenientes.

No formalismo do funcional da densidade a energia eletrônica total do estado fundamental é dada como um funcional da densidade de carga eletrônica total, equação 1.15. Entretanto, no formalismo do pseudopotencial a densidade de carga é dividida em contribuições do caroço e da valência. A contribuição do caroço é ignorada sendo a densidade de carga total substituída por uma pseudodensidade e o V_{ext} por um pseudopotencial. Dessa forma, todas as interações entre o caroço e a valência são transferidas para o pseudopotencial. Isso implica em uma linearização da interação que é uma aproximação para a energia cinética e de troca e correlação para o cálculo de todos os elétrons. Esta aproximação é muito boa para o caso em que as densidades do caroço e da valência são bem separadas espacialmente. Mas, no caso em que existem superposições entre a densidade do caroço e da valência, esta aproximação reduz a transferibilidade do pseudopotencial e introduz erros sistemáticos no cálculo da energia total.

No esquema proposto por Zunger a energia de troca e correlação depende da densidade local de spin e da densidade de carga. Esta dependência introduzia não-linearidades que foram corrigidas posteriormente por Louie, Froyen e Cohen [27]. Esta correção é denominada, correção não-linear de caroço.

Como vimos anteriormente o pseudopotencial de norma conservada é construído atômicamente obedecendo restrições que garantem a sua transferibilidade. O pseudopotencial iônico é obtido subtraindo-se os potenciais de Coulomb e de troca e correlação da pseudodensidade de carga da valência $\rho^{val}(\mathbf{r})$. O potencial iônico é escrito da seguinte forma,

$$V_{l,\sigma}^{ion} = V_{l,\sigma}(\mathbf{r}) - V_{ee}[\rho^v] - V_{xc}[\rho^v, \xi^v], \quad (1.68)$$

onde,

$$\xi^v(\mathbf{r}) = \frac{\rho_+^v(\mathbf{r}) - \rho_-^v(\mathbf{r})}{\rho^v(\mathbf{r})} \quad (1.69)$$

é a polarização de spin da carga de valência e os sinais + e - correspondem aos spins para cima e para baixo, respectivamente.

Para o caso dos potenciais iônicos não magnéticos ($\xi = 0$) os resultados são muito bons. O esquema descrito nas equações 1.68 e 1.69 baseia-se no desacoplamento da carga do caroço na determinação do potencial de troca e correlação ao qual estão sujeitos e na aproximação do caroço congelado, que considera inertes os estados dos caroços. Como a aproximação do caroço congelado implica em um pseudopotencial iônico único que independe da polarização de spin, o desacoplamento é responsável pela dependência do spin no potencial iônico. Nas aproximações que utilizam o método de pseudopotencial, o potencial de troca e correlação é escrito implicitamente através da identidade

$$V_{xc}^\sigma[\rho^v + \rho^c, \xi] = (V_{xc}^\sigma[\rho^v + \rho^c, \xi] - V_{xc}[\rho^v, \xi^v]) + V_{xc}[\rho^v, \xi^v], \quad (1.70)$$

onde

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{\rho_+^v(\mathbf{r}) - \rho_-^v(\mathbf{r})}{\rho^v(\mathbf{r}) + \rho^c(\mathbf{r})}. \quad (1.71)$$

Na construção do potencial iônico, os termos entre parenteses são incluídos no potencial como parte das propriedades dos caroços. Como V_{xc} é uma função não linear da densidade de carga, a carga de valência não se anula e o pseudopotencial iônico passa a ser dependente da densidade da valência. Esta dependência é indesejável por diminuir a propriedade de transferência do pseudopotencial e pode ser removida substituindo a equação 1.68 por,

$$V_{l,\sigma}^{ion} = V_{l,\sigma}(\mathbf{r}) - V_{ee}[\rho^v] - V_{xc}[\rho^v + \rho^c, \xi]. \quad (1.72)$$

O potencial de troca e correlação, incluindo o termo não linear de interação entre o caroço e a valência, é subtraído do potencial neutro resultando em um potencial altamente transferível e, essencialmente, independente da polarização de spin e do protótipo da configuração eletrônica.

Na aplicação do novo potencial, a carga do 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 tipos de pontos críticos a serem considerados. Em qualquer cálculo envolvendo a teoria do pseudopotencial existem pequenos erros que são inevitáveis no cálculo da densidade de carga da valência. Normalmente tal desvio leva a erros desprezíveis na energia total. Todavia, quando a carga do 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 no cálculo é necessário tratar o efeito da carga do caroço como uma perturbação, de forma que as alterações na energia total, resultante dessa correção, sejam pequenas.

Podemos substituir a densidade de carga do caroço por outra que é igual a real fora de um raio de corte r_0 e arbitrária dentro. Na região interna a r_0 são utilizadas as funções de Bessel esféricas j_0 , devido a facilidade em efetuar as operações de transformações entre o espaço direto e o de Fourier. Dessa forma, a carga no caroço nas equações 1.70 e 1.71 é substituída por,

$$\rho_{parcial}^c(\mathbf{r}) = \begin{cases} A \sin\left(\frac{Br}{r}\right) & \text{se } r < r_0 \\ \rho^c(\mathbf{r}) & \text{se } r > r_0 \end{cases} \quad (1.73)$$

com A e B determinados pelo valor da densidade de carga do caroço em r_0 , bem como de seu gradiente neste mesmo ponto.

Pseudopotencial separável - Esquema de Kleinman e Bylander

A maior consequência do pseudopotencial de primeiros princípios é que cada componente do momento angular da função de onda estará sujeita a um potencial diferente. Este pseudopotencial pode ser separado em uma parte local $V_L^{ps}(r)$, que depende somente da posição r , e em uma parte semi-local $V_{SL,l}^{ps}(r)$, que é dependente do momento angular,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_L^{ps}(r) + \sum_{l,m} |lm\rangle \Delta V_{SL,l}^{ps}(r) \langle lm|, \quad (1.74)$$

onde,

$$\Delta V_{SL,l}^{ps}(r) = V_L^{ps}(r) - V_{ion,l}^{ps}(r), \quad (1.75)$$

$|lm\rangle$ são harmônicos esféricos normalizados, $\Delta V_{SL,l}^{ps}(r)$ é uma função localizada, que se anula para $r > r_c$.

O potencial semi-local da equação 1.74 pode ser transformado em uma forma não local $V_{NL,l}^{ps}(r)$, usando o procedimento sugerido por Kleinman e Bylander [28], resultando em:

$$V_{NL,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{SL,l}^{ps}(r)\phi_l^{ps}(r)\rangle \langle \phi_l^{ps}(r)V_{SL,l}^{ps}(r)|}{\langle \phi_l^{ps}(r)|V_{SL,l}^{ps}(r)|\phi_l^{ps}(r)\rangle}. \quad (1.76)$$

Este método de separação reduz o número de integrais necessárias para se calcular a parte semi-local do pseudopotencial, diminuindo substancialmente o tempo e a memória de armazenamento no cálculo computacional.

1.3 Energia Total do Cristal

De acordo com a Teoria do Funcional da Densidade e do método do pseudopotencial, descritos anteriormente, podemos escrever a energia total do cristal

no espaço direto como,

$$E_t = T_s + U + \int E_{xc} d\mathbf{r}, \quad (1.77)$$

onde a energia cinética é dada por:

$$T_s = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r})(-\nabla^2)\phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.78)$$

e a energia potencial eletrostática U é dada por:

$$\begin{aligned} U = & \sum_{i,\mu,l} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) V_i^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu) \hat{P}_l \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{2\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu,\nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{2Z^2}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|}. \end{aligned} \quad (1.79)$$

Na equação acima, ϕ_i são as pseudofunções de onda dos elétrons da valência, onde o índice i representa o vetor de onda $\mathbf{k}$ e o índice na banda n , sendo a soma feita sobre todos os estados da valência. $\rho(\mathbf{r})$ é a pseudodensidade da valência, Z é o número atômico do íon e $\mathbf{R}_\mu$ são as posições dos núcleos. O primeiro termo da equação 1.79 é a energia de interação entre o caroço e a valência, sendo $\hat{P}_l$ o operador projeção. O segundo termo é a energia de interação Coulombiana entre os elétrons da valência, e o último termo é a energia de interação entre os íons. O último termo da equação 1.77 é a energia de troca e correlação.

A equação de Kohn-Sham de uma partícula, derivada variacionalmente da 1.77 é,

$$\left\{ -\nabla^2 + \sum_{mu,l} V^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu) \hat{P}_l + \int \frac{2\rho}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.80)$$

onde $V_{xc} = \partial E_{xc} / \partial \rho$.

O cálculo da energia total para um cristal vê-se grandemente simplificado quando considerada a periodicidade da rede. A simetria do cristal permite que os cálculos sejam restritos a uma célula unitária que é repetida por todo o espaço. Seja a representação no espaço dos momentos da pseudofunção, da densidade de carga, do potencial Coulombiano dos elétrons e de troca e correlação entre os elétrons dados respectivamente por, $\phi(\mathbf{k} + \mathbf{G})$, $\rho(\mathbf{G})$, $V_{Coul}(\mathbf{G})$ e $V_{xc}(\mathbf{G})$, onde $\mathbf{G}$ é o vetor da rede recíproca. A componente de Fourier do potencial de Coulomb $V_{Coul}(\mathbf{G})$ é,

$$V_{Coul}(\mathbf{G}) = \frac{8\pi\rho(\mathbf{G})}{G^2}, \quad (1.81)$$

obtida a partir da equação de Poisson. Seja Ω o volume total do sistema e N o número total de átomos, de forma que o volume por átomo é $\Omega_{at} = \Omega/N$. Usando a representação de Fourier, a energia de repulsão de Coulomb terá a forma

$$\frac{1}{2} \int \int \frac{2\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \frac{1}{2} \Omega \sum_{\mathbf{G}} V_{Coul}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}). \quad (1.82)$$

Usando a invariância translacional e a decomposição das ondas planas em harmônicos esféricos e funções de Bessel, a energia do pseudopotencial pode ser escrita como,

$$\begin{aligned} & \sum_{i,\mu,l} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) V^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu) \hat{P}_l \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \Omega \sum_{i,l,\mathbf{G},\mathbf{G}'} \phi^*(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}) \phi(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}') \sum_{\mu} \frac{e^{i(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})\mathbf{R}_\mu}}{N} \\ & \quad \times \frac{1}{\Omega_{at}} \int e^{-i(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})\mathbf{r}} V_l^{ps}(\mathbf{r}) \hat{P}_l e^{i(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}')\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \Omega \sum_{i,l,\mathbf{G},\mathbf{G}'} \phi^*(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}) \phi(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}') S(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) V_{l,\mathbf{k}_i + \mathbf{G},\mathbf{k}_i + \mathbf{G}'}^{ps}, \quad (1.83) \end{aligned}$$

onde $S(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ é o fator de estrutura dado por,

$$S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \sum_{\mu} \frac{e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{R}_{\mu}}}{N}, \quad (1.84)$$

e $V_{l,k_i+\mathbf{G},k_i+\mathbf{G}'}^{ps}$ é a representação generalizada do fator de forma não-local,

$$\begin{aligned} V_{l,k_i+\mathbf{G},k_i+\mathbf{G}'}^{ps} &= \frac{1}{\Omega_{at}} \int e^{-i(\mathbf{k}_i+\mathbf{G})\mathbf{r}} V_l^{ps}(\mathbf{r}) \hat{P}_l e^{i(\mathbf{k}_i+\mathbf{G}')\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{4\pi(2l+1)}{\Omega_{at}} \int V_l^{ps}(r) j_l(|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}|r) \end{aligned} \quad (1.85)$$

$$\times j_l(|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}'|r) r^2 d\mathbf{r} P_l(\cos \gamma). \quad (1.86)$$

Na última equação é assumida a simetria esférica do pseudopotencial iônico do átomo isolado, j_l são as funções esféricas de Bessel e P_l são os polinômios de Legendre com o argumento $\cos \gamma$ dado por:

$$\cos \gamma = \frac{(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}')}{|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}||\mathbf{k}_i + \mathbf{G}'|}. \quad (1.87)$$

O pseudopotencial pode ser separado em uma parte local e outra parte não-local,

$$\sum_l V_l^{ps}(r) \hat{P}_l = V_L^{ps}(r) + \sum_l \Delta V_{NL,l}^{ps}(r) \hat{P}_l, \quad (1.88)$$

e como a parte local do pseudopotencial só tem dependência em r , a sua energia é escrita como,

$$\sum_{i,\mu} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) V^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}} S(\mathbf{G}) V^{ps}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}). \quad (1.89)$$

Substituindo a equação 1.89 e 1.88 em 1.83, a energia de interação entre a valência e o caroço toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \sum_{i,\mu,l} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) V^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) \hat{P}_l \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \Omega \sum_{\mathbf{G}} S(\mathbf{G}) V^{ps}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) \\ &+ \Omega \sum_{i,l,\mathbf{G},\mathbf{G}'} \phi^*(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}) \phi(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}') S(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \Delta V_{l,k_i+\mathbf{G},k_i+\mathbf{G}'}^{ps}. \end{aligned} \quad (1.90)$$

A equação de Kohn-Sham no espaço recíproco é dada por,

$$\sum_{\mathbf{G}'} \{(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}')^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{i,\mathbf{G},\mathbf{G}'}\} \phi(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}') = \varepsilon_i \phi(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}'), \quad (1.91)$$

onde

$$\begin{aligned} V_{i,\mathbf{G}',\mathbf{G}} &= V_{Coul}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + V_{xc}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \\ &+ S(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \left[V^{ps}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \sum_l \Delta V_{l,\mathbf{k}_i+\mathbf{G},\mathbf{k}_i+\mathbf{G}'}^{ps} \right]. \end{aligned} \quad (1.92)$$

Da equação 1.77, 1.82 e 1.83 pode ser visto que a energia total é reduzida a,

$$\begin{aligned} E_t &= \Omega \sum_{i,\mathbf{G}} |\phi(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})|^2 (\mathbf{k}_i + \mathbf{G})^2 + \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G}} V_{Coul}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) \\ &+ \frac{3\Omega}{4} \sum_{\mathbf{G}} V_{xc}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) + \Omega \sum_{\mathbf{G}} S(\mathbf{G}) V^{ps}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) \\ &+ \Omega \sum_{i,l,\mathbf{G},\mathbf{G}'} \phi^*(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}) \phi(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}') S(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \Delta V_{l,\mathbf{k}_i+\mathbf{G},\mathbf{k}_i+\mathbf{G}'}^{ps} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu,\nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{2Z^2}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|}. \end{aligned} \quad (1.93)$$

A equação 1.93 pode ser simplificada fazendo algumas manipulações na equação 1.80. Multiplicando o lado esquerdo da equação 1.80 por $\phi_i^*(\mathbf{r})$, integrando por todo o espaço $\mathbf{r}$ e somando sobre todos os estados i , e substituindo o resultado na equação 1.77, a energia total fica,

$$\begin{aligned} E_t &= \sum_i \varepsilon_i - \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int \frac{V_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})}{4} d\mathbf{r} + \sum_{\substack{\mu,\nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{Z^2}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} \\ &= \sum_i \varepsilon_i - \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G}} V_{Coul}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) - \frac{3\Omega}{4} \sum_{\mathbf{G}} V_{xc}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) + \sum_{\substack{\mu,\nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{Z^2}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} \end{aligned} \quad (1.94)$$

Na prática são necessárias algumas manipulações para calcular E_t pela equação 1.94 porque $V_{Coul}(0)$, $V^{ps}(0)$ e $\sum_{\substack{\mu,\nu \\ \mu \neq \nu}} Z^2/|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|$ são, individual-

mente, quantidades divergentes. Primeiro, resolve-se o problema de autovalores da estrutura de bandas, equação 1.91, com $V_{Coul}(0)$ e $V^{ps}(0)$ como iguais a zero. Isto corresponde a um re-escalamento do potencial, que é compensado se considerarmos que para $\mathbf{G}$ pequeno, a parte local do potencial é da seguinte forma,

$$V^{ps}(G) = -\frac{8\pi Z}{\Omega_{at}G^2} + \alpha_1 + (\text{termos de ordem maior em } G), \quad (1.95)$$

onde a constante α_1 é dada por

$$\alpha_1 = \lim_{G \rightarrow 0} \left[V^{ps} + \frac{8\pi Z}{\Omega_{at}G^2} \right] = \frac{1}{\Omega_{at}} \int \left[V^{ps}(\mathbf{r}) + \frac{2Z}{r} \right]. \quad (1.96)$$

Uma quantidade relevante para energia total é β , definido a partir da expansão de densidade $\rho(\mathbf{G})$ para G pequeno,

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{Z}{\Omega_{at}} + \beta G^2 + (\text{termos de ordem maior em } G). \quad (1.97)$$

Comparando as equações 1.97, 1.95 e 1.81 temos,

$$\beta = \lim_{G \rightarrow 0} \frac{\Omega_{at}}{8\pi} \left(V_{Coul} + \frac{8\pi Z}{\Omega_{at}G^2} \right) = \frac{\Omega_{at}}{8\pi} \frac{1}{\Omega} \iint 2 \frac{[\rho(\mathbf{r}) - 2Z/\Omega_{at}]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}. \quad (1.98)$$

Apesar do cálculo de β ser extremamente complicado, não é necessário fazê-lo na expressão final da energia. Isto acontece porque tanto a interação entre os elétrons quanto a interação entre os núcleos contém o fator β que, fortuitamente, se cancelam, como veremos a seguir.

A energia por átomo da interação entre os íons de rede é usualmente expressa assumindo que a média do potencial eletrostático é zero,

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu \\ \mathbf{R}_\nu \neq 0}} \frac{2Z^2}{\mathbf{R}_\nu} = \gamma_{Ewald} + \frac{1}{2} \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \frac{8\pi Z^2}{\Omega_{at}G^2}, \quad (1.99)$$

onde γ_{Ewald} é dado por,

$$\begin{aligned}\gamma_{Ewald} &= \frac{1}{2} \sum_{\nu \mathbf{R}_\nu \neq 0} \frac{2Z^2}{\mathbf{R}_\nu} - \frac{1}{2} \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \frac{8\pi Z^2}{\Omega_{at} G^2} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu \\ \mathbf{R}_\nu \neq 0}} \frac{2Z^2}{\mathbf{R}_\nu} - \frac{1}{2\Omega_{at}} \int \frac{2Z^2}{\mathbf{r}} d\mathbf{r}.\end{aligned}\quad (1.100)$$

Combinando as equações 1.81, 1.95, 1.97 e 1.99, a energia por átomo devida aos três termos divergentes, tomando-se $S(0) = 1$ e desprezando os termos de ordem maior em G na expressão de $V(G)$ e $\rho(\mathbf{G})$, é dada por,

$$\begin{aligned}\Omega_{at} \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \left[\frac{1}{2} V_{Coul}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) + V^{ps}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu \\ \mathbf{R}_\nu \neq 0}} \frac{2Z^2}{\mathbf{R}_\nu} = \\ = \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \left[\frac{\Omega_{at}}{2} \frac{8\pi}{G^2} \left(\frac{Z}{\Omega_{at}} + \beta G^2 \right)^2 + \Omega_{at} \left(\frac{-8Z}{\Omega_{at}} + \alpha_1 \right) \left(\frac{Z}{\Omega_{at}} + \beta G^2 \right) + \right. \\ \left. + \frac{4\pi Z^2}{\Omega_{at} G^2} \right] + \gamma_{Ewald} = \lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} [(4\pi + \alpha_1 \beta) \Omega_{at} G^2] + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} = \\ = \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \quad (1.101)\end{aligned}$$

Em resumo, resolve-se a equação 1.80 com $V_{Coul}(0)$ e $V^{ps}(0)$ iguais a zero, calcula-se a energia total por átomo sem os termos divergentes e soma-se o resultado obtido na equação 1.101. A expressão final da energia total por átomo fica, então, da seguinte forma,

$$\begin{aligned}E_t^{(\text{por átomo})} &= \frac{1}{N} \sum_i \varepsilon_i - \frac{\Omega_{at}}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_{Coul}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) + \\ &\quad - \frac{\Omega_{at}}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_{xc}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \quad (1.102)\end{aligned}$$

O primeiro termo do lado direito é a soma dos autovalores eletrônicos dos estados ocupados, o segundo e terceiro termos correspondem às correções devido à contagem dupla das interações entre os elétrons, o quarto termo é a

correção do uso do pseudopotencial e o último termo é a energia de interação de Coulomb entre os íons da rede. A contribuição devido a parte não local do pseudopotencial não aparece explicitamente na equação 1.102, mas a sua influência está presente indiretamente nos autovalores ε_i e na densidade de carga. Por causa da não unicidade do pseudopotencial, α_1 é dependente da escolha do pseudopotencial. Apesar desta dependência, a E_t não deve ser significativamente afetada pela mudança de $\alpha_1 Z$. De fato, as mudanças em $\alpha_1 Z$ são neutralizadas pelas correspondentes mudanças nos autovalores ε_i .

1.4 Relaxação Estrutural

Com o formalismo teórico apresentado nas seções precedentes é possível descrever as propriedades eletrônicas de uma configuração fixa dos núcleos. É necessário porém, um método de relaxação dos núcleos que minimize a energia total levando o sistema para a posição de equilíbrio. A configuração de equilíbrio pode ser encontrada observando a condição de que a força resultante sobre cada átomo deve ser nula.

1.4.1 Forças de Hellmann e Feynman

A força que age sobre um determinado íon da estrutura pode ser calculada através do esquema proposto por Hellmann [29] e Feynman [30], descrito a seguir. Fisicamante é definida como a intensidade da variação da energia para uma variação nas coordenadas das posição dos íons,

$$-\nabla_{\mathbf{R}_\mu} E_t = \mathbf{F}_\mu \quad (1.103)$$

Existem duas fontes diferentes, no formalismo desenvolvido até agora, que

contribuem para o gradiente da energia total. Uma é devido à dependência explícita na equação 1.102 e a outra está de forma implícita na pseudofunção, pois o potencial externo na equação de Kohn e Sham carrega a informação das posições $\mathbf{R}_\mu$ dos núcleos. Conforme demonstrado por Slater [31] esta contribuição é identicamente nula. Sendo assim, apenas a contribuição explícita será considerada.

A dependência explícita em relação a $\mathbf{R}_\mu$ pode ser observada no primeiro e no último termo da equação 1.79. O primeiro é devido às interações com os elétrons, e o último é devido às interações com os demais íons da rede. Assim, através da equação 1.103 temos,

$$\mathbf{F}_\mu = \mathbf{F}_\mu^{el} + \mathbf{F}_\mu^{ion}, \quad (1.104)$$

onde,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\mu^{ion} &= -\nabla_{\mathbf{R}_\mu} \left(\frac{1}{2} \sum_{\substack{\chi, \nu \\ \chi \neq \nu}} \frac{2Z^2}{|\mathbf{R}_\chi - \mathbf{R}_\nu|} \right) = -\nabla_{\mathbf{R}_\mu} \left(\frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{2Z^2}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} \right) \\ &= 2Z^2 \sum_{\substack{\nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|^3} \end{aligned} \quad (1.105)$$

é o valor da força exercida sobre o íon na posição $\mathbf{R}_\mu$ por todos os outros íons do cristal. É assumida a simetria esférica e a não-sobreposição dos íons.

A força exercida pelos elétrons sobre os íons é mais complexa e a interpretação a seguir é feita para o formalismo do pseudopotencial. Neste formalismo a força terá uma interpretação clássica se considerarmos a seguinte densidade de carga efetiva do íon, que tem dependência com o momento angular,

$$-\frac{1}{4\pi} \nabla_{\mathbf{r}} V_l^{ps}(\mathbf{r}) = \rho_{ion,l}, \quad (1.106)$$

onde $\rho_{ion,l}$ não está diretamente relacionada com a densidade real do caroço. Combinando-se esta densidade do íon com a correspondente densidade dos elétrons da valência, tem-se a interação efetiva entre os elétrons e os íons sem necessidade de se calcular as contribuições devido aos elétrons do caroço. O equivalente eletrônico de $\rho_{ion,l}$ pode ser obtido calculando-se a densidade para cada momento angular,

$$\sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{P}_i \phi_i(\mathbf{r}) = \rho_{el,l}(\mathbf{r}). \quad (1.107)$$

Note que $\rho_{el,l}(\mathbf{r})$ não é o mesmo que $\hat{P}_i \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \hat{P}_i \rho_{el,l}$. Aplicando-se o negativo do gradiente sobre o primeiro termo da equação 1.79 obtemos,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\mu^{el} &= -\nabla_{\mathbf{R}_\mu} \left(\sum_{i,\nu,l} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) V_l^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \hat{P}_l \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \\ &= \sum_{i,l} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) (\nabla_{\mathbf{R}_\mu} V_l^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu)) \hat{P}_l \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i,l} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) (\nabla_{\mathbf{r}} V_l^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu)) \hat{P}_l \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (1.108)$$

Usando a seguinte identidade,

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\nabla_{\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (1.109)$$

a equação 1.108 pode ser escrita como,

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_\mu^{el} &= \sum_{i,l} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \left(-\frac{1}{4\pi} \int \frac{\nabla_{\mathbf{r}'} V_l^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \hat{P}_l \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \sum_{i,l} \int \left[\phi_i^*(\mathbf{r}) \int \left(-\frac{1}{4\pi} \nabla_{\mathbf{r}'} V_l^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu) \right) \left(\nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) d\mathbf{r}' \hat{P}_l \phi_i(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \\
&= \sum_l \int \left[\left(-\frac{1}{4\pi} \nabla_{\mathbf{r}'} V_l^{ps}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\mu) \right) \times \right. \\
&\quad \left. \times \left(-\sum_i \nabla_{\mathbf{r}'} \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{P}_l \phi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \right) \right] d\mathbf{r} \\
&= \sum_l \int \rho_{ion,l}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\mu) E_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{1.110}
\end{aligned}$$

onde,

$$E_l(\mathbf{r}) = -\nabla_{\mathbf{r}} \frac{\rho_{el,l}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{1.111}$$

é o campo elétrico efetivo, devido aos elétrons, que é sentido por $\rho_{ion,l}$. Portanto, a força total de Coulomb exercida sobre íons localizados em $\mathbf{R}_\mu$ é escrita como,

$$\mathbf{F}_\mu = \sum_l \int \rho_{ion,l}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\mu) E_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + 2Z^2 \sum_{\substack{\nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|^3}, \tag{1.112}$$

que é conhecida como força de Hellmann-Feynman.

No espaço dos momentos a força tem a seguinte forma [32],

$$\begin{aligned}
F_\mu = 2Z^2 \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} \frac{\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|^3} - i\Omega_{at} \sum_{i,l,\mathbf{G}',\mathbf{G}} \left[(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}_{nu}} \right. \\
\left. \times \phi^*(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}) \phi(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}') V_{i,l,\mathbf{k}_i+\mathbf{G},\mathbf{k}_i+\mathbf{G}'}^{ps} \right]. \tag{1.113}
\end{aligned}$$

1.4.2 Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Tradicionalmente era utilizado o método de diagonalização de matrizes para minimizar o funcional da energia de Kohn-Sham. Porém, o custo de ar-

mazenamento e de tempo computacional deste esquema cresce rapidamente com o tamanho do sistema estudado, ficando limitado ao tratamento de sistemas pequenos. Um método alternativo foi proposto por Car e Parrinello [33], que trata a função de onda como uma variável dinâmica, e o problema de autovalores é resolvido através da determinação desta função pela integração, em um tempo fictício, de um conjunto de equações diferenciais acopladas.

Os estados eletrônico são representados por um conjunto de orbitais ocupados $\{\psi_i\}$, onde cada orbital é expandido em um conjunto de bases ortonormais,

$$\psi_i = \sum_n c_{i,n} \phi_n \quad (1.114)$$

Dentro desta dinâmica fictícia, os coeficientes $c_{i,n}$ são considerados variáveis dinâmicas possuindo velocidade fictícia dada por,

$$\dot{c}_{i,n} = \frac{\partial c_{i,n}}{\partial t}, \quad (1.115)$$

onde t é uma variável que parametriza o movimento, correspondente ao tempo numa dinâmica real. Podemos definir, também, a velocidade para a função de onda,

$$\dot{\psi}_i = \sum_n \left(\dot{c}_{i,n} \phi_n + c_{i,n} \dot{\phi}_n \right) = \sum_n \dot{c}_{i,n} \phi_n. \quad (1.116)$$

$\dot{\phi} = 0$ pois as funções ϕ não dependem do parâmetro t

A Lagrangeana para este sistema eletrônico é definida como,

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E[\psi_i, \mathbf{R}_\nu, \alpha_n], \quad (1.117)$$

onde μ é a massa fictícia associada às funções de onda eletrônicas, E é o funcional da energia de Kohn-Sham, $\mathbf{R}_\nu$ é a coordenada no íon ν e α_n define o tamanho e a forma da célula unitária. O termo da energia cinética

na Lagrangeana é devido à dinâmica fictícia para os graus de liberdade dos elétrons e o funcional da energia de Kohn-Sham tem o papel da energia potencial. O vínculo da ortonormalidade das funções de onda é estabelecido por,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{i,j} = \sum_n c_{i,n}^* c_{j,n} - \delta_{i,j} = 0, \quad (1.118)$$

e pode ser incorporado à Lagrangeana que, pelo método de multiplicadores de Lagrange, passa a ser escrita como,

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E[\psi_i, \mathbf{R}_\nu, \alpha_n] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}]. \quad (1.119)$$

Enquanto os multiplicadores Λ_{jj} ($i = j$) garantem que as funções de onda fiquem normalizadas, os multiplicadores Λ_{ij} ($i \neq j$) garantem a ortogonalidade entre elas.

A equação do movimento para os estados eletrônicos é então derivada da equação do movimento de Lagrange,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_i^*} \right] = \frac{\partial L}{\partial \psi_i^*}, \quad (1.120)$$

que fornece,

$$\begin{aligned} \mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) i &= -\frac{\partial E}{\partial \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{i,j} \psi_j(\mathbf{r}, t) \\ &= -\hat{H} \psi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_j \Lambda_{i,j} \psi_j(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (1.121)$$

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano de Kohn-Sham.

O dois termos do lado direito da equação 1.121 correspondem a forças fictícias que atuam sobre a função de onda ψ_i . A evolução da função de onda por esta equação de movimento deve também conservar a energia total para o

grau de liberdade eletrônico em um sistema de íons fixos. Tal propriedade só será garantida se os multiplicadores de Lagrange variarem continuamente no tempo e, para implementação disto, seria necessário calcular os multiplicadores em passos de tempo infinitamente pequenos. Para que o cálculo possa ser realizado os multiplicadores são aproximados para um valor constante durante o passo. Neste caso, a função não será exatamente ortonormal ao final do passo e um procedimento separado de ortonormalização deverá ser realizado.

Como a ortonormalização será realizada no final do passo, é possível remover da equação de movimento o vínculo de ortogonalidade e usar uma equação de movimento parcialmente vinculada. A condição de ortogonalidade é imposta depois que a integração é realizada e cada multiplicador de Lagrange do vínculo de normalização, Λ_{ii} , é aproximado pelo valor esperado das energia do estado correspondente, λ_i ,

$$\Lambda_{ii} = \lambda_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle. \quad (1.122)$$

Isto leva à seguinte equação de movimento,

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -[H - \lambda_i] \psi_i(\mathbf{r}, t). \quad (1.123)$$

Como a aceleração do estado eletrônico é sempre ortogonal ao próprio estado, ela será nula quando a função é um autoestado exato de H ,

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -H \psi_i(\mathbf{r}, t) + \lambda_i \psi_i(\mathbf{r}, t) = -\lambda_i \psi_i(\mathbf{r}, t) + \lambda_i \psi_i(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (1.124)$$

Após o cálculo da aceleração do estado, a equação do movimento pode ser integrada. Neste trabalho utilizamos o algoritmo de Verlet para realizar integração,

$$\psi_i(t + \Delta t) = 2\psi_i(t) - \psi_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \ddot{\psi}_i(t), \quad (1.125)$$

onde Δt é o incremento temporal da dinâmica fictícia. Substituindo esta equação na 1.123 temos,

$$\psi_i(t + \Delta t) = 2\psi_i(t) + \psi_i(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} [H - \lambda_i] \psi_i(\mathbf{r}, t). \quad (1.126)$$

Depois de cada passo da integração, as funções devem ser ortogonalizadas pelo esquema de Gram-Schmidt. Nesta aproximação, um conjunto de funções ortonormais $\{\psi'_i\}$ é facilmente obtido a partir de um conjunto de funções linearmente independentes $\{\psi_i\}$ pelo uso do seguinte algoritmo,

$$\psi'_i = \psi_i - \sum_{j < i} \frac{\langle \psi'_j | \psi_i \rangle}{\langle \psi'_j | \psi'_j \rangle} \psi'_j. \quad (1.127)$$

Até o momento tem-se considerado apenas a relaxação eletrônica, enquanto as coordenadas dos núcleos foram mantidas fixas. Na otimização da geometria, os núcleos são movimentados no final de cada convergência eletrônica através do seguinte esquema iterativo,

$$\mathbf{R}_\nu^{n+1} = (1 + \lambda)\mathbf{R}_\nu^n - \lambda\mathbf{R}_\nu^{n-1} + \mu\mathbf{F}_\nu^n, \quad (1.128)$$

onde $\mathbf{F}_\nu$ e $\mathbf{R}_\nu$ são respectivamente a força de Hellmann-Feynman e a coordenada do núcleo ν , λ é um parâmetro de mistura entre coordenada do passo atual (n) e anterior ($n - 1$) e μ é um parâmetro para definir o quanto a força $\mathbf{F}_\nu$ irá influenciar no deslocamento para a nova posição do núcleo.

1.5 Esquema de Supercélula

O formalismo discutido anteriormente foi desenvolvido para descrever sistemas periódicos e, a princípio, não poderia ser utilizado para tratar, por exemplo, moléculas e superfícies, que são sistemas em que a periodicidade foi

quebrada. Estas estruturas podem ser descritas, de forma alternativa, utilizando o esquema de supercélulas, que consiste em uma “caixa” contendo a região de interesse e que é repetida periodicamente por todo o espaço. O tamanho da caixa deve ser escolhido de forma que os efeitos da quebra da simetria não interfiram nas células adjacentes.

Uma superfície pode ter periodicidade nas direções do seu plano, mas não terá na direção perpendicular. A sua supercélula é formada de algumas camadas do cristal e uma região de vácuo, na direção perpendicular ao plano da superfície, conforme a figura 1.1. Para assegurar que os resultados representem uma superfície isolada, a região de vácuo deve ser larga o suficiente para que as faces entre as superfícies de duas células adjacentes não interajam através do vácuo e a região do cristal deve ter espessura suficiente para que as duas superfícies da mesma célula não interajam entre si.

A molécula pode ser reproduzida considerando as três dimensões da caixa grandes o suficiente para formar uma região de vácuo ao seu redor tal que as interações com as moléculas de caixas adjacentes possam ser desprezadas.

Figura 1.1: Esquema de supercélulas para uma superfície (esquerda) e para uma molécula (direita).

Capítulo 2

Resultados Preliminares

Os pseudopotenciais do Cádmio, do Telúrio e do Oxigênio foram determinados dentro da aproximação de Troullier e Martins [24], na configuração atômica do estado fundamental, considerando a correção não linear do caroço [26, 27]. A fim de nos certificarmos da qualidade destes pseudopotenciais, realizamos alguns testes onde se determina para qual energia de corte, na expansão da função de ondas em ondas planas, as propriedades do cristal e da molécula estão convergidas. Determinada a energia de corte a ser trabalhada, verifica-se a qualidade dos resultados comparando-os com outros cálculos e dados experimentais. Nesta etapa também foi realizado um estudo dos parâmetros da superfície livre de CdTe na direção (110). A figura 2.1 apresenta a configuração “zinc-blend” utilizada na construção do cristal e também o plano (110) referente ao corte da superfície estudada.

2.1 Propriedades do Cristal de CdTe

Considerando os pseudopotenciais do Cd e do Te analisamos a variação do parâmetro de rede teórico (a_0), do módulo de compressibilidade (B_0), da energia total e do “gap” (E_g) do cristal de CdTe com relação à energia de corte (E_c).

A figura 2.2 representa a variação da energia total do cristal com o parâmetro de rede para diferentes energias de corte. O mínimo de cada curva é obtido a

Figura 2.1: Configuração “zinc-blend” dos átomos de Cd e Te no cristal (esquerda) e plano (110) da superfície estudada.

Figura 2.2: Resultados da energia total pela variação do parâmetro de rede para diversas energias de corte do cristal de CdTe.

partir de um ajuste polinomial de ordem três e corresponde ao parâmetro de rede teórico para a energia de corte correspondente. O módulo de compressibilidade é obtido a partir dos pontos desta curva ajustados pela equação de

estado de Murnaghan. A relação P - V desta equação de estado é,

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right]. \quad (2.1)$$

A energia em função do volume da célula é dado por,

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + E(V_0), \quad (2.2)$$

onde $E(V)$ é a energia do estado fundamental com a célula no volume V associado a um parâmetro de rede de utilizado. V_0 é o volume da célula unitária associado ao parâmetro no mínimo da curva (a_0) que corresponde a situação de equilíbrio, com a pressão $P = 0$. B_0 é o módulo de compressibilidade no equilíbrio, $B'_0 = \partial B_0 / \partial P$. Por definição, o módulo de compressibilidade de um cristal é definido como

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_T. \quad (2.3)$$

Para energias de corte acima de 20 Ry as curvas da figura 2.2 já estão muito próximas indicando a convergência dos resultados e que esta energia é suficiente para descrever de forma adequada as propriedades de cristal. Esta conclusão é reforçada pela análise dos resultados da tabela 2.1, obtidos para a dependência de a_0 , B_0 , E_g e E_t do cristal de CdTe para cada energia de corte, e que também se apresentam bem convergidos para energias de corte acima de 20 Ry. No entanto, como utilizamos moléculas de oxigênio, que necessitam de uma base maior de ondas planas para serem descritas, trabalhamos com a energia de corte de 35 Ry que é necessária para garantir que os resultados para a molécula de O_2 estejam convergidos. Está análise sobre a molécula de oxigênio é descrita com mais detalhes na seção 2.2.

Para a energia de corte escolhida ($E_c = 35$ Ry) os parâmetros do sistema convergido foram $a_0 = 6.47$ Å, $B_0 = 0.39$ Mbar e $E_g = 1.32$ eV que apresentam

$E_c(\text{Ry})$	$a_0(\text{\AA})$	$B_0(\text{Mbar})$	$E_g(\text{eV})$	$E_t(\text{H})$
8.0	6.471	0.400	1.257	-12.2956
20.0	6.468	0.394	1.323	-12.2964
30.0	6.468	0.396	1.327	-12.2965
35.0	6.469	0.396	1.322	-12.2967
40.0	6.467	0.396	1.329	-12.2965
50.0	6.468	0.397	1.324	-12.2966
Exp. [34]	6.48	0.59	1.48	-

Tabela 2.1: Parâmetros estruturais do cristal: parâmetro de rede teórico (a_0), módulo de compressibilidade (B_0), “gap” no ponto Γ (E_g) e energia total do cristal. Os cálculos foram realizados para as energias de corte de 8, 20, 30, 35, 40 e 50 Ry.

boa concordância com os resultados experimentais de $a_0 = 6.48 \text{ \AA}$, $B_0 = 0.59 \text{ Mbar}$ e $E_g = 1.48 \text{ eV}$ [34]. O valor inferior de E_g e B_0 , comparados com o dado experimental, está de acordo com a subestimação encontrada para os cálculos no formalismo da DFT.

A figura 2.3 apresenta a estrutura de faixas de energia calculada para o cristal onde podemos verificar o “gap” direto no ponto Γ . Estes resultados estão de acordo com outros cálculos da estrutura de bandas.

Figura 2.3: Estrutura das faixas de energia do cristal de CdTe.

2.2 Propriedades do Oxigênio Atômico e Molecular

Inicialmente procuramos determinar as dimensões ideais da supercélula e o número de pontos especiais a serem utilizados na soma sobre a Zona de Brillouin para, em seguida, realizar os testes de convergência para o oxigênio atômico e para a molécula de O_2 . Usando uma energia de corte de 35 Ry, fizemos os cálculos para a supercélula cúbica com arestas de 10, 15, 20 e 22 u.a. e para 1, 4 e 14 pontos especiais. Como pode ser observado na tabela 2.2 o uso de 4 pontos especiais é suficiente para descrever a molécula e que a

L(u.a)	$E_{t,O}(H)$	$E_{t,O_2}(H)$	ΔH (kcal/mol)	$d_0(\text{\AA})$
1 ponto especial				
10	-14.1851	-28.7845	260.0	1.1987
15	-14.1837	-28.7830	260.9	1.2011
20	-14.1831	-28.7824	261.1	1.2021
22	-14.1832	-28.7826	261.2	1.2008
4 pontos especiais				
10	-14.2276	-28.8040	218.9	1.2011
15	-14.2282	-28.8047	218.5	1.2014
20	-14.2282	-28.8044	218.4	1.2014
22	-14.2280	-28.8041	218.4	1.2008
14 pontos especiais				
10	-14.2269	-28.8036	219.6	1.2021
15	-14.2274	-28.8047	218.3	1.2014
20	-14.2272	-28.8041	219.4	1.2014
22	-14.2272	-28.8036	219.1	1.2007

Tabela 2.2: Energia total do átomo ($E_{t,O}$) e da molécula (E_{t,O_2}) de oxigênio, a energia de formação (ΔH) e a distância de ligação (d_0) para 1, 4 e 14 pontos especiais na soma sobre a zona de Brillouin e para as arestas da supercélula cúbica de 10, 15, 20 e 22 u.a.. Cálculos realizados para a energia de corte de 35 Ry.

partir 15 u.a., para a aresta da caixa, a molécula e o átomo já podem ser considerados isolados. Para verificar a energia de corte necessária para o qual podemos considerar que os resultados das propriedades da molécula estejam convergidos, utilizamos 20 u.a. para a largura da caixa e 4 pontos especiais. Os parâmetros verificados foram o comprimento de ligação no equilíbrio (d_0), obtido pelo relaxamento dos átomos de oxigênio próximo a distância experimental na molécula, e a entalpia de formação ΔH , calculada como a energia da molécula menos a energia de dois átomos isolados,

$$\Delta H = E_t^{mol} - 2E_t^{atm}. \quad (2.4)$$

A tabela 2.3 apresenta a convergência dos resultados obtidos para a energia total do átomo e da molécula de oxigênio, a entalpia de formação e a distância de ligação da molécula.

$E_c(\text{Ry})$	$E_{t,O}(\text{H})$	$E_{t,O_2}(\text{H})$	$\Delta H \text{ (kcal/mol)}$	$d_0(\text{\AA})$
15	-14.1738	-28.6837	210.9	1.2092
25	-14.2112	-28.7653	215.2	1.2086
30	-14.2217	-28.7903	217.7	1.2031
35	-14.2282	-28.8044	218.4	1.2014
40	-14.2300	-28.8082	218.5	1.2011

Tabela 2.3: Energia total do átomo ($E_{t,O}$) e da molécula (E_{t,O_2}) de oxigênio, entalpia de formação (ΔH) e a distância de ligação (d_0) para as energias de corte de 15, 25, 30 e 35 Ry. Cálculos realizados com 4 pontos especiais na soma sobre a zona de Brillouin e para uma supercélula cúbica de 20u.a. de lado.

Podemos verificar que a variação dos parâmetros entre 15 e 40 Ry são de 0.4% para as energias totais, 3.5% para a energia de formação e 0.7% para a distância de ligação. A variação destes mesmos parâmetros entre 35 e 40 Ry

são, respectivamente, de 0.01%, 0.05% e 0.03%. Estas pequenas variações demonstram que estes parâmetros estão altamente convergidos para a energia de corte de 35 Ry, na qual obtivemos $\Delta H = 218$ kcal/mol e $d_0 = 1.20$ Å. Estes valores estão bem próximos dos resultados experimentais de 205 kcal/mol e 1.21 Å, diferindo menos que 1% no comprimento de ligação e cerca de 6% para a entalpia de formação. Na figura 2.4 está representada a barreira da quebra da molécula de oxigênio, onde podemos verificar que para uma distância maior

Figura 2.4: Energética da quebra da molécula de oxigênio.

que 6 Å a energia não varia mais, indicando que os átomos de oxigênio não mais se interagem, estando então desligados. Observando o caminho, vemos que não existe barreira para a formação da molécula.

2.3 Propriedades da Superfície Livre (110) do CdTe

A figura 2.5(e) apresenta a supercélula utilizada no cálculo da superfície livre (110)-1x1. Contém 6 camadas de CdTe, ocupando 13.72 Å, empilhadas na direção 110 e mais uma região de vácuo de 11.44 Å, equivalentes a 5 camadas nesta mesma direção. O plano da superfície está contido nas direções $(\bar{1}10)$ e (001) do cristal. A superfície inferior foi passivada com hidrogênio e as três ca-

Figura 2.5: Reconstruções (a) 1x1, (b) 1x2, (c) 2x1 e (d) 2x2 do plano da superfície livre (110). A figura (e) representa a reprodução da supercélula nas direções (110) e (001) onde as linhas delimitam supercélula

Figura 2.6: Geometria atômica da superfície (110) do CdTe. Vista lateral das três primeiras camadas da superfície.

madras superiores ficaram livres para relaxar. Por causa das ligações pendentes na primeira camada, os átomos da superfície se rearranjam para uma nova configuração de equilíbrio, típica de estruturas III-V e II-VI. Os parâmetros verificados estão representados na figura 2.6 e os resultados, apresentados na tabela 2.4, estão de acordo com os experimentos [35, 36, 37] e com outros cálculos de primeiros princípios [37, 38, 39]. Verificamos também o comportamento da superfície livre nas configurações 1x2 e 2x1. Os nossos resultados apresentaram deslocamentos menores que 10^{-5} u.a. em relação à configuração 1x1, confirmando a reconstrução 1x1. Na figura 2.5 estão os esquemas das reconstruções 1x1, 1x2, 2x1 e 2x2.

As duas primeiras linhas da tabela 2.4 referem-se a uma supercélula construída com 7 camadas (16.01 Å) do cristal mais 10 camadas de vácuo (22.87 Å). Neste cálculo não consideramos a passivação da superfície inferior com hidrogênio e as três camadas das duas superfícies (inferior e superior) foram relaxadas. Nas demais configurações, a superfície inferior foi passivada com hidrogênio e mantida fixa na configuração do cristal, enquanto que a outra superfície foi relaxada. Na terceira linha da tabela, a região do cristal foi reduzida para 6 camadas e o vácuo para 6.5 camadas. A quarta linha refere-se à configuração final utilizada neste trabalho, onde tem-se 6 camadas do cristal e mais 5 camadas de vácuo. Nas linhas 5 e 6, a superfície foi construída na configuração 1x2 e foram calculados os parâmetros para cada unidade de célula (1x1). Os mesmos procedimentos foram realizados para a reconstrução 2x1 e estão representados nas linhas 7 e 8. Destes últimos resultados para as reconstruções, tanto 1x2 como para 2x1, vemos que não existem diferenças nos parâmetros da superfície entre as unidades de células (1x1), demonstrando que a superfície livre do CdTe é certamente 1x1. Os nossos resultados concordam muito bem com os resultados

Vácuo/Camadas	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{1,y}$	$\Delta_{2,\perp}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,y}$	ω
Nossos cálculos						
10vac/7cam-super.	0.115	0.195	0.023	0.250	0.572	30.6
idem/infer.	0.115	0.195	0.023	0.250	0.572	30.5
6.5vac/6cam-passiv.	0.113	0.196	0.022	0.253	0.572	30.0
5vac/6cam-passiv.	0.114	0.197	0.023	0.253	0.572	30.0
5vac/6cam-1x2/sup1	0.114	0.196	0.023	0.252	0.572	30.2
idem/sup2	0.114	0.196	0.023	0.252	0.572	30.2
5vac/6cam-2x1/sup1	0.114	0.198	0.023	0.252	0.572	29.9
idem/sup2	0.114	0.198	0.023	0.252	0.572	29.9
Resultados Experimentais						
LEED[35]	0.127	0.215	0.028	0.241	0.594	30.5
LEED[36]	0.127	0.215	0.013	0.245	0.560	30.5
XSW[37]	0.120	0.219	-	-	-	28.7
Outros cálculos “ab initio”						
LDA[37]	0.114	0.201	0.020	0.255	0.573	29.5
LDA+NLCC[38]	0.117	0.199	0.023	0.252	0.422	30.4
TB[39]	0.117	0.208	0.039	0.247	0.580	29.5

Tabela 2.4: Resultados dos cálculos da estrutura da superfície livre de CdTe (110) para várias configurações da supercélula. Os números à frente de “vac” e “cam” referem-se, respectivamente, ao tamanho da região de vácuo e do cristal em unidades da distância entre os planos na direção (110) do cristal de CdTe. As nomenclaturas “super.” e “infer” referem-se às superfícies superior e inferior da supercélula e “passiv” está associado a passivação da superfície inferior. Os termos “1x2” e “2x1” referem-se ao tipo de reconstrução utilizada onde cada unidade de célula (1x1) é diferenciada pela nomenclatura “sup1” e “sup2”.

experimentais de “Low Energy Electron Diffraction” (LEED) [35, 36] e “X-ray Standing-Wave” (XSW) [37], linhas 9 a 11, e com outros cálculos “ab initio” de DFT com a aproximação LDA para o termo de troca e correlação (LDA) [39], DFT com LDA e com a aproximação não linear do caroço (LDA+NLCC) [38] e cálculo “tight-binding” (TB) [37], linhas 12 a 14.

Os estados de superfícies foram determinados e a figura 2.7 apresenta estes estados caracterizados no cálculo das faixas de energia do cristal puro, projetados na zona de Brillouin da superfície (banda projetada).

Figura 2.7: Estrutura eletrônica da superfície livre do CdTe (110). A área hachurada representa a projeção da estrutura eletrônica do cristal. As linhas tracejadas representam os estados de superfície.

Capítulo 3

Adsorção da Molécula de O₂

Nesta parte do estudo fizemos uma busca detalhada das estruturas adsorvidas energeticamente favoráveis e qual o tipo da reconstrução. Foram testadas várias configurações para a adsorção de uma e duas moléculas de O₂, por unidade de célula (1x1) da superfície, nas reconstruções 1x1, 1x2 e 2x1. A determinação da estrutura mais estável e a sua caracterização são realizadas no capítulo 4, após uma análise criteriosa da possibilidade de formação de cada uma pela verificação das barreiras de ativação do caminho da molécula livre até a sua adsorção na superfície.

3.1 Adsorção de *Uma* Molécula de O₂ sobre a Superfície 1x1

Como podemos verificar pela figura 3.1, a primeira camada da superfície consiste em várias fileiras de ligações Cd-Te que estão separadas por uma região de vale, cuja base é a segunda camada. A busca da configuração adsorvida foi realizada colocando-se a molécula ao redor dos sítios do Cd e do Te da primeira

camada da superfície e sobre a região do vale. Além disso, consideramos o eixo molecular nas direções (001), ($\bar{1}10$), (110) e perpendicular às ligações Cd-Te, buscando assim, contemplar o máximo de configurações possíveis. Um estudo publicado anteriormente sobre a adsorção atômica [40] apresentou três possibilidades de adsorção do átomo de oxigênio. Em uma delas a estrutura formada continha dois átomos de oxigênio formando uma ligação entre eles com caráter molecular. Esta indicação serviu de base para nossos estudos com adsorção molecular e não atômica.

Figura 3.1: Visão inclinada das três primeiras camadas da superfície livre (110)

A molécula adsorvida e as quatro primeiras camadas da estrutura de partida foram postas a relaxar até a posição de equilíbrio, que era atingida quando as forças sobre os átomos fossem menores que 0.025 eV/Å. Após a convergência verificamos a energia de formação (ΔE), definida como a diferença entre a energia total da estrutura com a molécula adsorvida e a energia do sistema composto pela superfície livre e pela molécula livre,

$$\Delta E = E_t^{ads} - E_t^{sup.livre} - nE_t^{mol.livre}, \quad (3.1)$$

onde n é o número de moléculas adsorvidas, neste caso $n = 1$. Uma estrutura é energeticamente favorável quando $\Delta E < 0$, que daqui em diante será apresentada em valor absoluto, portanto, a estrutura será mais favorável quanto maior o seu valor de ΔE .

Figura 3.2: Vista superior e lateral das adsorções energeticamente favoráveis, obtidas para uma molécula adsorvida sobre a superfície livre do CdTe na reconstrução 1x1. Abaixo de cada estrutura está indicado o valor absoluto da sua energia de formação em kcal/mol. As estruturas foram reproduzidas no espaço de célula (1x1), na qual foram calculadas, está limitada pelas linhas sombreadas. Na vista superior, os átomos de Cd e Te da primeira camada estão identificados por um sinal de X.

Após considerar dezenas de possibilidades, a figura 3.2 apresenta o conjunto das estruturas mais favoráveis obtidas. Abaixo de cada estrutura está indicado o valor absoluto da energia de formação em kcal/mol.

Em todas as estruturas calculadas a molécula adsorvida faz ligações com o Cd e, em alguns casos, também ligações com o Te. Ao analisarmos a possibilidade da molécula de O₂ se ligar somente ao Te, verificamos que em alguns casos a molécula se desligava da superfície e nos outros casos, em que permanecia ligada, a estrutura relaxada era desfavorável energeticamente. Em nenhum dos processos ocorreu a dissociação da molécula. Este fato já era esperado visto a alta barreira, de 218 kcal/mol, necessária para a quebra, que corresponde a uma energia térmica da ordem de 3600K, conforme a figura 2.4 e a tabela 2.3.

3.2 Adsorção de *Duas* Moléculas de O₂ sobre a Superfície 1x1

Nesta parte do trabalho verificamos a possibilidade de dupla adsorção de moléculas de oxigênio sobre cada unidade de célula (1x1) da superfície, contemplando principalmente os sítios de Cd e de Te, figura 3.3. Verificamos que as estruturas em que as duas moléculas permaneceram adsorvidas são muito desfavoráveis energeticamente. Em algumas destas estruturas ocorreu o desligamento da molécula ligada inicialmente ao Te, permanecendo a outra ligada ao Cd, configurando-se em uma das estruturas discutidas na seção 3.1. Em nenhum dos casos estudados foi verificado o desligamento da molécula que inicialmente estava ligada ao Cd. Apesar do indicativo de que a dupla adsorção não deva ocorrer, a confirmação só pode ser dada após um estudo mais detalhado observando outras configurações para as duas moléculas.

Figura 3.3: Um dos resultados obtidos para as adsorções de duas moléculas sobre a superfície na reconstrução 1x1. Na imagem, a estrutura foi reproduzida pelo espaço e a linha sombreada delimita a unidade de célula (1x1) utilizada.

3.3 Breve Estudo da Adsorção nas Reconstruções 1x2 e 2x1

Semelhante ao estudo realizado com a adsorção de O₂ na reconstrução 1x1, seções 3.1 e 3.2, analisamos a adsorção parcial de uma única molécula sobre a superfície nas reconstruções 1x2 e 2x1, ou seja, uma das unidades de células (1x1) continha a molécula adsorvida enquanto a outra era mantida a superfície livre, conforme as figuras 3.4a e 3.4b. Realizamos também a adsorção completa nas reconstruções 1x2 e 2x1 colocando uma e duas moléculas em cada unidade de célula (1x1), figuras 3.4c e 3.4d respectivamente.

O estudo da adsorção parcial nas reconstruções 1x2 e 2x1, que foi realizado para as configurações referentes as estruturas 03 e 06, discutidas na seção 3.1, se apresentaram energeticamente favoráveis. Apesar disso, a energia de formação de cada estrutura é cerca de metade do valor quando comparada a adsorção completa, indicando que a estrutura mais provável apresenta no mínimo uma

molécula de oxigênio adsorvida em cada unidade de célula (1x1).

Na adsorção completa, com uma molécula, foram estudadas as reconstruções 1x2 e 2x1 referentes as estruturas 03 e 06. Cada unidade de célula (1x1) da estrutura relaxada foi comparada entre si, para verificar o tipo de reconstrução, e cada uma foi comparada com a estrutura correspondente na reconstrução 1x1, para verificar a possibilidade de relaxação para outra configuração. Em todas estas estruturas a diferença na configuração entre as duas células (1x1) é da ordem de 10^{-5} u.a., indicando que a reconstrução é certamente 1x1. Na comparação com a reconstrução 1x1 da estrutura 03 a maior diferença de deslocamento na relaxação foi de 0.006 Å para reconstrução 1x2 e de 0.027 Å para a reconstrução 2x1. Para a estrutura 06 as diferenças de deslocamentos também foram muito pequenas, 0.007 Å para a reconstrução 1x2 e 0.015 Å para a reconstrução 2x1. Estas diferenças de deslocamentos estão relacionadas com o rearranjo da superfície no relaxamento mas, como estão dentro das precisões utilizadas nos cálculos, podemos considerar que as configurações finais são aquelas obtidas na reconstrução 1x1.

O estudo da dupla adsorção do O₂ nas reconstruções 1x2 e 2x1 teve o intuito de verificar se interações entre as moléculas favoreceria esta configuração. As estruturas foram construídas a partir de combinações das configurações estudadas de adsorção na reconstrução 1x1, conforme discutido na seção 3.2. Os resultados foram semelhantes: ou a molécula sobre o telúrio se desligava ou, nos casos em que permaneciam ligadas, o sistema era muito desfavorável energeticamente.

Figura 3.4: Algumas das adsorções estudadas sobre as reconstruções 1x2 e 2x1. (a) Adsorção de uma molécula sobre a 1x2. (b) Adsorção de uma molécula sobre a 2x1. (c) Reconstrução 1x2 da estrutura 03. (d) Adsorção dupla na reconstrução 1x2. As estruturas foram repetidas nas direções $(\bar{1}10)$ e (001) e os retângulos representam as supercélulas utilizadas

Capítulo 4

Energética do Processo de Adsorção da Molécula de O₂

De toda a análise realizada anteriormente verificamos que apenas uma molécula adsorve para cada célula (1x1) e que a reconstrução é 1x1, resultando nas estruturas listadas na seção 3.1, figura 3.2.

Nesta etapa do trabalho analisamos a variação energética durante o caminho percorrido da molécula livre até a sua adsorção na superfície. Este caminho foi realizado diretamente e através de passos intermediários até chegar à configuração das estruturas adsorvidas. Obtivemos, com isso, as barreiras de energia para realizar cada um dos processos, onde o valor da energia correspondente a altura do pico é denominado energia de ativação ou de transição.

A energia de ativação é associada a uma temperatura que o ambiente deve estar para conseguir ultrapassar a barreira e pode ser estimada pela expressão de Arrhenius,

$$T = \frac{E_{ativ}}{13R \ln(10)}, \quad (4.1)$$

onde T é a temperatura estimada, E_{ativ} é a energia de transição (pico da

barreira) e $R = 1.987 \times 10^{-3}$ kcal/mol.K para a energia dada kcal/mol. É importante ressaltar que o formalismo teórico utilizado neste trabalho é responsável por uma subestimação no valor desta temperatura, sendo o grau desta subestimação dependente estritamente do sistema tratado. Nachtigall, Jordan e colaboradores [41] obtiveram uma subestimação da ordem de 150 K para a dissociação de H₂ da molécula de silano (SiH₆) adsorvida na superfície de Si(001)2x1, calculada neste mesmo formalismo. Acreditamos que por tratarmos da molécula de O₂, que possui maior peso atômico e ligação mais forte que a molécula H₂, esta subestimação pode ser menor. Apesar dos valores serem subestimados quando comparados com o experimento, a magnitude das barreiras teóricas podem ser comparadas entre si.

Estrutura	E_{ads} (kcal/mol)	E_{atv} (kcal/mol)	T(K)
01	25.3	25.5	427
02	13.2	36.4	610
03	8.4	2.4	41
04	7.7	18.5	311
05	7.5	5.8	98
06	7.1	7.6	127
07	4.3	27.3	458
08	3.1	5.2	87

Tabela 4.1: Energia de formação, pico da barreira de energia do processo de adsorção e correspondente energia térmica de ativação para as estruturas favoráveis energeticamente.

A partir da análise das barreiras e das energias de formação, listadas na tabela 4.1, podemos chegar a um mecanismo de adsorção e viabilidade de formação de cada uma das estruturas em regimes de baixas e altas tempera-

turas.

4.1 Determinação das Estruturas Mais Prováveis

A estrutura mais estável é aquela de mais baixa energia de formação, ou seja, com o maior valor absoluto. Porém, se a estrutura possuir uma barreira de ativação é necessário que o ambiente forneça energia suficiente para ultrapassá-la ou, caso contrário, a estrutura não se forma.

Podemos verificar pela tabela 4.1 que existem dois regimes distintos: (i) para pequenas barreiras que incluem as estruturas 03, 05, 06 e 08, que vamos associar a um regime de baixas temperaturas e (ii) para altas barreiras incluindo a formação das demais estruturas, 01, 02, 04 e 07, associado a um regime de temperaturas mais altas, também utilizadas nos tratamentos experimentais da adsorção de oxigênio [3, 4, 6], que são realizados até cerca de 900 K. Pode ser observado, ainda, que a diferença na energia entre os dois regimes é da ordem de 10kcal/mol, que equivale a possível subestimação de 150 K no valor da energia térmica de ativação, permitindo a associação direta dos nossos cálculos a estes dois regimes de temperaturas.

No regime de pequenas barreiras, que corresponde a baixas temperaturas, vemos que as estruturas 03, 05 e 06 possuem energias de formação muito próximas, diferindo menos que 1.3 kcal/mol. Este valor é da ordem dos erros encontrados no formalismo teórico utilizado neste trabalho, tornando-as, portanto, igualmente prováveis de se formarem. Apesar da pequena barreira, a estrutura 08 foi excluída desta análise porque sua energia de formação é bem menor que as outras três, diferindo entre 4 e 5 kcal/mol, sendo, portanto, muito menos provável de se formar.

Para verificar se as estruturas obtidas no regime de baixas temperaturas

poderiam ser configurações meta-estáveis, calculamos as barreiras de transição entre as estruturas 03, 05, 06 e 08 até as estruturas 01 e 02, que são mais favoráveis energeticamente. Todas as barreiras obtidas têm valores da ordem ou maiores que as obtidas na adsorção direta à partir da molécula livre, reforçando a exclusão das estruturas 01 e 02 no regime de baixas temperaturas.

Para o regime de altas barreiras temos a possibilidade de formação de todas as estruturas obtidas (01 a 08). Mas, da análise das energias de formação, vemos que a estrutura 01 é muito mais provável que as demais, diferindo cerca de 12 kcal/mol da estrutura 02, que é a segunda mais provável, e entre 18 kcal/mol e 22 kcal/mol com relação as demais estruturas. Esta grande diferença indica que neste regime teremos a formação exclusiva da estrutura 01.

4.2 Propriedades das Estruturas Mais Prováveis

A caracterização das estruturas mais estáveis pode ser realizada analisando-se o comprimento das ligações mais relevantes, a configuração da superfície e a sua estrutura de faixas de energia.

Da análise realizada anteriormente, identificamos que no regime de baixas temperaturas teremos a probabilidade de formação das estruturas 03, 05 e 06, e para os regimes de altas temperatura teremos exclusivamente a formação da estrutura 01. A tabela 4.2 mostra uma comparação entre os dados estruturais (conforme figura 2.6 na página 49) para as várias configurações mais prováveis.

4.2.1 Regime de Baixas Temperaturas

As três estruturas obtidas no regime de baixas temperaturas possuem a característica comum de adsorção sobre Cd da primeira camada da superfície, sem realizar ligações com o Te. Tanto para a estrutura 03 como para a 05, a

Estrutura	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{1,y}$	$\Delta_{2,\perp}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,y}$	ω
01	0.81	1.34	1.87	0.97	3.82	31.1
03	0.15	1.60	0.04	2.22	2.29	5.3
05	0.16	1.60	0.18	2.12	2.33	5.8
06	-0.22	1.57	0.03	2.39	2.28	-7.8
Sup.Livre	0.74	1.27	0.15	1.64	2.41	30.0
Cristal	0.00	1.62	0.00	2.29	2.29	0.0

Tabela 4.2: Parâmetros de configuração das superfícies adsorvidas obtidas nos regimes de altas e baixas temperaturas. As duas últimas linhas referem-se a configuração da superfície livre e do cristal de CdTe. A definição dos parâmetros é dada pela figura 2.6 na página 50. Os valores dos deslocamentos estão em Å e o ângulo ω em graus

molécula adsorve formando um composto com ligações Cd-O-O. Já na estrutura 06 o composto é da forma Cd-O₂.

Propriedades da estrutura 03

A distância da ligação Cd-O, figura 4.1, é de 1.91 Å, 14% menor que a soma de seus raios covalentes (2.21 Å), indicando uma forte interação. A distância entre os átomos de oxigênio é de 1.22 Å, apenas 2% maior do que na molécula livre, permanecendo a característica molecular.

A molécula está alinhada com o átomo de Cd no plano perpendicular à direção ($\bar{1}10$) com uma pequena inclinação em relação à vertical, ocupando uma região de 2.67 Å acima do plano da superfície que é formado pelos átomos de Cd e Te da primeira camada. A distância da ligação Cd-Te da primeira camada é de 2.79 Å, que é 0.3% menor quando comparada com a mesma distância no cristal e 3% maior quando comparada com a superfície livre. Podemos verificar

Figura 4.1: Visão lateral da estrutura 03 sobreposta à superfície livre.

Figura 4.2: Diagrama da barreira de energia calculada para o processo de adsorção da molécula de oxigênio até a configuração da estrutura 03.

na tabela 4.2 que os parâmetros da superfície adsorvida estão bem próximos aos da configuração do cristal, indicando que o rearranjo causado pela falta das ligações na primeira camada da superfície livre é compensado pela adsorção da molécula. Podemos verificar na figura 4.2, da energética do processo de adsorção da molécula livre até a estrutura 03, a presença de uma pequena barreira de 2.4 kcal/mol, que corresponde a uma energia térmica de ativação de 41 K. No pico da barreira inicia-se a reestruturação eletrônica para formar a ligação Cd-O e, conseqüentemente, o rearranjo da superfície e diminuição do ângulo da ligação Cd-Te com relação ao plano da primeira camada. Após o pico a estrutura vai diretamente para a configuração final.

Figura 4.3: Estrutura de faixas de energia da superfície adsorvida 03.

Na estrutura das faixas de energia, figura 4.3, temos a formação de um estado típico de defeito duplo aceitador, muito raso, localizado aproximadamente a 3 meV do topo da faixa de valência.

Propriedades da estrutura 05

A estrutura 05, figura 4.4, é muito semelhante à 03 nas distâncias de ligação e na configuração da superfície, estando também alinhada com o átomo de Cd no plano perpendicular a direção $(\bar{1}10)$.

A grande diferença está na inclinação da molécula formando, neste caso,

Figura 4.4: Visão lateral da estrutura 05 sobreposta à superfície livre.

Figura 4.5: Diagrama da barreira de energia calculada para o processo de adsorção da molécula de oxigênio até a configuração da estrutura 05.

um pequeno ângulo com relação ao plano da superfície e não perpendicular a ele.

A energética desta estrutura, figura 4.5, tem o mesmo comportamento obtido para a 03, com uma barreira um pouco maior, 5.8 kcal/mol sendo equivalente a 98 K para a energia de ativação. O pico também é causado pela formação da ligação Cd-O e em seguida a reestruturação é direta até a posição de equilíbrio.

A distância da ligação Cd-O é de 1.89 Å, 15% menor que a soma de seus raios covalentes. A distância entre os átomos de oxigênio é de 1.23 Å, cerca de 2% maior do que na molécula livre. A distância da ligação Cd-Te da primeira camada é de 2.80 Å, que é 0.2% menor quando comparada com o cristal e 3% maior quando comparada com a superfície livre. Os parâmetros de sua superfície descritos na tabela 4.2 também indicam o rearranjo para a configuração do cristal.

A presença do estado duplo aceitador também é obtida na estrutura das faixas de energia, figura 4.6, localizado agora a 10 meV do topo da faixa de valência.

Figura 4.6: Estrutura de faixas de energia da superfície adsorvida 05

Propriedades da estrutura 06

Na estrutura 06, figura 4.7, a molécula de oxigênio também está alinhada

Figura 4.7: Visão lateral da estrutura 06 sobreposta à superfície livre.

Figura 4.8: Diagrama da barreira de energia calculada para o processo de adsorção da molécula de oxigênio até a configuração da estrutura 06.

Figura 4.9: Estrutura de faixas de energia da superfície adsorvida 06

com o átomo de Cd no plano perpendicular à direção $(\bar{1}10)$, com seu eixo um pouco inclinado em relação ao plano da superfície. As distâncias das ligações que, nesta estrutura, ambos os átomos da molécula realizam com o Cd da primeira camada são de 1.93 e 1.92 Å, cerca de 13% menor que a soma de seus raios covalentes. A distância entre os átomos de oxigênio é de 1.24 Å, cerca de 2% maior do que na molécula livre. A distância da ligação Cd-Te da primeira camada é de 2.78 Å, que é 0.7% menor quando comparada o cristal e 2% maior quando comparada com a superfície livre. Os parâmetros de sua superfície, descritos na tabela 4.2, também indicam o rearranjo para a configuração do cristal.

A energética desta estrutura, figura 4.8, apresenta dois picos. O primeiro é devido a formação de uma das ligações Cd-O, com cerca de 4 kcal/mol, semelhante aos obtidos para as estruturas 03 e 05. O outro pico é devido à formação da segunda ligação e, por ter maior valor com 7.6 kcal/mol, corresponde à barreira de ativação, que equivale a uma temperatura de 127 K.

A presença do estado duplo aceitador também é obtida na estrutura das faixas de energia, figura 4.9, localizado a 6 meV acima do topo da faixa de valência.

4.2.2 Regime de Altas Temperaturas

Para o regime de altas temperaturas a estrutura adsorvida é essencialmente a 01, figura 4.10, que é caracterizada pela molécula adsorvida entre o Cd da primeira camada e o Te da segunda camada, rompendo esta ligação Cd-Te. No complexo formado, um dos átomos de oxigênio realiza uma ligação de 2.03 Å com o Te da segunda camada, enquanto o outro realiza uma ligação de 1.90 Å com o Cd desta mesma camada. Além destas, ambos realizam uma ligação de 1.89 Å com o Cd da primeira camada. Os átomos de oxigênio formam uma ligação entre si de 1.32 Å, cerca de 10% maior que a distância molecular. Na figura 4.10 é possível visualizar as mudanças em relação a superfície livre. Os dois átomos da primeira camada se deslocam 0.99 Å na diagonal, elevando a camada cerca de 0.6 Å. O Te da segunda camada desce 0.96 Å na diagonal e o Cd desta mesma camada sobe 1.23 Å praticamente na direção (110), desligando-se do Te da terceira camada. Este rearranjo quebrou a simetria das ligações que o átomo Cd da segunda camada realiza com os dois átomos de Te da mesma camada. Uma dessas ligações Cd-Te permaneceu quase à mesma distância que tinha na superfície livre, aumentando apenas 1%. Já, outra foi mais perturbada, alongando cerca de 18%. Os parâmetros desta superfície adsorvida, descritos na tabela 4.2, demonstram que a configuração da primeira camada está muito próxima da superfície livre, que pode ser identificado pelos valores de $\Delta_{1,\perp}$, $\Delta_{1,y}$ e ω . Os deslocamentos ocorridos na segunda camada são responsáveis pela grande diferença encontrada nos valores de $\Delta_{2,\perp}$ e $d_{12,y}$ quando comparados com os resultados obtidos para as demais estruturas.

A energética para esta estrutura, figura 4.11, relacionada à adsorção molecular a partir da molécula livre (I) até a configuração final 01 (V), apresenta três picos. O primeiro (II) é devido à formação da ligação Cd-O, semelhante

Figura 4.10: Visão lateral da estrutura 01 sobreposta à superfície livre. As setas indicam o deslocamento realizado pelo átomo.

Figura 4.11: Diagrama da barreira de energia calculada para o processo de adsorção da molécula de oxigênio até a configuração da estrutura 01.

às estruturas 03, 05 e 06, com cerca de 9.3 kcal/mol. O segundo (III) está relacionado com as quebras das ligações Cd-Te tanto entre a primeira e a segunda camada quanto entre a segunda e a terceira camada. Por ter maior valor, com 25.5 kcal/mol, corresponde à barreira de ativação, que equivale a uma temperatura de 427 K. O terceiro pico (IV) está relacionado com a formação da ligação Te-O, com cerca 1.3 kcal/mol.

Figura 4.12: Estrutura de faixas de energia da superfície adsorvida 01.

A estrutura de faixas de energia, figura 4.12, apresenta uma região proibida por toda a banda com um “gap” indireto entre os pontos Γ e o ponto $\bar{X}$ de 1.30 eV, que é cerca de 13% menor que o “gap” direto do cristal. Os estados próximos ao topo da banda de valência apresentam-se praticamente passivados.

4.2.3 Análise de Resultados Experimentais Encontrados na Literatura

Os dados experimentais sobre adsorção de O₂ em superfícies de CdTe têm sido relacionados às superfícies ricas em Te, ou seja, que apresentam átomos de Te residuais adicionais às superfícies regulares [8, 6, 42]. Além disso, excitações da molécula de O₂ através da passagem de filamento super-aquecido têm sido realizadas após a adsorção [3, 4]. Estes experimentos indicam que a adsorção

ocorre quase exclusivamente sobre o Te, encontrando-se a formação dos óxidos TeO_2 , CdTeO_3 e Te-O_3^{2-} , com pequena e quase indetectável formação de CdO . Estes resultados não correspondem aos obtidos neste trabalho, que indica a formação apenas de ligações Cd-O_2 , Cd-O-O para o regime de baixas temperaturas e de ligações Cd-O , Cd-O_2 , Te-O e O-O para o regime de altas temperatura. Em nenhum dos dois regimes foi obtida a formação de ligações Te-O_2 . Verificamos ainda que não ocorre a quebra da molécula de oxigênio, não permitindo a formação de compostos como CdTeO_3 e Te-O_3^{2-} .

Acreditamos que a presença de Te-O_2 nos resultados experimentais é causada pela preparação da superfície com Te residual, que deve neutralizar a falta da ligação do Cd da primeira camada, ficando somente o Te susceptível a formar ligação com a molécula de oxigênio. Já a existência dos compostos CdTeO_3 , TeO_3^{2-} deve ser causada, além do excesso de Te, pela excitação da molécula de oxigênio com a passagem do filamento super-aquecido, permitindo a quebra da molécula após a adsorção. Portanto os resultados experimentais encontrados não são referentes às superfícies puras de CdTe . Com relação a adsorções de oxigênio molecular sobre esta superfície, os nossos estudos indicam claramente que as ligações possíveis nas adsorções sobre a superfície livre, sem Te adicional, só acontecem nos casos das estruturas de 01, 03, 05 e 06, conforme analisado.

Conclusão

Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade junto com o formalismo do pseudopotencial de primeiros princípios, realizamos um estudo sistemático do processo de adsorção da molécula de oxigênio sobre a superfície livre de CdTe (110) nas reconstruções 1x1, 1x2 e 2x1.

Em todas as estruturas adsorvidas sobre a reconstrução 1x1 que são energeticamente favoráveis, verificamos que a molécula realiza pelo menos uma ligação com o átomo de Cd e em alguns casos com o Cd e o Te. As adsorções em que a molécula realiza ligações exclusivamente com o Te são desfavoráveis energeticamente.

O estudo das superfícies adsorvidas nas reconstruções 1x2 e 2x1 não apresentaram diferenças entre as configurações de cada unidade de célula (1x1) caracterizando que as adsorções se realizam na reconstrução 1x1.

Verificamos também que as adsorções com mais de uma molécula por unidade de célula (1x1), tanto na reconstrução 1x1 como nas reconstruções 1x2 e 2x1, são sistemas muito desfavoráveis energeticamente.

O estudo da energética do processo de adsorção apresentou dois regimes distintos para as adsorções: um para pequenas barreiras e outro para altas barreiras, associados respectivamente a baixas e altas temperaturas.

Nossos resultados indicam que os sistemas caracterizados pelas estruturas 03,

05 e 06, mostradas nas figuras 4.1, 4.4 e 4.7, são igualmente prováveis para o regime de baixas temperaturas. Todas as três apresentam características muito semelhantes. A molécula liga-se exclusivamente ao Cd da primeira camada, formando um complexo de oxigênio com ligação Cd-O-O ou Cd-O₂. A configuração da superfície se restabelece próxima da configuração do cristal. A distância de ligação Cd-O varia entre 1.89 Å e 1.93 Å e a distância entre os dois átomos de oxigênio varia entre 1.22 Å e 1.24 Å. A estrutura de faixas de energia é praticamente a mesma para todas elas, sendo caracterizada por um estado do tipo defeito duplo aceitador localizado entre 3 meV e 10 meV acima da faixa de valência. As energias de formação destas estruturas estão entre 7.1 kcal/mol e 8.4 kcal/mol e suas barreiras de ativação entre 2.4 kcal/mol e 7.6 kcal/mol.

Obtivemos para o regime de altas temperaturas a formação exclusiva da estrutura 01, figura 4.1. A energia de formação é de 25.3 kcal/mol e a barreira de ativação é de 25.5 kcal/mol. A molécula adsorve entre a primeira e segunda camada, formando um complexo com ligações Cd-O₂, Cd-O, Te-O e O-O. Verificamos que a ligação entre o Cd da primeira camada e o Te da segunda e que a ligação entre Cd da segunda camada e o Te da terceira foram rompidas. As faixas de energia desta estrutura apresentam um “gap” indireto entre o ponto Γ e o ponto $\bar{X}$ de 1.30 eV.

Referências Bibliográficas

- [1] H. CHEN, K. CHATTOPADHYAY, K.-T. CHEN, A. BURGER, M. A. GEORGE, J. C. GREGORY, P. K. NAG, J. J. WEIMER, and R. B. JAMES, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 97 (1999).
- [2] D. R. RHIGER and R. E. KVAAS, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 1712 (1983).
- [3] B. J. KOWALSKI, E. GUZIEWICZ, B. A. ORLOWSKI, and A. CRICENTI, *Appl. Surf. Sci.* **142**, 33 (1999).
- [4] B. J. KOWALSKI, B. A. ORLOWSKI, and J. GHIJSEN, *Surface Science* **412**, 544 (1998).
- [5] J. G. WERTHEN, J.-P. HÄRING, and R. H. BUBE, *J. Appl. Phys.* **54**, 1159 (1983).
- [6] F. WANG, A. SCHWARTZMAN, A. L. FAHRENBRUCH, R. SINCLAIR, R. H. BUBE, and C. M. STAHL, *J. Appl. Phys.* **62**, 1469 (1987).
- [7] U. SOLZBACH and H. J. RICHTER, *Surf. Sci* **97**, 191 (1980).
- [8] B. K. RAI, H. D. BIST, R. S. KATYAR, K.-T. CHEN, and A. BURGER, *J. Appl. Phys.* **80**, 477 (1996).

-
- [9] J. FRITSCHÉ, S. GUNST, E. GOLUSDA, M. C. LEJARD, A. THISSEN, T. M. A. KLEIN, R. W. ANS R. GEGENWART, D. BONNET, and W. JAEGERMANN, *Thin Solid Films* **387**, 161 (2001).
- [10] S. FAHY, X. W. WANG, and S. G. LOUIE, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1631 (1988).
- [11] X. P. LI, D. M. CEPERLEY, and R. M. MARTIN, *Phys. Rev. B* **44**, 10929 (1991).
- [12] P. HOHENBERG and W. KOHN, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [13] W. KOHN and L. J. SHAM, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [14] D. M. CEPERLEY and B. J. ALDER, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [15] J. P. PERDEW and A. ZUNGER, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [16] Y. WANG and J. P. PERDEW, *Phys. Rev. B* **43**, 8911 (1991).
- [17] Y. WANG and J. P. PERDEW, *Phys. Rev. B* **42**, 13244 (1992).
- [18] J. P. PERDEW, K. BURKE, and M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] C. HERRING, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [20] J. C. PHILLIPS and L. KLEINMAN, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [21] M. L. COHEN and V. HEINE, *Solid St. Phys.* **24**, 37 (1970).
- [22] B. J. AUSTIN, V. HEINE, and L. J. SHAM, *Phys. Rev.* **127**, 276 (1962).
- [23] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER, and C. CHIANG, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).

- [24] N. TROULLIER and J. L. MARTINS, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [25] G. P. KERKER, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [26] A. ZUNGER, *Phys. Rev. B* **22**, 959 (1980).
- [27] S. G. LOUIE, S. FROYEN, and M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [28] L. KLEINMAN and D. M. BYLANDER, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [29] H. HELLMANN, DEUTICKE, and LEIBZIG, *Einführung in die Quantenchemie*, 1937.
- [30] R. P. FEYNMAN, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [31] J. C. SLATER, *J. Chem. Phys.* **121**, 11227 (1972).
- [32] J. IHM, A. ZUNGER, and M. L. COHEN, *J. Phys. C* **12**, 4409 (1979).
- [33] R. CAR and M. PARRINELLO, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [34] D. R. LIDE, *Handbook os Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Company, Roca Raton, 1995.
- [35] C. DUKE, A. PATON, W. FORD, A. KAHN, and G. SCOTT, *Phys. Rev. B* **24**, 3310 (1981).
- [36] C. COWELL and V. DE CARVALHO, *J. Phys. C* **21**, 2983 (1988).
- [37] T. KENDELEWICZ, J. KLEPEIS, J. WOICIK, S. SOUTHWORTH, C. MAILHIOT, M. VAN SCHILFGAARDE, M. METHFESSEL, A. HERRERA-GOMEZ, and K. MIYANO, *Phys. Rev. B* **51**, 10774 (1995).

- [38] H. M. TÜTÜNCÜ, R. MIOTTO, and G. P. SRIVASTAVA, *Phys. Rev. B* **62**, 15797 (2000).
- [39] Y. WANG, C. DUKE, K. MAGNUSSON, and S. FLODSTRÖM, *Surf. Sci.* **205**, L760 (1988).
- [40] R. MIOTTO, F. D. KISS, and A. C. FERRAZ, *Surf. Sci.* **525**, 24 (2003).
- [41] P. NACHTIGALL, K. D. JORDAN, A. SMITH, and H. JÓNSSON, *J. Chem. Phys.* **104**, 148 (1996).
- [42] N. V. SOCHINSKII, M. D. SERRANO, E. DIÉGUEZ, F. AGULLÓ-RUEDA, J. P. U. PAL, and P. FERNÁNDEZ, *J. Appl. Phys.* **77**, 2806 (1995).