

SBI-IFUSP



30M810T3902

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

**Estudo da Superfície Au(111) e da
Adsorção de CH₃S em Au(111)
através do Método PAW**

Andrei Reyes Huamantínco

Dissertação de Mestrado
submetida ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo

Orientadora: Profa. Dra. Helena Maria Petrilli

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IFUSP)

Profa. Dra. Sonia Frota-Pessôa (IFUSP)

Prof. Dr. Bernardo Lacks (UNICAMP)

São Paulo
2003

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3902 ex. 1

df 22/09/03.

537.5 SP

H 874 e

M

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Huamantincó, Andrei Reyes

Estudo da superfície Au(111) e da adsorção de 'Ch
IND.3 S' em Au (111) através do método PAW.
São Paulo, 2003.

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

Orientador: Profa. Dra. Petrilli, Helena Maria
Área de Concentração: Física.

Unitermos: 1. Estrutura Eletrônica; 2. Superfícies
Metálicas; 3. Monocamadas Auto-Organizadas.

USP/IF/SBI-058/2003

Agradecimentos

AOS MEUS PAIS, ALICIA E JOSÉ
meu exemplo durante a realização do presente trabalho
À EDNÉIA
minha inspiração durante a realização do presente trabalho

“Todas as grandes épocas da ciência tiveram um modelo da natureza. Para a ciência clássica foi o relógio; para a ciência do século XIX ..., foi um mecanismo em vias de exaustão. Que símbolo poderia ser o mais adequado para nós? Talvez a imagem que usava Platão: a natureza como uma obra de arte.”

Ilya Prigogine (Prêmio Nobel de Química 1977), O Nascimento do Tempo, 1988

“... I equate the rational attitude (towards a problem of the natural sciences or philosophy) and the critical attitude. The point is that whenever we try to propose a solution to a problem, we ought to try as hard as we can to overthrow our solution, rather than defend it. Few of us, unfortunately, practise this precept; but other people, fortunately, will supply the criticism for us if we fail to supply it ourselves. Yet criticism will be fruitful only if we state our problem as clearly as we can and put our solution in a sufficiently definite form—a form in which it can be critically discussed.”

Karl Raimund Popper, The Logic of Scientific Discovery, 1959

Agradecimentos

A minha orientadora, Profa. Dra. Helena Petrilli, por ter me dado a oportunidade de fazer meus estudos de Mestrado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo; pela confiança, que me permitiu trabalhar de maneira independente; e por ter me dado a oportunidade de participar em diversos eventos no Brasil.

A Dra. Rosa Di Felice da Universidade de Módena, Itália, pelas discussões sobre a física de superfícies. Em especial, por ter me ensinado a fazer a análise dos orbitais de Kohn-Sham, durante uma breve visita ao nosso Departamento.

Ao Mag.rer.nat. Clemens J. Först da Universidade Tecnológica de Viena (TU Wien), Áustria, pelas discussões sobre a aplicação do método PAW ao estudo de superfícies metálicas.

A Dra. Ângela B. Klautau por ter guiado meu aprendizado do método de espaço real RS-LMTO-ASA aplicado à superfícies metálicas.

A minha mãe e ao meu pai por ter estimulado meu trabalho, cuidando do meu bem-estar e minha formação acadêmica e humana (*"... Hay los que luchan toda la vida, esos son los imprescindibles."* BERTOLT BRECHT).

A minha namorada Ednéia pelo carinho e companherismo; por ter estimulado minha criatividade durante o difícil período de redação do presente trabalho com a sua alegria e sabedoria (*"It's better to burn out, Than to fade away"* My My, Hey Hey (Out of the Blue) NEIL YOUNG).

Ao Prof. Dr. Hans Nowak e ao Prof. Dr. Francisco de Zela da Pontificia Universidad Católica del Perú pelo apoio constante e por estar sempre presentes do meu desempenho acadêmico.

Agradeço a todas as pessoas que me ajudaram durante a realização deste trabalho. Em especial gostaria de agradecer a Elisa e a Karina pelo carinho que me deram, ao Luis Carlos Torres Guillén, Alexandre Martins Melo (“yashugan”), Mauricio e Liliana, Angela Maria, Rolando, Sandro, Rodrigo (“hanks”), Ferenc, Luis Alberto, Nara e Luis pela amizade, a Rivelino, Renata e Frederico pelas discussões sobre física e as revisões do português, aos membros do grupo Nanomol - Profa. Dra. Marília J. Caldas, Alexandre, Benedito, Guillermo, Henady, Liliana, Marcelo, Neemias, Rodrigo e Sandro - por ter propiciado um ambiente de trabalho agradável, ao Saverio do CCE pela ajuda com a manutenção do meu micro, ao Francisco do LCCA pela ajuda na solução de problemas ao executar os processos, ao Marcos e às secretárias Cláudia, Gina, Francisleine, Sandra, Marisa e Rossana.

Agradeço ao Laboratório de Computação Científica Avançada (LCCA) da USP e ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) por ter fornecido as facilidades computacionais necessárias para a realização de todos os cálculos apresentados neste trabalho.

Agradeço o apoio financeiro da *FAPESP* (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) que me concedeu uma bolsa de Mestrado (Processo: 00/07538-6) no período Outubro 2000 - Setembro 2002 e da minha família que financiou minha permanência no Brasil até a finalização deste trabalho em Setembro 2003.

Resumo

Neste trabalho iniciamos o estudo de um sistema bastante promissor do ponto de vista de aplicações tecnológicas, que é uma monocamada auto-organizada de metanotiolato CH_3S adsorvida na superfície $Au(111)$. Utilizamos o método *ab initio all-electron* PAW, implementado no código CP-PAW que, pela primeira vez, é utilizado para o cálculo de superfícies metálicas e de moléculas orgânicas adsorvidas em superfícies metálicas.

Para a simulação computacional da superfície $Au(111)$ limpa não reconstruída, utilizamos a abordagem de *slab* periódico. A análise qualitativa da densidade de estados eletrônica mostrou que ela apresenta as características mais importantes observadas nos espectros de fotoemissão e que é semelhante à densidade de estados obtida por outros métodos *ab initio* da literatura. Analisamos também as densidades de carga de alguns orbitais de Kohn-Sham e obtemos o esperado caráter *s*, *p* e *d* dos estados *bulk* e de superfície, em particular, do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do $Au(111)$. Entretanto, a geometria de equilíbrio que obtivemos não apresenta a estrutura *fcc*.

A adsorção de uma monocamada auto-organizada de CH_3S em $Au(111)$ em alto recobrimento é um sistema desafiante para um estudo teórico porque requer a correta descrição simultânea dos diferentes tipos de ligação, metal-metal, metal-orgânico e interações cadeia-cadeia. Não conseguimos determinar a geometria de equilíbrio para este sistema no tempo disponível. Analisamos qualitativamente a estrutura eletrônica obtida com uma configuração espacial de adsorção fixa, utilizando um modelo da literatura. A densidade de estados projetada no orbital *p* do *S* mostra a formação de orbitais híbridos do tipo antiligante e do tipo ligante, que resultam da interação entre os orbitais tipo *p* localizados no *S* da molécula isolada com as bandas *sp* e *d* do *Au*, em concordância com o modelo. Efetuamos uma análise baseada nas densidades de carga dos orbitais de Kohn-Sham e observamos a formação da ligação química (quimissorção) do átomo *S* do CH_3S , adsorvido no sítio *bridge* do $Au(111)$, aos dois átomos *Au* mais próximos. Esta é a primeira vez que esta análise é realizada para este sistema.

Abstract

In this work we initiated the study of a system with great technological potential, a self-assembled monolayer of methanethiolate CH_3S adsorbed on the $Au(111)$ surface. We used the PAW *ab initio all-electron* method, implemented in the CP-PAW code which is used for the first time to calculate metallic surfaces and organic molecules adsorbed on metallic surfaces.

We studied the unreconstructed $Au(111)$ surface, using the repeated slab approach. The qualitative analysis of the electronic density of states showed that it has the most important characteristics observed in photoemission spectra and that it is similar to the density of states obtained by other *ab initio* methods found in the literature. We have also analysed the charge density of some Kohn-Sham orbitals and found the expected *s*, *p*, and *d* character of the *bulk* and surface states, in particular, of the $Au(111)$ $\bar{\Gamma}$ surface state. However, the calculated equilibrium geometry does not have the *fcc* structure.

The adsorption of a self-assembled monolayer of CH_3S on $Au(111)$ in the high coverage regime is a challenging system for a theoretical study, since it requires the correct simultaneous description of different types of bonding, metal-metal, metal-organic, and chain-chain interactions. We failed to determine an equilibrium geometry for this system in the available time. We analysed qualitatively the electronic structure for a fixed adsorption spatial configuration, using a model from the literature. The density of states projected on the *p* orbital of *S* shows the formation of hybrid orbitals of bonding and antibonding type, resulting from the interaction between the *p*-type orbitals localized on *S* of the isolated molecule with the *sp* and *d* bands of *Au*, according to the model. We have made an analysis based on the charge densities of the Kohn-Sham orbitals, and observed the formation of the chemical bond (chemisorption) of the *S* atom of CH_3S , adsorbed on the bridge site of $Au(111)$, to the two nearest *Au* atoms. This is the first time such an analysis is made for this system.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Estrutura Atômica de Superfícies	1
1.2	Estrutura Eletrônica de Superfícies	3
1.3	Estudos Experimentais de Au(111)	7
1.4	Interações de Superfície	18
1.5	Estudos da Adsorção de Alcanotrióis em Au(111)	19
2	Abordagem Teórica e Metodologia Computacional	21
2.1	Introdução	21
2.2	Dinâmica Molecular <i>Ab Initio</i> de Car e Parrinello	24
2.2.1	Introdução	24
2.2.2	Lagrangeana Fictícia e Equações de Movimento	25
2.2.3	Dinâmica Molecular e Desacoplamento Adiabático	27
2.2.4	Geometria de Equilíbrio: Recozimento Simulado	29
2.3	O Método PAW	30
2.3.1	Introdução	30
2.3.2	Construção das Funções de Onda	31
2.3.3	Operador de Transformação	34
2.3.4	Ondas Parciais e <i>Projetores</i>	37
2.3.5	Valores Esperados, Energia Total	40
2.3.6	Dinâmica dos Núcleos e das Funções de Onda	44
2.3.7	Aproximações	47
2.4	A Abordagem de <i>Slab</i>	49
2.4.1	Introdução	49
2.4.2	A Geometria de <i>Slab</i> Simples	50
2.4.3	A Geometria de <i>Slab</i> Periódico	51
3	Superfície de Ouro Au(111)	55
3.1	Introdução	55
3.2	Detalhes Computacionais	61
3.2.1	Efeitos Relativísticos em Au	63

3.2.2	A Célula Unitária	64
3.2.3	<i>Amostragem</i> da Zona de Brillouin	67
3.3	Resultados: Análise e Discussão	68
3.3.1	Geometria de Equilíbrio	68
3.3.2	Números de Ocupação Variáveis	73
3.3.3	Uso de Simetrias na <i>Amostragem</i> da Zona de Brillouin	77
3.3.4	Estrutura Eletrônica	81
4	Adsorção de uma Monocamada Auto-Organizada de CH ₃ S em Au(111)	89
4.1	Introdução	89
4.2	Detalhes Computacionais	90
4.3	Resultados: Análise e Discussão	93
4.3.1	Geometria de Equilíbrio	93
4.3.2	Estrutura Eletrônica	93
5	Conclusões	107
A	Processo de Minimização da Energia Total	111
	Referências Bibliográficas	113

Capítulo 1

Introdução

1.1 Estrutura Atômica de Superfícies

Um cristal semi-infinito pode ser obtido a partir de um cristal infinito quebrando todas as ligações entre dois planos cristalográficos adjacentes que possuem uma orientação definida. Os índices de Miller correspondentes a esses planos denotam a superfície, por exemplo, $Au(111)$ denota a superfície de ouro paralela ao plano cristalográfico com índices de Miller (111). A estrutura atômica (geometria de equilíbrio) da superfície, usualmente, é diferente da configuração atômica do *bulk* (ou ideal). Isto porque as forças interatômicas nas camadas superiores mudam, como consequência da ausência de átomos vizinhos em um dos lados.

Vários tipos de rearranjos atômicos são possíveis na vizinhança da superfície [1, 2]:

- A configuração atômica (estrutura e distâncias interatômicas) das primeiras camadas permanece igual ao *bulk*, ou seja, a célula unitária bidimensional (2D) de cada uma dessas camadas é a mesma do *bulk*. Contudo, existe uma modificação da separação (normal à superfície) entre as primeiras camadas que é chamada de relaxação normal. Adicionalmente, pode ser observado um deslocamento uniforme das primeiras camadas paralelo à superfície que é chamado de relaxação paralela ou tangencial.
- A estrutura atômica nas primeiras camadas muda com relação ao *bulk*. Isto é chamado de reconstrução. A célula unitária 2D da superfície tem dimensões diferentes da célula unitária (projetada) 2D do *bulk*. As reconstruções incluem configurações atômicas da superfície nas quais as dimensões da célula unitária são as mesmas do *bulk*, no entanto, os

deslocamentos dos átomos a partir das posições *bulk* são mais complexos do que um deslocamento uniforme normal ou paralelo à superfície (relaxação) e também incluem configurações atômicas da superfície nas quais átomos (ou uma fileira de átomos) estão ausentes com relação ao *bulk*.

A relaxação e a reconstrução podem coexistir na mesma superfície e os seus efeitos usualmente se estendem no cristal adentro em mais do que a camada superficial, sendo atenuados nas camadas mais profundas. Conseqüentemente, cada camada perto da superfície é intrinsecamente inequivalente, ou seja, as únicas propriedades de simetria que a superfície possui são aquelas que operam no plano paralelo à superfície (2D). Assim, a cristalografia da superfície é 2D e devem ser considerados grupos pontuais e redes de Bravais 2D [1].

As estruturas periódicas 2D podem ser geradas utilizando a simetria de translação. As operações de grupo pontual compatíveis com a periodicidade 2D são os eixos de rotação e planos espaciais normais à superfície; os centros de inversão, planos espaciais e eixos de rotação paralelos à superfície não são admitidos, já que se referem a pontos fora da superfície [1]. Combinando o número limitado de operações de simetria possíveis, são obtidas dez simetrias de grupo pontual. Operando os grupos pontuais 2D em uma rede 2D é possível obter cinco redes de Bravais 2D [1, 2]. Se uma base (conjunto de átomos ou moléculas) for colocada em cada ponto da rede de Bravais 2D, a simetria pode permanecer a mesma ou pode diminuir [2].

Quando a camada da superfície apresenta uma periodicidade diferente do substrato ou *bulk*, a rede da superfície é chamada de *superrede* ou *superestrutura*. Para designar as *superestruturas* será utilizada uma notação especial [1, 2]. Se os vetores de translação da célula unitária da superfície são $n\vec{a}$ e $m\vec{b}$ (onde \vec{a} e \vec{b} são os vetores de translação da célula unitária *bulk* e n, m são inteiros positivos), a *superestrutura* é designada $p(n \times m)$ (p , que significa primitiva, é às vezes omitida). Se um átomo ocupa o centro da célula unitária (dois átomos por célula), a *superestrutura* é designada $c(n \times m)$ (c significa centrada). Se os vetores de translação do substrato e da *superestrutura* não são paralelos, mas fazem um ângulo θ , a *superestrutura* é designada $(x \times y)R\theta$ (onde x, y são agora números reais, coeficientes dos vetores da célula unitária *bulk*, \vec{a} e \vec{b} , e R significa rodada). Esta notação é utilizada não somente para superfícies reconstruídas mas também quando uma camada está adsorvida (ver Seção 1.4) ordenadamente na superfície [2].

A rede recíproca 2D é definida analogamente ao caso tridimensional (3D). Os seus vetores de translação, \vec{a}_i^* , definidos em termos dos vetores da rede

real 2D, \vec{a}_i , são: $\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}$ e $\vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\hat{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}$, onde \hat{n} é o vetor unitário normal à superfície [1, 2]. O paralelogramo construído com \vec{a}_1^* e \vec{a}_2^* define a célula unitária da rede recíproca 2D. Contudo, é mais conveniente construir uma célula unitária com a mesma área e o mais simétrica possível com relação à origem (Seção 3.3.3). Assim, é definida a primeira zona de Brillouin 2D e sua construção é similar à construção das zonas de Brillouin *bulk* 3D. Se consideramos agora um cristal semi-infinito, então, é necessário determinar a simetria translacional do sistema completo, superfície e *bulk*. Se o sistema completo possui periodicidade 2D, a rede recíproca 2D correspondente será chamada de rede recíproca de superfície e a primeira zona de Brillouin 2D de primeira zona de Brillouin de superfície ou *surface Brillouin zone* (SBZ) [2].

Existe uma grande variedade de técnicas experimentais que fornecem informação sobre a estrutura atômica de superfícies. As técnicas mais comumente utilizadas podem ser classificadas em três tipos [1, 2]:

- Técnicas que dão acesso direto à rede real: *high resolution electron microscopy*, *field ion microscopy* (FIM), *scanning tunneling microscopy* (STM), *etc.*
- Técnicas que dão acesso direto à rede recíproca. Este é o caso de todos os experimentos de difração: *low energy electron diffraction* (LEED), *atomic or molecular beam scattering*, *grazing X-ray diffraction*, *etc.*
- Técnicas que fornecem informação indireta sobre a estrutura atômica: *surface extended X-ray absorption fine structure* (SEXAFS), *photoelectron diffraction* (PhD), *electron and photon stimulated desorption* (ESD-PSD), *X-ray standing waves*, *ion scattering*, *etc.*

1.2 Estrutura Eletrônica de Superfícies

Para dar origem à superfície, parte das ligações químicas que constituem a estrutura do cristal *bulk* são quebradas; assim, os átomos da superfície possuem menos vizinhos que os átomos do *bulk*. A superfície de um sólido, como consequência da quebra da periodicidade 3D do cristal, introduz grandes modificações na estrutura eletrônica tanto na camada superficial como em algumas camadas interiores. Esta mudança na estrutura eletrônica influi nas propriedades macroscópicas na superfície, por exemplo, na energia da superfície, nas forças de adesão e na reatividade química específica de algumas superfícies [1].

A determinação teórica da estrutura (atômica e eletrônica) da superfície é um problema complexo: a estrutura eletrônica está relacionada à disposição dos átomos e vice-versa, assim, ambas devem ser determinadas simultaneamente e auto-consistentemente em uma teoria completa [2]. A estrutura eletrônica de superfícies pode ser calculada utilizando modelos estruturais que devem ser comprovados, comparando a estrutura de bandas e outras propriedades físicas calculadas com resultados experimentais [1].

Na vizinhança da superfície, as funções de onda dos elétrons de valência são diferentes das funções de Bloch de um cristal infinito (ou *bulk*) e são de dois tipos [2]:

- Funções de onda estendidas (no *bulk*) que decaem exponencialmente no vácuo; chamadas de *estados estendidos* ou *estados bulk* (Figura 1.1, à esquerda). Os níveis de energia desses estados são pouco alterados com relação ao *bulk*. Assim, a estrutura de bandas do *bulk* se estende até a superfície com apenas pequenas alterações (Figura 1.2).
- Funções de onda localizadas, isto é, funções de onda que decaem exponencialmente em ambos os lados da superfície (*bulk* e vácuo), porém, se propagam ao longo da superfície, chamadas de *estados de superfície* (Figura 1.1, no centro). Estas funções de onda possuem uma grande amplitude perto da superfície e assim, elétrons nesses estados estão presos na vizinhança da superfície. As bandas dos *estados de superfície* existem nos *gaps* de energia da estrutura de bandas *bulk* projetada (na direção normal à superfície), ou seja, os níveis de energia não estão degenerados com as bandas *bulk* (Figura 1.2).

Dependendo da abordagem matemática utilizada para descrever os *estados de superfície*, eles podem ser chamados de estados Schockley (modelo de elétrons quase livres) ou estados Tamm (aproximação *tight-binding*) [2].

Alguns estados estendidos podem ter uma amplitude grande perto da superfície e correspondem a elétrons que estão bastante localizados na região da superfície mas que também podem se estender no *bulk*. Esses estados são chamados de *resonâncias de superfície* (Figura 1.1, à direita). Eles se originam a partir de bandas de estados de superfície que penetram em uma região da SBZ onde existem bandas *bulk* (Figura 1.2), conseqüentemente, são degenerados com os estados *bulk* e podem se misturar com eles [1, 2].

Na estrutura de bandas dos estados desocupados, existe uma outra classe de estados de superfície que são chamados de *estados de superfície imagem*. Elétrons nesses estados estão localizados no lado do vácuo, perto da superfície

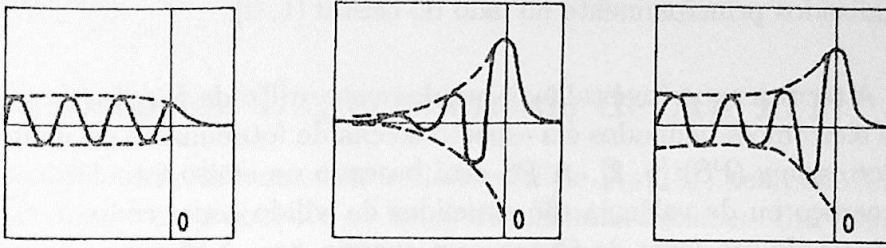


Figura 1.1: Representação esquemática dos três tipos de função de onda dos elétrons de valência de um cristal semi-infinito, segundo Ref. [2], Fig. 5.1. À esquerda: estado estendido ou estado *bulk*. No centro: estado de superfície. À direita: ressonância de superfície. A linha vertical (0) representa a superfície, a região à esquerda da linha vertical representa o cristal semi-infinito e a região à direita, o vácuo.

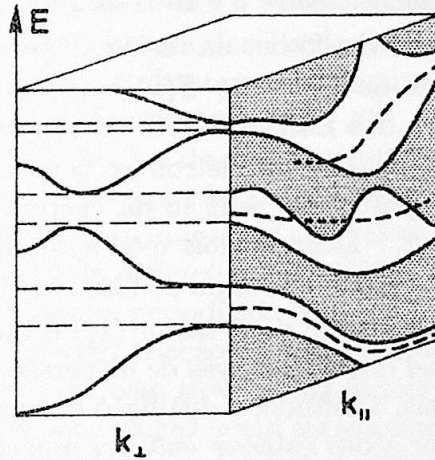


Figura 1.2: Estrutura de bandas (eletrônica) hipotética segundo a Fig. 6.4 da Ref. [1]. $\vec{k}_{||}$ é um vetor de onda paralelo à superfície e \vec{k}_{\perp} é normal à superfície. As áreas sombreadas no plano $E(\vec{k}_{||})$ representam a estrutura de bandas *bulk* projetada na direção normal à superfície (ao longo de \vec{k}_{\perp}). Nestas regiões, os estados *bulk* podem existir e seus vetores de onda possuem componentes $\vec{k}_{||}$ e \vec{k}_{\perp} . As linhas de traços, existentes apenas no plano $E(\vec{k}_{||})$, localizadas nos *gaps* de energia da estrutura de bandas *bulk* projetada indicam os estados de superfície, cujos vetores de onda possuem somente uma componente $\vec{k}_{||}$. As ressonâncias de superfície estão representadas pelas linhas de traços (mais curtos) que penetram nas regiões *bulk*, ou seja, são estados degenerados com os estados *bulk*.

enquanto que os estados de superfície ocupados, mencionados acima, estão localizados principalmente no lado do cristal [1, 2].

A técnica experimental mais amplamente utilizada para investigar os estados eletrônicos ocupados é a espectroscopia de fotoemissão ou *photoemission spectroscopy* (PS) [1, 2]. A PS está baseada no efeito fotoelétrico: elétrons de caroço ou de valência são expelidos do sólido como consequência da incidência de um feixe de fótons com energia $h\nu$. A distribuição da energia cinética desses elétrons pode ser analisada em uma direção de emissão, ou seja, com resolução angular, utilizando a técnica *angle resolved photoemission spectroscopy* (ARPS), ou em todas as direções de emissão possíveis no espaço acima da superfície, através de uma integração de todas essas direções, utilizando a técnica *integrated photoemission spectroscopy*. Quando são utilizados fótons da região ultravioleta, a técnica é chamada UPS (*UV photoemission spectroscopy*), com radiação de raios X, é chamada XPS. A técnica PS fornece informação sobre os elétrons que se localizam na região próxima da superfície, tipicamente, entre 5 e 20 Å de profundidade [1].

Com a técnica ARPS e fótons da região ultravioleta (ARUPS) é possível determinar as curvas de dispersão $E(\vec{k})$ e $E(\vec{k}_{\parallel})$ (\vec{k}_{\parallel} é um vetor de onda paralelo à superfície) dos estados *bulk* e de superfície, respectivamente. A energia inicial (autoestado) E do elétron e o vetor de onda \vec{k} correspondente, são determinados a partir da medição da energia cinética e da direção de emissão do elétron [2]. Existem dois modos de operação: (i) o ângulo do detector está fixo (\vec{k}_{\parallel} fixo) e a energia do fóton $h\nu$ é variada, (ii) a energia do fóton $h\nu$ está fixa e o ângulo do detector (\vec{k}_{\parallel}) é variado. Variando o ângulo do detector é possível obter as curvas de dispersão e, desse modo, investigar a estrutura de bandas. Contudo, a distinção entre as bandas de emissão dos estados de superfície e dos estados *bulk* no espectro de fotoemissão não é simples e algum critério deve ser utilizado para caracterizar um estado de superfície.

A técnica *integrated photoemission spectroscopy* dá informação sobre grandes partes do espaço recíproco, assim, em princípio, é possível obter a densidade de estados eletrônicos ocupados [1, 2]. Outra técnica similar à PS é a *inverse photoemission spectroscopy*. Com ela é possível investigar as curvas de dispersão dos estados desocupados (incluindo os estados de superfície imagem) [1, 2]. Nesta técnica, um feixe de elétrons incide na superfície e os elétrons injetados no sólido decaem para estados de menor energia emitindo fótons que são detectados. Uma diferença importante é que nesta técnica um elétron é adicionado ao sistema enquanto que na PS um elétron é removido. A interpretação do espectro e a dificuldade para distinguir entre

bandas correspondentes a estados de superfície e *bulk* desocupados é similar à¹ ARUPS.

1.3 Estudos Experimentais de Au(111)

A complexa estrutura atômica e eletrônica de Au(111) tem sido bastante estudada experimentalmente ao longo das últimas décadas. Um melhor entendimento tem sido conseguido com o aperfeiçoamento das técnicas experimentais, assim como com a proposição de modelos teóricos para a interpretação das medidas e cálculos teóricos mais rigorosos. Nesta seção apresentamos uma breve revisão dos principais resultados experimentais da literatura; começamos com os de estrutura atômica e finalizamos com os de estrutura eletrônica.

O conhecimento da estrutura atômica (localização precisa dos átomos na superfície reconstruída) é importante, pois ela determina as características da estrutura eletrônica da superfície. A primeira observação de uma *superestrutura* em Au(111) foi reportada por Perdureau *et al.* [3] em 1974. Utilizando a técnica LEED, eles observaram a reconstrução da camada superior da superfície limpa e a identificaram como $p(\sim 20 \times \sim 20)R30^\circ$. Esta reconstrução foi interpretada em termos de uma camada hexagonal na superfície, comprimida em $\approx 5\%$ com relação à camada *bulk*. Melle e Menzel [4], em 1978, observaram uma *superestrutura* Au(111)(23×1) utilizando a técnica *reflection high-energy electron diffraction* (RHEED). Isto corresponde a uma camada superior com a mesma periodicidade do *bulk* na direção [112] e uma compressão total de 4.2% com relação ao *bulk* na direção [110] (direção perpendicular à [112]). Em 1981, van Hove *et al.* [5] interpretaram o padrão de difração obtido com a técnica LEED como correspondente a uma reconstrução com uma célula unitária retangular ($22 \times \sqrt{3}$); a compressão total na direção [110] era 4.57% com relação ao *bulk*. Harten *et al.* [6] (1985) utilizaram a técnica *high-resolution helium-atom diffraction* e concluíram que em Au(111) existe uma *superestrutura* com uma célula unitária retangular ($23 \times \sqrt{3}$), compatível com os primeiros modelos para a superfície reconstruída [4] [5]. Os autores propuseram um novo modelo no qual a compressão

¹Note-se que na fotoemissão usual, PS, os estados desocupados, no intervalo de energia entre o nível de Fermi e o nível de vácuo, são inacessíveis porque um elétron excitado (por um fóton incidente) que se encontra neste intervalo de energia não pode escapar do cristal (porque ainda precisa sobrepor a barreira de potencial imposta pelo vácuo, isto é, a função trabalho $W = E_{vacuo} - E_{Fermi}$). Esta limitação é removida na técnica *inverse photoemission spectroscopy* porque o fóton emitido não precisa ultrapassar uma barreira de potencial [2].

ao longo da direção $[110]$ não é mais uniforme, mas está localizada em duas regiões de transição entre uma posição C com empilhamento ABC (esperado para a rede fcc) e uma posição A com empilhamento ABA (que corresponde a uma rede hcp), dentro de uma única célula unitária da *superrede*. Os átomos destas regiões de transição estão localizados no sítio *bridge*, intermédio entre as posições C e A . Na Figura 1.3 reproduzimos o modelo para a reconstrução proposto por Harten *et al.* [6], onde a reconstrução é originada por um excesso de 0.5 átomos em cada região de transição (ao longo de uma linha paralela à direção $[1\bar{1}0]$), logo, em uma célula unitária (com 2 regiões de transição) existem 23 átomos Au na superfície sobre 22 sítios *bulk* (consistente com a compressão calculada). Também observaram que a largura das regiões com empilhamento fcc era maior que a das regiões com empilhamento hcp (a relação entre as larguras era 0.7). Os resultados obtidos foram interpretados em termos de um modelo na Ref. [6] que utiliza sólitons para descrever a transição entre as regiões C e A ao longo da direção $[110]$.

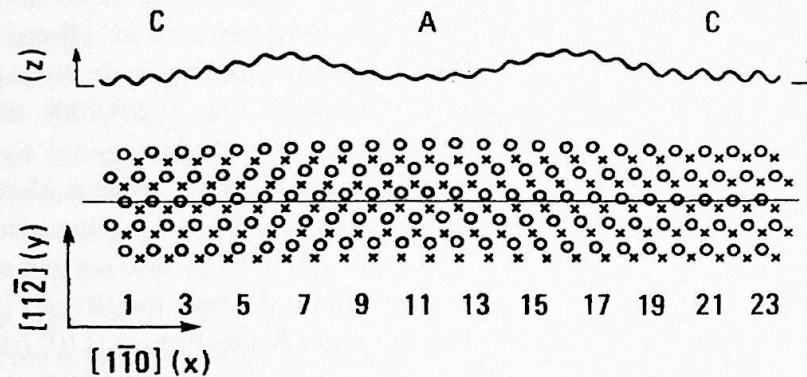


Figura 1.3: Modelo para a reconstrução da superfície $Au(111)$ proposto por Harten *et al.* [6]. As posições dos átomos da camada superficial (círculos) são comparadas às posições *bulk* (cruzes). C e A denotam as regiões com empilhamento ABC (fcc) e ABA (hcp), respectivamente. É possível observar claramente o deslocamento dos átomos da linha paralela à direção $[1\bar{1}0]$.

As primeiras imagens de espaço real desta superfície foram obtidas por Hallmark *et al.* [7] em 1987 utilizando a técnica STM. Utilizando a mesma técnica, Wöll *et al.* [8] (1989) observaram diretamente os deslocamentos laterais dos átomos da superfície (deslocamento dos átomos da linha paralela à direção $[1\bar{1}0]$, na direção $[112]$) como mostrado na Figura 1.3. Esses deslocamentos são consequência da ocupação atômica dos sítios hcp e estão em concordância com o modelo proposto por Harten *et al.* [6]. O deslocamento

lateral (máximo) medido por Wöll *et al.* [8] era 0.7 ± 0.3 Å e a relação entre as larguras das regiões *C* e *A* era 0.5.

Barth *et al.* [9], utilizando a técnica STM em 1990, confirmaram o modelo de transições periódicas entre empilhamentos *fcc* e *hcp* na camada superior e mediram um deslocamento lateral na célula unitária de ~ 0.9 Å. Na parte superior da Figura 1.4 reproduzimos uma imagem STM com resolução atômica de Au(111) obtida por Barth *et al.* [9] onde as faixas mais claras correspondem às regiões de transição entre empilhamentos *fcc* e *hcp*. A célula unitária ($23 \times \sqrt{3}$) da camada superior reconstruída está desenhada na figura e é possível observar o deslocamento lateral dos átomos na célula. Estes autores também reportaram uma nova *superestrutura* de longo alcance para o Au(111). Essa *superestrutura* em zig-zag foi chamada posteriormente de *herringbone pattern* (padrão “espinha de peixe”). O padrão “espinha de peixe” aparece na parte inferior da Figura 1.4, onde reproduzimos uma imagem STM obtida por Barth *et al.* [9] em uma área da superfície muito maior que a da imagem prévia. As faixas mais claras (regiões de transição) mudam sua orientação em $\pm 120^\circ$ e se organizam em domínios. Anteriormente, Harten *et al.* [6] verificaram a existência de três domínios (que fazem ângulos de 120° entre eles) na superfície reconstruída.

Assim, a reconstrução da superfície Au(111) não é convencional, é um sistema bastante complexo, consistindo em *superestruturas* ($23 \times \sqrt{3}$) de curto alcance e *superestruturas* em zig-zag, chamadas de padrão “espinha de peixe”, de longo alcance.

A estrutura eletrônica do ouro *bulk* foi estudada por Christensen e Seraphin [10] em 1971. Eles calcularam a estrutura de bandas *bulk* utilizando o método *relativistic augmented plane wave* (RAPW) e discutiram a maneira como deveriam ser interpretados os espectros de fotoemissão medidos. Esse cálculo foi utilizado posteriormente por outros autores como referência nos estudos experimentais das superfícies de ouro de índices (de Miller) baixos, Au(111), Au(110) e Au(100). A seguir, apresentamos algumas características importantes destas bandas que são úteis para interpretar o espectro de fotoemissão e determinam o aparecimento de estados de superfície no Au(111).

Na parte superior da Figura 1.5 reproduzimos a estrutura de bandas do ouro *bulk* calculada por Christensen e Seraphin [10]. Para fácil referência apresentamos na parte inferior à esquerda da mesma figura as linhas que unem os pontos de simetria na primeira zona de Brillouin. O ouro possui onze elétrons de valência² ($5d^{10}6s^1$) que devem ser acomodados em seis bandas no

²As energias dos elétrons da banda $4f$ no ouro estão suficientemente abaixo das energias dos elétrons de valência, para que seus elétrons sejam considerados como parte do caroço,

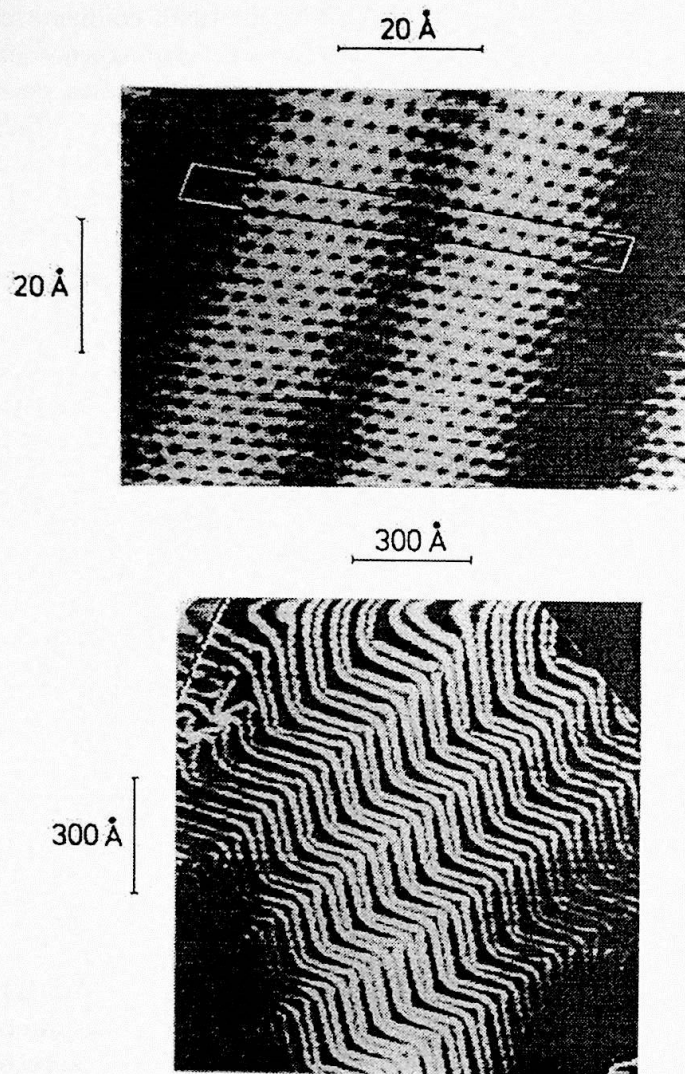


Figura 1.4: Reprodução dos resultados obtidos por Barth *et al.* [9]. Acima: imagem STM com resolução atômica da superfície $Au(111)$ reconstruída; a célula unitária ($23 \times \sqrt{3}$) está desenhada na figura. As faixas mais claras correspondem às regiões de transição entre empilhamentos fcc e hcp . Abaixo: imagem STM que mostra o padrão “espinha de peixe”, com domínios que fazem ângulos de 120° entre eles. Note-se a diferença de tamanho entre as áreas escaneadas na superfície.

cristal. Na estrutura de bandas apresentada na Figura 1.5 é possível observar cinco bandas localizadas em um intervalo de energia relativamente estreito, entre ≈ 2 e ≈ 6 eV abaixo do nível de Fermi (ϵ_F), e uma sexta banda, com energia no intervalo entre ≈ 6 acima e ≈ 9 eV abaixo de ϵ_F . Esta estrutura característica dos metais nobres pode ser encontrada em livros texto como por exemplo, Ashcroft e Mermin [11], Fig. 15.4, onde se observa um comportamento semelhante para a estrutura de bandas do *Cu*. As cinco bandas estreitas referidas acima são convencionalmente chamadas de bandas-*d* e a banda larga, banda-*s* ou banda-*sp*. Não obstante, a designação destas seis bandas deve ser cuidadosa, já que, quando próximas em energia, a distinção entre níveis banda-*d* e banda-*sp* perde significado. Esta notação (quando é possível) somente denota o fato de que as bandas-*d* e a banda-*sp* se originam nos estados *5d* e *6s, 6p* do átomo isolado, respectivamente. A banda-*sp*, exceto onde se aproxima das bandas-*d*, é semelhante à banda do elétron livre de menor energia de um cristal *fcc* (Ref. [11], Fig. 15.4). Por outro lado, como os estados *5d* estão bem mais localizados no interior do átomo, a sobreposição de funções de onda entre átomos vizinhos é pequena, o que resulta em bandas-*d* relativamente estreitas. Note-se que, as bandas-*d* devem poder acomodar 10 elétrons por átomo e conseqüentemente, a sua densidade de estados deve ser bem maior que a da banda-*sp* [12].

Historicamente, os estados de superfície eletrônicos em superfícies metálicas foram detectados bem depois do que em superfícies semicondutoras [1]. O motivo foi a necessidade de contar com resolução angular no experimento de fotoemissão, ARUPS, para assim poder distinguir um estado de superfície (localizado em energia dentro de um *gap* na estrutura de bandas *bulk* projetada na direção normal à superfície) de um estado *bulk*³. Nos semicondutores, onde existe um *gap* de energia absoluto, os estados de superfície são facilmente detectados experimentalmente, já que estão localizados neste *gap* de energia. Como dito acima, a distinção entre as bandas de emissão provenientes dos estados de superfície e dos estados *bulk* não é simples. Os critérios utilizados para caracterizar um estado de superfície no espectro de fotoemissão, segundo [1] e [2], são:

junto com todos os elétrons provenientes da configuração do *Xe* [11].

³De um modo geral, os *gaps* de energia (locais) podem existir na estrutura de bandas dos estados ocupados e desocupados e podem atravessar o nível de Fermi em algumas regiões da zona de Brillouin. Os metais não possuem um *gap* de energia absoluto (estendido em toda a zona de Brillouin) que separe os estados ocupados dos desocupados, diferentemente dos semicondutores e isolantes. Em superfícies metálicas, a estrutura de bandas pode apresentar um (ou mais de um) *gap* de energia local que pode atravessar o nível de Fermi, no entanto, nunca terá um *gap* de energia absoluto.

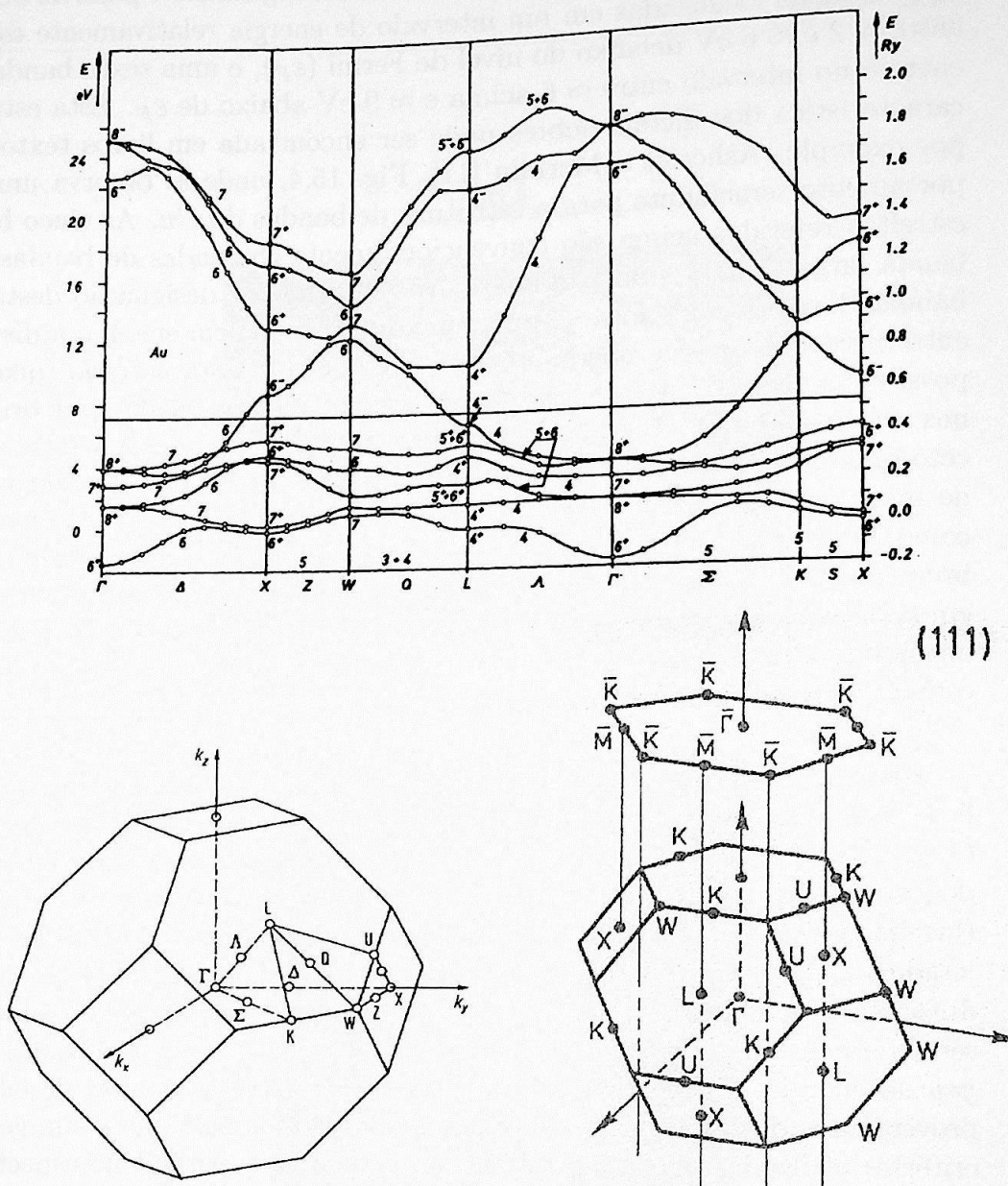


Figura 1.5: Acima: estrutura de bandas de *Au bulk* calculada incluindo efeitos relativísticos por Christensen e Seraphin [10], utilizando o método RAPW; a energia de Fermi $\epsilon_F = 0.530$ Ry está assinalada com uma linha horizontal cheia. Abaixo à esquerda: pontos e linhas de simetria na primeira zona de Brillouin de um cristal *fcc*. Abaixo à direita: relação entre a zona de Brillouin de superfície (SBZ) da superfície (111) de uma rede *fcc* e a zona de Brillouin *bulk* (Ref. [1], Fig. 5.5). Note-se que as zonas de Brillouin *bulk* (à esquerda e à direita) não estão na mesma posição.

- Quando \vec{k}_{\parallel} (vetor de onda paralelo à superfície) está fixo e a energia do fóton é variada, uma estrutura do espectro de fotoemissão que corresponde a um estado de superfície deve aparecer sempre na mesma energia (relativa ao nível de Fermi), porque os vetores de onda dos estados de superfície são paralelos à superfície. Os vetores de onda dos estados *bulk* possuem uma componente perpendicular à superfície (\vec{k}_{\perp}), logo, é esperado que a emissão proveniente de uma banda *bulk* mude a sua posição em energia no espectro para diferentes energias de fóton. Contudo, este critério é fácil de verificar apenas para emissão normal ($\vec{k}_{\parallel} = 0$), ou seja, para estados de superfície que existem no ponto $\bar{\Gamma}$ (o centro da SBZ).
- Um estado de superfície verdadeiro deve estar localizado em energia dentro de um *gap* da estrutura de bandas *bulk* projetada (na direção normal à superfície). Este critério é útil quando a estrutura de bandas *bulk* é muito bem conhecida.
- O pico correspondente a um estado de superfície diminui quando a contaminação da superfície aumenta. Em contraste, os estados *bulk* não são prejudicados.
- A intensidade de um pico que corresponde a um estado de superfície relativa à intensidade dos outros picos (*bulk*) pode ser aumentada como consequência da polarização da luz. Não obstante, a polarização da luz pode perturbar visivelmente as estruturas *bulk*.

A conclusão é que não existe um critério absoluto para caracterizar um estado de superfície. Contudo, se uma estrutura do espectro de fotoemissão verifica todos esses critérios, é muito provável que seja proveniente de um estado de superfície.

Na estrutura de bandas apresentada na Figura 1.5 notamos que existe um *gap* de energia (local) que separa os estados ocupados dos desocupados ao longo da linha ΓL ; este *gap* de energia é chamado de *L-gap* no ponto *L* da zona de Brillouin *bulk*. A direção de simetria ΓL está em correlação com a direção cristalográfica [111]. Na parte inferior (à direita) da Figura 1.5 mostramos a relação entre a zona de Brillouin de superfície 2D (SBZ) da superfície (111) de uma rede *fcc* e a zona de Brillouin *bulk* 3D (à esquerda), segundo a Fig. 5.5 da Ref. [1]. Observe-se a notação utilizada para os pontos de alta simetria na SBZ, denotados com uma barra superior. A linha ΓL da zona de Brillouin *bulk* equivale ao ponto $\bar{\Gamma}$ da SBZ [13]. Portanto, no ponto $\bar{\Gamma}$ de SBZ, existe um *gap* de energia onde pode haver um estado de superfície.

Heimann, Neddermeyer e Roloff [14] reportaram uma das primeiras observações de um estado de superfície de $Au(111)$ em 1977. Utilizando a técnica UPS, mediram o espectro de fotoemissão normal à superfície $Au(111)$, ou seja, investigaram a estrutura eletrônica do ponto $\bar{\Gamma}$ de SBZ. Observando as curvas de distribuição de energia (*energy distribution curves*, EDCs), identificaram um pico localizado em ≈ 0.5 eV abaixo de ϵ_F que não mudava a sua posição em energia para diferentes energias de fóton e o atribuíram à emissão proveniente de um estado de superfície ocupado tipo Shockley (Seção 1.2), situado no *L-gap*. Este estado de superfície foi chamado posteriormente de estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do $Au(111)$. Também notaram que a intensidade da emissão deste estado de superfície mudava com a energia de fóton. Para o mesmo experimento, Heimann e Neddermeyer [15] investigaram as bandas-*d* do espectro de fotoemissão. Observaram que os picos correspondentes às bandas-*d* mudavam a sua posição em energia para diferentes energias de fóton e relacionaram estas bandas com a estrutura de bandas (*bulk*) calculada por Christensen e Seraphin [10] ao longo da linha ΓL .

Hussain e Smith [16] (1978) determinaram a curva de dispersão $E(\vec{k}_{\parallel})$ do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do $Au(111)$, utilizando a técnica ARUPS. O tamanho da dispersão era ≈ 0.2 eV, com o mínimo localizado em 0.5 ± 0.1 eV abaixo de ϵ_F e $\vec{k}_{\parallel} = 0$. Como a banda *bulk* mais próxima de ϵ_F foi calculada em 1 eV abaixo de ϵ_F , concluíram que o estado de superfície estava localizado no *L-gap* da estrutura de bandas *bulk*. Finalmente, observaram que a intensidade do pico deste estado de superfície era máxima para emissão normal e notaram que a sua observação experimental dependia do grau de limpeza da superfície. Hansson e Flodström [17] (1978) estudaram a dispersão das bandas *bulk* e do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do $Au(111)$, utilizando a técnica ARUPS. Determinaram que a dispersão da fronteira da banda de valência e do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ era, em ambas, parabólica, cujos mínimos correspondiam a energias de 0.72 e 0.45 ± 0.05 eV abaixo de ϵ_F (em $\vec{k}_{\parallel} = 0$), respectivamente. Também efetuaram diversos testes experimentais no estado de superfície $\bar{\Gamma}$: dependência com a polarização da luz, exposições à ação de gás e desordem da superfície.

Kevan e Gaylord [18] (1987) utilizaram a técnica ARUPS de alta resolução para caracterizar com maior exatidão o estado de superfície⁴ $\bar{\Gamma}$ de $Au(111)$. Na parte superior à esquerda da Figura 1.6 reproduzimos as EDCs medidas em emissão normal (ponto $\bar{\Gamma}$), onde é possível identificar o pico correspon-

⁴Kevan e Gaylord [18] notam que estados de superfície $\bar{\Gamma}$, localizados no *L-gap* da estrutura de bandas *bulk*, existem nas superfícies (111) dos metais nobres e possuem propriedades similares, por exemplo, relação de dispersão em energia e características da função de onda do estado de superfície.

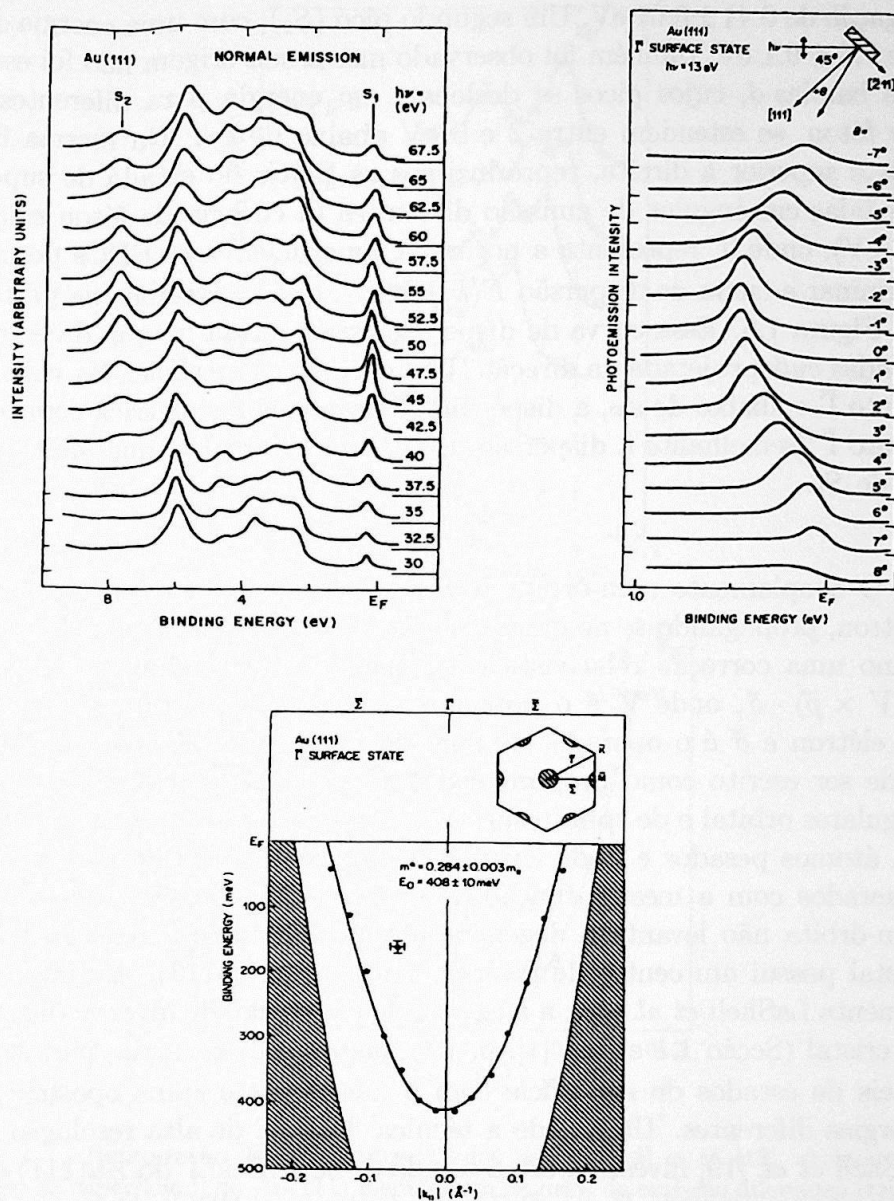


Figura 1.6: Reprodução dos resultados obtidos por Kevan e Gaylord [18]. Acima à esquerda: EDCs de Au(111) medidas em emissão normal ($\vec{k}_{\parallel} = 0$) para energias de fóton entre 30 e 67.5 eV. S_1 é o estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do Au(111). Acima à direita: EDCs do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ medidas em ângulos de emissão diferentes e com energia de fóton fixa em 13 eV. Abaixo: curva de dispersão $E(\vec{k}_{\parallel})$ do estado de superfície $\bar{\Gamma}$. Os pontos são os dados experimentais e a curva é um ajuste parabólico. A região sombreada representa os estados *bulk*.

dente ao estado de superfície estudado (S_1), observado com uma energia de ligação de 0.41 ± 0.01 eV. Um segundo pico (S_2), com uma energia de ligação de 7.8 ± 0.1 eV, também foi observado mas a sua origem não foi esclarecida. As bandas- d , cujos picos se deslocam em energia para diferentes energias de fóton, se estendem entre 2 e 6 eV abaixo de ε_F . Na mesma figura, na parte superior à direita, reproduzimos as EDCs do estado de superfície S_1 medidas em ângulos de emissão diferentes (a energia de fóton está fixa em 13 eV), onde 0° representa a normal à superfície; essas EDCs permitem determinar a curva de dispersão $E(\vec{k}_{\parallel})$ de S_1 , que mostramos na parte inferior da Figura 1.6. Essa curva de dispersão está contida no *gap* da estrutura de bandas *bulk* projetada na direção (ΓL) normal à superfície. Na vizinhança do ponto $\bar{\Gamma}$ e abaixo de ε_F , a dispersão é parabólica e simétrica com relação ao ponto $\bar{\Gamma}$ (semelhante à dispersão dos elétrons livres), o que indica o caráter *sp* de S_1 .

O acoplamento spin-órbita tem a sua origem na interação do spin do elétron, propagando-se no cristal, com o potencial cristalino [11]. É expresso como uma correção relativística à equação de Schrödinger proporcional a $(\nabla V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}$, onde V é o potencial externo (do cristal), \vec{p} é o momento do elétron e $\vec{\sigma}$ é o operador de spin de Pauli; com algumas aproximações, pode ser escrito como proporcional a $\vec{L} \cdot \vec{S}$, onde \vec{L} e \vec{S} são os momentos angulares orbital e de spin, respectivamente [19]. Esta interação é mais forte em átomos pesados e pode levantar a degenerescência de spin (estados degenerados com a mesma função de onda e spin opostos). O acoplamento spin-órbita não levanta a degenerescência de spin se a rede de Bravais do cristal possui um centro de inversão ([12], pp. 111-113). Entretanto, como comenta LaShell *et al.* [19], a ausência de um centro de inversão na superfície do cristal (Seção 1.1 e Ref. [1], p. 84) quebra esta simetria, permitindo que níveis de estados de superfície com o mesmo \vec{k}_{\parallel} e spins opostos possuam energias diferentes. Utilizando a técnica ARUPS de alta resolução angular, LaShell *et al.* [19] investigaram o estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do $Au(111)$ em 1996. Na parte superior da Figura 1.7 reproduzimos as EDCs deste estado de superfície medidas em ângulos de emissão diferentes, transformados para os valores de \vec{k}_{\parallel} respectivos. Foi observado que para valores pequenos de \vec{k}_{\parallel} existe apenas um pico, que começa a se separar em dois para valores maiores de \vec{k}_{\parallel} . A largura do pico é ≈ 90 meV em $\bar{\Gamma}$. Os autores consideraram que as larguras maiores observadas em estudos previos eram resultado de menor resolução angular e menor qualidade da superfície e podiam ser o motivo pelo qual o desdobramento em energia deste estado de superfície não fora observado previamente, como por exemplo na Figura 1.6. Na parte inferior da Figura 1.7

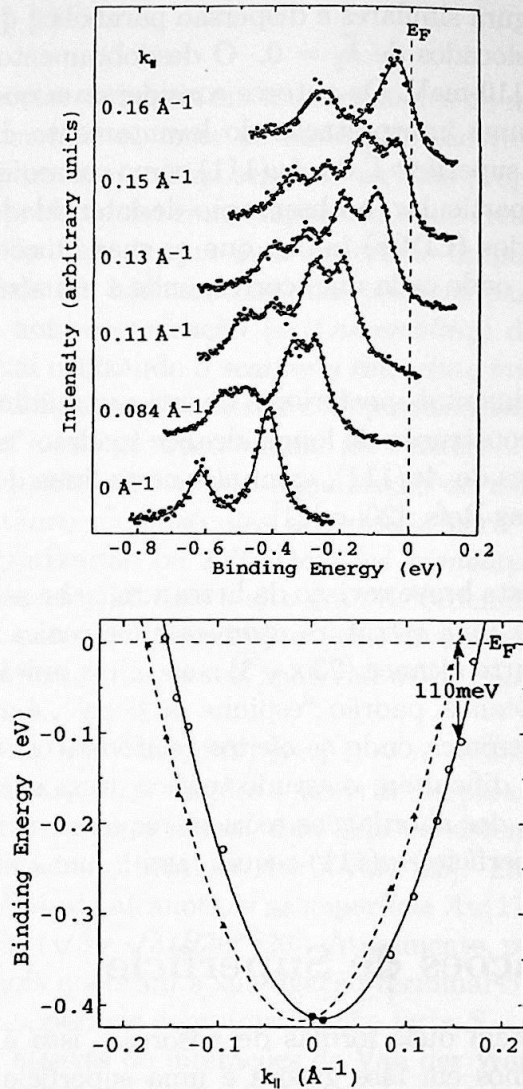


Figura 1.7: Reprodução dos resultados obtidos por LaShell *et al.* [19]. Acima: EDCs do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do Au(111) medidas em ângulos de emissão diferentes (transformados para os valores de \vec{k}_{\parallel} respectivos) ao longo da direção $\bar{\Gamma} \bar{M}$ de SBZ (Figura 1.5). A estrutura com energia de ligação 210 meV maior que o estado de superfície $\bar{\Gamma}$ (e menor intensidade) corresponde à emissão do Ar. Abaixo: curva de dispersão $E(\vec{k}_{\parallel})$ do estado de superfície $\bar{\Gamma}$. Os círculos e os triângulos são os dados experimentais e as curvas são ajustes parabólicos. Os picos duplos observados são interpretados como o levantamento da degenerescência de spin, consequência do acoplamento spin-órbita. Compare-se com o resultado obtido por Kevan e Gaylord [18] (Figura 1.6), onde não há levantamento da degenerescência de spin.

mostramos a dispersão obtida a partir das EDCs. As duas bandas possuem intensidade e largura similares e dispersão parabólica quase idêntica, com os seus mínimos deslocados de $\vec{k}_{\parallel} = 0$. O desdobramento em energia máximo observado foi de 110 meV. Os autores consideraram que esta informação era consistente com uma interpretação do levantamento da degenerescência de spin do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do $Au(111)$ como consequência do acoplamento spin-órbita. Em particular, a observação de intensidades iguais para ambos estados desdobrados (EDCs) indica que as suas funções de onda de espaço real são idênticas, onde cada uma corresponde a um nível com ocupação simples.

Estudos experimentais posteriores investigam a influência dos defeitos de superfície e da reconstrução de longo alcance (padrão “espinha de peixe”) na estrutura eletrônica de $Au(111)$; exemplos nesta linha de investigação podem ser encontrados nas Refs. [20] e [21].

Para resumir esta breve revisão da literatura, sabe-se hoje que a superfície $Au(111)$ apresenta uma estrutura atômica e eletrônica complexa, com uma reconstrução de curto alcance ($23 \times \sqrt{3}$) com célula unitária grande (a reconstrução de longo alcance, padrão “espinha de peixe”, é da ordem de 10^2 Å) e uma estrutura eletrônica onde os efeitos relativísticos são importantes. Estas características dificultam o estudo teórico desta superfície. Em cálculos *ab initio* a escolha das abordagens teóricas mais convenientes para a simulação correta da superfície $Au(111)$ requer, assim, um cuidado especial.

1.4 Interações de Superfície

Basicamente, existem duas formas de adsorção, isto é, de interação entre moléculas ou átomos em fase gasosa e uma superfície sólida. Em baixas temperaturas uma molécula que se aproxima da superfície muda a sua densidade eletrônica como resultado da influência dos elétrons da superfície e, conseqüentemente, aparecerá uma força de van der Waals atrativa. A fisissorção (*physisorption*) acontece quando a ligação da molécula à superfície (adsorção) depende de forças físicas, principalmente entre dipolos e dipolos induzidos. Se a molécula adsorvida compartilha elétrons com o substrato, isto é, uma ligação química é formada, a adsorção é chamada de quimissorção (*chemisorption*) [1, 2].

1.5 Estudos da Adsorção de Alcanotíols em Au(111)

A eletrônica molecular se baseia em monocamadas de moléculas depositadas sobre superfícies metálicas, onde as moléculas são tratadas como dispositivos eletrônicos para uso prático segundo as suas propriedades. O Au tem sido uma escolha preferencial como superfície onde crescer monocamadas de moléculas devido ao fato de que uma superfície limpa pode ser preparada facilmente [22]. Existem basicamente duas técnicas para a confecção destas monocamadas: a auto-organização (*self-assembly*) de moléculas e a manipulação individual utilizando o *scanning tunneling microscope* (STM) [23]. Com a técnica STM é possível construir com precisão estruturas na superfície, mas não é possível a sua produção numa área extensa. Por outro lado, isto é facilmente conseguido com a auto-organização de moléculas, isto é, o ordenamento espontâneo de moléculas adsorvidas para formar as **monocamadas auto-organizadas** ou *self-assembled monolayers* (SAMs)⁵. Como consequência da sua estabilidade e alto grau de ordenamento, as SAMs possuem um enorme potencial tecnológico para diversas aplicações tais como material de recobrimento, sensores, material ótico não linear, catálise, dispositivos moleculares, etc. [24].

Os alcanotíols ($CH_3(CH_2)_nSH$, com $1 \leq n \leq 36$) depositados na superfície Au(111) são sistemas simples e fáceis de preparar no ar ou em solução e também no vácuo. Sendo assim, têm sido os sistemas SAM mais estudados [24], considerados protótipos dos SAMs [25]. Estudos STM e LEED mostram que os SAMs de alcanotíols na superfície Au(111) formam *superredes* $c(4 \times 2)$ de uma rede $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [26]. Atualmente, parece ser de consenso o fato de que os tíols quebram a sua ligação terminal $S - H$ (formando tioatos) e se ligam à superfície com uma ligação forte $S - Au$, enquanto que as cadeias interagem através de interações de Van der Waals [27]. No entanto, os estados de adsorção destas moléculas, em especial, a interação $S - Au$, permanecem como tema de debate freqüente.

O metanotíol CH_3SH é o mais simples dos alcanotíols e, em alto recobrimento da superfície Au(111), quebra a sua ligação $S - H$ e os S dos CH_3S resultantes formam uma ligação $S - Au$ com a superfície [26]. No presente trabalho, estudamos a adsorção de uma monocamada auto-organizada de metanotíolato CH_3S na superfície Au(111) no regime de alto recobrimento.

⁵As propriedades das moléculas ordenadas numa SAM são diferentes das propriedades das moléculas isoladas [23].

Capítulo 2

Abordagen Teórica e Metodologia Computacional

2.1 Introdução

A descrição completa de um sistema de muitas partículas (elétrons e núcleos atômicos) interagentes requer o tratamento mecânico quântico de todas as partes do sistema (eletrônica e nuclear). Como consequência da grande diferença entre as massas dos elétrons e núcleos, a aproximação de Born-Oppenheimer [11, 12] (ou aproximação adiabática quântica) permite separar as escalas de tempo dos movimentos eletrônicos e nucleares. Logo, assume-se que os elétrons (rápidos) possuem tempo suficiente para se reajustar e portanto seguir o movimento (lento) dos núcleos; desse modo, em cada configuração nuclear instantânea, os elétrons estão sempre no seu estado fundamental. Isto equivale a uma evolução paramétrica do estado fundamental, que depende (parametricamente) da configuração nuclear instantânea.

O estudo teórico da estrutura eletrônica (para uma configuração nuclear fixa) requer a solução de uma única equação de Schrödinger para o sistema de elétrons interagentes num potencial “externo” proveniente dos núcleos. A função de onda de muitos elétrons do estado fundamental, solução correspondente ao menor autovalor desta equação de Schrödinger, permite determinar todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental [28]. Para a descrição do estado fundamental, existe uma teoria que utiliza a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como variável básica, ao invés da função de onda de muitos elétrons. Esta teoria é a teoria do funcional da densidade (*density-functional theory*, DFT) que foi introduzida por Hohenberg e Kohn [29] em 1964. O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn [29] (segundo a ordem de Parr e Yang [28]) enuncia que o potencial externo é determinado, a menos de

uma constante aditiva trivial, pela densidade eletrônica do estado fundamental. Como $\rho(\vec{r})$ também determina o número de elétrons, então, determina o Hamiltoniano do sistema. Conseqüentemente, $\rho(\vec{r})$ determina a função de onda de muitos elétrons do estado fundamental e todas as propriedades eletrônicas do sistema, em particular, a energia total. Assim, a energia total (eletrônica) é um funcional da densidade e está constituída por um termo de energia cinética, um termo de energia (potencial) de repulsão elétron-elétron e um termo de energia de atração elétron-núcleo. Dentre eles os termos de energia cinética e de repulsão elétron-elétron estão definidos independentemente do potencial externo, portanto, juntos formam um funcional *universal* da densidade, que não depende do sistema estudado. O segundo teorema de Hohenberg e Kohn [29] enuncia que o mínimo da energia total, a energia do estado fundamental, é obtido para a densidade do estado fundamental. Este é um princípio variacional e permite o cálculo da densidade minimizando a energia total (funcional da densidade), sempre que o funcional *universal* seja conhecido exatamente. Desafortunadamente, a forma explícita exata deste funcional não é conhecida.

A formulação de Kohn e Sham [30] (1965) da DFT traduz o problema da estrutura eletrônica de um sistema de elétrons interagentes para um sistema de elétrons não interagentes, sendo que ambos os sistemas possuem exatamente a mesma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$. Este sistema de N elétrons não interagentes movendo-se num potencial externo efetivo $v_{ef}(\vec{r})$ possui um Hamiltoniano que é a soma de N Hamiltonianos de um elétron, $\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N (-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ef}(\vec{r}_i))$, onde não existem termos de repulsão elétron-elétron [28]. A densidade deste sistema é construída a partir das N primeiras autofunções do Hamiltoniano de um elétron \mathcal{H}^{KS} :

$$\mathcal{H}^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde o *potencial efetivo de Kohn-Sham (KS)* está definido como:

$$v_{ef}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}), \quad (2.2)$$

com o *potencial de troca e correlação (exchange-correlation)*:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.3)$$

e a densidade eletrônica do estado fundamental está determinada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.4)$$

com a restrição:

$$N = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}). \quad (2.5)$$

i representa qualquer conjunto de números quânticos apropriados, $v(\vec{r})$ é o potencial externo do sistema original e E_{xc} é a energia de troca e correlação, ambos, funcionais da densidade. As Eqs. (2.1), (2.2) e (2.4) devem ser solucionadas autoconsistentemente e são conhecidas como as *equações de Kohn-Sham*. As autofunções KS $\{\psi_i\}$ são chamadas de orbitais KS e são ortonormais $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Neste capítulo, utilizamos unidades atômicas (a menos que o contrário seja indicado), $e^2 = \hbar = m = 1$, onde e é a carga do elétron, \hbar é a constante de Planck e m é a massa do elétron.

A energia total (eletrônica) KS, do estado fundamental, pode ser escrita como:

$$E^{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}). \quad (2.6)$$

O primeiro termo é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes e contém a maior parte da energia cinética do sistema original. O segundo termo, chamado de energia de Hartree, é a energia de repulsão eletrostática (clássica coulombiana) de uma distribuição de carga interagindo consigo mesma. O terceiro termo, a energia de troca e correlação, contém as correções para os dois primeiros termos da Eq. (2.6) com relação às energias cinética e de repulsão elétron-elétron do sistema original, respectivamente. O último termo é a energia de atração elétron-núcleo, considerando o potencial externo $v(\vec{r})$ fixo (configuração nuclear fixa). A minimização da energia E^{KS} , Eq. (2.6), com relação à densidade e com N fixo, Eq. (2.5), ou com relação aos orbitais KS sujeitos à restrição de ortonormalidade gera as equações de Kohn-Sham [28]; E^{KS} também é conhecido como o funcional (de energia total) KS.

As equações de Kohn-Sham são exatas e produzem a densidade exata. O potencial $v_{ef}(\vec{r})$ exato pode ser considerado como aquele potencial fictício e único que quando atua no sistema de elétrons não interagentes produz

a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ do sistema de elétrons interagentes no potencial externo $v(\vec{r})$ [31]. Na prática, as equações de Kohn-Sham do sistema não interagente são muito mais fáceis de serem solucionadas que a equação de Schrödinger do sistema original, especialmente quando o número de elétrons é grande. No entanto, o funcional $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ não é conhecido exatamente e deve ser aproximado. Aproximações para $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ comumente utilizadas são a aproximação da densidade local [30] (*local-density approximation*, LDA) que utiliza informação sobre ρ em cada ponto do espaço e a aproximação de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation*, GGA) que utiliza informação sobre ρ e o gradiente $|\nabla\rho|$.

2.2 Dinâmica Molecular *Ab Initio* de Car e Parrinello

2.2.1 Introdução

A aproximação de Born-Oppenheimer permite separar os graus de liberdade eletrônicos e nucleares de tal forma que é possível introduzir um sistema nuclear clássico efetivo [32]. Neste sistema, os movimentos nucleares podem ser tratados classicamente e as forças (que atuam nos núcleos) provenientes dos elétrons no estado fundamental podem ser obtidas da superfície de energia potencial de Born-Oppenheimer (*potential energy surface*, PES). A PES descreve a energia total $E[\rho]$ como função da configuração nuclear¹ $\{\vec{R}_I\}$ num estado eletrônico determinado, neste caso, será no estado fundamental². As forças obtidas da PES (do estado fundamental) são utilizadas para integrar as equações de movimento clássicas dos núcleos e, desse modo, gerar uma nova configuração nuclear. A evolução dinâmica do sistema na PES é chamada de dinâmica de Born-Oppenheimer. A procura do mínimo (global) da energia total E com relação à configuração nuclear (geometria de equilíbrio), na PES, é chamada comumente de “relaxação” (não confundir com o termo utilizado para descrever a estrutura atômica de superfícies, Seção 1.1).

A dinâmica molecular *ab initio* simula a dinâmica de Born-Oppenheimer calculando *ab initio* a estrutura eletrônica do estado fundamental para cada

¹Neste capítulo, $\{\vec{R}_I\}$ será chamada de configuração nuclear (como é comum nos trabalhos que tem por assunto os métodos de cálculo das propriedades dos sistemas de elétrons e núcleos atômicos interagentes) e, nos outros capítulos, de configuração atômica (como é comum nos trabalhos que apresentam resultados para um determinado sistema).

²A energia total E representa a energia potencial do sistema nuclear. A energia total correspondente ao estado fundamental eletrônico será descrita a seguir.

configuração nuclear (a cada passo temporal). No entanto, a solução auto-consistente do problema da estrutura eletrônica a cada passo temporal tem um alto custo computacional [32]. Car e Parrinello [33] apresentaram, em 1985, uma abordagem alternativa para efetuar simulações de dinâmica molecular *ab initio*. A dinâmica molecular *ab initio* de Car e Parrinello (CPMD) utiliza a DFT [29], na formulação de Kohn-Sham [30], para descrever a estrutura eletrônica instantânea e as equações de movimento de Newton para descrever a evolução das variáveis eletrônicas $\{\psi_i\}$ e nucleares $\{\vec{R}_I\}$. No entanto, num tratamento rigoroso, consistente com a aproximação de Born-Oppenheimer, a evolução temporal das variáveis eletrônicas, $\psi_i(\vec{r}; t)$, seria determinada pela solução de: $\mathcal{H}^{KS}(t)\psi_i^{KS}(\vec{r}; t) = \varepsilon_i(t)\psi_i^{KS}(\vec{r}; t)$, onde a dependência temporal de \mathcal{H}^{KS} é proveniente da evolução nuclear lenta determinada pelas equações de Newton: $M_I\ddot{\vec{R}}_I = \vec{F}_I = -\frac{\partial U^{KS}}{\partial \vec{R}_I}$. U^{KS} é o mínimo da energia total $E[\rho] = E^{KS}[\rho] + E_{n-n}$, igual a energia total eletrônica KS, Eq. (2.6), mais a energia de repulsão núcleo-núcleo³. A CPMD objetiva aproximar esta evolução *paramétrica* mediante a evolução *dinâmica* clássica das variáveis eletrônicas e nucleares [32]. É importante notar que os orbitais KS $\psi_i(\vec{r}; t)$, e não os elétrons, são considerados como variáveis clássicas.

A CPMD fornece um algoritmo que é muito eficiente do ponto de vista computacional porque, na evolução das variáveis eletrônicas, não é necessário minimizar E (cálculo autoconsistente da estrutura eletrônica do estado fundamental) explicitamente para cada configuração nuclear [32]. A evolução dinâmica do sistema nuclear gerada com a CPMD aproxima bem uma evolução com energia (do sistema clássico) conservada e as forças que atuam nos núcleos são indistinguíveis daquelas obtidas da PES, sempre que exista um desacoplamento adiabático entre as variáveis eletrônicas e nucleares [32] (Seção 2.2.3). A geometria de equilíbrio pode ser obtida com a CPMD utilizando a técnica de recozimento simulado (Seção 2.2.4). No presente trabalho utilizamos a CPMD para determinar as geometrias de equilíbrio de dois sistemas metálicos, a superfície $Au(111)$ não reconstruída e uma monocamada auto-organizada de metanotiolato CH_3S adsorvida em $Au(111)$.

2.2.2 Lagrangeana Fictícia e Equações de Movimento

Na abordagem de Car e Parrinello, a evolução dinâmica clássica das variáveis eletrônicas e nucleares é descrita pela Lagrangeana:

³A energia de repulsão núcleo-núcleo pode ser adicionada a E^{KS} após o cálculo autoconsistente das equações de Kohn-Sham ou pode ser incluída na definição de \mathcal{H}^{KS} , a energia total E será a mesma [28].

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = & \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \sum_i m_\psi f_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E[\{\vec{R}_I\}, \{\psi_i\}] \\ & + \sum_{i,j} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \Lambda_{ji}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

O primeiro termo é a energia cinética dos núcleos, com massas M_I e velocidades $\dot{\vec{R}}_I$. O segundo termo é a energia cinética (clássica) fictícia das funções de onda eletrônicas (levando em consideração a ocupação dupla dos ψ_i). Esta quantidade não tem relação com a energia cinética quântica física e por isso é chamada de fictícia. m_ψ é um parâmetro de massa (fictícia) e $\dot{\psi}_i$ é a derivada temporal da função de onda. Notamos que na Eq. (2.7) temos utilizado a extensão da formulação de Kohn-Sham para números de ocupação variáveis $\{f_i\}$, que possuem a forma da distribuição de Fermi-Dirac, introduzida por Janak [34] (na Seção 3.3.2 discutimos a necessidade de utilizar números de ocupação variáveis no cálculo de sistemas metálicos). O terceiro termo é a energia total $E = E^{KS} + E_{n-n}$, que é um funcional de $\{\psi_i\}$ (logo, de ρ) e $\{\vec{R}_I\}$, e representa a energia potencial para este sistema clássico. O último termo é uma restrição de ortonormalidade para as funções de onda, implementada usando a técnica de multiplicadores de Lagrange Λ_{ji} ; esta restrição é equivalente aos vínculos da mecânica clássica, que não realizam trabalho sobre o sistema e a sua presença não origina dissipação [32]. Notamos que os $\{\psi_i\}$ são, em geral, diferentes dos orbitais KS. A inclusão da dinâmica fictícia dos $\{\psi_i\}$ na Lagrangeana de Born-Oppenheimer [35]: $\mathcal{L}_{BO} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 - E[\{\vec{R}_I\}, \rho]$, tem motivado que a Lagrangeana \mathcal{L}_{CP} também seja conhecida como Lagrangeana fictícia.

As equações de movimento resultantes de \mathcal{L}_{CP} são:

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = - \frac{\partial E[\{\vec{R}_I\}, \{\psi_i\}]}{\partial \vec{R}_I} = - \nabla_I E[\{\vec{R}_I\}, \{\psi_i\}] = \vec{F}_I, \quad (2.8)$$

$$m_\psi |\ddot{\psi}_i\rangle = \frac{1}{f_i} \left[- \frac{\delta E[\{\vec{R}_I\}, \{\psi_i\}]}{\delta \langle \psi_i |} + \sum_j |\psi_j\rangle \Lambda_{ji} \right] = - \mathcal{H}^{KS} |\psi_i\rangle + \frac{1}{f_i} \sum_j |\psi_j\rangle \Lambda_{ji}. \quad (2.9)$$

Estas equações acopladas descrevem a evolução *simultânea* das variáveis nucleares, $\{\vec{R}_I\}$, e eletrônicas, $\{\psi_i\}$. Assim, a cada passo temporal, os $\{\vec{R}_I\}$ evoluem mediante forças \vec{F}_I obtidas da estrutura eletrônica instantânea e, simultaneamente, os $\{\psi_i\}$ evoluem adaptando-se à configuração nuclear instantânea, sem precisar minimizar explicitamente a energia total E mediante

ciclos de autoconsistência. Contudo, a dinâmica fictícia gerada pela Eq. (2.9), com a restrição de ortonormalidade, é em geral diferente da evolução dos $\{\psi_i\}$ na PES (do estado fundamental), logo, os \vec{F}_I , Eq. (2.8), são em geral diferentes das forças obtidas da PES. Somente quando, a cada passo temporal, os $\{\psi_i\}$ permanecem próximos das soluções autoconsistentes das equações de Kohn-Sham (os orbitais KS), a evolução dos $\{\vec{R}_I\}$ será uma boa aproximação para as trajetórias físicas obtidas da PES [32].

A seguir, vamos descrever brevemente a forma como as forças que atuam nos núcleos \vec{F}_I , Eq. (2.8), são calculadas quando uma base de ondas planas é utilizada. Em princípio, devemos utilizar o teorema de Hellmann-Feynman [36]: $\nabla_I E[\{\vec{R}_I\}, \{\psi_i\}] = \nabla_I \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \nabla_I \mathcal{H} | \Psi \rangle$, onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano do sistema eletrônico (também pode ser \mathcal{H}^{KS}) e Ψ é uma autofunção de \mathcal{H} (que fornece a densidade ρ exata). No entanto, num cálculo *ab initio*, a densidade obtida nunca é exata e, então, correções devem ser adicionadas à força de Hellmann-Feynman. Uma correção é originada pela utilização de uma base incompleta (finita) e outra, pela não autoconsistência de ρ [37]. A primeira correção, também conhecida como força de Pulay, desaparece quando a autofunção calculada é exata ou quando a base que expande as autofunções não depende das coordenadas nucleares $\{\vec{R}_I\}$, por exemplo, uma base de ondas planas. A segunda correção não precisa ser avaliada quando os graus de liberdade eletrônicos e nucleares evoluem simultaneamente [37], como é o caso na CPMD. Portanto, as forças \vec{F}_I podem ser calculadas utilizando o teorema de Hellmann-Feynman quando a CPMD e uma base de ondas planas são utilizadas [38].

2.2.3 Dinâmica Molecular e Desacoplamento Adiabático

Numa simulação de dinâmica molecular, a energia total do sistema (clássico) deve permanecer constante. A partir da definição de \mathcal{L}_{CP} , Eq. (2.7), é possível identificar uma constante do movimento do sistema ($\{\vec{R}_I\}$ e $\{\psi_i\}$), a energia total:

$$\begin{aligned} E_{cons} &= \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \sum_i m_\psi f_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + E[\{\vec{R}_I\}, \{\psi_i\}] \\ &= T_n + T_\psi + E = E_{fis} + T_\psi. \end{aligned} \quad (2.10)$$

E_{fis} é a energia física do sistema nuclear e eletrônico (note-se que corresponde à energia total do sistema descrito por \mathcal{L}_{BO}). A conservação de E_{cons} não

tem uma interpretação física direta. No entanto, sempre que $T_\psi \ll E_{fis}$, E_{fis} será quase constante e, então, é possível aproximar uma dinâmica molecular microcanônica ($E_{fis} = const$), que simulará efetivamente as trajetórias nucleares se as forças \vec{F}_I , Eq. (2.8), são muito próximas das forças obtidas da PES [32].

Uma simulação CPMD é efetuada integrando numericamente as Eqs. (2.8) e (2.9) partindo de uma configuração nuclear inicial $\vec{R}_I(t=0)$ com o sistema eletrônico o mais próximo possível do seu estado fundamental $\psi_i(\vec{r}; t=0)$ e condições iniciais apropriadas para as velocidades $\dot{\vec{R}}_I(0)$ e $\dot{\psi}_i(\vec{r}; 0)$. Sempre que m_ψ seja suficientemente pequena (funções de onda “leves”) e T_ψ permaneça muito pequena, as trajetórias nucleares resultantes aproximarão a dinâmica de Born-Oppenheimer [32]. Logo, numa simulação CPMD, o sistema ($\{\vec{R}_I\}$ e $\{\psi_i\}$) deve permanecer num estado metaestável com duas temperaturas: a temperatura (fictícia, associada com T_ψ) das variáveis eletrônicas, que deve ser muito baixa para aproximar o estado fundamental, e a temperatura (física) dos núcleos [33]. Este é o desacoplamento adiabático das variáveis nucleares e eletrônicas que permite simular a dinâmica dos núcleos a uma temperatura determinada com os elétrons muito próximos da PES (do estado fundamental).

Em sistemas com *gap* de energia (que separa os níveis de energia eletrônicos ocupados dos desocupados) grande, uma simulação CPMD (com escolha apropriada do passo temporal) fornece uma energia E_{cons} bem conservada e uma energia E_{fis} que oscila com uma amplitude muito pequena em torno do seu valor médio, que permanece constante dentro da precisão do algoritmo de integração; logo, em média, a dinâmica dos núcleos mantém E_{fis} constante. A oscilação é proveniente de T_ψ (que representa a “agitação” dos $\{\psi_i\}$) e pode ser decomposta em duas componentes, uma de baixa frequência que corresponde à sincronização com a frequência de vibração dos núcleos e outra (superposta) de alta frequência proveniente da dinâmica intrínseca dos $\{\psi_i\}$. As oscilações de alta frequência correspondem às oscilações dos graus de liberdade eletrônicos (os coeficientes da expansão dos $\{\psi_i\}$ numa base) em torno do estado fundamental instantâneo, que representa o mínimo de energia para o sub-sistema dos $\{\psi_i\}$, e são originadas pela mudança de posição do estado fundamental (na PES) como resultado da evolução dos $\{\vec{R}_I\}$. Estas oscilações de alta frequência permitem que os $\{\psi_i\}$ possam seguir a evolução lenta das variáveis nucleares permanecendo, em média, muito próximos do estado fundamental e que a transferência irreversível de energia entre os $\{\psi_i\}$ e $\{\vec{R}_I\}$ seja lenta (sempre que exista um *gap* de energia grande) [32]. Como as forças \vec{F}_I dependem continuamente dos $\{\psi_i\}$, Eq. (2.8), então, também apresentam oscilações de baixa e alta frequência em torno do valor correto

proveniente da PES, no entanto, os desvios são muito pequenos e oscilatórios.

Para que as simulações CPMD sobre períodos de tempo longos produzam resultados físicos, a transferência irreversível de energia deve ser lenta, porque ela equilibra termicamente os $\{\psi_i\}$ e $\{\vec{R}_I\}$, ou seja, aquece os $\{\psi_i\}$ (afastamento da PES) e esfria os $\{\vec{R}_I\}$. Em metais, a transferência de energia é muito difícil de controlar porque não existe *gap* de energia. Nestos casos, um método que controle as temperaturas dos $\{\psi_i\}$ e $\{\vec{R}_I\}$ pode ser utilizado, por exemplo, o método dos termostatos de Blöchl e Parrinello [39].

2.2.4 Geometria de Equilíbrio: Recozimento Simulado

Para o cálculo da geometria de equilíbrio (aquela configuração nuclear cuja energia na PES é um mínimo global) a CPMD utiliza a técnica de recozimento simulado [33]. Nesta técnica, o mínimo da energia total $E[\{\vec{R}_I\}, \{\psi_i\}]$ é obtido mediante o resfriamento simultâneo dos $\{\psi_i\}$ e $\{\vec{R}_I\}$ até temperaturas muito próximas de zero. Para retirar energia cinética (diminuir a temperatura) do sistema, constantes de atrito clássicas são acopladas às equações de movimento:

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = - \frac{\partial E[\{\vec{R}_I\}, \{\psi_i\}]}{\partial \vec{R}_I} - \alpha_R M_I \dot{\vec{R}}_I, \quad (2.11)$$

$$m_\psi \ddot{\psi}_i = -\mathcal{H}^{\text{KS}} |\psi_i\rangle + \frac{1}{f_i} \sum_j |\psi_j\rangle \Lambda_{ji} - \alpha_\psi m_\psi \dot{\psi}_i, \quad (2.12)$$

onde α_R e α_ψ são as constantes de atrito para os $\{\vec{R}_I\}$ e $\{\psi_i\}$, respectivamente. Variando α_R e α_ψ é possível controlar o resfriamento do sistema. Na Seção 3.3.1 e no Apêndice descrevemos a forma como temos minimizado, por etapas, a energia total E para determinar as geometrias de equilíbrio da superfície $Au(111)$ não reconstruída e de uma monocamada auto-organizada de CH_3S adsorvida em $Au(111)$.

Note-se que quando o sistema tem sido resfriado totalmente, $\ddot{\psi}_i = 0$ e, então, a Eq. (2.9) é, a menos de uma transformação unitária, idêntica às equações de Kohn-Sham (a equação resultante representa a minimização de $E[\rho]$ com relação aos orbitais KS sujeitos à restrição de ortonormalidade) e os autovalores da matriz Λ_{ji} coincidem com os autovalores KS [33]; os orbitais KS são obtidos aplicando uma transformação unitária apropriada aos $\{\psi_i\}$ [35]. Portanto, se $\{\vec{R}_I\}$ é a geometria de equilíbrio ($\dot{\psi}_i = 0$), a Lagrangeana \mathcal{L}_{CP} , Eq. (2.7), descreve um sistema físico real, cujo ponto representativo no espaço configuracional pertence à PES (e é o mínimo) [33].

2.3 O Método PAW

2.3.1 Introdução

O método Projector-Augmented Wave (PAW) desenvolvido por Blöchl [40] é um método *ab initio all-electron* (segundo a notação usual da literatura), dentro do formalismo da DFT [29], na formulação de Kohn-Sham [30]. Uma abordagem *all-electron* (AE) trata explicitamente *todos* os elétrons (caroço e valência) do sistema e dá acesso à função de onda *completa* (em todo o espaço), que é chamada de função de onda AE. Isto é essencial para o cálculo de propriedades que dependam da densidade eletrônica na região perto do núcleo, tais como parâmetros hiperfinos; vide Petrilli *et al.* [41] para uma aplicação do método PAW ao cálculo de gradientes de campo elétrico no núcleo. A função de onda AE é o orbital KS, $|\psi_i\rangle$, e possui uma forma característica em regiões diferentes do espaço. Perto do núcleo, oscila rapidamente devido ao forte potencial atrativo do núcleo e apresenta uma estrutura nodal. Longe do núcleo, na região intersticial, chamada também de região de ligação, é suave. Logo, é conveniente expandir $|\psi_i\rangle$ numa base apropriada em cada região do espaço. No PAW, a função de onda AE é expandida *efetivamente* em bases diferentes dentro e fora de uma região de *augmentation*⁴, Ω_I , centrada no átomo: fora de Ω_I , em ondas planas e, dentro de Ω_I , em ondas parciais fixas que são importadas de cálculos atômicos (átomo isolado). Para conseguir isto, o método PAW constrói as funções de onda AE $|\psi_i\rangle$ a partir de uma *pseudo* função de onda $|\tilde{\psi}_i\rangle$ que se estende por todo o espaço e é suave. Conseqüentemente, $|\tilde{\psi}_i\rangle$ pode ser calculada utilizando uma base de ondas planas⁵ e depois, *transformada* em $|\psi_i\rangle$. O método PAW pode ser implementado na dinâmica molecular *ab initio* de Car e Parrinello, aproveitando as vantagens de utilizar uma base de ondas planas. Desta forma, como Blöchl comenta [40]: “Os primeiros cálculos de dinâmica molecular de energia conservada baseados nas funções de onda completas foram possíveis”. Nesta seção vamos descrever os aspectos importantes do método, sendo que todos os detalhes encontram-se no trabalho original de Blöchl [40], cuja nomenclatura seguimos aqui.

⁴A região de *augmentation* corresponde à esfera atômica ou “*muffin-tin*” dos métodos lineares [42] e à região de caroço dos métodos de pseudopotencial [43].

⁵O uso de ondas planas é computacionalmente vantajoso pois é possível aproveitar as formas simples que algumas expressões apresentam na representação de espaço real ou de espaço recíproco. Além do mais, os dois espaços estão conectados por transformadas de Fourier, que podem ser implementadas computacionalmente de forma eficiente, através de “transformadas rápidas de Fourier” (FFT).

2.3.2 Construção das Funções de Onda

A essência do método PAW está na construção das funções de onda AE, $|\psi_i\rangle$, que são decompostas em três componentes:

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_k |\phi_k\rangle \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i\rangle - \sum_k |\tilde{\phi}_k\rangle \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i\rangle. \quad (2.13)$$

O primeiro termo, $|\tilde{\psi}_i\rangle$, é chamado de *pseudo* função de onda. $|\tilde{\psi}_i\rangle$ é suave e se estende por todo o espaço, então, pode ser representada como uma expansão em ondas planas. $|\tilde{\psi}_i\rangle$ é idêntica à função de onda AE fora da região de *augmentation*, Ω_I , e uma continuação suave dentro. Logo, $|\tilde{\psi}_i\rangle$ pode ser identificada com a função envelope dos métodos lineares [42] ou com a pseudofunção de onda dos métodos de pseudopotencial [43]. O segundo termo representa a expansão de $|\psi_i\rangle$ em ondas parciais AE, $|\phi_k\rangle$, com coeficientes $\langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i\rangle$. As $|\phi_k\rangle$ são soluções para o átomo isolado (Seção 2.3.4) e são funções fixas. O terceiro termo representa a expansão de $|\psi_i\rangle$ em *pseudo* ondas parciais, $|\tilde{\phi}_k\rangle$, também com coeficientes $\langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i\rangle$. As $|\tilde{\phi}_k\rangle$ são construídas a partir das $|\phi_k\rangle$ utilizando a abordagem de pseudopotencial no átomo isolado (Seção 2.3.4) e também são fixas. $\langle \tilde{p}_k |$ são as funções *projetoras* ou *projetores* que determinam os coeficientes das expansões em ondas parciais. Os $|\tilde{p}_k\rangle$ são construídos a partir das $|\tilde{\phi}_k\rangle$ (Seção 2.3.4) e também são fixos. Na Seção 2.3.3 mostramos que os coeficientes de ambas as expansões em ondas parciais são os mesmos. Notamos que a Eq. (2.13) está definida para uma base *completa* de ondas parciais; $|\tilde{\psi}_i\rangle$ é expandida numa base *completa* de ondas planas. Portanto, o primeiro e o terceiro termo da Eq. (2.13) se cancelam formalmente.

O índice de somatória k se refere aos sítios atômicos I , aos números quânticos de momento angular por sítio l e m e ao número de ondas parciais por momento angular por sítio n , isto é, $k \equiv I, l, m, n$.

Na prática, é impossível utilizar uma base completa (infinita) de ondas parciais e de ondas planas. Por esta razão, é interessante analisar o comportamento da Eq. (2.13) quando uma base incompleta de ondas parciais é utilizada. Para um melhor entendimento, na Figura 2.1 sugerimos uma representação esquemática da Eq. (2.13) para um sítio I , quando uma base incompleta de ondas parciais é utilizada. Em princípio, podemos supor que $|\tilde{\psi}_i\rangle$ está expandida numa base completa de ondas planas, logo, o primeiro termo da Eq. (2.13) será exato. O segundo termo, a expansão de $|\psi_i\rangle$ em ondas parciais AE $|\phi_k\rangle$ (centradas no sítio I) deve poder descrever bem $|\psi_i\rangle$ apenas dentro de Ω_I . O terceiro termo, a expansão de $|\tilde{\psi}_i\rangle$ em *pseudo* ondas parciais $|\tilde{\phi}_k\rangle$ (centradas no sítio I) deve poder descrever bem $|\tilde{\psi}_i\rangle$ apenas dentro de Ω_I . Por outro lado, $|\tilde{\psi}_i\rangle$ é idêntica a $|\psi_i\rangle$ fora de Ω_I e os $|\tilde{\phi}_k\rangle$ são

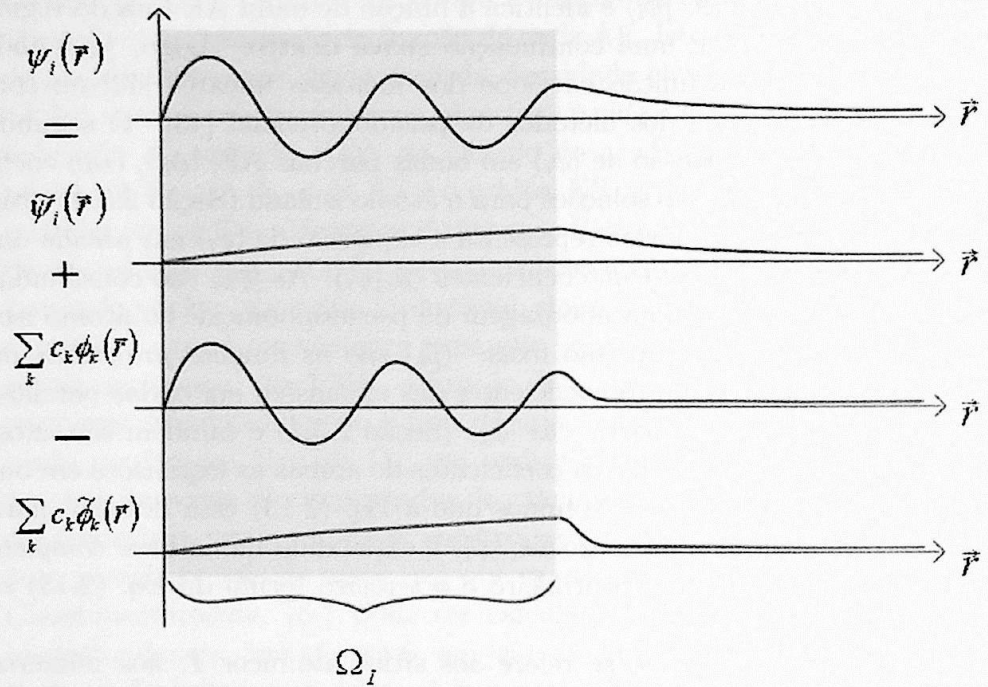


Figura 2.1: Representação esquemática da Eq. (2.13) para um sítio I , quando uma base incompleta (truncada) de ondas parciais é utilizada. Notamos que $|\phi_k\rangle$ e $|\tilde{\phi}_k\rangle$ são definidas apenas dentro de Ω_I (Seção 2.3.3). No entanto, o resultado da nossa análise não é alterado se consideramos $|\phi_k\rangle$ e $|\tilde{\phi}_k\rangle$ em todo o espaço.

idênticos aos $|\phi_k\rangle$ fora de Ω_I por construção. Se os coeficientes das expansões em ondas parciais fossem os mesmos, então, o segundo e o terceiro termo se cancelam exatamente fora de Ω_I . O cancelamento do primeiro e do terceiro termo dentro de Ω_I não ocorre porque depende da qualidade da expansão de $|\tilde{\psi}_i\rangle$ em $|\tilde{\phi}_k\rangle$, no entanto, a diferença é usualmente muito pequena (ver Seção 2.3.7). Portanto, haverá um cancelamento de termos dentro e fora de Ω_I que permitirá que $|\psi_i\rangle$ possa ser descrita *efetivamente* em ondas parciais AE $|\phi_k\rangle$ dentro de Ω_I e em ondas planas fora de Ω_I :

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle \quad \text{fora de } \Omega_I \quad (2.14)$$

e

$$|\psi_i\rangle = \sum_k |\phi_k\rangle \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i \rangle \quad \text{dentro de } \Omega_I. \quad (2.15)$$

Uma outra forma de entender o comportamento da Eq. (2.13), quando uma base incompleta de ondas parciais é utilizada, é considerar o último termo da equação como uma função que deverá permitir que as Eqs. (2.14) e (2.15) sejam satisfeitas, levando em consideração que as ondas planas (e possivelmente as ondas parciais) se estendem em todo o espaço. Para esta função sugerimos o nome: *função de correção*. Quando somamos os dois primeiros termos da Eq. (2.13), obtemos $|\psi_i\rangle$ fora de Ω_I e uma (boa) representação de $|\psi_i\rangle$ dentro de Ω_I (Figura 2.1). Mas também obtemos a parte de $|\tilde{\psi}_i\rangle$ dentro de Ω_I e a expansão (pobre) de $|\psi_i\rangle$ em $|\phi_k\rangle$ fora de Ω_I , que devem ser canceladas quando a *função de correção* é subtraída:

$$\sum_k |\tilde{\phi}_k\rangle \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i \rangle = \sum_k |\phi_k\rangle \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i \rangle \quad \text{fora de } \Omega_I \quad (2.16)$$

e

$$\sum_k |\tilde{\phi}_k\rangle \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i \rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle \quad \text{dentro de } \Omega_I. \quad (2.17)$$

Na Seção 2.3.3 mostramos que $|\phi_k\rangle$, $|\tilde{\phi}_k\rangle$ e $\langle \tilde{p}_k |$ são definidas apenas dentro de Ω_I , isto simplifica a nossa análise apenas na remoção do cancelamento trivial (se os coeficientes são os mesmos) das expansões em $|\phi_k\rangle$ e $|\tilde{\phi}_k\rangle$ fora de Ω_I , Eq. (2.16).

Notamos que a Eq. (2.13) é válida somente para elétrons de valência. Os elétrons de “caroço” (*core electrons*) são tratados de forma análoga.

Elétrons de Carço

Os elétrons de carço pertencem as camadas mais internas do átomo e são muito menos perturbados pelo meio externo que os elétrons de valência. Por este motivo, os elétrons de carço serão tratados dentro da aproximação de “carço congelado”. Nesta aproximação, a densidade dos elétrons de carço é mantida constante com relação ao átomo isolado correspondente. No método PAW os estados de carço são importados do átomo isolado. As funções de onda AE de carço $|\psi_i^c\rangle$ podem ser expressas de forma similar às funções de onda de valência, isto é, decompostas em três contribuições:

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad i = 1, \dots, N_c, \quad (2.18)$$

onde N_c é o número de estados de carço. $|\tilde{\psi}_i^c\rangle$ é a *pseudo* função de onda de carço, que é idêntica a $|\psi_i^c\rangle$ fora de Ω_I e suave dentro. Em geral, a região de *augmentation* está definida de forma que os $|\psi_i^c\rangle$ estejam contidos dentro de Ω_I , no entanto, uma pequena parte pode ficar, eventualmente, fora de Ω_I . $|\phi_i^c\rangle$ é uma (única) onda parcial AE de carço, que é idêntica a $|\psi_i^c\rangle$ e está expressa como uma função radial vezes harmônicos esféricos. $|\tilde{\phi}_i^c\rangle$ é uma (única) *pseudo* onda parcial de carço, que é idêntica a $|\psi_i^c\rangle$ e também está expressa como uma função radial vezes harmônicos esféricos. Note-se que, ao contrário dos estados de valência, não é necessário definir *projetores* para os estados de carço porque os coeficientes das ondas parciais são sempre iguais à unidade.

2.3.3 Operador de Transformação

Na prática, apenas as $|\tilde{\psi}_i\rangle$ (de valência) são calculadas autoconsistentemente em todo o espaço, utilizando uma base de ondas planas (finita), e depois são *transformadas* em $|\psi_i\rangle$. Na Eq. (2.13) existe um operador de transformação \mathcal{T} :

$$|\psi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}_i\rangle = \left[1 + \sum_k |\phi_k\rangle\langle\tilde{p}_k| - \sum_k |\tilde{\phi}_k\rangle\langle\tilde{p}_k| \right] |\tilde{\psi}_i\rangle. \quad (2.19)$$

Nesta seção vamos descrever formalmente a forma como \mathcal{T} é construído e algumas conseqüências importantes para a implementação do método provenientes desta construção. Para isto, será necessário considerar bases completas de ondas parciais e de ondas planas.

Inicialmente, devemos considerar o espaço de Hilbert de todas as funções de onda AE de valência do sistema, $|\psi_i\rangle$ (ortogonais às funções de onda de carço), e o *pseudo* espaço de Hilbert de todas as correspondentes *pseudo* funções de onda, $|\tilde{\psi}_i\rangle$. O operador de transformação \mathcal{T} permite relacionar os

elementos desses dois espaços de Hilbert. Para o átomo isolado, as funções de onda AE de valência são as ondas parciais AE, $|\phi_k\rangle$, e as correspondentes *pseudo* funções de onda são as *pseudo* ondas parciais, $|\tilde{\phi}_k\rangle$. De aqui em diante, todas as quantidades relacionadas com a *pseudo* representação das funções de onda serão indicadas por um til.

Se \mathcal{T} deve modificar $|\tilde{\psi}_i\rangle$ apenas dentro de Ω_I (em cada sítio I do sistema), para que $|\psi_i\rangle$ resultante possua a estrutura nodal correta, então, \mathcal{T} pode ser expressado como o operador identidade mais uma somatória de operadores localizados \mathcal{S}_I , isto é, operadores definidos apenas dentro de cada Ω_I :

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_I \mathcal{S}_I. \quad (2.20)$$

Note-se que, em geral, os \mathcal{S}_I são diferentes para cada sítio I . Como \mathcal{S}_I está definido para cada sítio I de forma independente, podemos considerar a ação de \mathcal{T} nas soluções $|\phi_k\rangle$ para o átomo isolado. No átomo isolado, \mathcal{T} terá apenas uma contribuição local \mathcal{S}_I proveniente do único átomo I do sistema, então:

$$|\phi_k\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\phi}_k\rangle = (1 + \mathcal{S}_I)|\tilde{\phi}_k\rangle, \quad (2.21)$$

onde $k \equiv I, l, m, n$ e I é fixo. Devemos destacar a importância da Eq. (2.21), ela define a forma como os elementos do *pseudo* espaço de Hilbert são *transformados* nos elementos do espaço de Hilbert. A partir desta equação é possível definir \mathcal{S}_I para o sítio I :

$$\mathcal{S}_I|\tilde{\phi}_k\rangle = |\phi_k\rangle - |\tilde{\phi}_k\rangle \quad \text{dentro de } \Omega_I. \quad (2.22)$$

Como \mathcal{S}_I está definido apenas dentro de Ω_I , então, $|\phi_k\rangle$ e $|\tilde{\phi}_k\rangle$ também são definidas apenas dentro de Ω_I .

Consideremos agora um sistema mais geral, com número arbitrário de átomos. Sabemos que, dentro de cada Ω_I do sistema, a Eq. (2.21) é válida. Se expandimos $|\tilde{\psi}_i\rangle$ em uma base completa de $|\tilde{\phi}_k\rangle$ dentro de cada Ω_I (I fixo):

$$|\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_{(I),l,m,n} |\tilde{\phi}_k\rangle c_k \quad \text{dentro de } \Omega_I, \quad (2.23)$$

então:

$$|\psi_i\rangle = (1 + \mathcal{S}_I)|\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_{(I),l,m,n} (1 + \mathcal{S}_I)|\tilde{\phi}_k\rangle c_k = \sum_{(I),l,m,n} |\phi_k\rangle c_k \quad \text{dentro de } \Omega_I, \quad (2.24)$$

com os *mesmos* coeficientes c_k . Esta é uma conseqüência direta da Eq. (2.21) e do uso de uma base completa de $|\tilde{\phi}_k\rangle$ dentro de Ω_I , para qualquer I . Obviamente, os c_k não são *transformados* porque não pertencem ao *pseudo* espaço de Hilbert (são escalares). É simples generalizar as Eqs. (2.23) e (2.24) para *todos* os sítios I do sistema porque, em princípio, cada sítio é independente. Dessa forma, podemos obter a estrutura nodal correta de $|\psi_i\rangle$ em cada sítio I (dentro de Ω_I) a partir de $|\tilde{\psi}_i\rangle$. Falta definir, ainda, a forma dos c_k .

\mathcal{T} deve ser uma *transformação linear*, logo, os coeficientes c_k devem ser funcionais lineares de $|\tilde{\psi}_i\rangle$. A escolha mais simples para o funcional linear é o produto escalar de $|\psi_i\rangle$ com alguma função fixa [40]:

$$c_k = \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i \rangle. \quad (2.25)$$

As funções fixas $\langle \tilde{p}_k |$ são chamadas de *projetores* e, para cada $|\tilde{\phi}_k\rangle$, existe um único *projetor* $|\tilde{p}_k\rangle$ (Seção 2.3.4). Logo, os $\langle \tilde{p}_k |$ também são definidos apenas dentro de Ω_I e são fixos. Das Eqs. (2.23) e (2.25) obtemos a seguinte condição para os *projetores*:

$$\sum_{(I),l,m,n} |\tilde{\phi}_k\rangle \langle \tilde{p}_k | = 1 \quad \text{dentro de } \Omega_I, \quad (2.26)$$

onde temos considerado uma base completa de $|\tilde{\phi}_k\rangle$. A partir desta equação é possível obter as **relações de ortonormalidade**:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.27)$$

Note-se que tanto os $\langle \tilde{p}_k |$ quanto as $|\tilde{\phi}_k\rangle$ não precisam ser ortogonais dentro do próprio conjunto.

Finalmente, vamos obter a forma de \mathcal{T} . Começamos considerando a ação de S_I em $|\tilde{\psi}_i\rangle$ num único sítio atômico (I fixo) e utilizamos os resultados das Eqs. (2.23), (2.25) e (2.22):

$$S_I |\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_{(I),l,m,n} S_I |\tilde{\phi}_k\rangle \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i \rangle = \sum_{(I),l,m,n} (|\phi_k\rangle - |\tilde{\phi}_k\rangle) \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i \rangle \quad \text{dentro de } \Omega_I. \quad (2.28)$$

Notamos que \mathcal{T} é um operador definido em todo o espaço, incluindo todos os sítios I do sistema. Portanto, a ação de \mathcal{T} em $|\tilde{\psi}_i\rangle$, segundo as Eqs. (2.20) e (2.28), resulta em:

$$\mathcal{T} |\tilde{\psi}_i\rangle = \left[1 + \sum_I S_I \right] |\tilde{\psi}_i\rangle = \left[1 + \sum_k (|\phi_k\rangle - |\tilde{\phi}_k\rangle) \langle \tilde{p}_k | \right] |\tilde{\psi}_i\rangle \quad (2.29)$$

com $k \equiv I, l, m, n$. Este resultado é idêntico à Eq. (2.19).

Uma característica importante do método PAW é que a *transformação* $|\psi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}_i\rangle$ também é utilizada para as ondas parciais $|\phi_k\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\phi}_k\rangle$, Eq. (2.21). Portanto, dentro de Ω_I , a qualidade da descrição de $|\psi_i\rangle$ mediante $|\tilde{\phi}_k\rangle$ será a mesma que a de $|\psi_i\rangle$ mediante $|\phi_k\rangle$. Desta forma, é possível *recuperar* a estrutura nodal de $|\psi_i\rangle$ a partir da função suave $|\tilde{\psi}_i\rangle$ (dentro de Ω_I).

Como mencionado no início desta seção, somente as $|\tilde{\psi}_i\rangle$, funções suaves em todo o espaço, são calculadas autoconsistentemente utilizando uma base (finita) de ondas planas:

$$\langle r|\tilde{\psi}_i\rangle = \tilde{\psi}_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{\psi}_i(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (2.30)$$

Para sistemas cristalinos, o índice $i \equiv \vec{k}n$, onde n é o índice de banda e \vec{k} (vetor de onda Bloch) pertence à primeira zona de Brillouin. Assim, a solução autoconsistente das equações KS consiste na determinação dos coeficientes da expansão em ondas planas $\tilde{\psi}_i(\vec{G})$, Eq. (2.30). $|\phi_k\rangle$, $|\tilde{\phi}_k\rangle$ e $\langle\tilde{p}_k|$ permanecem fixas durante o cálculo. A estrutura nodal de $|\psi_i\rangle$ é, então, obtida *efetivamente* em cada sítio I (dentro de Ω_I) mediante os coeficientes $c_k = \langle\tilde{p}_k|\tilde{\psi}_i\rangle$ na Eq. (2.15), que mudam como consequência do processo de autoconsistência das $|\tilde{\psi}_i\rangle$.

2.3.4 Ondas Parciais e *Projetores*

Nesta seção vamos descrever como são obtidas as ondas parciais AE de valência $|\phi_k\rangle$, as *pseudo* ondas parciais $|\tilde{\phi}_k\rangle$ e os *projetores* $|\tilde{p}_k\rangle$, submetidos à **relação de ortonormalidade**, Eq. (2.27). Notamos que, segundo a Eq. (2.21), a forma particular como $|\tilde{\phi}_k\rangle$ é construída a partir de $|\phi_k\rangle$ determina a *transformação* entre os elementos do *pseudo* espaço de Hilbert e os elementos do espaço de Hilbert.

Ondas Parciais AE

As ondas parciais AE de valência $|\phi_k\rangle$ são expressas como uma função radial $|\chi_k\rangle$ vezes harmônicos esféricos $Y_{l,m}(\hat{r})$:

$$\langle r|\phi_k\rangle = \phi_k(\vec{r}) = \chi_k(r) Y_{l,m}(\hat{r}). \quad (2.31)$$

As funções radiais $|\chi_k\rangle$ são soluções da equação de Schrödinger radial para o átomo isolado:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_I^{at}\right)|\chi_k\rangle = \epsilon_k|\chi_k\rangle, \quad (2.32)$$

onde $v_I^{at}(r)$ é o potencial atômico autoconsistente AE que, na implementação utilizada no presente trabalho, incorpora efeitos escalar-relativísticos segundo a versão de Koelling e Harmon [44].

Para determinar os elementos da base (finita) de $|\phi_k\rangle$ procura-se um conjunto que descreva razoavelmente bem as propriedades de espalhamento da região da banda de valência do átomo isolado. A energia da primeira onda parcial AE por momento angular, $\epsilon_{I,l,m,1}$ ($n = 1$), é tipicamente escolhida como a energia do estado de valência ligado mais baixo do átomo isolado. Depois de examinar as propriedades de espalhamento para o átomo isolado com apenas uma onda parcial e determinar a energia onde as propriedades de espalhamento começam a se deteriorar, esse resultado é utilizado para escolher a energia da segunda onda parcial AE por momento angular, $\epsilon_{I,l,m,2}$ ($n = 2$). O número de ondas parciais AE é incrementado até que as propriedades de espalhamento da região da banda de valência sejam descritas satisfatoriamente. Segundo Blöchl [40], duas ondas parciais AE por momento angular ($n = 2$) fornecem uma descrição satisfatória na maioria dos casos. Este número corresponde as duas ondas parciais (por momento angular) utilizadas nos métodos lineares, que são a onda parcial e a sua derivada com relação à energia (ambas dependentes da energia) obtidas a uma energia fixa. Para descrever estados que estão muito acima da região da banda de valência o número de ondas parciais AE deverá ser subsequentelemente incrementado até obter-se a precisão desejada. Logo, as propriedades de espalhamento do átomo isolado podem, em princípio, ser melhoradas sistematicamente para uma região de energia mais extensa, incrementando o número de ondas parciais AE por momento angular.

Pseudo Ondas Parciais

As *pseudo* ondas parciais $|\tilde{\phi}_k\rangle$ são funções suaves (em todo o espaço), construídas a partir das ondas parciais AE $|\phi_k\rangle$ (soluções para o átomo isolado) segundo uma *transformação* que leva do espaço de Hilbert para o *pseudo* espaço de Hilbert. Na implementação do método PAW utilizada no presente trabalho, as $|\tilde{\phi}_k\rangle$ são construídas utilizando uma abordagem tipo pseudopotencial de norma conservada, desenvolvida por Hamann *et al.* [43]. Assim, as $|\tilde{\phi}_k\rangle$ são expressas como uma função radial $|\tilde{\chi}_k\rangle$ vezes harmônicos esféricos $Y_{l,m}(\hat{r})$:

$$\langle r|\tilde{\phi}_k\rangle = \tilde{\phi}_k(\vec{r}) = \tilde{\chi}_k(r)Y_{l,m}(\hat{r}), \quad (2.33)$$

onde as funções radiais $|\tilde{\chi}_k\rangle$ são soluções da equação de Schrödinger radial modificada e não relativística para o átomo isolado:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{w}_k\right)|\tilde{\chi}_k\rangle = \epsilon_k|\tilde{\chi}_k\rangle. \quad (2.34)$$

$\tilde{w}_k(r)$ é o pseudopotencial atômico suave, idêntico ao potencial atômico AE $v_I^{at}(r)$ fora de Ω_I . ϵ_k é a energia da onda parcial AE $|\phi_k\rangle$ correspondente.

Note-se também que a construção das $|\tilde{\phi}_k\rangle$ a partir das correspondentes $|\phi_k\rangle$ de valência não é única; outros métodos podem ser utilizados para construir as $|\tilde{\phi}_k\rangle$.

Projetores

Os *projetores* $|\tilde{p}_k\rangle$ são construídos a partir das *pseudo* ondas parciais $|\tilde{\phi}_k\rangle$ e depois são submetidos à **relação de ortonormalidade**, Eq. (2.27). Os $|\tilde{p}_k\rangle$ são também expressos como uma função radial $|\tilde{q}_k\rangle$ vezes harmônicos esféricos $Y_{l,m}(\hat{r})$:

$$\langle r|\tilde{p}_k\rangle = \tilde{p}_k(\vec{r}) = \tilde{q}_k(r)Y_{l,m}(\hat{r}), \quad (2.35)$$

e os $|\tilde{q}_k\rangle$ são obtidos diretamente das $|\tilde{\chi}_k\rangle$, segundo:

$$|\tilde{q}_k\rangle = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v}_k^{at} - \epsilon_k\right)|\tilde{\chi}_k\rangle, \quad (2.36)$$

onde $\tilde{v}_k^{at}(r)$ é um pseudopotencial atômico suave que tem relação com $\tilde{w}_k(r)$ (Ref. [40]) e $|\tilde{\chi}_k\rangle$ é a parte radial da *pseudo* onda parcial com energia ϵ_k .

Seguidamente, a **relação de ortonormalidade**, Eq. (2.27), é imposta. Para isto, os $|\phi_k\rangle$, $|\tilde{\phi}_k\rangle$ e $|\tilde{p}_k\rangle$ são modificados num processo recursivo tipo Gram-Schmidt. A seguir, vamos descrever as etapas do processo recursivo tipo Gram-Schmidt que devem ser lidas como se fossem as partes de um programa e não como identidades matemáticas [40]. Começamos com a onda parcial de índice k mais baixo:

1. Se $\langle \tilde{p}_i|\tilde{\phi}_j\rangle = \delta_{ij}$ para $i, j < k$ então $|\tilde{p}_k\rangle$ é ortogonalizado a todas as *pseudo* ondas parciais $|\tilde{\phi}_j\rangle$:

$$|\tilde{p}_k\rangle = |\tilde{p}_k\rangle - \sum_{j=1}^{k-1} |\tilde{p}_j\rangle\langle \tilde{\phi}_j|\tilde{p}_k\rangle \quad (2.37)$$

2. Seguidamente, $|\phi_k\rangle$ e $|\tilde{\phi}_k\rangle$ são modificados para garantir a ortogonalidade de $|\tilde{\phi}_k\rangle$ com os *projetores* mais baixos $|\tilde{p}_j\rangle$:

$$|\phi_k\rangle = |\phi_k\rangle - \sum_{j=1}^{k-1} |\phi_j\rangle\langle \tilde{p}_j|\tilde{\phi}_k\rangle \quad (2.38)$$

$$|\tilde{\phi}_k\rangle = |\tilde{\phi}_k\rangle - \sum_{j=1}^{k-1} |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_k \rangle \quad (2.39)$$

3. Finalmente, é feita uma mudança em escala em $|\phi_k\rangle$, $|\tilde{\phi}_k\rangle$ e $|\tilde{p}_k\rangle$ de forma que $\langle \tilde{p}_k | \tilde{\phi}_k \rangle = 1$:

$$|\tilde{p}_k\rangle = |\tilde{p}_k\rangle / \langle \tilde{p}_k | \tilde{\phi}_k \rangle \cdot c \quad (2.40)$$

$$|\tilde{\phi}_k\rangle = |\tilde{\phi}_k\rangle / c \quad (2.41)$$

$$|\phi_k\rangle = |\phi_k\rangle / c \quad (2.42)$$

onde c é uma constante usada apenas para evitar problemas numéricos provenientes de *projetores* muito grandes e ondas parciais muito pequenas e vice-versa.

4. Uma vez que o conjunto $|\phi_k\rangle$, $|\tilde{\phi}_k\rangle$ e $|\tilde{p}_k\rangle$ tenha sido adequado de forma a obedecer a **relação de ortonormalidade**, executam-se os mesmos passos 1-4 com o conjunto seguinte $|\phi_{k+1}\rangle$, $|\tilde{\phi}_{k+1}\rangle$ e $|\tilde{p}_{k+1}\rangle$. Este processo recursivo termina quando todas as ondas parciais tiverem sido modificadas.

Finalizamos esta seção notando que, para o cálculo dos coeficientes das expansões em ondas parciais da Eq. (2.13), $\langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}_i \rangle$, os $|\tilde{p}_k\rangle$ são expandidos na mesma base de ondas planas utilizada para expandir as $|\tilde{\psi}_i\rangle$ [40]. As $\phi_k(\vec{r})$, $\tilde{\phi}_k(\vec{r})$ e $\tilde{p}_k(\vec{r})$ são funções em todo o espaço, no entanto, elas determinam a *transformação* de $|\tilde{\psi}_i\rangle$ em $|\psi_i\rangle$ dentro de Ω_I e, por essa razão, são definidas apenas dentro de Ω_I , Eq. (2.22). Portanto, somente as partes de $\phi_k(\vec{r})$, $\tilde{\phi}_k(\vec{r})$ e $\tilde{p}_k(\vec{r})$ dentro de Ω_I são utilizadas. Estas funções são importadas de cálculos atômicos e permanecem fixas durante o cálculo autoconsistente.

2.3.5 Valores Esperados, Energia Total

Uma característica do método PAW é a decomposição dos operadores, os valores esperados, *etc.* em três contribuições, de forma análoga às $|\psi_i\rangle$, Eq. (2.13). Vamos agora descrever como são calculados os valores esperados e daremos expressões explícitas para a densidade e a energia total. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada na Ref. [40].

Valores Esperados

Os valores esperados podem ser obtidos das funções de onda AE $|\psi_i\rangle$ (*recuperadas*) ou, equivalentemente, das *pseudo* funções de onda $|\tilde{\psi}_i\rangle$, segundo:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_i f_i \langle \psi_i | \mathcal{A} | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N_c} \langle \psi_i^c | \mathcal{A} | \psi_i^c \rangle \quad (2.43)$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_i | \mathcal{T}^\dagger \mathcal{A} \mathcal{T} | \tilde{\psi}_i \rangle + \sum_{i=1}^{N_c} \langle \psi_i^c | \mathcal{A} | \psi_i^c \rangle. \quad (2.44)$$

Aqui f_i são os números de ocupação dos estados de valência, N_c é o número de estados de caroço, $|\psi_i^c\rangle$ são os estados de caroço definidos segundo a Eq. (2.18), a primeira somatória é sobre os estados de valência e a segunda sobre os estados de caroço. A partir da Eq. (2.43), o valor esperado do operador \mathcal{A} é obtido usando $|\psi_i\rangle$ recuperada e o operador original \mathcal{A} . Equivalentemente, a partir da Eq. (2.44), o valor esperado do operador \mathcal{A} é obtido usando diretamente $|\tilde{\psi}_i\rangle$ e o *pseudo* operador $\tilde{\mathcal{A}} = \mathcal{T}^\dagger \mathcal{A} \mathcal{T}$, onde \mathcal{T} é o operador de transformação da Eq. (2.29).

O *pseudo* operador $\tilde{\mathcal{A}}$, pode ser decomposto em três contribuições, de forma análoga à $|\psi_i\rangle$, Eq. (2.13):

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{A}} &= \mathcal{T}^\dagger \mathcal{A} \mathcal{T} \\ &= \left[1 + \sum_k |\tilde{p}_k\rangle (\langle \phi_k | - \langle \tilde{\phi}_k |) \right] \mathcal{A} \left[1 + \sum_l (|\phi_l\rangle - |\tilde{\phi}_l\rangle) \langle \tilde{p}_l | \right] \\ &= \mathcal{A} + \sum_{k,l} |\tilde{p}_k\rangle \left[\langle \phi_k | \mathcal{A} | \phi_l \rangle - \langle \tilde{\phi}_k | \mathcal{A} | \tilde{\phi}_l \rangle \right] \langle \tilde{p}_l | \\ &= \mathcal{A} + \mathcal{A}^1 - \tilde{\mathcal{A}}^1, \end{aligned} \quad (2.45)$$

onde os dois termos denotados pelo sobrescrito 1 são chamados de termos de “um centro” (*one-centre terms*) porque estão definidos apenas dentro de Ω_I (para cada I). No entanto, a Eq. (2.45) é válida somente para operadores locais (ou semi-locais), tais como o operador de projeção do espaço real, $|r\rangle\langle r|$, o operador de *overlap*, \tilde{O} , ou o operador de energia cinética, $-\nabla^2/2$. Para operadores não-locais, aparecem termos adicionais (Ref. [40]).

Portanto, substituindo (2.44) em (2.45), a expressão para o valor esperado de um operador \mathcal{A} pode ser escrita como:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_i | \mathcal{A} | \tilde{\psi}_i \rangle + \sum_{k,l} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{p}_k \rangle \left[\langle \phi_k | \mathcal{A} | \phi_l \rangle - \langle \tilde{\phi}_k | \mathcal{A} | \tilde{\phi}_l \rangle \right] \langle \tilde{p}_l | \tilde{\psi}_i \rangle$$

$$+ \sum_{i=1}^{N_c} \langle \psi_i^c | \mathcal{A} | \psi_i^c \rangle. \quad (2.46)$$

Densidade

A densidade de carga (densidade eletrônica) $\rho(\vec{r})$ é o valor esperado do operador de projeção no espaço real, $|r\rangle\langle r|$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_c} |\psi_i^c(\vec{r})|^2 = \sum_i f_i \langle \psi_i | r \rangle \langle r | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N_c} \langle \psi_i^c | r \rangle \langle r | \psi_i^c \rangle. \quad (2.47)$$

Aplicando a Eq. (2.46), é possível obter $\rho(\vec{r})$ como o valor esperado do *pseudo* operador correspondente com relação às $|\tilde{\psi}_i\rangle$, particionado em três componentes, mais a densidade do carço:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \rho^1(\vec{r}) - \tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \rho^c(\vec{r}) \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_i | r \rangle \langle r | \tilde{\psi}_i \rangle \\ &\quad + \sum_{i,k,l} f_i \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{p}_k \rangle \langle \phi_k | r \rangle \langle r | \phi_l \rangle \langle \tilde{p}_l | \tilde{\psi}_i \rangle \\ &\quad - \sum_{i,k,l} f_i \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{p}_k \rangle \langle \tilde{\phi}_k | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_l \rangle \langle \tilde{p}_l | \tilde{\psi}_i \rangle \\ &\quad + \sum_{i=1}^{N_c} \langle \psi_i^c | r \rangle \langle r | \psi_i^c \rangle. \end{aligned} \quad (2.49)$$

$\tilde{\rho}(\vec{r})$, a *pseudo* densidade, é uma função suave expandida em ondas planas. $\rho^1(\vec{r})$ e $\tilde{\rho}^1(\vec{r})$ são a densidade local e a *pseudo* densidade local, respectivamente, definidas apenas dentro de Ω_I (para cada I), e dependem de $|\tilde{\psi}_i\rangle$ através dos coeficientes $\langle \tilde{\psi}_i | \tilde{p}_k \rangle$ e $\langle \tilde{p}_l | \tilde{\psi}_i \rangle$. Para que $\rho(\vec{r}) = \rho^1(\vec{r}) + \rho^c(\vec{r})$ dentro de Ω_I , $\tilde{\rho}^1(\vec{r})$ deve cancelar a parte de $\tilde{\rho}(\vec{r})$ nesta região.

Energia Total

O funcional energia total de Kohn-Sham $E = E^{KS} + E_{n-n}$, onde E^{KS} é a energia total eletrônica KS, Eq. (2.6), e E_{n-n} é a energia de repulsão núcleo-núcleo, pode ser re-escrito, colecionando todas as interações coulombianas (elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo) em um único termo, na forma:

$$\begin{aligned}
E[\{\tilde{\psi}_i\}, \{\tilde{R}_I\}] &= \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_i \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(\rho(\vec{r}) + \rho^Z(\vec{r}))(\rho(\vec{r}') + \rho^Z(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
&+ \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})].
\end{aligned} \tag{2.50}$$

Aqui as cargas pontuais nucleares são expressas como $\rho^Z(\vec{r}) = -\sum_I Z_I \delta(\vec{r} - \tilde{R}_I)$, onde Z_I é o número atômico ou carga nuclear. E é um funcional de ρ , que é construída a partir das $\{\psi_i\}$, que são recuperadas a partir das $\{\tilde{\psi}_i\}$. Assim como as $|\psi_i\rangle$, E também pode ser decomposta em três partes:

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1, \tag{2.51}$$

onde

$$\begin{aligned}
\tilde{E} &= \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_i \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(\tilde{\rho}(\vec{r}) + \hat{\rho}(\vec{r}))(\tilde{\rho}(\vec{r}') + \hat{\rho}(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
&+ \int d\vec{r} \tilde{\rho}(\vec{r}) \tilde{v}(\vec{r}) + \int d\vec{r} \tilde{\rho}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})],
\end{aligned} \tag{2.52}$$

$$\begin{aligned}
E^1 &= \sum_{i,k,l} f_i \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{p}_k \rangle \langle \phi_k | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_l \rangle \langle \tilde{p}_l | \tilde{\psi}_i \rangle + \sum_{i=1}^{N_c} \langle \psi_i^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i^c \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(\rho^1(\vec{r}) + \rho^Z(\vec{r}))(\rho^1(\vec{r}') + \rho^Z(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
&+ \int d\vec{r} \rho^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho^1(\vec{r})],
\end{aligned} \tag{2.53}$$

$$\tilde{E}^1 = \sum_{i,k,l} f_i \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{p}_k \rangle \langle \tilde{\phi}_k | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_l \rangle \langle \tilde{p}_l | \tilde{\psi}_i \rangle$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \hat{\rho}(\vec{r}))(\tilde{\rho}^1(\vec{r}') + \hat{\rho}(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
& + \int d\vec{r} \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \bar{v}(\vec{r}) + \int d\vec{r} \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\tilde{\rho}^1(\vec{r})]. \quad (2.54)
\end{aligned}$$

$\tilde{\rho}(\vec{r})$, $\rho^1(\vec{r})$ e $\tilde{\rho}^1(\vec{r})$ tem sido definidas previamente, Eqs. (2.48) e (2.49). Duas quantidades adicionais foram introduzidas aqui por motivos técnicos: a densidade de carga de “compensação” $\hat{\rho}(\vec{r})$ e o potencial $\bar{v}(\vec{r})$. A densidade de carga $\hat{\rho}(\vec{r})$ é introduzida para que a densidade de carga $[\rho^1(\vec{r}) + \rho^Z(\vec{r})] - [\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \hat{\rho}(\vec{r})]$, proveniente das expansões em ondas parciais dentro de Ω_I , possua momentos de multipolo eletrostático nulos⁶ e, conseqüentemente, não produza um potencial eletrostático fora de Ω_I (para cada sítio I) que possa interagir com outros sítios ou com as cargas fora de Ω_I . Esta última energia de interação tem sido transferida para \bar{E} . $\hat{\rho}(\vec{r})$ é construída como uma superposição de Gaussianas centradas nos sítios I ; uma descrição mais detalhada pode ser encontrada na Ref. [40].

A contribuição de $\bar{v}(\vec{r})$ para a energia total, proveniente das Eqs. (2.52) e (2.54), é formalmente nula. Se $\bar{v}(\vec{r})$ é um potencial arbitrário localizado apenas dentro de Ω_I , podemos usar o fato que a *pseudo* densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$ e a *pseudo* densidade local $\tilde{\rho}^1(\vec{r})$ são idênticas dentro de Ω_I quando uma base completa de $|\tilde{\phi}_k\rangle$ é utilizada, para mostrar que:

$$\sum_i f_i \left(\langle \tilde{\psi}_i | \bar{v} | \tilde{\psi}_i \rangle - \sum_{k,l} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\rho}_k \rangle \langle \tilde{\phi}_k | \bar{v} | \tilde{\phi}_l \rangle \langle \tilde{\rho}_l | \tilde{\psi}_i \rangle \right) = 0. \quad (2.55)$$

Como o potencial $\bar{v}(\vec{r})$ contribui somente se a base de $|\tilde{\phi}_k\rangle$ é incompleta, então, ele é utilizado para minimizar os erros de truncamento; uma descrição mais detalhada pode ser encontrada na Ref. [40].

2.3.6 Dinâmica dos Núcleos e das Funções de Onda

No presente trabalho utilizamos o código CP-PAW, na versão original de Blöchl [45], que é a implementação do método PAW na dinâmica molecular *ab initio* de Car e Parrinello [33] (Seção 2.2). Com a CPMD é possível calcular geometrias de equilíbrio e efetuar simulações de dinâmica molecular *ab initio* na PES. Na CPMD, as variáveis eletrônicas e nucleares evoluem *classicamente* e *simultaneamente*, mediante forças obtidas a cada passo temporal da estrutura eletrônica instantânea. As variáveis nucleares são as posições dos núcleos (átomos) $\{\vec{R}_I\}$. Consistente com o método PAW, as variáveis

⁶Uma distribuição de carga localizada produz um potencial fora da sua região de localização que depende somente dos momentos de multipolo eletrostáticos.

eletrônicas são as *pseudo* funções de onda de valência $\{\tilde{\psi}_i\}$ expandidas numa base de ondas planas, Eq. (2.30), onde os únicos graus de liberdade (variacionais) eletrônicos são os coeficientes da expansão em ondas planas $\tilde{\psi}_i(\vec{G})$. Para o cálculo das forças é necessário obter expressões para os operadores de *overlap* e Hamiltoniano, que daremos a seguir. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada na Ref. [40].

Operador de *Overlap*

O operador de *overlap* na representação AE é o operador identidade $\hat{1}$. O *pseudo* operador de *overlap* \tilde{O} pode ser obtido da Eq. (2.45):

$$\tilde{O} = 1 + \sum_{k,l} |\tilde{p}_k\rangle \left[\langle \phi_k | \phi_l \rangle - \langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \rangle \right] \langle \tilde{p}_l|. \quad (2.56)$$

Vemos assim que, no espaço de Hilbert, as ondas planas formam um conjunto de base ortogonal, porém, no *pseudo* espaço de Hilbert, as ondas planas não são mais ortogonais, porque o operador de *overlap* é diferente de $\hat{1}$ [40]. Esta é uma consequência direta da forma como as $|\tilde{\phi}_k\rangle$ são construídas a partir das $|\phi_k\rangle$, onde a condição de conservação de norma é relaxada⁷. Uma consequência importante da forma de \tilde{O} , (2.56), é que não é mais independente das coordenadas nucleares $\{\vec{R}_I\}$, o que faz aparecer forças adicionais atuando nos núcleos [40] (ver a seguir).

Operador Hamiltoniano

Consistente com a utilização das $|\tilde{\psi}_i\rangle$ como parâmetros variacionais no método PAW, é necessário utilizar o *pseudo* operador Hamiltoniano⁸ $\tilde{\mathcal{H}}^{KS}$ para obter as “forças” atuando nas $|\tilde{\psi}_i\rangle$, Eq. (2.9). A expressão para $\tilde{\mathcal{H}}^{KS}$, cuja obtenção envolve certa álgebra, assume a forma final (Ref. [40]):

$$\tilde{\mathcal{H}}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v}_{ef} + \sum_{k,l} |\tilde{p}_k\rangle \left[\langle \phi_k | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}^1 | \phi_l \rangle - \langle \tilde{\phi}_k | -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v}_{ef}^1 | \tilde{\phi}_l \rangle \right] \langle \tilde{p}_l|. \quad (2.57)$$

O potencial de Kohn-Sham AE v_{ef} também é separado em três contribuições:

$$v_{ef} = \tilde{v}_{ef} + v_{ef}^1 - \tilde{v}_{ef}^1. \quad (2.58)$$

⁷Se a norma é conservada, $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \rangle$, então, o *pseudo* operador de *overlap* \tilde{O} é o operador identidade $\hat{1}$

⁸As funções de onda e os operadores devem pertencer ao mesmo espaço de Hilbert. Como os parâmetros variacionais do PAW são as *pseudo* funções de onda $|\tilde{\psi}_i\rangle$, que pertencem ao *pseudo* espaço de Hilbert, então, devem ser usados os *pseudo* operadores $\tilde{\mathcal{A}}$.

O Algoritmo de Verlet

O código CP-PAW utiliza o algoritmo de Verlet [46] para integrar as equações de movimento das variáveis nucleares $\{\vec{R}_I\}$, Eq. (2.8), e eletrônicas $\{\tilde{\psi}_i\}$, Eq. (2.9). Vamos utilizar a seguinte notação para as variáveis (coordenadas) dependentes do tempo $x_i(t)$: Δ é o passo temporal, $x_i(0)$ é a posição atual, $x_i(-)$ é a posição anterior e $x_i(+)$, a posição posterior no tempo. O algoritmo de Verlet é:

$$x_i(+) = 2x_i(0) - x_i(-) + F_i(0) \frac{\Delta^2}{m_i}, \quad (2.59)$$

onde F_i é a força atuando na coordenada x_i e m_i é um parâmetro de massa. As coordenadas x_i , obtidas utilizando o algoritmo de Verlet, são exatas até a ordem $O(\Delta^3)$.

Propagação das Funções de Onda

As equações de movimento para as $|\tilde{\psi}_i\rangle$ da Eq. (2.9) são integradas segundo a Eq. (2.59), utilizando os *pseudo* operadores $\tilde{\mathcal{H}}^{KS}$ e $\tilde{\mathcal{O}}$:

$$|\tilde{\psi}_i(+)\rangle = 2|\tilde{\psi}_i(0)\rangle - |\tilde{\psi}_i(-)\rangle - \tilde{\mathcal{H}}^{KS}|\tilde{\psi}_i(0)\rangle \frac{\Delta^2}{m_\psi} + \frac{\Delta^2}{m_\psi f_i} \sum_j \tilde{\mathcal{O}}(0)|\tilde{\psi}_j(0)\rangle \Lambda_{ji}. \quad (2.60)$$

O último termo corresponde as "forças" provenientes da restrição (vínculo) de ortonormalidade para as $|\tilde{\psi}_i\rangle$. Os multiplicadores de Lagrange Λ_{ji} são determinados iterativamente de forma que as restrições sejam satisfeitas para o passo temporal seguinte (+) (Ref. [40]):

$$\langle \tilde{\psi}_i(+)|\tilde{\mathcal{O}}(+)|\tilde{\psi}_j(+)\rangle = \delta_{ij}. \quad (2.61)$$

Para isto, é necessário conhecer a configuração atômica seguinte. $\tilde{\mathcal{O}}$ depende da posição, Eq. (2.56), e, em geral, $\tilde{\mathcal{O}}(+)$ difere de $\tilde{\mathcal{O}}(0)$ se os \vec{R}_I estão evoluindo [40]. Este procedimento fornece trajetórias reversíveis, ou seja, exatamente simétricas sob inversão temporal, que é um requisito para obter conservação da energia numa simulação de dinâmica molecular. Consistente com a precisão do algoritmo de Verlet, as $|\tilde{\psi}_i\rangle$ são exatas até a ordem $O(\Delta^3)$.

Propagação dos Núcleos

As equações de movimento para as $\{\vec{R}_I\}$ da Eq. (2.8) são também integradas utilizando o algoritmo de Verlet da Eq. (2.59):

$$\vec{R}_I(+)=2\vec{R}_I(0)-\vec{R}_I(-)+\vec{F}_I(0)\frac{\Delta^2}{M_I}. \quad (2.62)$$

A $|\psi_i\rangle$ recuperada a partir da $|\tilde{\psi}_i\rangle$ mediante a Eq. (2.13) está constituída por ondas planas, que independem do sítio I , Eq. (2.14), e ondas parciais e projetores, que dependem do sítio I , Eq. (2.15). Esta dependência deve resultar em uma contribuição (forças de Pulay) às forças \vec{F}_I (ver Seção 2.2.2). Esta contribuição adicional às \vec{F}_I pode ser considerada como proveniente da perda de ortogonalidade das $|\tilde{\psi}_i\rangle$ (expandidas em ondas planas) quando os núcleos são deslocados ($|\tilde{\psi}_i\rangle$ mantidas fixas) e está expressa na dependência da posição de \tilde{O} , Eq. (2.56). Assim, chega-se à seguinte expressão para a força resultante atuando no núcleo [40]:

$$\vec{F}_I(0)=-\sum_i f_i\langle\tilde{\psi}_i|\nabla_I\tilde{\mathcal{H}}^{KS}|\tilde{\psi}_i\rangle+\sum_{i,j}\langle\tilde{\psi}_i|\nabla_I\tilde{O}|\tilde{\psi}_j\rangle\Lambda_{ji}. \quad (2.63)$$

Se os multiplicadores de Lagrange $\Lambda_{ji}(0)$ são conhecidos, não haverá dificuldade em integrar as equações de movimento dos \vec{R}_I . No entanto, como mencionado anteriormente, os Λ_{ji} serão calculados iterativamente somente após a determinação da nova configuração nuclear, utilizando $\tilde{O}(+)$. Para dar solução a este problema de referência circular, os $\Lambda_{ji}(0)$ usados para o cálculo das forças \vec{F}_I , Eq. (2.63), são extrapolados linearmente a partir dos dois passos temporais prévios $(-)$ e (-2) (Ref. [40]).

2.3.7 Aproximações

O método PAW, na forma descrita até aqui, é uma implementação exata da formulação de Kohn e Sham [30] da DFT [29] (dentro da aproximação de caroço congelado) porque são utilizadas bases completas de ondas planas, Eq. (2.30), e bases completas de ondas parciais, Eqs. (2.15) e (2.17). No entanto, na prática, é impossível utilizar uma base completa (infinita), logo, será necessário fazer aproximações. A seguir, vamos citar as aproximações que são utilizadas; notamos que elas já estão incorporadas na forma do funcional energia total de Kohn-Sham E do PAW, (2.51). No código CP-PAW, utilizado no presente trabalho, essas aproximações são:

- A aproximação de caroço congelado (*frozen core approximation*). Em princípio, esta aproximação pode ser superada [40], como já se encontra em implementações do método PAW em outros códigos computacionais. Notamos que as funções de onda AE de valência $|\psi_i\rangle$ são descritas em todo o espaço e não apenas na região fora do caroço.

- A expansão em ondas planas das $|\tilde{\psi}_i\rangle$, que segundo a Eq. (2.30) deve ser completa, é truncada. As ondas planas são incluídas até uma “energia de corte” que corresponde à energia cinética máxima de uma onda plana, $E_{pw}^{cut} = \frac{1}{2}G_{max}^2$, onde G é o módulo do vetor de onda da onda plana. Em sistemas cristalinos, $E_{pw}^{cut} = \frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|_{max}^2$, onde \vec{k} (vetor de onda Bloch) pertence à primeira zona de Brillouin. Assim, o tamanho da base de ondas planas é controlado somente pelo parâmetro E_{pw}^{cut} .
- As expansões em ondas parciais, que segundo as Eqs. (2.15) e (2.17) devem ser completas, também são truncadas. O número n de ondas parciais AE de valência $|\phi_k\rangle$, de *pseudo* ondas parciais $|\tilde{\phi}_k\rangle$ e de *projetores* $|\tilde{p}_k\rangle$ por momento angular (l, m) por sítio I ($k \equiv I, l, m, n$) é controlado da mesma forma para essas três funções, conseqüência da relação um a um que existe entre elas.

Resultado do truncamento das expansões em ondas parciais e ondas planas, a Eq. (2.17) não é mais satisfeita, logo, a parte de $|\tilde{\psi}_i\rangle$ dentro de Ω_I , expandida em ondas planas, não é mais cancelada (exatamente) pela sua expansão em $|\tilde{\phi}_k\rangle$. Assim, as ondas planas contribuem também para a $|\psi_i\rangle$ dentro de Ω_I e podem diminuir, parcialmente, os erros provenientes do truncamento da expansão em $|\phi_k\rangle$ [47]. Usualmente, uma boa convergência é obtida utilizando uma energia de corte para as ondas planas de 30 Ry e uma ou duas ondas parciais por momento angular (l, m) e sítio I [40]. Estes valores, entretanto, dependem fortemente do sistema e das propriedades estudadas.

Finalmente, notamos que existem mais duas aproximações, não necessárias, que servem unicamente para acelerar os cálculos. É possível truncar a base de ondas planas que expandem a *pseudo* densidade de carga $\tilde{\rho}(\vec{r})$ e truncar o momento angular l das expansões em ondas parciais da densidade local $\rho^1(\vec{r})$ e da *pseudo* densidade local $\tilde{\rho}^1(\vec{r})$. A energia de corte da expansão de $\tilde{\rho}(\vec{r})$ em ondas planas é quatro vezes a energia de corte das $|\tilde{\psi}_i\rangle$ e o momento angular das expansões em ondas parciais é até o dobro do momento angular máximo das ondas parciais [40]. Contudo, vários destes termos contribuem pouco à energia total E , logo, é possível truncar a expansão de $\rho^1(\vec{r})$ e $\tilde{\rho}^1(\vec{r})$ em ondas parciais num momento angular $l = 2$ e a expansão de $\tilde{\rho}(\vec{r})$ em ondas planas numa energia de corte igual a duas vezes a energia de corte das $|\tilde{\psi}_i\rangle$ [40].

2.4 A Abordagem de *Slab*

2.4.1 Introdução

No presente trabalho, o sistema superfície-substrato (superfície-*bulk*) é simulado por um *slab*, que é um conjunto de (poucas) camadas de átomos que possui a periodicidade 2D do sistema estudado, tem duas superfícies e número finito (não muito grande) de átomos. Existem dois métodos que utilizam a abordagem de *slab* para o cálculo autoconsistente da estrutura atômica e eletrônica de superfícies de metais e semicondutores. Ambos foram desenvolvidos na década de 70 e originalmente se limitavam ao cálculo autoconsistente da estrutura eletrônica (para uma configuração atômica fixa obtida a partir de medidas experimentais) utilizando a abordagem de pseudopotencial. Cada método utiliza uma geometria de *slab* diferente, que pode ser de *slab* simples ou de *slab* periódico. Todos os cálculos apresentados no presente trabalho foram efetuados utilizando a geometria de *slab* periódico. Nesta seção vamos descrever brevemente cada método.

Historicamente, antes da sua aplicação em cálculos autoconsistentes de estrutura eletrônica de superfícies, os *slabs* já eram utilizados no estudo de propriedades vibracionais de superfície, como por exemplo, modos de vibração de superfície, de sistemas com periodicidade 2D e uma ou duas superfícies. Allen, Alldredge e de Wette [48] (1971) justificaram o uso de *slabs* (com duas superfícies e espessura suficiente) para o estudo da dinâmica da rede em cristais semi-infinitos (com uma superfície), argumentando que os resultados obtidos eram essencialmente os mesmos, com três restrições: (i) como existem duas superfícies, existem dois modos de superfície de cada tipo quase degenerados, que são misturas dos modos associados a cada superfície; (ii) como existe apenas um número finito de camadas, existe apenas um número finito de modos nas bandas *bulk*, porém haveria um número infinito em um cristal semi-infinito; (iii) na faixa de comprimentos de onda grandes, existem modos de superfície com grandes profundidades de penetração quando comparadas à espessura finita do *slab*, que seriam fortemente afetados pelo truncamento da espessura infinita do cristal semi-infinito. Assim, o uso de *slabs* seria válido para o cálculo da maioria dos modos de vibração de superfície de cristais semi-infinitos, exceto para aqueles modos com grande profundidade de penetração. Finalmente, os autores notaram que o único efeito importante de incrementar o número de camadas do *slab* era o incremento do número de modos nas bandas *bulk*, já que, as posições das frequências dos modos de superfície e das bandas *bulk* não mudavam significativamente para espessuras do *slab* maiores que 10 camadas.

2.4.2 A Geometria de *Slab* Simples

Allredge e Kleinman [49] (1972) apresentaram um método que utilizava *slabs* para o cálculo autoconsistente da estrutura de bandas de energia 2D em filmes finos. O *slab* possuía a periodicidade 2D do sistema estudado e estava incluído dentro da célula unitária (3D) do sistema. A célula unitária do sistema estava definida pelo paralelepípedo cuja base era a célula unitária 2D de superfície e cuja altura era $2L$, definida de maneira que a densidade de carga eletrônica pudesse ser desprezada a uma distância L do centro do *slab*. Isto significa que, para distâncias maiores que L , o potencial exato nestas regiões era substituído por uma barreira de potencial infinita [2]. A célula unitária do sistema era, então, repetida periodicamente apenas em duas dimensões (na direção paralela à superfície). Conseqüentemente, as funções de onda do sistema, $\psi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})$ (com \vec{k}_{\parallel} , vetor de onda paralelo à superfície, pertencente à SBZ), eram expandidas, na direção paralela à superfície, em ondas planas 2D que cumpriam condições de contorno periódicas 2D e, na direção perpendicular à superfície, em senos ou cossenos que desapareciam a uma distância L do centro do *slab*.

Allredge e Kleinman [50] calcularam autoconsistentemente a superfície $Li(001)$ com este método em 1974. Nesse trabalho, os estados de superfície calculados apareciam desdobrados em energia como conseqüência da interação entre as duas superfícies do *slab* (espessura finita, tamanho do *slab*). Os autores notaram que para filmes (*slabs*) com espessura infinita, os estados de superfície deviam aparecer em pares degenerados; esses estados degenerados podiam ser interpretados como combinações com simetria par e ímpar de dois estados de superfície (idênticos) localizados separadamente em cada uma das duas superfícies do filme. Assim, os estados de superfície calculados deveriam se tornar degenerados quando a espessura do *slab* era aumentada, pelo mesmo motivo que os estados par (orbital molecular ligante) e ímpar (orbital molecular anti-ligante) da molécula de H_2 se tornam degenerados quando os átomos são afastados [49].

Esta abordagem se caracteriza porque os estados de superfície e os estados *bulk* calculados são discretos (conjunto discreto de curvas de dispersão, conseqüência do número finito de camadas do *slab*) e porque a solução do problema de autovalores para o *slab* fornece o espectro de bandas completo com níveis correspondentes a estados de superfície e a estados *bulk* [50]⁹. A

⁹As características gerais da estrutura de bandas (2D) do *slab*, excetuando os estados de superfície, podem ser obtidas projetando a estrutura de bandas *bulk* (3D) na SBZ da superfície estudada [51]. Assim, é possível determinar os *gaps* de energia da estrutura de bandas *bulk* projetada (na direção normal à superfície), que é onde os estados de superfície podem existir (Seção 1.2).

desvantagem do método está no fato de que o custo computacional é incrementado rapidamente com o número de camadas do *slab* [2].

2.4.3 A Geometria de *Slab* Periódico

Cohen *et al.* [52] (1975) apresentaram um método para o cálculo autoconsistente da estrutura atômica e eletrônica de configurações localizadas, tais como, átomos, moléculas, impurezas, vacâncias, cadeias unidimensionais, camadas bidimensionais, substâncias adsorvidas, superfícies ou interfaces entre sólidos. Nesse trabalho, calcularam os níveis de energia e as densidades de carga da molécula (isolada) Si_2 utilizando uma base de ondas planas¹⁰. Uma molécula isolada é um sistema não periódico, porém, neste método, a expansão em ondas planas gera um sistema periódico 3D composto por células unitárias que contém a molécula e vácuo ao seu redor, grande o suficiente para isolar a molécula das moléculas pertencentes às células vizinhas. Cohen *et al.* [52] notaram que no cálculo da molécula Si_2 , os resultados autoconsistentes dependiam pouco da estrutura ou simetria da célula unitária utilizada, desde que o número de ondas planas (tamanho da base) fosse suficientemente grande. Isto é consistente com o fato da periodicidade 3D deste sistema cristalino ser artificial. Sendo assim, o cálculo da molécula isolada é substituído pelo cálculo de um sistema periódico (cristalino).

Para desacoplar a densidade de carga da molécula, expandida em ondas planas, de suas imagens periódicas, é necessário tornar desprezível a sua energia de interação com essas imagens periódicas. Esta interação pode ser dividida em duas contribuições, a sobreposição das funções de onda e a interação eletrostática. A sobreposição das funções de onda pode ser desprezada se as imagens forem separadas de uma distância ao redor de 5 a 7 Å. No entanto, este artifício não pode ser utilizado para solucionar o problema da interação eletrostática porque o potencial eletrostático é de longo alcance. Um método para subtrair a interação eletrostática entre as imagens periódicas das densidades eletrônicas de moléculas isoladas, expandidas em ondas planas, foi apresentado por Blöchl [53] (1995). Nesse trabalho, a correção calculada para a energia total de átomos ou moléculas carregadas era considerável e para sistemas polares era da ordem de 0.01 eV.

¹⁰Se uma função periódica no espaço real (3D) é expandida em ondas planas, o espectro obtido (transformada de Fourier) é discreto e os vetores de onda das ondas planas no espectro (idênticos aos vetores da rede recíproca correspondente) refletem a periodicidade (Ref. [12], pp. 5-9). No caso inverso, uma função construída a partir de ondas planas (com vetores de onda idênticos aos vetores da rede recíproca) será periódica no espaço real. Portanto, a expansão em um conjunto discreto de ondas planas gera um sistema periódico.

Segundo Cohen *et al.* [52], o esquema básico consiste em incluir dentro da célula unitária, que será repetida periodicamente em três dimensões, a configuração atômica local e vácuo suficiente para desacoplar a densidade dessa configuração atômica das suas imagens periódicas. Para o caso de superfícies, um *slab* (com duas superfícies) é incluído dentro da célula unitária que, na direção paralela à superfície, possui a periodicidade 2D da superfície real e, na direção perpendicular à superfície, possui uma região de vácuo ao redor do *slab* suficientemente grande para que a interação entre os *slabs* seja desprezível nesta direção. Isto é, na direção paralela à superfície não há vácuo porque a periodicidade é a mesma da superfície real, enquanto que na direção perpendicular à superfície a periodicidade é artificial. Este método é similar ao método de *slab* simples, que foi desenvolvido especificamente para o cálculo de superfícies (ver a seguir). Cohen *et al.* [52] chamaram a atenção para o fato de que o método apresentado oferecia uma nova ferramenta para cálculos moleculares e estabelecia conexões entre um método de estado sólido e problemas moleculares.

Schlüter *et al.* [54] (1975) notaram que no método de *slab* simples (aplicado ao cálculo de superfícies), a expansão de $\psi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})$ em um número finito (discreto) de senos e cosenos na direção perpendicular à superfície era equivalente a repetir periodicamente o *slab* nesta direção; ou a expandir $\psi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})$ em ondas planas nesta direção, já que, uma onda plana pode ser expressa em senos e cosenos utilizando a relação de Euler. No entanto, as condições de contorno impostas sobre as funções trigonométricas, que deviam desaparecer a uma distância L do centro do *slab* (ou na metade da distância que separa os *slabs* quando repetidos periodicamente), poderiam resultar em convergência lenta porque introduziam uma simetria artificial ao problema. Para evitar isto, na abordagem de *slab* periódico as condições de contorno são diferentes: a fase das funções trigonométricas é arbitrária, ao contrário do método de *slab* simples onde a fase é fixa. Essas novas condições de contorno são equivalentes a repetir periodicamente o *slab* em três dimensões, agora também na direção perpendicular à superfície, e a expandir $\psi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})$ em ondas planas, da mesma maneira que nos cálculos *bulk* ou de sistemas cristalinos. Schlüter *et al.* [54] destacaram que a essência do método estava na conservação da periodicidade (artificial) na direção perpendicular à superfície.

Assim, para o cálculo de superfícies, é considerado um sistema de *slabs* artificialmente periódico, onde cada *slab* possui duas superfícies e está isolado dos *slabs* vizinhos (na direção perpendicular à superfície) por uma região de vácuo. A célula unitária, então, deve ser comprida: com base definida pelos vetores da rede real 2D (paralelos à superfície) mais curtos e com altura

suficiente para que a interação entre as superfícies do *slab*, através do *bulk* (camadas internas do *slab*) e através do vácuo, seja desprezível. A altura da célula unitária depende da espessura do *slab* e do tamanho do vácuo. A espessura do *slab* deve ser suficiente para: (i) desacoplar efetivamente as duas superfícies do *slab*, assim, a degenerescência dos estados de superfície provenientes de cada superfície pode ser mantida dentro de uma precisão (a degenerescência acontece quando a espessura do *slab* é infinita); (ii) poder distinguir os estados de superfície (particularmente aqueles cujas funções de onda decaem lentamente no interior do *slab*) dos estados *bulk* [55]. O tamanho do vácuo deve ser suficiente para que o decaimento do potencial de superfície do *slab* no vácuo não seja perturbado pelos *slabs* vizinhos [54]. O cálculo, então, procede analogamente ao método de *slab* simples com quase o mesmo custo computacional (Ref. [2], p. 310).

Capítulo 3

Superfície de Ouro Au(111)

3.1 Introdução

Neste capítulo vamos apresentar o cálculo realizado no presente trabalho para a estrutura atômica e eletrônica da superfície Au(111) com o código CP-PAW [45], implementação do método *ab initio all-electron* PAW [40]. Esta superfície tem sido estudada teoricamente utilizando outras abordagens *ab initio* e examinaremos alguns destes estudos. Em seguida, detalhamos os parâmetros e aproximações utilizadas nos nossos cálculos, finalmente, analisamos e discutimos os nossos resultados. Note-se que esta é a primeira vez que o método PAW é utilizado para o cálculo de superfícies metálicas.

Takeuchi, Chan e Ho [56] estudaram a estrutura atômica e eletrônica de Au(111) em 1991. Notaram que era difícil descrever completamente a reconstrução de curto alcance ($23 \times \sqrt{3}$) (Seção 1.3) baseados unicamente em cálculos *ab initio* porque a célula unitária da superfície reconstruída era grande demais. Logo, o cálculo *ab initio* da estrutura eletrônica de Au(111) foi efetuado para a superfície não reconstruída, com a camada superficial ocupando os sítios *fcc*, *hcp*, *bridge* e *top*; estes sítios são apresentados na parte superior da Figura 3.1. Pseudopotenciais de norma conservada [43], a aproximação LDA dentro do formalismo da DFT [29, 30] e a aproximação escalar-relativística foram utilizados (o acoplamento spin-órbita não foi incluído). As funções de onda foram expandidas em uma base mista composta por ondas planas e orbitais localizados. A superfície Au(111) foi simulada utilizando a abordagem de *slab* periódico (Seção 2.4.3), o *slab* estava composto por sete camadas Au; o tamanho do vácuo era equivalente a quatro camadas. Na amostragem da SBZ foram utilizados 15 pontos \vec{k} (no caso do estudo dos sítios *fcc*, *hcp* e *top*) e 45 pontos \vec{k} (no estudo do sítio *bridge* que

possui uma simetria menor) na parte irredutível da SBZ (Seção 3.3.3). No centro da Figura 3.1 reproduzimos a estrutura de bandas de superfície calculada ao longo de linhas de alta simetria na SBZ quando os átomos da camada superficial ocupam os sítios *fcc*. A estrutura de bandas *bulk* foi calculada e projetada na SBZ e aparece sombreada; os estados e as ressonâncias de superfície aparecem na figura como curvas, onde a letra *A* denota o estado de superfície $\bar{\Gamma}$. Na parte inferior da Figura 3.1 reproduzimos as densidades de carga desse estado de superfície, com a camada superficial ocupando os sítios *fcc*, *hcp* e *bridge*, e observamos que o estado de superfície está localizado nas primeiras duas ou três camadas. O cálculo da energia total com a camada superficial ocupando os sítios *fcc*, *hcp*, *bridge* e *top* mostrou que era possível o deslocamento dos átomos da superfície entre os sítios *fcc* e *hcp* através do sítio *bridge* porque a diferença entre as energias calculadas em cada caso era pequena (da ordem de mRy por átomo de superfície). A menor das energias calculadas correspondia ao sítio *fcc*. Os autores notaram que a estrutura de bandas e inclusive a densidade de carga dos estados de superfície eram similares para os sítios estudados e concluíram que a estrutura eletrônica de superfície de Au(111) dependia pouco da posição da camada superficial. Assim, seria possível comparar a dispersão calculada do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ (para a superfície não reconstruída) com os resultados dos experimentos de fotoemissão.

Takeuchi *et al.* [56] estudaram então a reconstrução da superfície utilizando um modelo de Frenkel-Kontorova bidimensional (Ref. [56] e referências que ali estão) com parâmetros extraídos dos cálculos *ab initio* deste mesmo estudo. A interação entre a superfície e o *bulk* foi simulada por uma camada de 119×119 átomos Au sobre uma superfície *jellium* (ou de fundo uniforme¹). Na configuração atômica obtida a partir de posições iniciais nos sítios ideais *fcc* (continuação do *bulk*), os átomos da superfície apareciam contraídos ao longo da direção $[1\bar{1}0]$, resultando na ocupação de sítios *fcc* e *hcp*. Isto era consistente com as pequenas diferenças de energia encontradas entre configurações com a camada superficial ocupando os sítios *fcc*, *hcp* e *bridge* (calculadas *ab initio*), o que demonstrava que os átomos da superfície se deslocavam gradualmente entre os sítios *fcc* e *hcp* através dos sítios *bridge* (intermédios entre os sítios *fcc* e *hcp* mostrados na parte superior da Figura 3.1). Logo, utilizando este modelo simples, foi obtida uma reconstrução de curto alcance ($20 \times \sqrt{3}$). A reconstrução de longo alcance, padrão

¹No modelo *jellium* os caroços dos íons, ou seja, os núcleos positivos e os elétrons de caroço, são substituídos por uma carga de fundo positiva de densidade constante que compensa exatamente aquela do gás de elétrons de valência (Ref. [2], p. 163).

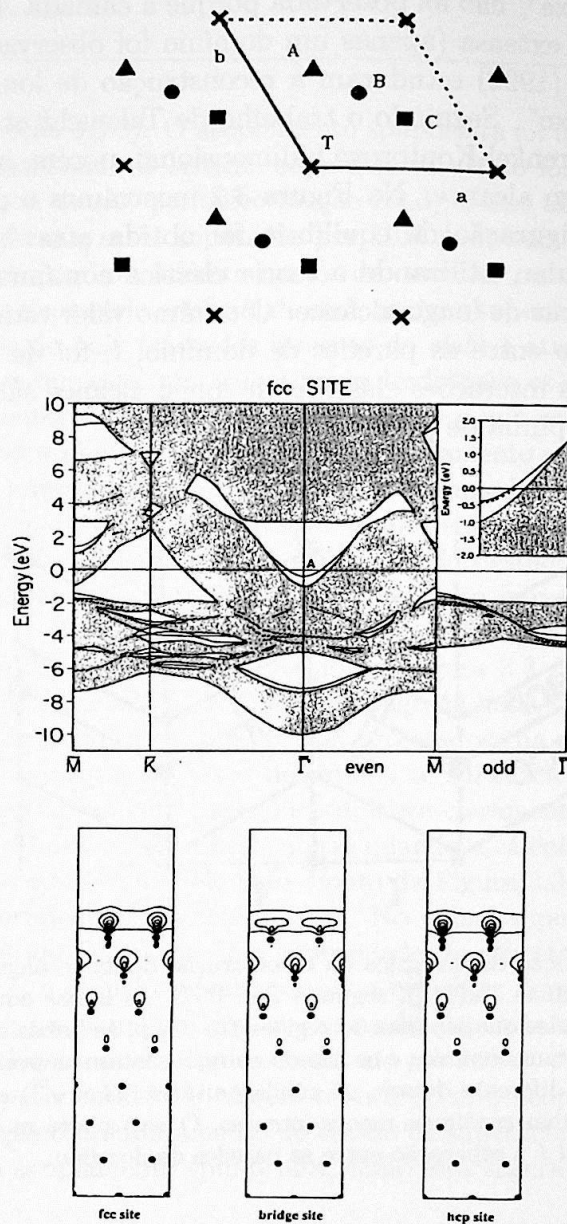


Figura 3.1: Reprodução dos resultados obtidos por Takeuchi *et al.* [56]. Acima: vista superior da configuração atômica da superfície $Au(111)$ não reconstruída. A , C , T e B representam os sítios *hcp*, *fcc*, *top* e *bridge*, respectivamente. No centro: estrutura de bandas da superfície $Au(111)$ não reconstruída ao longo de linhas de alta simetria na SBZ. A estrutura de bandas *bulk* projetada na SBZ aparece sombreada e os estados e ressonâncias de superfície aparecem como linhas contínuas. O zero de energia corresponde à energia de Fermi. A letra A denota o estado de superfície $\bar{\Gamma}$. Abaixo: densidades de carga do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do $Au(111)$ com a camada superficial ocupando os sítios *fcc*, *hcp* e *bridge*.

“espinha de peixe”, não foi observada porque a camada Au utilizada não era suficientemente extensa (apenas um domínio foi observado). Narasimhan e Vanderbilt [57] (1992) estudaram a reconstrução de longo alcance, padrão “espinha de peixe”. Seguindo o trabalho de Takeuchi *et al.* [56], utilizaram um modelo de Frenkel-Kontorova bidimensional, porém, incluíram interações elásticas de longo alcance. Na Figura 3.2 mostramos o padrão “espinha de peixe”. A configuração de equilíbrio foi obtida através de simulações de dinâmica molecular, utilizando a teoria elástica contínua para descrever as interações elásticas de longo alcance. O mínimo valor estimado teoricamente para a separação entre as paredes de domínio, l , foi de 140 Å. Os autores sugeriram que as interações elásticas de longo alcance são responsáveis pela reconstrução “espinha de peixe”.

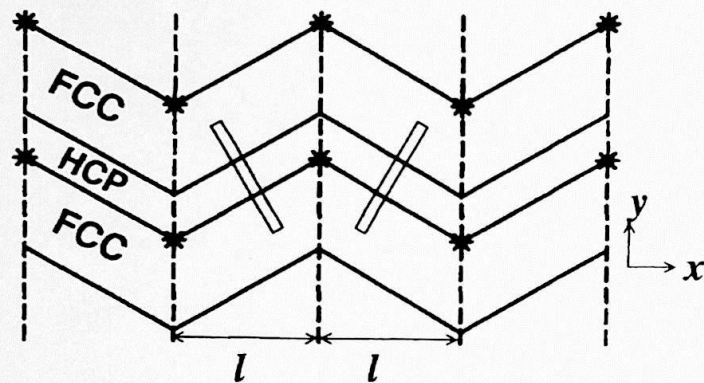


Figura 3.2: Descrição esquemática da reconstrução de longo alcance, padrão “espinha de peixe”, da superfície Au(111), segundo Ref. [57]. As linhas contínuas mais intensas representam as paredes que separam as regiões *fcc* e *hcp*, as linhas de traços representam as paredes que separam domínios e os asteriscos representam as posições dos átomos com número de ligações diferente de seis. A célula unitária ($23 \times \sqrt{3}$) aparece desenhada na mesma figura em linhas contínuas menos intensas. O eixo x está na direção $[\bar{1}10]$ e o eixo y , na direção $[\bar{1}\bar{1}2]$. l é a separação entre as paredes de domínio.

Nicolay *et al.* [58] (2002) investigaram experimental e teoricamente o desdobramento do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do Au(111) utilizando a técnica ARUPS de alta resolução energética e angular e efetuando um cálculo *ab initio* totalmente relativístico. Este desdobramento foi previamente observado e interpretado por LaShell *et al.* [19] (ver Seção 1.3) como o levantamento da degenerescência de spin, conseqüência do acoplamento spin-órbita. O cálculo foi efetuado utilizando o método *full-potential* LAPW (incluído no código WIEN 97), baseado na DFT. Foram utilizados 12 pontos \vec{k} na parte irre-

dutível da SBZ (Seção 3.3.3). O acoplamento spin-órbita foi incluído em um segundo passo variacional. O sistema superfície-substrato foi simulado utilizando a abordagem de *slab* periódico (Seção 2.4.3), o *slab* estava composto por 23 camadas *Au* que estão separadas por 10.6 Å de vácuo. Testes preliminares efetuados com um número menor de camadas ou vácuo reduzido mostraram que, na geometria artificial de *slab*, as duas superfícies interagiam fracamente através do *bulk* (camadas internas do *slab*) e através do vácuo. Os autores notaram que esta interação espúria desdobrava os dois estados de superfície provenientes das duas superfícies do *slab* e que este efeito podia ser maior que o desdobramento originado pelo acoplamento spin-órbita, conseqüentemente, o número de camadas do *slab* e o tamanho do vácuo foram incrementados até que o efeito da interação espúria entre as duas superfícies do *slab* fosse desprezível (menor que 1 meV). Esses dois estados de superfície existem independentemente da inclusão do acoplamento spin-órbita e são degenerados quando o *slab* possui espessura infinita, conforme foi comentado nas Seções 2.4.2 e 2.4.3. No lado esquerdo da Figura 3.3 reproduzimos a estrutura de bandas calculada na Ref. [58] ao longo da linha $\bar{\Gamma} \bar{M}$ da SBZ. A região sombreada representa os estados *bulk* projetados (na direção normal à superfície) e as curvas a dispersão do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ (localizado no *L-gap*), cujo desdobramento parabólico aparece claramente. Os autores notaram que este desdobramento desaparecia quando o cálculo era efetuado sem o acoplamento spin-órbita. No lado direito da Figura 3.3 reproduzimos os resultados experimentais em três painéis. No painel superior aparece o mapa da superfície de Fermi, que é a intensidade do espectro em ϵ_F para diversos \vec{k}_{\parallel} na SBZ; o painel central equivale a um corte do painel superior ao longo de $k_y = 0$; no painel inferior, as curvas de dispersão estão representadas por regiões claras e os resultados do cálculo por linhas. A concordância entre os dados experimentais e o cálculo teórico (com o acoplamento spin-órbita) evidencia que o desdobramento do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do *Au*(111) é conseqüência do acoplamento spin-órbita, como fora sugerido por LaShell *et al.* [19].

A seguir, reportamos um trabalho recente sobre a adsorção de uma monocamada auto-organizada de metanotiolato (CH_3S) em *Au*(111) que também apresenta resultados teóricos para a superfície *Au*(111) limpa².

Andreoni *et al.* [25] (2000) investigaram a adsorção de uma monoca-

²Este sistema também tem sido estudado utilizando um *cluster* de *Au*, por exemplo, o trabalho de Häkkinen *et al.* [59] apresenta resultados para um nanocristal de ouro *Au*₃₈ limpo e também para o *Au*₃₈ recoberto por uma monocamada de CH_3S .

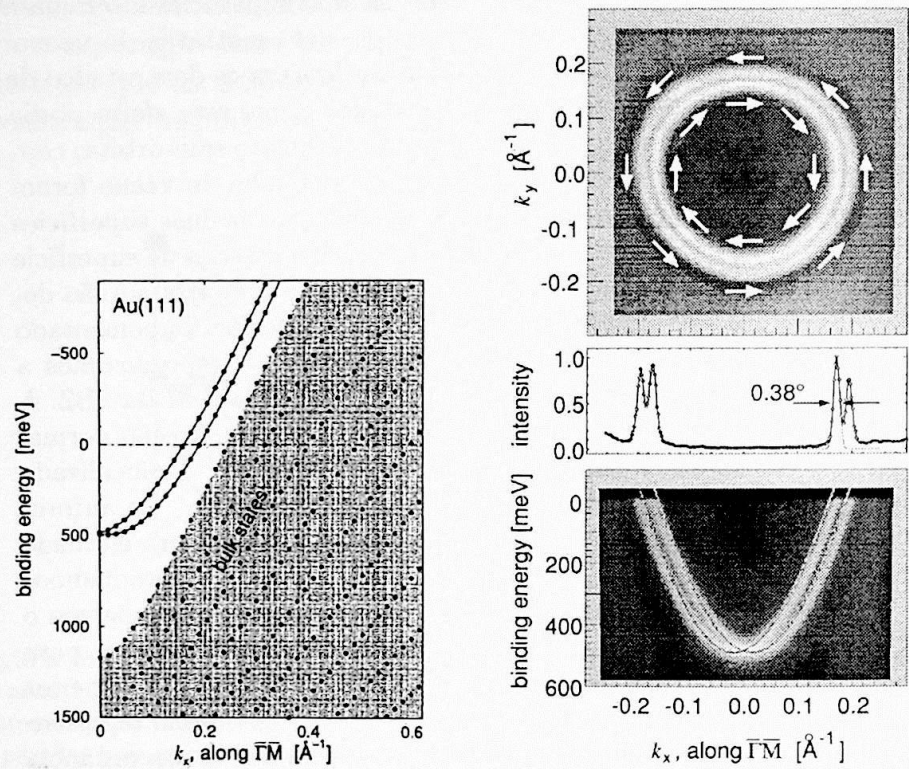


Figura 3.3: Reprodução dos resultados obtidos por Nicolay *et al.* [58]. À esquerda: estrutura de bandas da superfície Au(111) calculada ao longo da linha $\Gamma\bar{M}$ de SBZ. A região sombreada representa os estados *bulk* projetados (na direção normal à superfície) e as curvas, a dispersão do estado de superfície $\bar{\Gamma}$. O zero de energia corresponde à energia de Fermi. À direita: resultados experimentais para o estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do Au(111) em três painéis. Painel superior: mapa da superfície de Fermi com a orientação de spin indicada pelas setas brancas; painel central: equivale a um corte do painel superior ao longo de $k_y = 0$; painel inferior: curvas de dispersão (regiões claras graficadas em “escala de tons cinza”) e resultados do cálculo da estrutura de bandas (linhas).

mada auto-organizada de CH_3S em $Au(111)$, no regime de baixo recobrimto. Como parte deste estudo, a estrutura atômica e eletrônica da superfície $Au(111)$ não reconstruída foi calculada. Utilizaram uma abordagem de pseudopotencial de ondas planas denominada CPMD e a aproximação escalar-relativística. A superfície foi simulada utilizando a abordagem de *slab* periódico (Seção 2.4.3), o *slab* estava composto por 4 camadas com periodicidade 5×5 com relação ao *bulk* (cada camada continha 25 átomos Au), separadas por ≈ 12 Å de vácuo. Na configuração atômica de equilíbrio, a principal mudança com relação ao *bulk* era uma relaxação pequena (≈ 1 %) da camada superficial. Na Figura 3.4 reproduzimos a densidade de estados de valência (DOS), calculada utilizando três aproximações para o funcional de troca e correlação: a LDA e com as correções de gradiente dos tipos PBE e BLYP. Os autores observaram que a dependência com o tipo de funcional se manifestava principalmente na largura da DOS, porém, como se pode notar na Figura 3.4, as diferenças são muito pequenas e o comportamento geral é bastante semelhante. Finalmente, notaram que, em todos os casos, a DOS apresentava os picos característicos observados nos espectros de fotoemissão (Ref. [18]), em particular, os correspondentes aos estados de superfície; ambos estados de superfície possuíam caráter *sp*, sendo que um deles estava localizado em energia perto do nível de Fermi (ϵ_F) e o outro em energia de ligação ≈ 8.5 , 7.2 e 7.8 eV quando foram utilizadas as aproximações LDA, BLYP e PBE, respectivamente. Estes valores puderam ser comparados com o medido em 7.8 eV por Kevan e Gaylord [18].

3.2 Detalhes Computacionais

Todos os cálculos realizados no presente trabalho foram efetuados utilizando o código CP-PAW [45], uma implementação do método *ab initio all-electron* PAW [40] descrito na Seção 2.3. As funções de onda e a densidade dos elétrons de valência de Au foram expandidas em ondas planas *augmentadas*. Os elétrons de caroço correspondentes à configuração $[Xe]4f^{14}$ foram tratados dentro da aproximação de caroço congelado. Assim, consideramos 11 elétrons de valência, correspondentes à configuração $5d^{10}6s^1$ do átomo isolado, cujas funções de onda AE são calculadas em todo o espaço, dentro e fora da região de *augmentation* Ω_I (Seção 2.3.2). Fora de Ω_I , as funções de onda e a densidade AE são expandidas em ondas planas. Para determinar os valores ótimos das energias de corte das ondas planas, foram comparadas as geometrias de equilíbrio e as densidades de estados dos elétrons de valência (DOS) provenientes de cinco cálculos diferentes, como será apresentado na Seção 3.3.1. Dentro de Ω_I , a expansão é em ondas parciais AE; como para cada onda par-

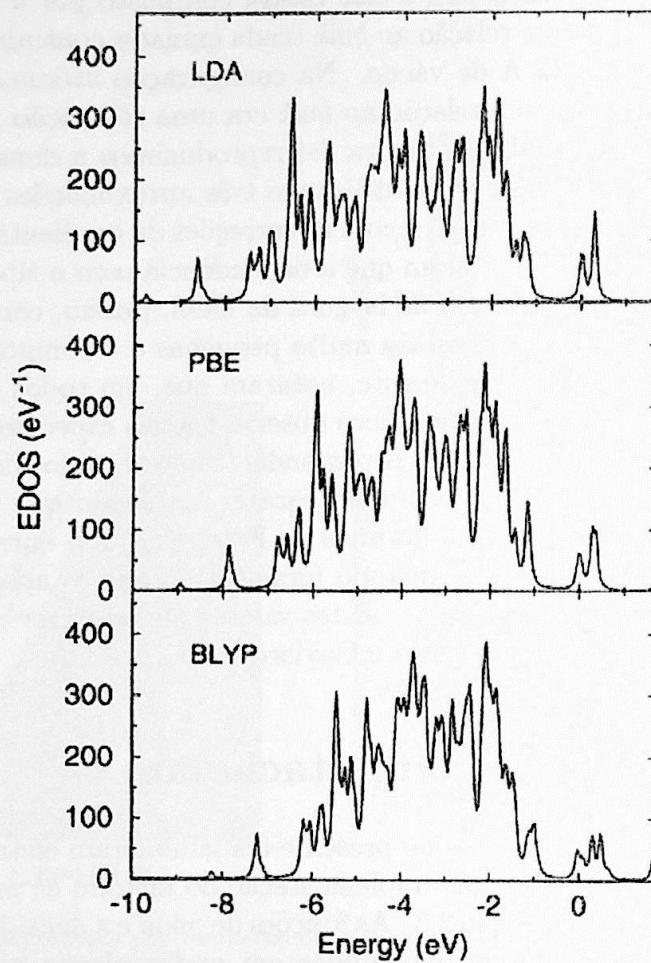


Figura 3.4: Reprodução da densidade de estados de valência (DOS) da superfície Au(111) não reconstruída obtida por Andreoni *et al.* [25], utilizando três aproximações para o funcional de troca e correlação: no topo a LDA, no centro e abaixo com correções de gradiente dos tipos PBE e BLYP (ver Ref. [25] e referências que ali estão).

cial AE de valência corresponde uma única *pseudo* onda parcial e um único *projektor* (Seção 2.3.4), então, o tamanho da base (número) de ondas parciais é determinado a partir do número de *projektors*. Em todos os cálculos apresentados no presente trabalho, utilizamos 3 *projektors* *s*, 3 *projektors* *p* e 3 *projektors* *d*. Notamos que somente com esta escolha conseguimos resultados convergidos e com autovalores coerentes (utilizando a versão Julho 1998 do CP-PAW). Consideramos que esta base mista deve ser capaz de descrever corretamente as funções de onda de valência localizadas (banda-*d*) e estendidas (banda-*sp*).

Consistente com a abordagem de Car e Parrinello, a DFT foi utilizada; dentro da DFT, utilizamos a aproximação de gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [60] para o funcional de energia de troca e correlação. No método PAW, os efeitos escalar-relativísticos (conforme descreveremos na próxima seção), segundo a versão de Koelling e Harmon [44], estão incluídos na construção das ondas parciais AE de valência (Seção 2.3.4). O acoplamento spin-órbita não foi incluído no cálculo.

Para o cálculo da geometria de equilíbrio e da estrutura eletrônica correspondente utilizamos a técnica de recozimento simulado (Seção 2.2.4). O passo temporal foi 10 ua (0.24 fs), quando o processo de otimização ocorria de uma forma estável, caso contrário, utilizamos um passo temporal de 5 ua para os primeiros 100 passos. A massa fictícia para as funções de onda foi 1000 ua (9.11×10^{-28} kg). Como prática geral, primeiro calculamos a estrutura eletrônica correspondente à configuração atômica inicial, ou seja, fizemos evoluir somente as funções de onda eletrônicas até dissipar toda a sua energia cinética fictícia. Em seguida, fizemos evoluir simultaneamente as funções de onda eletrônicas e as posições atômicas até dissipar toda a energia cinética do sistema, ou seja, até a minimização da energia total (mínimo global). Assim, a energia total do sistema foi minimizada por etapas (ver Apêndice).

3.2.1 Efeitos Relativísticos em Au

Christensen e Seraphin [10] chamaram a atenção para o fato de que, no cálculo da estrutura eletrônica, a necessidade de incorporar efeitos relativísticos é mais evidente quando as amplitudes de probabilidade dos elétrons são grandes em regiões do espaço onde suas velocidades v são uma fração não desprezível da velocidade da luz c . Como esta região aumenta em extensão com o aumento da carga nuclear (Ze), os efeitos relativísticos devem ser importantes para a determinação da estrutura eletrônica de *Au*, que possui uma carga nuclear grande ($Z = 79$). Contudo, para o cálculo prático, Christensen e Seraphin [10] notaram que as correções relativísticas não são igualmente

importantes em todas as regiões da célula unitária. Nas regiões fora das esferas *muffin-tin* (fora de Ω_I), $v/c \ll 1$, logo, as pequenas componentes da função de onda de Dirac podem ser desprezadas e as funções de onda podem ser representadas na maneira usual, em ondas planas, nesta região.

Koelling e Harmon [44] (1977) apresentaram uma abordagem para solucionar a equação de Dirac em cálculos relativísticos com polarização de spin. Nesta abordagem, a interação spin-órbita é desprezada inicialmente (aproximação escalar-relativística) e todos os outros efeitos cinemáticos relativísticos (tais como, massa-velocidade, Darwin e termos de ordem maior) podem ser incluídos no cálculo com um custo semelhante aos cálculos não relativísticos, uma vez que é a interação spin-órbita a que dificulta o cálculo. A interação spin-órbita (cujo efeito é desdobrar os níveis degenerados) podia ser incluída como uma perturbação, após o cálculo escalar-relativístico. Koelling e Harmon [44] também efetuaram um cálculo escalar-relativístico de *Gd bulk* e mostraram que com esta técnica é possível descrever corretamente as posições (em energia) das bandas (a estrutura eletrônica), porém, o desdobramento dos níveis degenerados somente é possível quando a interação spin-órbita é incluída.

No método PAW, a função de onda AE de valência é expandida, dentro de Ω_I , em ondas parciais AE de valência, que permanecem fixas durante o cálculo e são construídas a partir de cálculos atômicos utilizando a aproximação escalar-relativística, segundo a versão de Koelling e Harmon [44] (Seção 2.3.4)³. No código CP-PAW, o acoplamento spin-órbita não é incluído no cálculo.

3.2.2 A Célula Unitária

A superfície Au(111) possui uma reconstrução de curto alcance ($23 \times \sqrt{3}$) e uma reconstrução de longo alcance padrão “espinha de peixe” (Figuras 1.4 e 3.2). Como notado por Takeuchi *et al.* [56], o tamanho grande da célula unitária 2D da superfície reconstruída dificulta a descrição completa da reconstrução a partir de cálculos *ab initio*. Contudo, estamos interessados em estudar a adsorção de uma monocamada auto-organizada de metanotiolato CH_3S em Au(111) e a reconstrução ($23 \times \sqrt{3}$) parece desaparecer quando

³No código CP-PAW, os efeitos escalar-relativísticos são incluídos no termo de energia cinética para as ondas parciais AE e este termo junto com as ondas parciais AE calculadas são utilizados no cálculo da função de onda AE de valência [61]. Logo, não somente a forma das funções de onda mas também os elementos de matriz dos efeitos escalar-relativísticos são importados do cálculo atômico pelo código CP-PAW. Porém, a *pseudo* função de onda e as *pseudo* ondas parciais são tratadas não relativisticamente, o que é consistente com o fato de que as suas energias cinéticas são pequenas.

existem espécies adsorvidas na superfície [62]. Por conseguinte, calculamos a superfície $Au(111)$ não reconstruída.

Para simular a superfície $Au(111)$ não reconstruída utilizamos a abordagem de *slab* periódico (Seção 2.4.3). Nesta abordagem, o *slab*, que possui duas superfícies (111), está contido numa célula unitária que é repetida periodicamente em três dimensões (3D). A célula unitária 3D (ou *supercélula*, em analogia com os cálculos *bulk*) é apresentada na Figura 3.5. As dimensões da célula unitária dependem do grau de recobrimento da superfície $Au(111)$ que será utilizado no cálculo da adsorção de metanotiolato CH_3S . Em alto recobrimento, uma molécula CH_3S é adsorvida por cada três átomos Au da superfície; isto corresponde a uma periodicidade 2D $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (segundo notação explicada na Seção 1.1). Logo, a base da célula unitária 3D está definida pelos vetores de translação, paralelos à superfície, que possuem a periodicidade 2D $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. O comprimento desses vetores é 5.068 Å e o ângulo entre eles é de 120° . A altura da célula unitária depende do número de camadas do *slab* e do tamanho do vácuo. Quando a célula unitária é repetida na direção perpendicular à superfície, o número de camadas do *slab* e o tamanho do vácuo devem ser suficientes para que a interação entre as duas superfícies do *slab*, através do *bulk* e através do vácuo, respectivamente, seja desprezível (Seção 2.4.3). O *slab* aqui utilizado é composto por 4 camadas Au e o tamanho do vácuo é de 13 Å, assim, a altura da célula unitária 3D é de 20.273 Å.

O empilhamento das 4 camadas Au ao longo da direção normal à superfície é $ABCA$, consistente com o empilhamento $ABCABC \dots$ da rede *fcc* na direção cristalográfica [111] (por exemplo, Kittel, Ref. [63], pp. 17-19). A configuração atômica inicial é a mesma do Au *bulk*. Assim, a separação entre as camadas é de 2.389 Å ($\frac{a}{\sqrt{3}}$, onde $a = 4.137$ Å é o parâmetro de rede *bulk* do Au). Cada camada possui 3 átomos Au e a distância $Au - Au$ é 2.925 Å ($\frac{a}{\sqrt{2}}$). A célula unitária possui, então, 12 átomos Au e nenhum átomo foi mantido fixo durante o cálculo.

Assim, simulamos o cristal semi-infinito, sistema superfície-substrato, mediante um *slab* (Seção 2.4) com espessura finita e duas superfícies (as duas camadas externas). A interação entre as camadas externas e internas no *slab* simula a interação superfície-substrato num cristal semi-infinito, que poderá ser melhorada se a espessura do *slab* for aumentada. As duas camadas externas interagem através das camadas internas (que simulam o *bulk*) como resultado da espessura finita do *slab*, conseqüentemente, seus estados de superfície são desdobrados em energia. Se a espessura do *slab* for aumentada, esses estados de superfície se tornam degenerados e, no limite de espessura infinita, estarão degenerados (Seção 2.4.2 e 2.4.3). Porém, quando a espes-

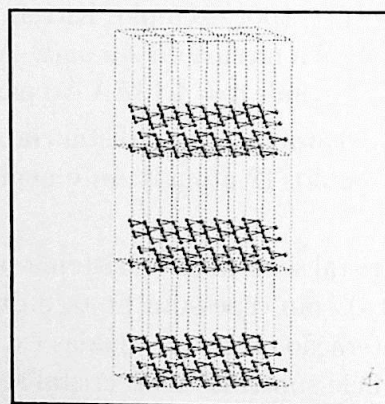
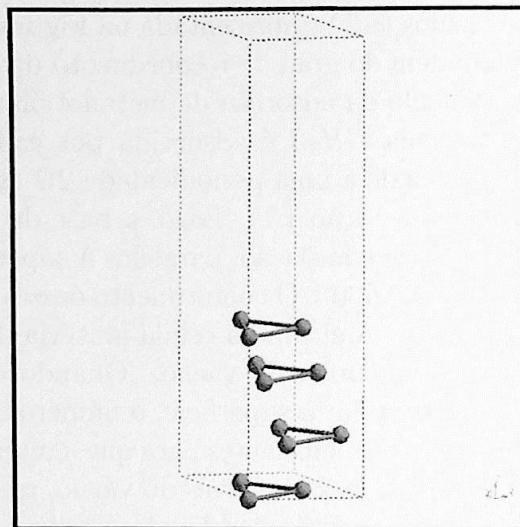


Figura 3.5: Acima: a célula unitária 3D utilizada para simular a superfície Au(111) não reconstruída. Abaixo: a célula unitária repetida periodicamente em três dimensões.

sura do *slab* é aumentada, o custo computacional aumenta grandemente. Portanto, somente quando no problema estudado quisermos que os estados de superfície estejam degenerados (dentro de uma precisão pré-estabelecida) ou quando a reconstrução ou relaxação da superfície estudada for importante, então, a espessura do *slab* é aumentada. Por exemplo, no estudo *ab initio* de Nicolay *et al.* [58] sobre o desdobramento do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do $Au(111)$ originado pelo acoplamento spin-órbita, a espessura do *slab* foi aumentada até que o desdobramento dos estados de superfície fosse menor que 1 meV, num cálculo sem o acoplamento spin-órbita, resultando em 23 camadas Au (Seção 3.1). No estudo *ab initio* da adsorção de uma monocamada auto-organizada de CH_3S em $Au(111)$, usualmente 4 camadas Au são utilizadas [24, 25, 26, 62]; Vargas *et al.* [62] notaram que a reconstrução de $Au(111)$ desaparecia quando havia espécies adsorvidas e verificaram que os seus resultados não mudavam significativamente quando o número de camadas Au era aumentado de 4 para 7. Contudo, apesar destas evidências, consideramos que testes de convergência para a energia total do sistema devam ser efetuados variando a espessura do *slab*.

3.2.3 Amostragem da Zona de Brillouin

Os vetores primitivos da rede direta do sistema (\vec{T}_1 , \vec{T}_2 e \vec{T}_3) são os vetores que definem a célula unitária 3D na abordagem de *slab* periódico. Os vetores primitivos da rede recíproca, \vec{G}_i , estão definidos em termos dos vetores primitivos da rede direta, \vec{T}_j , segundo: $\vec{G}_i \cdot \vec{T}_j = 2\pi\delta_{ij}$, $i, j = 1, 2, 3$. Deste modo, no nosso cálculo da superfície $Au(111)$ não reconstruída, a periodicidade 2D (paralela à superfície) da rede recíproca corresponderá à periodicidade $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ da rede direta e a periodicidade perpendicular à superfície corresponderá à periodicidade artificial utilizada na abordagem de *slab* periódico. Conseqüentemente, é possível construir a primeira zona de Brillouin 3D (BZ), que é um prisma reto cuja base (na direção paralela à superfície) corresponde à primeira zona de Brillouin de superfície (SBZ) com periodicidade $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e cuja espessura (na direção perpendicular à superfície) corresponde à periodicidade artificial e é pequena, porque o lado da célula unitária 3D nesta direção é grande (comprimento no espaço direto é inversamente proporcional ao do espaço recíproco).

Iniciamos este trabalho efetuando cálculos com a versão Julho 1998 do código CP-PAW. Nesta versão, no máximo oito pontos \vec{k} podem ser utilizados na amostragem da BZ e são eles os apresentados na Tabela 3.1. Em todos os cálculos do presente trabalho, utilizamos estes oito pontos \vec{k} . Na Tabela 3.1, as coordenadas dos pontos \vec{k} estão em unidades dos vetores primitivos da rede recíproca \vec{G}_i . Também apresentamos os correspondentes pontos de alta

simetria na SBZ da superfície Au(111) não reconstruída, segundo a notação introduzida por Allen, Alldredge e de Wette [48]. Na Figura 3.6 mostramos parte da rede recíproca e a SBZ (com os pontos e linhas de alta simetria) da superfície Au(111) não reconstruída com periodicidade $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Nesta figura, os pontos \vec{k} utilizados na amostragem da SBZ no presente trabalho aparecem em vermelho. Notamos que os pontos \bar{M} , \bar{M}' e \bar{M}'' estão relacionados por simetria (ver Seção 3.3.3).

Tabela 3.1: Pontos \vec{k} utilizados na amostragem da SBZ no presente trabalho, coordenadas no espaço recíproco e correspondentes pontos de alta simetria na SBZ da superfície Au(111) não reconstruída.

Pontos \vec{k}	Coordenadas no espaço recíproco			Pontos de alta simetria na SBZ de Au(111)
\vec{k}_1	0	0	0	$\bar{\Gamma}$
\vec{k}_2	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	\bar{M}'
\vec{k}_3	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	\bar{M}
\vec{k}_4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	\bar{M}''
\vec{k}_5	$\frac{1}{2}$	0	0	\bar{M}
\vec{k}_6	0	$\frac{1}{2}$	0	\bar{M}'
\vec{k}_7	0	0	$\frac{1}{2}$	$\bar{\Gamma}$
\vec{k}_8	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	\bar{M}''

3.3 Resultados: Análise e Discussão

3.3.1 Geometria de Equilíbrio

Utilizamos o código CP-PAW para calcular a geometria de equilíbrio e a estrutura eletrônica da superfície Au(111) não reconstruída. Efetuamos diversos cálculos com diferentes: energias de corte para a expansão das funções de onda em ondas planas (*EPWPSI*), energias de corte para a expansão da densidade de carga em ondas planas (*EPWRHO*), número de *projetores* dos tipos *s*, *p* e *d*, assim como um e oito pontos \vec{k} na amostragem da BZ. Os cálculos efetuados com 3 *projetores s*, 3 *projetores p* e 3 *projetores d* e oito pontos \vec{k} foram cinco. O primeiro deles foi efetuado com *EPWPSI* = 25 Ry e *EPWRHO* = 50 Ry, o segundo com *EPWPSI* = 25 Ry e *EPWRHO* =

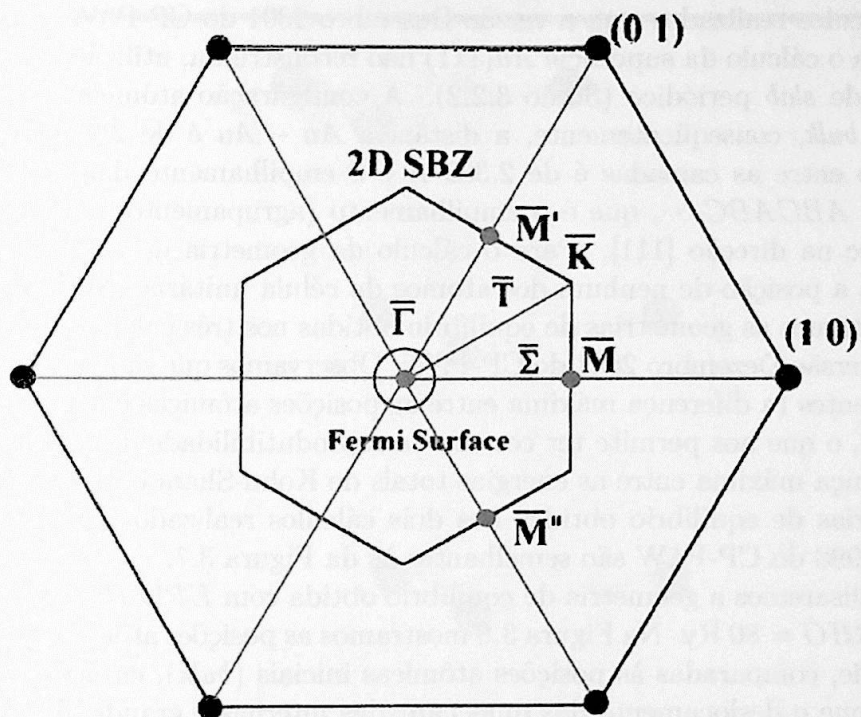


Figura 3.6: Parte da rede recíproca (2D) e a SBZ (com os pontos e linhas de alta simetria) correspondentes à superfície Au(111) não reconstruída com periodicidade $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Os pontos \bar{k} utilizados na amostragem da SBZ no presente trabalho (Tabela 3.1) aparecem em vermelho. A superfície de Fermi corresponde ao estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do Au(111).

100 Ry, o terceiro com $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 80$ Ry, o quarto com $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 160$ Ry, e o quinto com $EPWPSI = 60$ Ry e $EPWRHO = 120$ Ry. Sendo assim, no primeiro, terceiro e quinto cálculo utilizamos a aproximação para $EPWRHO$, igual a duas vezes o valor de $EPWPSI$ (Seção 2.3.7). Os dois primeiros cálculos foram realizados com a versão Julho 1998 do CP-PAW e os três últimos, com a versão Dezembro 2001; o tempo médio por cálculo foi de dois meses (ver Apêndice, Tabela A.1). Aqui, vamos apresentar somente os resultados dos três cálculos realizados com a versão Dezembro 2001 do CP-PAW.

Para o cálculo da superfície Au(111) não reconstruída, utilizamos a abordagem de *slab* periódico (Seção 3.2.2). A configuração atômica inicial é a do Au *bulk*, conseqüentemente, a distância Au – Au é de 2.925 Å, a separação entre as camadas é de 2.389 Å e o empilhamento das camadas é do tipo ABCABC..., que é o empilhamento (agrupamento) compacto da rede *fcc* na direção [111]. Para o cálculo da geometria de equilíbrio, não fixamos a posição de nenhum dos átomos da célula unitária. Na Figura 3.7 apresentamos as geometrias de equilíbrio obtidas nos três cálculos realizados com a versão Dezembro 2001 do CP-PAW. Observamos que são praticamente equivalentes (a diferença máxima entre as posições atômicas calculadas é de 0.06 Å), o que nos permite ter certeza da reprodutibilidade deste resultado; a diferença máxima entre as energias totais de Kohn-Sham é de 0.05 eV. As geometrias de equilíbrio obtidas nos dois cálculos realizados com a versão Julho 1998 do CP-PAW são semelhantes às da Figura 3.7.

Analisaremos a geometria de equilíbrio obtida com $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 80$ Ry. Na Figura 3.8 mostramos as posições atômicas obtidas, em verde, comparadas às posições atômicas iniciais (*bulk*), em azul. Observamos que o deslocamento das duas camadas internas é grande, 0.8 Å, com relação ao *bulk* e em direções opostas. Este deslocamento acontece principalmente na direção paralela à superfície, sendo que na direção perpendicular é de 0.2 Å. O deslocamento das camadas externas é menor, 0.4 Å, e acontece principalmente na direção perpendicular à superfície, onde é de 0.3 Å. A separação entre as camadas internas aumentou em 0.3 Å e entre uma camada interna e uma externa aumentou em 0.2 Å. Notamos que a distância Au – Au é de 2.926 Å, 0.001 Å maior que a distância *bulk*, logo, a configuração atômica em cada camada é (praticamente) a mesma do *bulk*. A geometria de equilíbrio obtida corresponde à combinação da relaxação normal com a relaxação paralela ou tangencial à superfície (Seção 1.1). Porém, muda o empilhamento das camadas na célula unitária e perdemos a estrutura da rede *fcc*.

Na configuração atômica obtida (Figura 3.8), o novo empilhamento é do tipo AXXA, onde as camadas B e C correspondentes à estrutura *fcc*

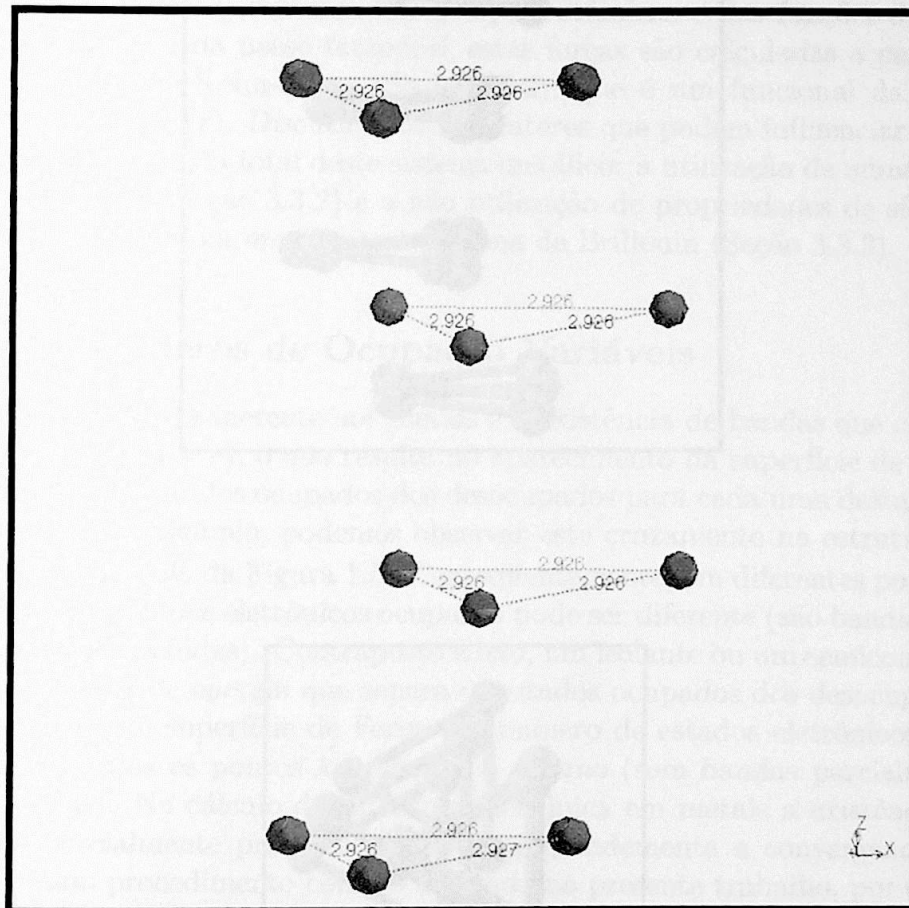


Figura 3.7: Comparação das geometrias de equilíbrio para a superfície $Au(111)$ não reconstruída obtidas em três cálculos realizados com a versão Dezembro 2001 do CP-PAW: a) $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 80$ Ry (vermelho); b) $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 160$ Ry (azul); c) $EPWPSI = 60$ Ry e $EPWRHO = 120$ Ry (verde).

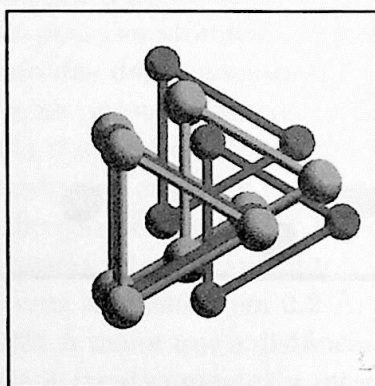
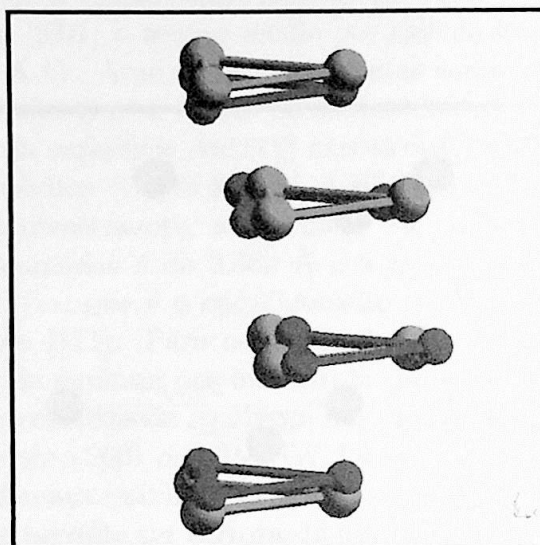


Figura 3.8: Comparação das posições atômicas iniciais ou *bulk* (azul) com as provenientes do cálculo com $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 80$ Ry (verde) para a superfície Au(111) não reconstruída. Acima, vista lateral; abaixo, vista de topo.

(*ABCA*) se deslocaram em direções opostas de modo a se posicionarem uma sobre a outra na posição *X*, intermediária entre *B* e *C*. O deslocamento das camadas *B* e *C* é principalmente paralelo à superfície. As camadas externas (*A*) se deslocam principalmente na direção perpendicular à superfície. Assim, é possível imaginar um plano especular paralelo à superfície que passa pelo centro do *slab*.

A perda da estrutura *fcc* pode ser conseqüência da pouca precisão no cálculo das forças que atuam nas posições atômicas e nas funções de onda eletrônicas. A cada passo temporal, estas forças são calculadas a partir da energia total de Kohn-Sham (Seção 2.2.2), que é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Discutiremos dois fatores que podem influenciar a convergência da energia total deste sistema metálico: a utilização de números de ocupação fixos (Seção 3.3.2) e a não utilização de propriedades de simetria do grupo pontual na *amostragem* da zona de Brillouin (Seção 3.3.3).

3.3.2 Números de Ocupação Variáveis

Uma característica inerente aos metais é a existência de bandas que cruzam o nível de Fermi (ε_F), o que resulta no aparecimento da superfície de Fermi (que separa os estados ocupados dos desocupados para cada uma destas bandas) [11]. Por exemplo, podemos observar este cruzamento na estrutura de bandas de *Au bulk* da Figura 1.5. Conseqüentemente, em diferentes pontos \vec{k} o número de estados eletrônicos ocupados pode ser diferente (são bandas parcialmente preenchidas). Contraposto a isto, um isolante ou um semiconductor possui um *gap* de energia que separa os estados ocupados dos desocupados, logo, não existe superfície de Fermi e o número de estados eletrônicos ocupados em todos os pontos \vec{k} é sempre o mesmo (sem bandas parcialmente preenchidas). No cálculo da estrutura eletrônica em metais a existência de bandas parcialmente preenchidas dificulta grandemente a convergência do cálculo num procedimento como o utilizado no presente trabalho, por diversas razões, algumas das quais serão discutidas a seguir. Atualmente, existem várias técnicas desenvolvidas especificamente para tratar este tipo de problema, porém, o desenvolvimento de técnicas novas nesta área é contínuo.

Uma quantidade bastante útil na determinação dos estados ocupados é $f_{\vec{k}n}$, o número de ocupação, definido como a probabilidade de encontrar um elétron no nível $\varepsilon_{\vec{k}n}$ [11], onde n é o índice de banda e \vec{k} pertence à BZ. No estado fundamental (temperatura zero) do gás de elétrons, os números de ocupação $f_{\vec{k}n}$ são iguais a 1 para $\varepsilon_{\vec{k}n} < \mu$ e 0 para $\varepsilon_{\vec{k}n} > \mu$, onde μ é o potencial químico (equivalente à ε_F a temperatura zero). Em metais, a difi-

culdade no cálculo da estrutura eletrônica é proveniente da descontinuidade das funções $f_{\vec{k}n}$, correspondentes às bandas parcialmente preenchidas, em ε_F (na superfície de Fermi). A dificuldade mais evidente aparece nas integrações sobre a⁴ BZ. Essas integrais convergem rapidamente com relação ao número de pontos \vec{k} utilizados na *amostragem* da BZ apenas quando o integrando é infinitamente diferenciável (função suave). Em metais, a descontinuidade de $f_{\vec{k}n}$ em ε_F torna descontínuo o integrando na superfície de Fermi, resultando na convergência lenta com relação ao número de pontos \vec{k} utilizados na *amostragem* da BZ. Para reduzir o custo computacional, o número de pontos \vec{k} utilizados na *amostragem* da BZ não deve ser muito grande (para uma precisão requerida), porque o problema de autovalores deve ser solucionado em cada um destes pontos \vec{k} [66]. Existe um outro problema proveniente da descontinuidade de $f_{\vec{k}n}$ em ε_F que aparece durante o processo de minimização da energia total e que está associado com a incerteza sobre o número de estados ocupados em cada ponto \vec{k} . Conforme o processo iterativo que leva à autoconsistência se desenvolve, autovalores pertencentes a pontos \vec{k} diferentes poderão, em geral, cruzar entre si e cruzar ε_F , e neste caso, ocorrerá uma mudança descontínua dos números de ocupação. Essas descontinuidades podem introduzir instabilidades no processo de minimização da energia total [67].

Fu e Ho [68] (1983) apresentaram um método desenvolvido para efetuar integrações sobre a BZ e para tratar o problema da descontinuidade de $f_{\vec{k}n}$ na superfície de Fermi em metais. Nesse método a energia de cada um dos autovalores calculados era alargada por uma distribuição gaussiana cujo comprimento era proporcional à dispersão das bandas entre pontos \vec{k} vizinhos. A DOS era construída a partir da somatória de todas as energias alargadas e os números de ocupação $f_{\vec{k}n}$ eram proporcionais à parte da distribuição gaussiana que se encontrava abaixo de⁵ ε_F . Esse método fornecia convergência rápida com relação ao número de pontos \vec{k} utilizados na *amostragem* da BZ. Logo, o problema da descontinuidade de $f_{\vec{k}n}$ em

⁴Para o cálculo da densidade de carga, energia total, forças, *etc.* é necessário avaliar somatórias $\sum_{\vec{k}n}$ de funções periódicas sobre todos os estados ocupados na BZ; por exemplo, Eqs. (2.46), (2.49), (2.50) e (2.63), onde o índice $i \equiv \vec{k}n$. Note-se que em cristais (com número infinito de células unitárias), essas somatórias se convertem, para cada banda n , \sum_n , em integrais $\int d\vec{k}$ sobre a BZ, onde $f_{\vec{k}n}$ faz parte do integrando. Num cálculo de estrutura eletrônica, essas integrais são calculadas por *amostragem* (aproximadas por um método específico, por exemplo, o método de pontos especiais [64], o método de tetraedros [65]) utilizando um número finito de pontos \vec{k} na BZ. Desse modo, as integrais se convertem novamente em somatórias.

⁵A distribuição gaussiana $g(x)$ deve estar normalizada $\int_{-\infty}^{\infty} g(t)dt = 1$ para que os $f_{\vec{k}n}$ possam variar continuamente entre 1 e 0 enquanto a energia $\varepsilon_{\vec{k}n}$ varia entre $-\infty$ e $+\infty$ [69]. Desse modo, a função de distribuição para $f_{\vec{k}n}$ é suave perto de ε_F .

ε_F podia ser superado utilizando uma função de distribuição para $f_{\vec{k}n}$ que fosse suave perto de ε_F (números de ocupação variáveis ou fracionários). Gillan [67] (1989) utilizou a função de distribuição de Fermi-Dirac para $f_{\vec{k}n}$ e associou o parâmetro de alargamento $k_B T_{el}$ (k_B é a constante de Boltzmann) com a temperatura finita $T_{el} > 0$ do gás de elétrons. Consistentemente, a extensão da DFT para temperaturas finitas do gás de elétrons, introduzida por Mermin [70] (1965), foi utilizada⁶. O cálculo da estrutura eletrônica a temperatura finita fornece a energia livre $A[\rho]$ mínima. A energia total do estado fundamental pode ser aproximada (extrapolada) a partir de $A[\rho]$ [69]. Este método requer o cálculo de todos os estados onde $f_{\vec{k}n}$ é apreciável, logo, o número de orbitais (ocupados) que devem ser calculados é maior que no estado fundamental. Contudo, Gillan [67] observou que o número de orbitais adicionais não era muito grande porque as temperaturas $T_{el} > 0$ utilizadas não deviam ser muito altas, $k_B T_{el} \ll \mu$ (valores típicos são em torno de $T_{el} \sim 1000$ K).

Grumbach *et al.* [72] (1994) implementaram a extensão da DFT para temperaturas finitas dentro do formalismo da dinâmica molecular *ab initio* de Car e Parrinello [33]. Na formulação da Lagrangeana estendida (Seção 2.2.2), introduziram a dinâmica fictícia dos números de ocupação $f_{\vec{k}n}$. Wagner *et al.* [73] (1998) notaram que as forças que atuam nos núcleos calculadas a partir do gradiente de $A[\rho]$ com relação às posições atômicas deviam ser corrigidas para obter (aproximar) as forças que correspondem ao estado fundamental, definidas como o gradiente da energia total do estado fundamental. Três métodos foram apresentados para o cálculo dessas correções. Nos métodos de alargamento para a construção de $f_{\vec{k}n}$ (gaussiano, Fermi-Dirac), o incremento do parâmetro de alargamento resulta na convergência rápida com relação ao número de pontos \vec{k} utilizados na *amostragem* da BZ [69]. Contudo, a escolha do parâmetro de alargamento deve ser cuidadosa em cada sistema estudado para desse modo minimizar os erros provenientes do alargamento [74]. Para o método de alargamento de Fermi-Dirac os parâmetros de alargamento tipicamente utilizados são em torno de $k_B T_{el} \sim 0.1$ eV ($T_{el} \sim 1000$ K) ou menores [73].

No código CP-PAW, a opção para utilizar números de ocupação variáveis está implementada apenas nas versões mais recentes do programa. A extensão da DFT para temperaturas finitas introduzida por Mermin [70] (1965) é utilizada dentro do formalismo da dinâmica molecular *ab initio* de Car e Parrinello [33]. Consistente com a abordagem de Car e Parrinello [33],

⁶Weinert e Davenport [71] (1992) mostraram que quando a função $f_{\vec{k}n}$ tinha a forma da distribuição de Fermi-Dirac e o número de partículas era conservado, o funcional de energia variacional correto era idêntico à energia livre $A[\rho]$. No entanto, $f_{\vec{k}n}$ poderia ter outras formas, em cujo caso, corresponderiam outras formas do funcional de energia variacional.

a dinâmica (fictícia) para os números de ocupação é introduzida, analogamente à dinâmica das funções de onda eletrônicas e das posições atômicas (Seção 2.2.2). Os números de ocupação $f_{\vec{k}n}$ convergem, então, para a função de distribuição de Fermi-Dirac. Em todos os cálculos apresentados no presente trabalho não utilizamos números de ocupação variáveis mas números de ocupação fixos, como primeira etapa de trabalho. Vale notar que a introdução de números de ocupação variáveis pode levar a processos de ortogonalização não tão seguros e por isto foi deixada para uma etapa posterior. Esta é seguramente uma linha de investigação a ser percorrida num futuro próximo.

No presente trabalho, calculamos a superfície Au(111) não reconstruída nos pontos $\bar{\Gamma}$ e \bar{M} da SBZ (Tabela 3.1). Notamos que na estrutura eletrônica da superfície Au(111) existe um *gap* de energia (*local*) no ponto $\bar{\Gamma}$ da SBZ (e nas proximidades desse ponto), que aparece nas medidas do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do Au(111) de Kevan e Gaylord [18] (Figura 1.4) e LaShell *et al.* [19] (Figura 1.5) e nos cálculos de Takeuchi *et al.* [56] (Figura 3.1) e Nicolay *et al.* [58] (Figura 3.3). Na estrutura de bandas calculada por Takeuchi *et al.* [56] observamos que no ponto \bar{M} não existe *gap* de energia, o que é consistente com o fato do Au não possuir um *gap* de energia (absoluto) por ser um metal.

Consideramos que a perda da estrutura *fcc* e a convergência lenta do cálculo podem ser originadas, por um lado, pela má descrição da densidade de carga eletrônica, calculada segundo a Eq. (2.47) com $f_{\vec{k}n} = 1$ para os N primeiros orbitais KS. Como consequência da existência de uma banda parcialmente preenchida (a banda-*sp* originada nos estados 6*s*, 6*p* do átomo Au isolado), o número de estados eletrônicos ocupados pode ser diferente nos pontos \vec{k} utilizados na *amostragem*; isto é verificado nos pontos $\bar{\Gamma}$ e \bar{M} da SBZ, segundo os resultados de Takeuchi *et al.* [56] (Figura 3.1). Então, ocupando com $f_{\vec{k}n} = 1$ os N primeiros orbitais KS em cada ponto \vec{k} da *amostragem* resulta no cálculo incorreto de $\rho(\vec{r})$. No entanto, as diferenças são pequenas porque apenas os estados perto de ε_F são incorretamente ocupados. Por outro lado, Grumbach *et al.* [72] haviam notado que, durante a evolução dinâmica do sistema, a superfície de energia potencial das posições atômicas (PES) possuía um pico (descontinuidade) na configuração atômica onde havia uma mudança descontínua dos números de ocupação $f_{\vec{k}n}$, o que resultava em forças descontínuas. Essa descontinuidade nas forças podia ser eliminada utilizando números de ocupação variáveis. Sendo assim, a perda da estrutura *fcc* e a convergência lenta no cálculo da energia total mínima podem ser resultado da ineficiência do algoritmo de minimização utilizado no presente trabalho para lidar com mudanças descontínuas dos números de ocupação. Nossos resultados parecem assim indicar que a utilização de

números de ocupação variáveis pode ser um elemento importante para o cálculo de sistemas metálicos com o código CP-PAW.

Em resumo, podemos afirmar que o estudo *ab initio* de sistemas metálicos com o CP-PAW é difícil do ponto de vista técnico (computacional). A ausência de um *gap* de energia que separe os estados ocupados dos desocupados, introduz dificuldades no processo de minimização da energia total (alguns algoritmos de minimização podem apresentar instabilidades durante o processo que leva à autoconsistência) e providências devem ser tomadas para superar estas dificuldades [75]. A utilização de números de ocupação variáveis é vantajosa do ponto de vista computacional porque permite tratar o cruzamento de níveis (que pode acontecer durante o processo de minimização da energia total) e porque beneficia as integrações na BZ eliminando a descontinuidade de $f_{\vec{k}n}$ em ε_F , introduzida pela superfície de Fermi.

3.3.3 Uso de Simetrias na Amostragem da Zona de Brillouin

O Hamiltoniano do sistema eletrônico reflete, através do operador energia potencial, a simetria da configuração atômica (espacial), logo, as autofunções (de muitos elétrons) também possuem toda a simetria da configuração atômica [76]. Numa rede cristalina⁷, o potencial externo $v(\vec{r})$ é periódico (possui a simetria de translação da rede), conseqüentemente, as autofunções (de um elétron) podem ser expressas segundo o Teorema de Bloch, que associa a cada autofunção $\psi_{\vec{k}n}$ (com autovalor $\varepsilon_{\vec{k}n}$) um vetor de onda (de Bloch) \vec{k} . No espaço recíproco⁸, \vec{k} sempre pode ser confinado na BZ. Quando $\psi_{\vec{k}n}$, com vetor de onda \vec{k} , é transformada por uma operação de simetria do grupo pontual (da célula unitária), o vetor de onda da autofunção resultante é \vec{k} transformado (rodado) pela operação de simetria considerada. Se \vec{k} é transformado (no espaço recíproco) por todas as operações do grupo pontual do cristal, o conjunto resultante, chamado de “estrela” de \vec{k} , possuirá todas as

⁷As operações de simetria do grupo espacial do cristal podem ser consideradas como o produto direto de uma translação pura com uma operação do grupo pontual da célula unitária (as operações do grupo pontual deixam pelo menos um ponto do cristal fixo e incluem rotações, reflexões e a inversão), sempre que planos deslizantes (*gliding planes*) ou eixos parafuso (*screw axes*) não pertençam ao grupo espacial. Isto é verificado em redes simples, por exemplo, *fcc*, *bcc* e cúbica simples [76].

⁸Pode-se mostrar que a rede recíproca possui a mesma simetria do grupo pontual da rede direta e vice-versa. Uma propriedade da célula de Wigner-Seitz é que possui a simetria completa do grupo pontual da rede, logo, a BZ é uma escolha particularmente conveniente para uma célula unitária da rede recíproca nos cálculos da estrutura eletrônica de cristais [76].

operações de simetria do grupo pontual. O Hamiltoniano comuta com os operadores de simetria do grupo espacial [76], portanto, as $\psi_{\vec{k}n}$ relacionadas por simetria possuem a mesma energia $\varepsilon_{\vec{k}n}$ (são degeneradas) e, então, as bandas de energia $\varepsilon_{\vec{k}n}$, como funções de \vec{k} , possuem toda a simetria da rede (recíproca) [77]. Consistente com isto, é possível definir uma parte da BZ que, sob as operações de simetria do grupo pontual, preenche totalmente a BZ (sem sobreposição ou lacunas) [76] e cujos pontos \vec{k} originam os correspondentes autovalores $\varepsilon_{\vec{k}n}$ distintos. Esta parte da BZ é chamada de parte irredutível da zona de Brillouin.

É prática comum na área de cálculos de estrutura eletrônica no espaço recíproco, utilizar a simetria do cristal para reduzir o número de pontos \vec{k} da amostragem da BZ onde o problema de autovalores deve ser solucionado. Se os $\psi_{\vec{k}n}$ (orbitais KS) são calculados apenas para os pontos \vec{k} dentro da parte irredutível da BZ, então, a densidade de carga obtida, segundo a Eq. (2.4), não possuirá a simetria completa do cristal (porque a somatória $\sum_{\vec{k}n}$ é sobre todos os estados ocupados da BZ). Esta densidade de carga pode ser “simetrizada”, para que possua a simetria completa do cristal, aplicando as operações do grupo pontual à sua expansão na base utilizada, o que equivale a estender a somatória $\sum_{\vec{k}n}$ sobre toda a BZ sem precisar calcular explicitamente os $\psi_{\vec{k}n}$ fora da parte irredutível da BZ [78].

Como discutido na Seção 3.3.2, em metais, a característica superfície de Fermi resulta na lenta convergência das integrações sobre a BZ com relação ao número de pontos \vec{k} , ou seja, é necessário utilizar um grande número de pontos \vec{k} na BZ (amostragem densa). Neste caso, a utilização da simetria do cristal permite reduzir grandemente o custo computacional, para uma dada precisão requerida. No entanto, a densidade de carga “simetrizada” determina o Hamiltoniano do sistema eletrônico e, portanto, a simetria da configuração atômica. Assim, a utilização da simetria do grupo pontual na amostragem da BZ, condiciona a configuração atômica a conservar essa simetria. Em cálculos de superfícies limpas (sem espécies adsorvidas), é possível utilizar a simetria 2D (paralela à superfície) do *bulk*, quando a superfície não reconstrói ou uma simetria 2D menor (se ela é conhecida) quando a superfície reconstrói⁹. Mas, se na superfície existem moléculas adsorvidas (uniformemente ou não), em geral, a simetria do grupo pontual 2D desaparece (Seção 1.1 e Ref. [2]) e não é mais possível utilizar a simetria do grupo pontual 2D da superfície, porque ela passa a não existir.

No presente trabalho, calculamos as geometrias de equilíbrio para a su-

⁹Uma superfície possui somente operações de simetria 2D, que são aquelas que operam num plano paralelo à superfície, logo, as operações do grupo pontual são 2D e devem ser compatíveis com a periodicidade 2D da superfície (Seção 1.1).

superfície $Au(111)$ não reconstruída e para uma monocamada auto-organizada de CH_3S adsorvida em $Au(111)$. No cálculo da superfície limpa, seria possível utilizar a simetria do grupo pontual 2D desta superfície e, assim, melhorar a convergência da energia total com relação ao número de pontos \vec{k} . Porém, no cálculo da superfície com a molécula adsorvida, a utilização da simetria do grupo pontual não é possível (além do mais, a geometria de equilíbrio deste sistema ainda não é bem conhecida). Para poder efetuar uma análise comparativa das energias totais dos dois sistemas, a amostragem da SBZ deve ser consistente, isto é, os pontos \vec{k} utilizados devem ser os mesmos. Por este motivo, não utilizamos as propriedades de simetria do grupo pontual 2D no cálculo de nenhum dos dois sistemas.

A seguir, vamos descrever brevemente a simetria da superfície (111) (não reconstruída) de uma rede fcc . A configuração atômica consiste de camadas (paralelas à superfície) cujos átomos estão dispostos com simetria hexagonal e o empilhamento das camadas ao longo da direção [111] é do tipo $ABCABC \dots$ [63]. O *slab* que simula esta superfície possui simetria de inversão através de um ponto no seu plano central. Se o número de camadas do *slab* for ímpar, o centro de inversão estará localizado num átomo na camada central e, se o número de camadas for par, o centro de inversão estará localizado num ponto intermediário entre as duas camadas centrais e diretamente abaixo de um átomo pertencente ao terceiro tipo de camada (A , B ou C) [79]. Em nosso cálculo da superfície $Au(111)$ (não reconstruída) verificamos que no caso do *slab* com quatro camadas e empilhamento $ABCA$ na configuração atômica inicial (antes do início do cálculo da geometria de equilíbrio), o centro de inversão está localizado num ponto intermediário entre as camadas B e C e diretamente abaixo de um átomo pertencente à camada A . O grupo correspondente ao *slab* é o grupo triangular $C_{3v}(3m)$ (que opera num plano paralelo à superfície) vezes a inversão (que opera na direção [111]). O grupo triangular possui duas rotações triplas, C_3 e C_3^2 , e três linhas de reflexão que bisectam os ângulos nos vértices do triângulo, σ_v , $v = 1, 2, 3$ [79]. No cálculo da superfície $Au(111)$ não reconstruída com periodicidade 2D $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, a simetria do grupo triangular, C_{3v} , determina a parte irredutível da SBZ que mostramos na Figura 3.9, segundo Neugebauer e Scheffler [80]. Nesta figura aparece também a SBZ correspondente às periodicidades (1×1) e (2×2) da superfície $fcc(111)$ (não reconstruída). Observamos que a área da SBZ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ é três vezes menor que a da SBZ (1×1) , isto porque a área (paralela à superfície) da célula unitária $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ é três vezes maior que a da célula unitária (1×1) .

Notamos que o *slab* não é periódico na direção [111], normal à superfície (na abordagem de *slab* periódico, a periodicidade nesta direção é artificial), logo, a simetria de inversão (pertencente ao grupo do *slab*) pode ser conside-

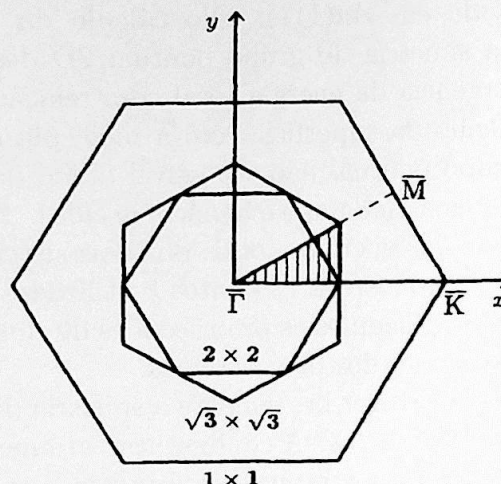


Figura 3.9: Zonas de Brillouin de superfície (SBZ) correspondentes às células unitárias com periodicidade 2D (1×1) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e (2×2) para uma superfície $fcc(111)$ (não reconstruída), segundo Neugebauer e Scheffler [80]. A parte irredutível da SBZ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, correspondente à simetria C_{3v} , aparece sombreada. Note-se que os pontos \bar{K} e \bar{M} pertencem à SBZ (1×1) .

rada como uma simetria de grupo pontual molecular, no sentido de pertencer a um sistema que não é periódico na direção $[111]$, como veremos a seguir. Na abordagem introduzida por Cohen *et al.* [52] (Seção 2.4.3), a periodicidade 3D origina sempre uma BZ (3D). No cálculo de moléculas (isoladas), onde a periodicidade 3D é artificial, a dispersão de $\epsilon_{\vec{k}n}$ no espaço \vec{k} deve ser nula, porque ela representa a interação entre a molécula com as moléculas pertencentes às células vizinhas [52]. Assim, apenas um ponto \vec{k} precisa ser considerado na BZ (frequentemente é o ponto Γ). No cálculo de superfícies simuladas por *slabs* (abordagem de *slab* periódico), onde a periodicidade na direção perpendicular à superfície é artificial, a dispersão nesta direção deve ser nula pela mesma razão. Portanto, apenas os pontos \vec{k} na BZ contidos num único plano paralelo à superfície precisam ser considerados no cálculo; isto é consistente com o fato da SBZ ser 2D. Nos nossos resultados para a superfície $Au(111)$ não reconstruída, verificamos que não há dispersão em energia (até uma precisão de meV) na direção perpendicular à superfície, ou seja, entre autovalores $\epsilon_{\vec{k}n}$ pertencentes a pontos \vec{k} cujas coordenadas no espaço recíproco diferem apenas na componente k_z (Tabela 3.1). Portanto, podemos considerar que a interação entre os *slabs* é desprezível nesta direção (conseqüentemente, o tamanho do vácuo utilizado é suficientemente grande)

e, neste caso, podemos reduzir pela metade o número de pontos \vec{k} que precisam ser considerados no cálculo.

Contrariamente à maioria dos códigos que usam o espaço recíproco, a utilização de propriedades de simetria do grupo pontual ainda não está implementada no código CP-PAW. A única simetria do grupo pontual (da rede recíproca) utilizada é a simetria de inversão temporal [61]. Quando não existe campo magnético externo atuando sobre o sistema, o Hamiltoniano é invariante sob a inversão da direção de propagação do tempo, que transforma os operadores de posição $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}$ e momento $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ (o Hamiltoniano depende quadraticamente de \mathbf{p}). No espaço recíproco, a simetria de inversão temporal leva \vec{k} em $-\vec{k}$ e $\varepsilon_{\vec{k}n} = \varepsilon_{-\vec{k}n}$, logo, $-\vec{k}$ sempre pertence à “estrela” de \vec{k} , independentemente da simetria espacial do cristal ou, mais especificamente, da existência de uma simetria de inversão [76]. A simetria de inversão temporal, reduz o número de pontos \vec{k} na BZ onde o problema de autovalores deve ser solucionado para aproximadamente a metade. Quando a simetria de inversão temporal é aplicada num ponto da superfície da BZ, o ponto resultante difere do original num vetor da rede recíproca e ambos são, portanto, equivalentes; quando aplicada ao ponto Γ , o deixa invariante.

Para convergir (até uma precisão requerida) a energia total E , com relação ao número de pontos \vec{k} utilizados na *amostragem* da SBZ, dos dois sistemas metálicos estudados no presente trabalho, é necessário que a *amostragem* da SBZ (e não mais da BZ) seja suficientemente densa. O número de pontos \vec{k} que precisam ser utilizados na *amostragem* da SBZ deve, então, ser determinado mediante testes de convergência para a energia total. Com a versão Julho 1998 do código CP-PAW, o número máximo de pontos \vec{k} que podem ser utilizados na *amostragem* da BZ é 8 e são os apresentados na Tabela 3.1. Para obter esses 8 pontos \vec{k} , uma sub-malha é construída no espaço recíproco, cujos vetores primitivos resultam da divisão pela metade dos vetores primitivos da rede recíproca, \vec{G}_i . Na versão Dezembro 2001, os vetores primitivos da sub-malha podem ser obtidos a partir da divisão de cada um dos \vec{G}_i por um número inteiro arbitrário. Contudo, no presente trabalho, não foi possível a realização de testes de convergência para a energia total com relação ao número de pontos \vec{k} utilizados na *amostragem* da BZ, pelas dificuldades computacionais já mencionadas, o que fica em aberto para uma etapa futura.

3.3.4 Estrutura Eletrônica

Nesta seção, apresentamos e procuramos fazer uma análise *qualitativa* da estrutura eletrônica correspondente à geometria de equilíbrio obtida, que

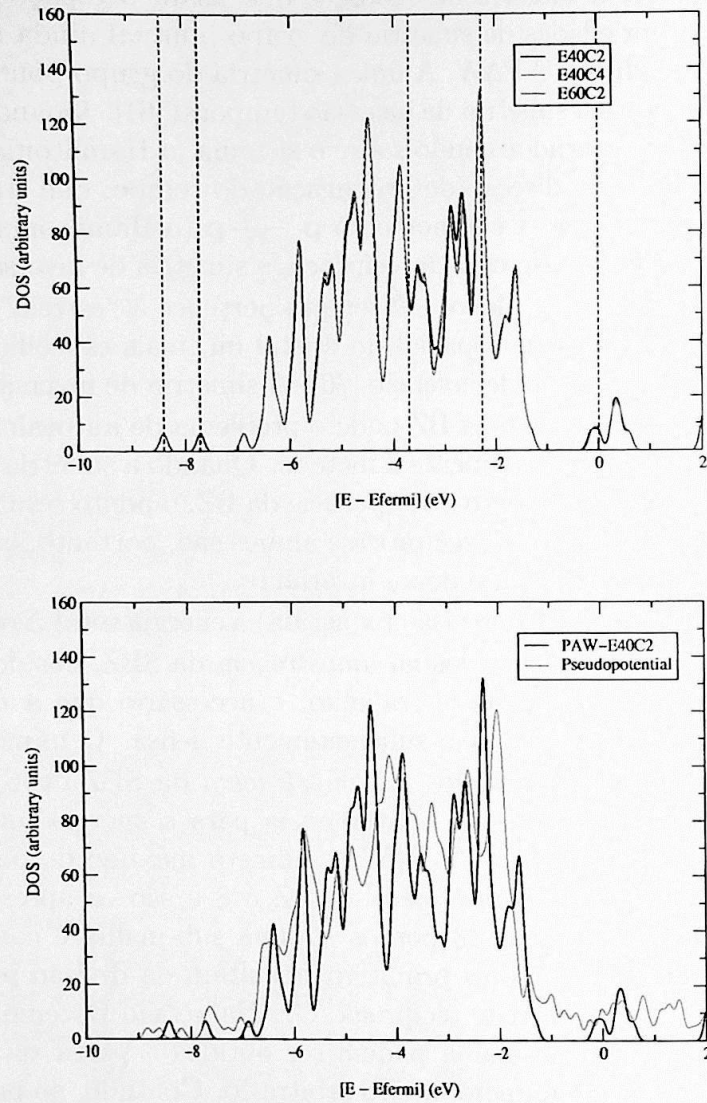


Figura 3.10: Densidade de estados total (DOS) obtida para a superfície Au(111) não reconstruída. Acima: DOS provenientes dos cálculos com $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 80$ Ry ($E40C2$), $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 160$ Ry ($E40C4$) e $EPWPSI = 60$ Ry e $EPWRHO = 120$ Ry ($E60C2$). As linhas de traços verticais indicam as energias dos orbitais KS cuja densidade de carga apresentamos nas Figuras 3.12 a 3.16. Abaixo: comparação da DOS proveniente do cálculo $E40C2$ com a obtida por Di Felice *et al.* [81], para uma célula unitária ($2\sqrt{3} \times 3$), utilizando a abordagem de pseudopotencial. O zero de energia representa o nível de Fermi (ϵ_F).

não apresenta a estrutura *fcc* (Figura 3.8).

Na parte superior da Figura 3.10 apresentamos a densidade de estados total, DOS (que contém as contribuições provenientes de todos os pontos \vec{k} utilizados na amostragem da SBZ e de todos os átomos da célula unitária), proveniente dos cálculos com $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 80$ Ry ($E40C2$), $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 160$ Ry ($E40C4$) e $EPWPSI = 60$ Ry e $EPWRHO = 120$ Ry ($E60C2$). O nível de Fermi (zero de energia) foi determinado segundo o valor da integral da DOS (número de estados) até uma energia dada, de modo a fornecer 132 elétrons por célula unitária (11 elétrons de valência em cada um dos 12 átomos *Au* na célula unitária). Podemos observar que as três DOS são praticamente iguais, conseqüentemente, podemos analisar (qualitativamente) apenas aquela que corresponde ao cálculo com $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 80$ Ry. Na mesma figura, as linhas de traços verticais indicam as energias dos orbitais KS cuja densidade de carga apresentamos nas Figuras 3.12 a 3.16. A DOS possui as características mais importantes da estrutura eletrônica observada experimentalmente [18] (Seção 1.3): os estados-*d* se estendem entre 1.5 e 6.5 eV abaixo de ϵ_F (observados experimentalmente entre 2 e 6 eV abaixo de ϵ_F), o estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do *Au*(111) está localizado no nível de Fermi (observado em -0.41 ± 0.01 eV) e existe um pico localizado em -7.717 eV (observado em -7.8 ± 0.1 eV). Também, é possível ver claramente o *gap* de energia em $\bar{\Gamma}$ (que se estende a partir de -1 eV) onde se encontra localizado o estado de superfície $\bar{\Gamma}$ (Seção 1.3 e Figura 3.1). Esta DOS é similar à DOS calculada por Andreoni *et al.* [25] para uma célula unitária (5×5), utilizando a abordagem de pseudopotencial e o funcional de troca e correlação PBE (na aproximação GGA), que aparece no centro da Figura 3.4. Os estados-*d* se estendem praticamente no mesmo intervalo de energia e os picos localizados perto de ϵ_F e perto de -8 eV são bastante parecidos. No entanto, na DOS da Figura 3.4, o número de picos na região que corresponde aos estados-*d* é maior que no nosso cálculo, o que deve ser conseqüência da perda da estrutura *fcc* e, provavelmente, da amostragem diferente da SBZ (no trabalho de Andreoni *et al.* [25], o número de pontos \vec{k} utilizados não é especificado) e da maior célula unitária. Na parte inferior da Figura 3.10 mostramos a DOS calculada no presente trabalho comparada com a calculada por Di Felice *et al.* [81] para uma célula unitária ($2\sqrt{3} \times 3$) utilizando a abordagem de pseudopotencial e 4 pontos \vec{k} na parte irreduzível da SBZ. Mais uma vez, a extensão em energia dos estados-*d* é similar e a localização em energia dos picos nesta região é ligeiramente diferente. Note-se, entretanto, que na DOS de Di Felice *et al.* [81] não é possível observar claramente o estado de superfície $\bar{\Gamma}$.

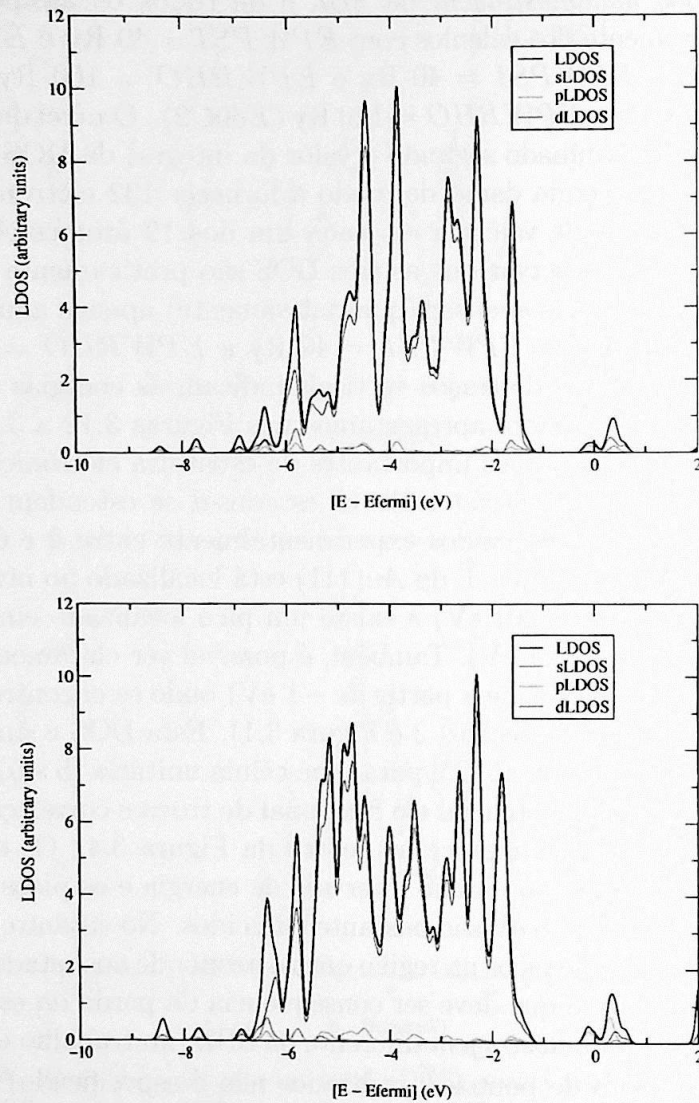


Figura 3.11: Densidade de estados local (LDOS) obtida para a superfície Au(111) não reconstruída e sua projeção no orbital s (sLDOS), p (pLDOS) e d (dLDOS) de um átomo Au pertencente à camada superficial (acima) e à camada bulk (abaixo). O zero de energia representa o nível de Fermi, ϵ_F .

A densidade de estados local, LDOS (que contém as contribuições à DOS provenientes dos átomos pertencentes a uma única camada), das camadas externas reflete a densidade de estados de superfície enquanto que a LDOS das camadas internas representa a densidade de estados *bulk* [1]. Na parte superior da Figura 3.11 apresentamos a LDOS e a sua projeção no orbital *s* (sLDOS), *p* (pLDOS) e *d* (dLDOS) de um átomo *Au* pertencente à camada superficial. Podemos observar claramente a contribuição dos estados-*d* à LDOS entre 1.5 e 6.5 eV abaixo de ε_F . A contribuição principal para o pico localizado perto de -8 eV é proveniente de estados-*s* e, para o estado ocupado cujo pico está localizado no nível de Fermi (o estado de superfície $\bar{\Gamma}$), é proveniente de estados-*p*, nesta camada. Na parte inferior da Figura 3.11 apresentamos a LDOS correspondente a uma camada *bulk*. Notamos que a LDOS da camada superficial é mais estreita que a LDOS da camada *bulk*. Os átomos da superfície possuem um menor número de vizinhos, conseqüentemente, os estados-*d* da camada superficial apresentam uma menor sobreposição com seus vizinhos comparado com os estados-*d* dos átomos *bulk* e, por esta razão, estão mais localizados em energia [1]. A contribuição dos estados-*s* (sLDOS), estados-*p* (pLDOS) e estados-*d* (dLDOS) à LDOS da camada *bulk* é similar ao caso da camada superficial. O fato que o pico correspondente ao estado de superfície $\bar{\Gamma}$ apareça nesta LDOS indica que este estado de superfície se estende na camada de átomos abaixo da superfície; isto também pode ser observado na densidade de carga deste estado obtida por Takeuchi *et al.* [56] (parte inferior da Figura 3.1).

Nas Figuras 3.12 a 3.16 apresentamos as densidades de carga num plano que passa por alguns dos átomos *Au* dos orbitais KS cujas energias estão indicadas com linhas de traços verticais na parte superior da Figura 3.10. Nestas figuras mostramos duas células unitárias, onde os átomos *Au* do *slab* aparecem em **amarelo**. Note-se que a escala de cores não é a mesma para todas as figuras. O orbital KS da Figura 3.12 possui energia igual a -8.410 eV, pertence ao ponto $\bar{\Gamma}$ da SBZ e é um estado *bulk* com caráter *s*. O orbital KS com energia -7.717 eV (Figura 3.13), pertence ao ponto $\bar{\Gamma}$ e é um estado de superfície com caráter *s* que se estende na camada abaixo da superfície. O orbital KS com energia -3.709 eV, apresentado na Figura 3.14, pertence ao ponto \bar{M} e é um estado com caráter *d*. O orbital KS com energia -2.280 eV, pertencente ao ponto $\bar{\Gamma}$, apresentado na Figura 3.15, é outro estado com caráter *d*. Finalmente, na Figura 3.16, o orbital KS no nível de Fermi, pertence ao ponto $\bar{\Gamma}$ e é um estado de superfície com caráter *sp* que se estende pouco na camada abaixo da superfície. Este orbital KS corresponde ao estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do *Au*(111).

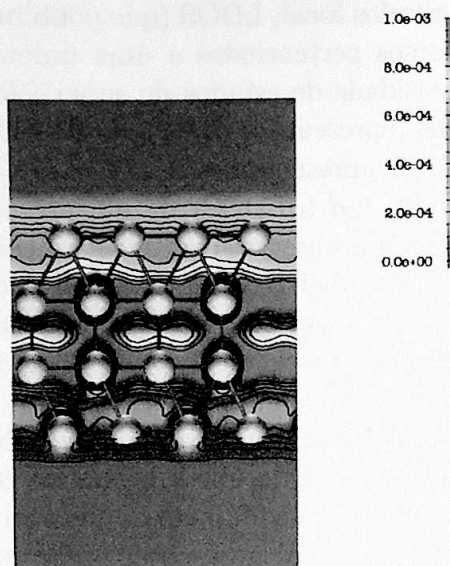


Figura 3.12: Densidade de carga do orbital KS pertencente ao ponto $\bar{\Gamma}$ e com energia -8.410 eV. Note-se que a parte inferior da escala de cores (à direita) corresponde ao valor mínimo da densidade de carga e a parte superior, ao valor máximo.

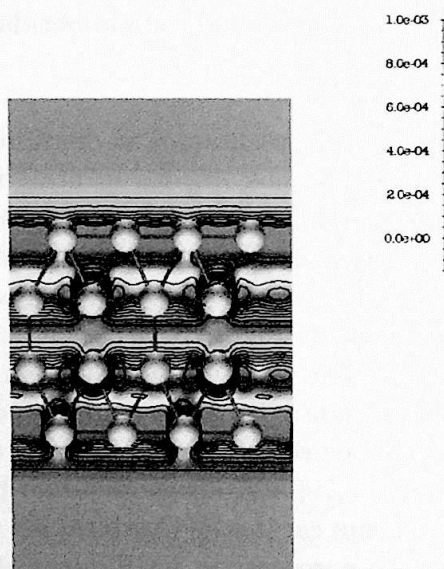


Figura 3.13: Densidade de carga do orbital KS pertencente ao ponto $\bar{\Gamma}$ e com energia -7.717 eV. Note-se que a parte inferior da escala de cores (à direita) corresponde ao valor mínimo da densidade de carga e a parte superior, ao valor máximo.

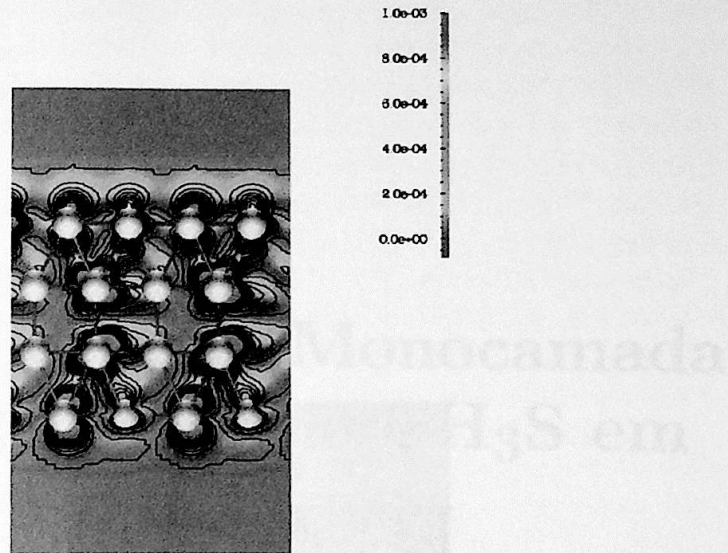


Figura 3.14: Densidade de carga do orbital KS pertencente ao ponto \bar{M} e com energia -3.709 eV. Note-se que a parte inferior da escala de cores (à direita) corresponde ao valor mínimo da densidade de carga e a parte superior, ao valor máximo.

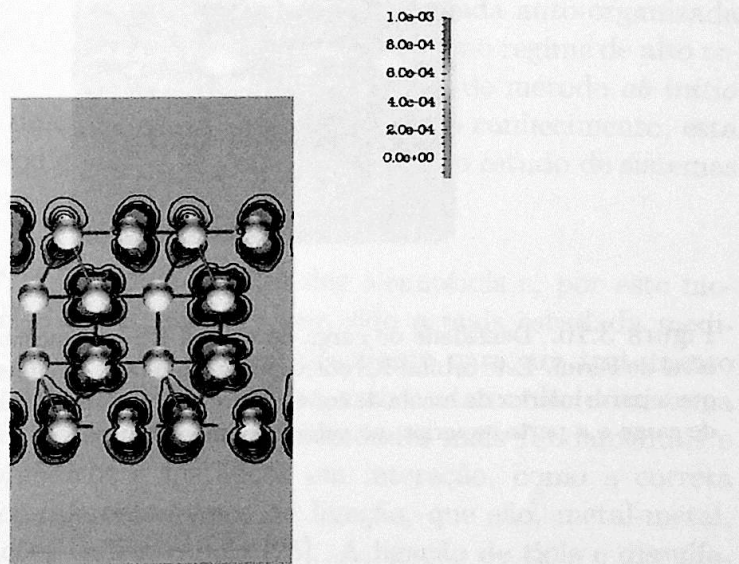


Figura 3.15: Densidade de carga do orbital KS pertencente ao ponto $\bar{\Gamma}$ e com energia -2.280 eV. Note-se que a parte inferior da escala de cores (à direita) corresponde ao valor mínimo da densidade de carga e a parte superior, ao valor máximo.

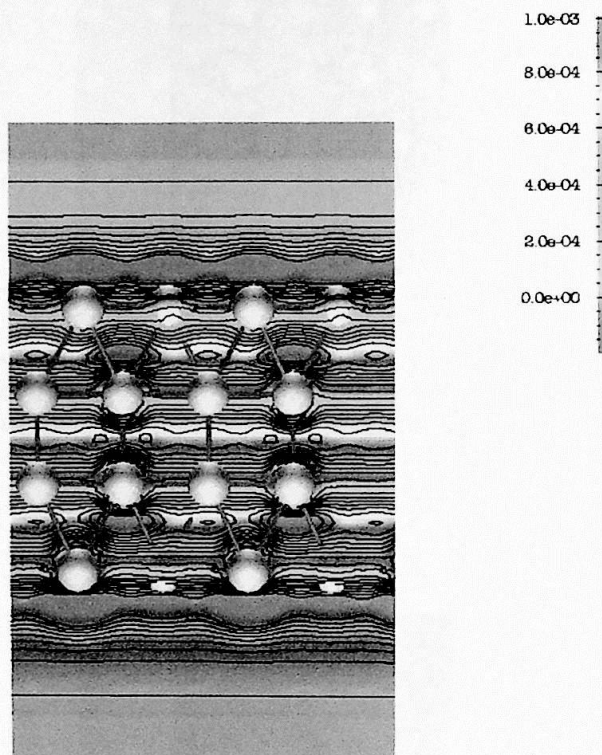


Figura 3.16: Densidade de carga do orbital KS pertencente ao ponto $\bar{\Gamma}$, localizado no nível de Fermi. Este orbital KS corresponde ao estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do Au(111). Note-se que a parte inferior da escala de cores (à direita) corresponde ao valor mínimo da densidade de carga e a parte superior, ao valor máximo.

Capítulo 4

Adsorção de uma Monocamada Auto-Organizada de CH_3S em $\text{Au}(111)$

4.1 Introdução

Neste capítulo vamos apresentar o cálculo realizado no presente trabalho para a estrutura atômica e eletrônica de uma monocamada auto-organizada de metanotiolato CH_3S adsorvida na superfície $\text{Au}(111)$ no regime de alto recobrimento com o código CP-PAW [45], implementação do método *ab initio all-electron* PAW [40] (descrito na Seção 2.3). Do nosso conhecimento, esta é a primeira vez que o código CP-PAW é utilizado para o estudo de sistemas orgânicos e metálicos em interação.

O metanotiol CH_3SH é o mais simples dos alcanotíols e, por este motivo, a adsorção de CH_3SH em $\text{Au}(111)$ tem sido a mais estudada mediante técnicas *ab initio*. Este é um sistema desafiante para um tratamento teórico porque apresenta dificuldades técnicas, como o tamanho do sistema para um modelo atomístico confiável, ou dificuldades mais fundamentais e próprias de sistemas orgânicos e metálicos em interação, como a correta descrição simultânea dos diferentes tipos de ligação, que são, metal-metal, metal-orgânico e interações cadeia-cadeia [25]. A ligação de tiols e dissulfetos em superfícies Au é em parte originada pelas interações de dispersão [82] e estas são difíceis de descrever dentro da DFT, mesmo quando usados os funcionais de troca e correlação mais recentemente desenvolvidos.

Estudos teóricos anteriores têm mostrado que os SAMs formados pela adsorção de alcanotíols ou de dissulfetos em $\text{Au}(111)$ são bastante similares e

existe evidência de que o estado quimissorvido final das moléculas é o mesmo nos dois casos [62] (ver Seção 1.5). A adsorção uniforme de CH_3SH em $\text{Au}(111)$ pode ser dissociativa (com quebra da ligação $S-H$) ou não, já que, depende do grau de recobrimento (ou densidade de tiols) da superfície. Em baixo recobrimento, a adsorção se dá através de um estado fisissorvido onde os tiols se ligam através de interações de van der Waals [82] (ver Seção 1.4). Quando o recobrimento é incrementado, a ligação $S-H$ é quebrada e uma forte ligação $S-Au$ é formada entre o átomo S dos CH_3S resultantes e a superfície de Au [26]. A adsorção uniforme de dimetil dissulfeto CH_3SSCH_3 em $\text{Au}(111)$ em alto e baixo recobrimento é dissociativa (a ligação $S-S$ é quebrada) e o CH_3SSCH_3 é adsorvido como CH_3S (estado de adsorção mais estável) [24, 25, 26, 62, 83].

4.2 Detalhes Computacionais

Para o estudo da adsorção de uma monocamada auto-organizada de CH_3S em $\text{Au}(111)$, utilizamos o método PAW [40] (Seção 2.3) e a abordagem de *slab* periódico (Seção 2.4.3). O número de *projetores* dos tipos (s, p, d) utilizado foi (3, 3, 3) para Au , (2, 2, 1) para S e C e (1, 0, 0) para H , respectivamente. Desta forma, é definido o tamanho (truncamento) de nossa base de ondas parciais. A aproximação de caroço congelado foi usada para $[\text{Xe}] 4f^{14}$ para o Au , $[\text{Ne}]$ para o S e $[\text{He}]$ para o C . Assim, os estados de valência incluem as camadas $5d$ e $6s$ do Au , ou seja, 11 elétrons são considerados na valência. Foi utilizada a aproximação de gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [60] para o funcional de energia de troca e correlação. Os efeitos escalar-relativísticos, segundo Koelling e Harmon [44], foram incorporados na construção das ondas parciais, conforme descrito na Seção 3.2.1. Analogamente ao estudo da superfície $\text{Au}(111)$ limpa, na abordagem de Car e Parrinello, o passo temporal utilizado foi 10 ua (0.24 fs) e a massa fictícia para as funções de onda, 1000 ua (9.11×10^{-28} kg). Nas situações onde o sistema ficava instável, devido a grandes variações nas funções de onda, foi utilizado um passo temporal de 5 ua para os primeiros 100 passos. A energia total do sistema foi minimizada por etapas (ver Apêndice, Tabela A.2).

Foram usados oito pontos \vec{k} , os mesmos que utilizamos para os cálculos da superfície $\text{Au}(111)$ limpa (Tabela 3.1). Para a realização dos cálculos aqui apresentados foi necessária a execução em processamento paralelo, utilizando até seis processadores, nos computadores IBM (processadores POWER2) do LCCA/USP e IBM (processadores POWER2 e POWER3) do CENAPAD/Unicamp.

Como mencionamos na Seção 1.3, a superfície $Au(111)$ limpa apresenta uma reconstrução de curto alcance ($23 \times \sqrt{3}$). No entanto, esta estrutura parece desaparecer quando existem moléculas adsorvidas na superfície [62]. Assumimos, então, no presente trabalho, uma superfície não reconstruída (estrutura (1×1)). A célula unitária que utilizamos possui as mesmas dimensões que a célula unitária utilizada no estudo da superfície $Au(111)$ limpa, com periodicidade 2D ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ (Seção 3.2.2). Na parte superior à esquerda da Figura 4.1 apresentamos a célula unitária utilizada, que possui em total dezessete átomos: cada uma das quatro camadas Au possui três átomos e a molécula possui cinco átomos. Na parte superior à direita da Figura 4.1 apresentamos a célula unitária repetida em duas dimensões, numa vista superior e, na parte inferior da mesma figura, a célula unitária repetida em duas dimensões, numa vista lateral. A região de vácuo que separa os *slabs* (com a molécula adsorvida) tem 9 Å, e foi introduzida para evitar a interação (espúria) entre as imagens repetidas, na direção perpendicular à superfície. A molécula foi adsorvida somente em uma das duas superfícies do *slab*¹. As posições dos átomos da molécula e das três primeiras camadas de átomos Au foram otimizadas e os átomos da camada Au mais longe da região de adsorção foram mantidos fixos (“congelados”) nas distâncias interatômicas de *bulk*.

O grau de recobrimento (*coverage regime*) Θ pode ser expressado como o número de radicais por célula ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$. Por exemplo, $\Theta = 1$ corresponde a 1 radical ou tiolato CH_3S por célula ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ e $\Theta = 0.25$ corresponde a 1 radical CH_3S por célula ($3 \times 2\sqrt{3}$) (esta célula contém exatamente 4 células ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$). No presente trabalho estudamos o regime de alto recobrimento $\Theta = 1$ ML (*monolayer*). Isto é consistente com a periodicidade 2D ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ da célula unitária utilizada.

Existe uma controvérsia com relação ao sítio de adsorção do S da molécula CH_3S na superfície $Au(111)$ [27]. Vargas *et al.* [62] concluíram que para $0.25 \leq \Theta \leq 1$, o sítio de adsorção mais estável é o sítio *bridge*. O estudo teórico e experimental de Hayashi *et al.* [24] também concluiu que o sítio de adsorção mais estável em $\Theta = 1$ ML para este sistema é o sítio *bridge* e que a ligação $S - C$ forma um ângulo de 53° com a normal à superfície. Para o estudo da adsorção de uma monocamada auto-organizada de CH_3S em $Au(111)$, no presente trabalho, utilizamos o modelo estrutural proposto

¹A adsorção em apenas uma das duas superfícies do *slab* induz o aparecimento de um dipolo na superfície que dá origem à interação eletrostática artificial entre as superfícies através do vácuo, na direção perpendicular à superfície. Esta interação espúria pode ser eliminada introduzindo uma camada de dipolo na região de vácuo cujo potencial eletrostático cancela a interação eletrostática artificial [80]. Contudo, no cálculo da energia total do sistema, esta correção de dipolo é pequena (algumas dezenas de meV).

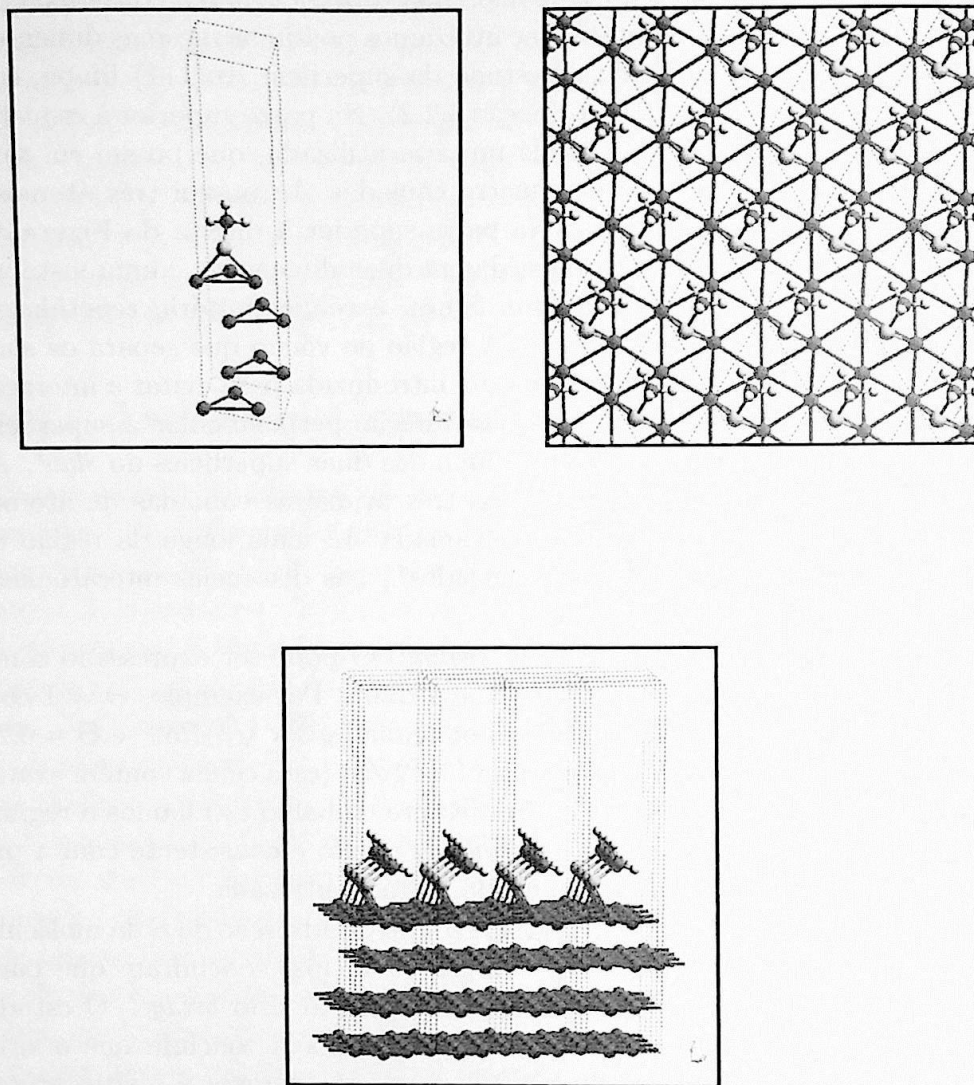


Figura 4.1: Célula unitária com periodicidade 2D $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ utilizada para simular a adsorção de uma monocamada auto-organizada de metanotiolato CH_3S na superfície $\text{Au}(111)$ no regime de alto recobrimento ($\Theta = 1 \text{ ML}$). Acima à esquerda: a célula unitária. Acima à direita: vista superior da célula unitária repetida em duas dimensões, onde somente os átomos Au da primeira camada do *slab* são mostrados. Note-se que os átomos S estão adsorvidos nos sítios *bridge* da superfície $\text{Au}(111)$. Abaixo: vista lateral da célula unitária repetida em duas dimensões. O esquema de cores utilizado é: verde= Au , amarelo= S , cinza= C , branco= H .

por Vargas *et al.* [62], onde o CH_3S é adsorvido no sítio *bridge* de $Au(111)$ (ver parte superior da Figura 3.1), como nossa configuração atômica inicial. Nesta configuração, a distância $S - Au$ entre o S e os Au mais próximos é de 2.52 Å, a distância vertical entre o S e o plano da superfície é de 2.09 Å e a ligação $S - C$ forma um ângulo de 58° com a normal à superfície.

4.3 Resultados: Análise e Discussão

4.3.1 Geometria de Equilíbrio

Como mencionado na seção anterior, a configuração atômica inicial que utilizamos no presente trabalho para CH_3S sobre $Au(111)$ é a configuração de adsorção obtida por Selloni e co-autores [62], que vamos chamar de “configuração de Selloni”. Utilizando o método PAW buscamos minimizar a energia do sistema para obter a geometria de equilíbrio. Uma vez que a “configuração de Selloni” é uma configuração de equilíbrio, esperávamos obter um resultado semelhante. Para isto, efetuamos três cálculos com 8 pontos \vec{k} (Tabela 3.1): $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 80$ Ry, $EPWPSI = 40$ Ry e $EPWRHO = 160$ Ry e $EPWPSI = 60$ Ry e $EPWRHO = 120$ Ry. Utilizamos a versão Dezembro 2001 do código CP-PAW somente para o terceiro cálculo. Em todos os cálculos, os tempos de relaxação foram extremamente longos e não foi possível encontrar a configuração de equilíbrio do sistema. Por exemplo, para os dois últimos cálculos mencionados acima, o número de passos superava os 23000 e ainda não estava minimizada completamente a energia do sistema. Em todos os cálculos observamos que a molécula se desprende da superfície e, conseqüentemente, a superfície se deforma. Este comportamento instável do processo de otimização de geometria parece ter a mesma origem que o observado no cálculo da superfície $Au(111)$ limpa.

4.3.2 Estrutura Eletrônica

Nesta seção, analisaremos qualitativamente a estrutura eletrônica do sistema na “configuração de Selloni” (configuração atômica fixa). Para esta análise, utilizamos 8 pontos \vec{k} e energias $EPWPSI = 60$ Ry e $EPWRHO = 120$ Ry.

Modelo de Newns-Anderson

Para estudar a interação entre os estados da molécula adsorvida e da superfície metálica utilizamos o modelo de Newns-Anderson [84]. Neste modelo para a quimissorção de átomos e moléculas em superfícies metálicas, a interação de um estado da molécula adsorvida com o contínuo de estados

da superfície metálica possui dois limites. O primeiro, quando os estados da molécula adsorvida interagem com as extensas bandas sp dos metais. Neste caso, o nível de energia correspondente a um estado da molécula adsorvida é alargado em energia, formando uma única ressonância. O segundo, quando os estados da molécula adsorvida interagem com as estreitas bandas d dos metais. Neste caso, são formados estados ligantes e antiligantes bem definidos abaixo e acima da banda d , respectivamente. Quando esses estados ligantes e antiligantes interagem com as bandas sp , eles são alargados em energia e formam duas ressonâncias (abaixo e acima da banda d , respectivamente).

Metanotiolato CH_3S

Para identificar os orbitais do CH_3S que hibridizam ou interagem com a superfície $\text{Au}(111)$, fizemos separadamente o cálculo da molécula CH_3S isolada, com energias de corte $EPWPSI = 25$ Ry e $EPWRHO = 50$ Ry, 1 ponto \vec{k} (o ponto Γ) e número de *projetores* para cada elemento da molécula igual ao utilizado para a molécula adsorvida (Seção 4.2). Utilizamos uma célula unitária cúbica de 9 Å de lado e isolamos eletrostaticamente a molécula das suas imagens periódicas (Seção 2.4.3). As superfícies de densidade de carga constante correspondentes a cada um dos sete orbitais de valência calculados são apresentadas em duas figuras. Na Figura 4.2 apresentamos as superfícies de densidade de carga constante para os quatro primeiros orbitais de valência do CH_3S e na Figura 4.3 para os três últimos, que são os que irão interagir com o Au .

Para análise comparativa, os níveis de energia dos orbitais da molécula CH_3S isolada são usualmente *alinhados* aos níveis de energia do sistema CH_3S em $\text{Au}(111)$. Para tanto, aqui o nível mais baixo do sistema adsorvido foi definido como nível de referência comum aos dois sistemas e, então, o nível mais baixo da molécula CH_3S isolada foi *alinhado* a ele. Isto é possível somente quando o autovalor mais baixo de ambos os sistemas corresponde ao *mesmo* autoestado. Neste caso, este autoestado conserva o mesmo caráter (a sua forma não muda) e permanece totalmente localizado na molécula quando está isolada (Figura 4.2(a)) ou quando está adsorvida na superfície $\text{Au}(111)$ (Figura 4.5).

Observamos que os orbitais KS das Figuras 4.2(c) e 4.2(d) representam a ligação $C - H$ e que seus níveis de energia estão praticamente degenerados. Por outro lado, o orbital KS da Figura 4.3(a) representa a ligação $C - S$ enquanto que os orbitais KS das Figuras 4.3(b) e 4.3(c) são do tipo p e pertencem ao S . São estes os orbitais que irão interagir com os estados do $\text{Au}(111)$ para formar orbitais híbridos no sistema CH_3S sobre $\text{Au}(111)$.

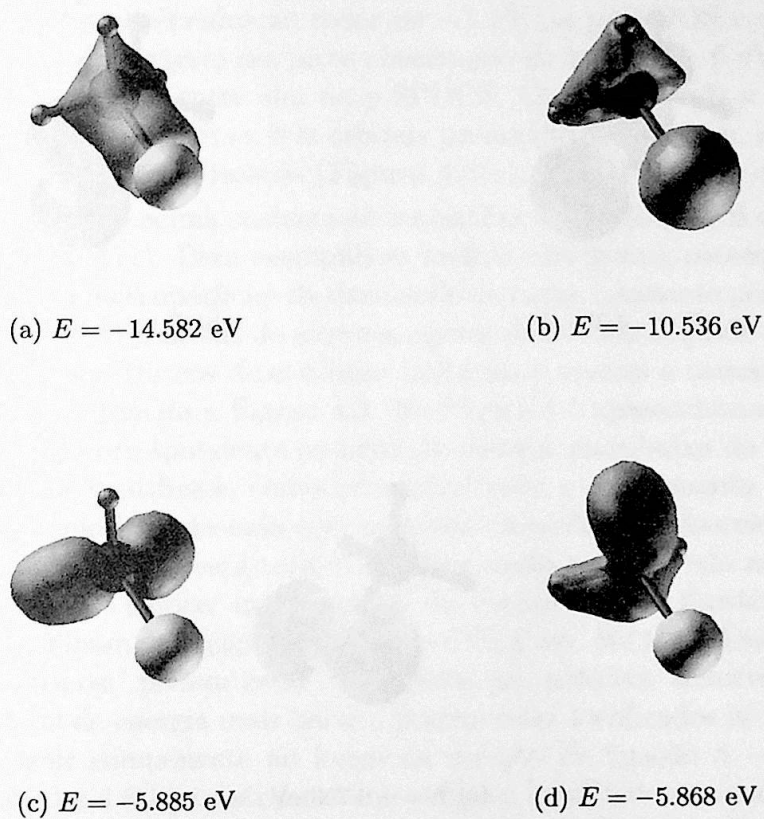
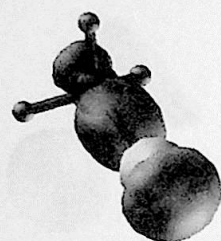
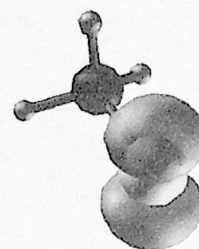


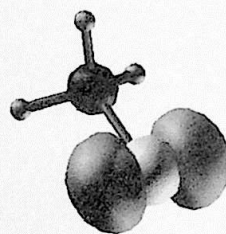
Figura 4.2: Superfícies de densidade de carga constante correspondentes aos quatro primeiros orbitais de valência da molécula CH_3S isolada. Os níveis de energia são referidos ao sistema CH_3S sobre $Au(111)$ (ver texto). Esquema de cores: H =branco; C =cinza; S =amarelo.



(a) $E = -4.329$ eV



(b) $E = -1.187$ eV



(c) $E = -0.763$ eV

Figura 4.3: Superfícies de densidade de carga constante correspondentes aos três orbitais de valência localizados no átomo S da molécula CH_3S isolada, que são predominantemente p e, os que irão interagir com o Au . Os níveis de energia estão referidos ao sistema CH_3S sobre $\text{Au}(111)$ (ver texto). Utilizamos o mesmo esquema de cores da Figura 4.2.

Quimissorção de CH_3S em $\text{Au}(111)$

Na Figura 4.4 apresentamos a DOS e a densidade de estados projetada no orbital p do átomo S (p-SPDOS). Note-se que a escala da DOS foi reduzida 152 vezes e a escala da p-SPDOS, aproximadamente 3 vezes, para comparar as estruturas de ambas as densidades de estados. A p-SPDOS exhibe picos abaixo e acima do centro da banda- d do Au , que se estende entre -2 e -6 eV, o que está em concordância com o segundo limite do modelo de Newns-Anderson descrito acima. Em nosso cálculo, os orbitais híbridos do tipo antiligante dão origem aos picos observados ao redor de -1 eV na p-SPDOS e os orbitais do tipo ligante dão origem aos picos observados ao redor de -6 eV e a larga banda que se estende entre eles na p-SPDOS. Com isto, toda a p-SPDOS resulta da interação entre os três orbitais predominantemente p , localizados no átomo S da molécula isolada (Figuras 4.3(a), 4.3(b) e 4.3(c)) com o Au .

A interpretação acima sustenta-se na análise dos orbitais KS do sistema CH_3S sobre $\text{Au}(111)$. Para exemplificar melhor este ponto, comentaremos a seguir, algumas das superfícies de densidade de carga constante por nós obtidas para alguns orbitais KS do sistema, apresentadas nas Figuras 4.5 a 4.11. Nestas figuras mostramos duas células unitárias e apenas a camada superficial do *slab*, excetuando a Figura 4.5. Na Figura 4.5 apresentamos o orbital KS de valência correspondente ao nível de energia mais baixo do CH_3S em $\text{Au}(111)$, que é o utilizado como referencial para o *alinhamento* dos níveis de energia da molécula isolada com os níveis da molécula adsorvida. Observamos que este orbital está totalmente localizado na molécula adsorvida e que tem o mesmo caráter que o orbital da Figura 4.2(a). Existem orbitais que não participam da ligação química do CH_3S em $\text{Au}(111)$. Esses orbitais são de três tipos: podem estar localizados na molécula adsorvida (assim como o orbital de energia mais baixa), podem estar localizados no substrato, ou não possuir componente ao longo da direção de ligação $S - \text{Au}$. Nas Figuras 4.6(a) e 4.6(b) mostramos dois orbitais localizados na molécula adsorvida. O orbital da Figura 4.6(a) tem o caráter do orbital da Figura 4.2(d) para a molécula isolada e o orbital da Figura 4.6(b) tem o caráter do orbital da Figura 4.2(c) (os orbitais das Figuras 4.2(c) e 4.2(d) são praticamente degenerados). Nas Figuras 4.7(a) e 4.7(b) mostramos dois orbitais localizados no substrato. Esses orbitais têm o caráter dos orbitais d do Au . Na Figura 4.8 apresentamos um orbital que não possui componente ao longo da direção $S - \text{Au}$. A componente deste orbital na molécula adsorvida tem o caráter do orbital da Figura 4.3(a) para a molécula isolada e a componente no substrato tem o caráter de orbitais d do Au . Assim, os picos observados ao redor de -6 eV e a larga banda que se estende entre os picos observados ao redor de -6 eV e -1 eV na p-SPDOS da Figura 4.4 são originados

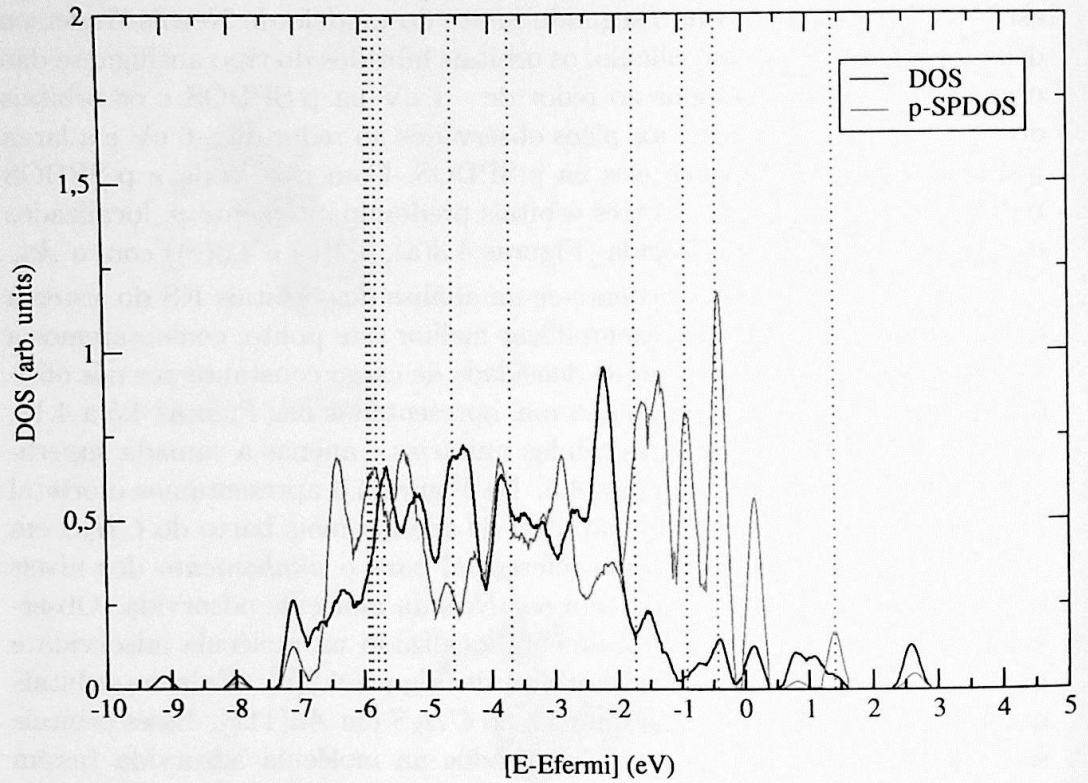


Figura 4.4: DOS e p-SPDOS do CH_3S em $\text{Au}(111)$. Note-se que a escala da DOS foi reduzida 152 vezes e a escala da p-SPDOS, aproximadamente 3 vezes, para poder comparar as estruturas de ambas as densidades de estados. As linhas verticais correspondem às energias dos orbitais cuja densidade de carga é apresentada nas Figuras 4.5 a 4.11. Cálculo realizado com 8 pontos \vec{k} , $EPWPSI = 60 \text{ Ry}$ e $EPWRHO = 120 \text{ Ry}$. O zero de energia corresponde à energia de Fermi (ϵ_F).

em parte pelos orbitais que não participam da ligação química do CH_3S em $Au(111)$ descritos acima. Como já mencionamos, os orbitais que participam da ligação química do CH_3S em $Au(111)$ podem ser do tipo ligante ou antiligante. Na Figura 4.9 apresentamos um orbital antiligante tipo π . Este orbital se origina da interação do orbital da Figura 4.3(c) com a banda- d do Au , possuindo o caráter do orbital da molécula isolada e de orbitais d do Au . Na Figura 4.10 apresentamos dois orbitais antiligantes tipo σ . Estes orbitais se originam da interação do orbital da Figura 4.3(b) com a banda- d do Au e possuem caracteres do orbital da molécula isolada e de orbitais d do Au . Portanto, os picos observados ao redor de -1 eV na p-SPDOS da Figura 4.4 são originados pela interação dos orbitais das Figuras 4.3(b) e 4.3(c) com a banda- d do Au .

Finalmente, na Figura 4.11 mostramos um orbital ligante tipo π , em analogia com o caso antiligante da Figura 4.9. Observamos a ligação química (quimissorção) do S do CH_3S com dois átomos Au ; o átomo S está adsorvido no sítio *bridge* do $Au(111)$. Este orbital se origina da interação do orbital da Figura 4.3(c) com a banda- d do Au . Este orbital ligante também possui uma componente com o caráter do orbital da Figura 4.2(c).

Notamos que no trabalho de Vargas *et al.* [62] esta análise não foi realizada. Os resultados aqui apresentados estão em concordância qualitativa com os resultados obtidos por Di Felice *et al.* [81] para a adsorção de cisteína em $Au(111)$. Nossos resultados parecem assim indicar que as propriedades eletrônicas de um sistema orgânico e metálico em interação estão sendo bem descritas pelo código CP-PAW.

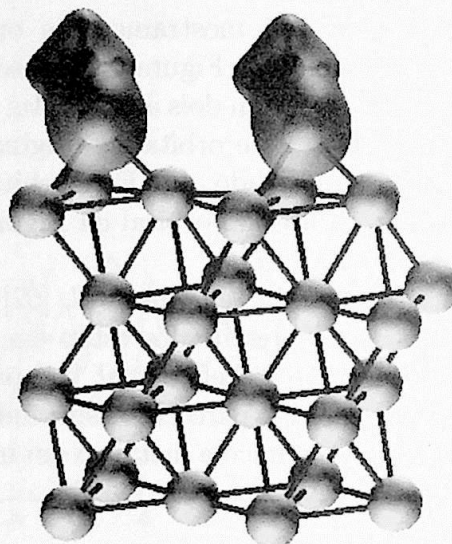


Figura 4.5: Superfície de densidade de carga constante do orbital de valência de energia mais baixa do CH_3S em $\text{Au}(111)$. A energia deste orbital é -14.582 eV. Esquema de cores para a molécula CH_3S : H =branco; C =cinza; S =amarelo.

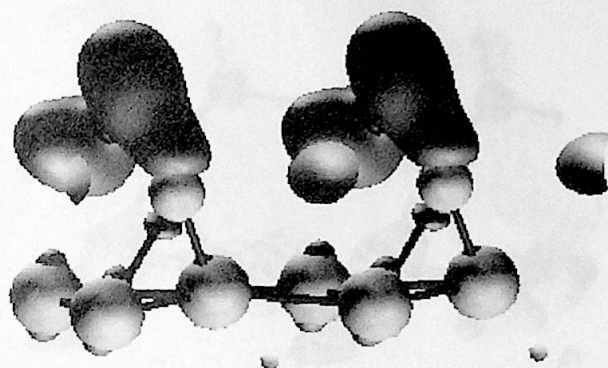
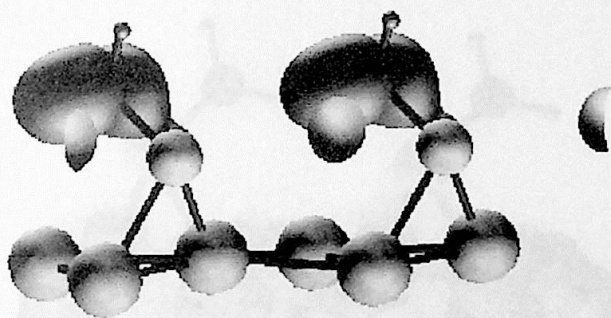
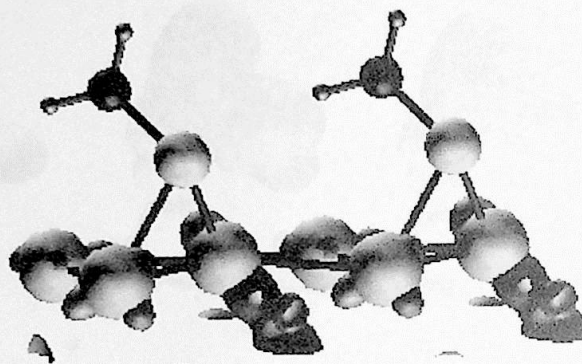
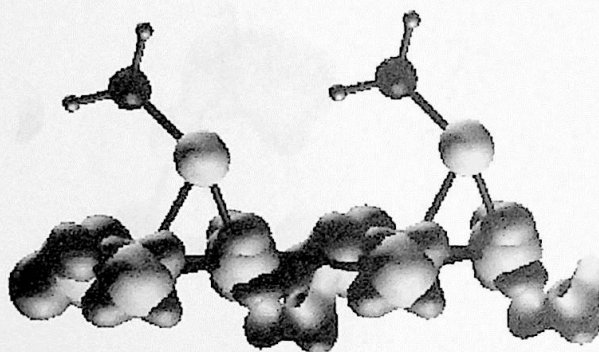
(a) $E = -5.880$ eV(b) $E = -5.683$ eV

Figura 4.6: Superfícies de densidade de carga constante (e os níveis de energia correspondentes) de dois orbitais de valência do CH_3S em $Au(111)$, localizados na molécula adsorvida e que não participam da ligação química. Mostramos apenas a região de interesse, ou seja, a molécula CH_3S e a primeira camada Au . O esquema de cores é o mesmo da Figura 4.5.



(a) $E = -5.774$ eV



(b) $E = -4.618$ eV

Figura 4.7: Superfícies de densidade de carga constante (e os níveis de energia correspondentes) de dois orbitais de valência do CH_3S em $\text{Au}(111)$, localizados no substrato e que não participam da ligação química. O esquema de cores é o mesmo da Figura 4.5.



Figura 4.8: Superfície de densidade de carga constante de um dos orbitais de valência que não possui componente ao longo da direção $S - Au$ do CH_3S em $Au(111)$. A energia deste orbital é -3.693 eV. O esquema de cores é o mesmo da Figura 4.5.

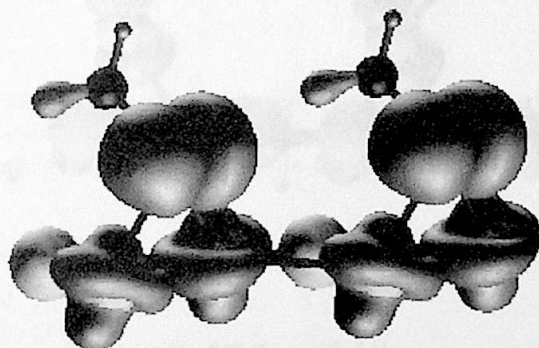
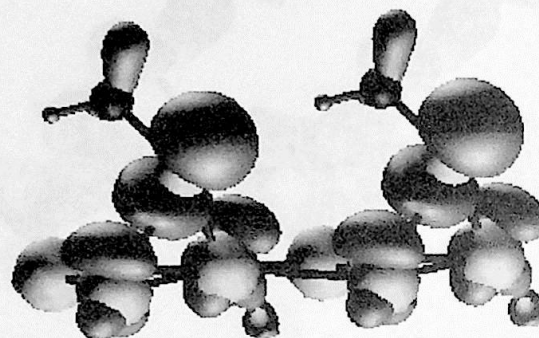
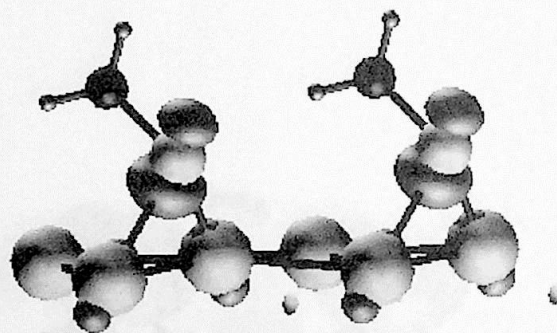


Figura 4.9: Superfície de densidade de carga constante de um orbital de valência antissimétrico tipo π do CH_3S em $Au(111)$. A energia deste orbital é -0.918 eV. O esquema de cores é o mesmo da Figura 4.5.



(a) $E = -1.728 \text{ eV}$



(b) $E = -0.432 \text{ eV}$

Figura 4.10: Superfícies de densidade de carga constante (e os níveis de energia correspondentes) de dois orbitais de valência antiligantes tipo σ do CH_3S em $\text{Au}(111)$. O esquema de cores é o mesmo da Figura 4.5.

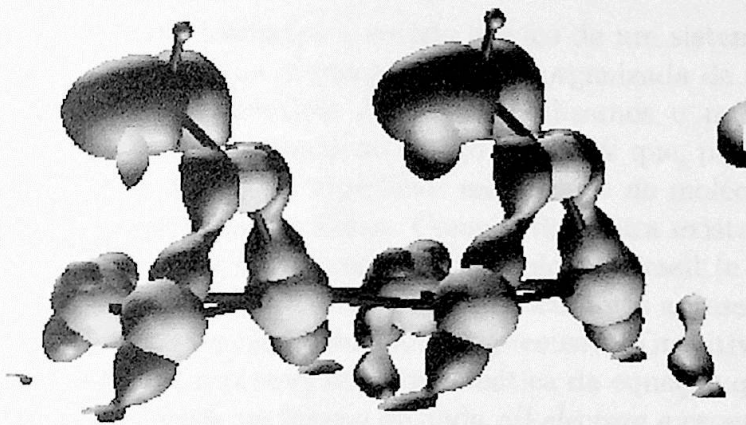


Figura 4.11: Superfície de densidade de carga constante de um orbital de valência ligante tipo π , que participa da quimissorção do CH_3S em $Au(111)$. A energia deste orbital é -5.934 eV. O esquema de cores é o mesmo da Figura 4.5.

Capítulo 5

Conclusões

No presente trabalho iniciamos o estudo teórico de um sistema com grande potencial tecnológico, uma monocamada auto-organizada de metanotiolato, CH_3S , adsorvida na superfície $Au(111)$. Utilizamos o método *ab initio* *all-electron* PAW, implementado no código CP-PAW que, pela primeira vez, é utilizado para o cálculo de superfícies metálicas e de moléculas orgânicas adsorvidas em superfícies metálicas. Como a literatura existente sobre este método é escassa e esta é a primeira dissertação no Brasil (e uma das poucas no mundo) que utiliza este formalismo, procuramos apresentar o método PAW de uma maneira mais facilmente compreensível (intuitiva). Em particular, sugerimos uma representação esquemática da equação que *transforma* a *pseudo* função de onda na função de onda *all-electron* e esperamos que isto possa facilitar o seu entendimento formal.

Estudamos, primeiro, a superfície $Au(111)$ não reconstruída, utilizando a abordagem de *slab* periódico e a aproximação escalar-relativística. A superfície $Au(111)$ limpa possui uma estrutura atômica e eletrônica complexa: uma reconstrução de curto alcance ($23 \times \sqrt{3}$), uma reconstrução de longo alcance padrão “espinha de peixe” e uma estrutura eletrônica onde os efeitos relativísticos parecem ser importantes. Decidimos estudar a superfície não reconstruída uma vez que, como consequência do tamanho grande da célula unitária, a descrição *ab initio* da reconstrução completa é no momento impossível do ponto de vista computacional. Este procedimento se justifica baseado no fato observado de que a reconstrução parece desaparecer quando existem moléculas adsorvidas na superfície. A periodicidade bidimensional da célula unitária que utilizamos corresponde ao alto recobrimento do $Au(111)$ com uma monocamada auto-organizada de CH_3S . Utilizamos um *slab* composto por quatro camadas Au , espessura utilizada em outros estudos *ab initio* do sistema $CH_3S/Au(111)$. Efetuamos a minimização da energia total do sistema mediante a técnica de recozimento simulado e obtivemos uma nova

configuração atômica, com a sua correspondente estrutura eletrônica. Em todos os cálculos realizados, a geometria de equilíbrio obtida não apresentou a estrutura *fcc* e o tempo médio de cálculo, nas facilidades computacionais disponíveis, foi bastante longo. Entretanto, a análise qualitativa da DOS eletrônica demonstrou o fato de que ela apresenta as características mais importantes observadas no espectros de fotoemissão e que é semelhante à DOS obtida por outros métodos *ab initio* da literatura. A análise da LDOS, mesmo no caso aqui estudado, de um *slab* periódico com apenas quatro camadas, apresenta o esperado estreitamento da banda-*d* pertencente à camada superficial com relação à camada *bulk*, conseqüência do menor número de vizinhos dos átomos da superfície. A análise das densidades de carga de alguns orbitais de Kohn-Sham apresenta o esperado caráter *s*, *p* e *d* dos estados *bulk* e de superfície e, em particular, do estado de superfície $\bar{\Gamma}$ do *Au*(111).

Sugerimos dois fatores que podem influenciar no cálculo preciso da densidade eletrônica, que por sua vez determina as forças que atuam nas variáveis eletrônicas e nucleares, em sistemas metálicos. Esses fatores são: a utilização de números de ocupação fixos e a não utilização de propriedades de simetria do grupo pontual na *amostragem* da zona de Brillouin. A perda da estrutura *fcc* e a convergência lenta no cálculo da energia total mínima podem ser resultado da ineficiência do algoritmo de minimização utilizado no presente trabalho para lidar com mudanças descontínuas dos números de ocupação, como é o caso de sistemas metálicos. Como o sistema *CH₃S/Au*(111) apresenta uma quebra da simetria do grupo pontual bidimensional da superfície *Au*(111), em nossos cálculos tanto do *Au*(111) quanto do *CH₃S/Au*(111) não utilizamos propriedades de simetria, para que assim a *amostragem* da zona de Brillouin nos dois sistemas fosse consistente. Nossos resultados parecem indicar que a utilização de números de ocupação variáveis pode ser um elemento importante para o cálculo de sistemas metálicos com o código CP-PAW. No presente trabalho, não foi possível a realização de testes de convergência para a energia total com relação ao número de pontos \vec{k} utilizado e ao número de camadas do *slab*, o que fica em aberto para uma etapa futura.

A adsorção de uma monocamada auto-organizada de *CH₃S* em *Au*(111) é um sistema desafiante para um tratamento teórico. Isto porque apresenta dificuldades técnicas, como o tamanho do sistema para um modelo atomístico confiável, e dificuldades mais fundamentais e próprias de sistemas orgânicos e metálicos em interação, como a correta descrição simultânea dos diferentes tipos de ligação: metal-metal, metal-orgânico e interações cadeia-cadeia. Em particular, é sabido que deve existir uma limitação da descrição das interações de dispersão entre as moléculas adsorvidas na superfície através dos funcionais de troca e correlação atuais. Entretanto, este tipo de análise está muito além do escopo do presente trabalho. Notamos que a periodicidade

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ utilizada é uma periodicidade *real* isto é, que corresponde ao alto recobrimento da superfície $Au(111)$ observada experimentalmente isto é, não é uma periodicidade artificial utilizada apenas para minimizar a interação entre as moléculas adsorvidas na superfície (como no estudo da adsorção de uma única molécula na superfície). Não conseguimos determinar a geometria de equilíbrio para este sistema no tempo disponível. É muito provável que esta instabilidade na convergência seja originada pelos mesmos fatores que levaram à perda da estrutura *fcc* no cálculo do $Au(111)$. Analisamos qualitativamente a estrutura eletrônica obtida com uma configuração espacial de adsorção fixa (proposta por Vargas *et al.* [62]) utilizando o modelo de Newns-Anderson. A DOS projetada no orbital p do átomo S mostra a formação de orbitais híbridos do tipo antiligante e do tipo ligante, que resultam da interação entre os orbitais tipo p localizados no átomo S da molécula isolada com as bandas sp e d do $Au(111)$, segundo o modelo de Newns-Anderson. Efetuamos uma análise, ainda não apresentada na literatura para este sistema, baseada nas densidades de carga dos orbitais de Kohn-Sham e observamos a formação da ligação química (quimissorção) do átomo S do CH_3S , adsorvido no sítio *bridge* do $Au(111)$, aos dois átomos Au mais próximos.

Em resumo, no presente trabalho, iniciamos o intrincado estudo de um sistema metálico-orgânico em interação, $CH_3S/Au(111)$, analisamos a sua estrutura eletrônica através das densidades de estados e das densidades de carga dos orbitais KS para investigar a natureza da ligação forte entre a molécula CH_3S e a superfície $Au(111)$. Identificamos dificuldades técnicas (computacionais) para o estudo destes sistemas metálicos através do código CP-PAW e identificamos possíveis origens de erros. É nossa intenção continuar no futuro o estudo deste sistema com grande potencial tecnológico, procurando melhorar a sua descrição quantitativa.

Apêndice A

Processo de Minimização da Energia Total

Como este é o primeiro cálculo realizado com o CP-PAW para sistemas metálicos, e nosso objetivo é investigar a adequação do código nesta situação, julgamos interessante apresentar na Tabela A.1, informação mais detalhada sobre os cálculos que realizamos. Notamos que a convergência dos cinco cálculos efetuados para o $Au(111)$ foi lenta, isto é, o número de passos necessário para minimizar totalmente o funcional de energia total de Kohn-Sham foi grande. Nos cinco cálculos utilizamos processamento paralelo com até seis processadores nos computadores IBM (processadores POWER2) do LCCA/USP e IBM (processadores POWER2 e POWER3) do CENAPAD/Unicamp. Contudo, o tempo médio por cálculo foi de dois meses.

Minimizamos por etapas a energia total Kohn-Sham do sistema: em cada etapa, as variáveis eletrônicas e nucleares são resfriadas totalmente utilizando um conjunto de constantes de atrito fixas, decrescentes. Todo o processo de minimização da energia total consistiu assim de 8 etapas, que apresentamos na Tabela A.2. No código CP-PAW, o processo de minimização da energia total do sistema também pode ser efetuado automaticamente, utilizando constantes de atrito variáveis, ajustadas a cada passo temporal pelo próprio programa. No entanto, a minimização automática pode apresentar problemas quando está perto da convergência e, nesse caso, constantes de atrito fixas deverão ser utilizadas. No presente trabalho, não testamos a minimização automática, pois preferimos utilizar a minimização por etapas por ser mais segura.

Tabela A.1: Cálculos efetuados para o $Au(111)$: versão do código CP-PAW utilizada, número de passos necessário para minimizar totalmente o funcional de energia de Kohn-Sham e data de início e fim do cálculo. Os dois primeiros cálculos foram executados em máquinas IBM com processadores POWER2 e os três últimos, em máquinas IBM com processadores POWER2 e POWER3. Todos os processos foram executados em paralelo com até seis processadores.

Cálculo	Versão CP-PAW	Passos	Início/Fim do Cálculo (ano: 2002)
$EPWPSI = 25 \text{ Ry}$, $EPWRHO = 50 \text{ Ry}$	Julho 1998	19900	09 Fevereiro 04 Abril
$EPWPSI = 25 \text{ Ry}$, $EPWRHO = 100 \text{ Ry}$	Julho 1998	27800	14 Abril 21 Junho
$EPWPSI = 40 \text{ Ry}$, $EPWRHO = 80 \text{ Ry}$	Dezembro 2001	14700	20 Junho 29 Agosto
$EPWPSI = 40 \text{ Ry}$, $EPWRHO = 160 \text{ Ry}$	Dezembro 2001	16100	08 Julho 25 Setembro
$EPWPSI = 60 \text{ Ry}$, $EPWRHO = 120 \text{ Ry}$	Dezembro 2001	15200	13 Julho 20 Setembro

Tabela A.2: Etapas da minimização da energia total do sistema utilizando a técnica de recozimento simulado. Segundo as Eqs. (2.11) e (2.12), α_R e α_ψ são as constantes de atrito para os sub-sistemas das posições atômicas e das funções de onda eletrônicas, respectivamente. AUTO é a variação automática da constante de atrito controlada pelo próprio programa.

Processo de minimização	α_ψ	α_R
Cálculo da estrutura eletrônica correspondente à configuração atômica inicial (evolução das funções de onda eletrônicas; posições atômicas fixas)	AUTO	-
	0.05	-
	0.005	-
	0.05	0.005
Cálculo da geometria de equilíbrio e da estrutura eletrônica correspondente (evolução simultânea das funções de onda eletrônicas e das posições atômicas)	0.05	0.001
	0.05	0.0
	0.005	0.0
	0.003	0.0

Referências Bibliográficas

- [1] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg (1995).
- [2] M. C. Desjonquères e D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg (1996).
- [3] J. Perdureau, J. P. Biberian e G. E. Rhead, *J. Phys. F* **4**, 798 (1974).
- [4] H. Melle e E. Menzel, *Z. Naturforsch. A* **33**, 282 (1978).
- [5] M. A. van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Biberian, L. L. Kesmodel, I. Bartos e G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **103**, 189 (1981).
- [6] U. Harten, A. M. Lahee, J. Peter Toennies e Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2619 (1985).
- [7] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen e R. J. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2879 (1987).
- [8] Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson e P. H. Lippel, *Phys. Rev. B* **39**, 7988 (1989).
- [9] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl e R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [10] N. E. Christensen e B. O. Seraphin, *Phys. Rev. B* **4**, 3321 (1971).
- [11] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- [12] J. M. Ziman, *Principios de la Teoría de Sólidos*, Selecciones Científicas, Madrid (1969).
- [13] C. M. Bertoni e R. Di Felice, *Surf. Rev. Lett.* **2**, 817 (1995).

- [14] P. Heimann, H. Neddermeyer e H. F. Roloff, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, L17 (1977).
- [15] P. Heimann e H. Neddermeyer, *J. Phys. F: Metal Phys.* **7**, L37 (1977).
- [16] Z. Hussain e N. V. Smith, *Phys. Lett. A* **66**, 492 (1978).
- [17] G. V. Hansson e S. A. Flodström, *Phys. Rev. B* **18**, 1572 (1978).
- [18] S. D. Kevan e R. H. Gaylord, *Phys. Rev. B* **36**, 5809 (1987).
- [19] S. LaShell, B. A. McDougall e E. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3419 (1996).
- [20] D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato e M. Iwatsuki, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3904 (1997).
- [21] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala e M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1469 (1998).
- [22] Y. Akinaga, T. Nakajima e K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **114**, 8555 (2001).
- [23] E. Mishina, Y. Miyakita, Q. -K. Yu, S. Nakabayashi e H. Sakaguchi, *J. Chem. Phys.* **117**, 4016 (2002).
- [24] T. Hayashi, Y. Morikawa e H. Nozoye, *J. Chem. Phys.* **114**, 7615 (2001).
- [25] W. Andreoni, A. Curioni e H. Grönbeck, *Int. J. Quantum Chem.* **80**, 598 (2000).
- [26] J. Gottschalck e B. Hammer, *J. Chem. Phys.* **116**, 784 (2002).
- [27] L. M. Molina e B. Hammer, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 264 (2002).
- [28] R. G. Parr e W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [29] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [30] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [31] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [32] G. Pastore, E. Smargiassi e F. Buda, *Phys. Rev. A* **44**, 6334 (1991).
- [33] R. Car e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).

- [34] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [35] G. W. Fernando, G.-X. Qian, M. Weinert e J. W. Davenport, *Phys. Rev. B* **40**, 7985 (1989).
- [36] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [37] P. Bendt e A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1684 (1983).
- [38] H. M. Senn, *Tese de Doutorado em Ciências da Natureza*, "Transition-Metal-Catalysed Hydroamination of Alkenes: Theoretical Studies Using *Ab Initio* Molecular Dynamics", *Swiss Federal Institute of Technology Zürich* (2001).
- [39] P. E. Blöchl e M. Parrinello, *Phys. Rev. B* **45**, 9413 (1992).
- [40] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [41] H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha e K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **57**, 14690 (1998).
- [42] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [43] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979). G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982). D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **40**, 2980 (1989).
- [44] D. D. Koelling e B. N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [45] P. E. Blöchl, *IBM Zurich Research Laboratory*. Copyright IBM Corporation (1995-1997).
- [46] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [47] P. E. Blöchl, C. J. Först e J. Schimpl, *B. Mater. Sci.* **26**, 33 (2003).
- [48] R. E. Allen, G. P. Alldredge e F. W. de Wette, *Phys. Rev. B* **4**, 1648 (1971).
- [49] G. P. Alldredge e L. Kleinman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1264 (1972).
- [50] G. P. Alldredge e L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **10**, 559 (1974).
- [51] E. Caruthers, L. Kleinman e G. P. Alldredge, *Phys. Rev. B* **8**, 4570 (1973).

- [52] M. L. Cohen, M. Schlüter, J. R. Chelikowsky e S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **12**, 5575 (1975).
- [53] P. E. Blöchl, *J. Chem. Phys.* **103**, 7422 (1995).
- [54] M. Schlüter, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie e M. L. Cohen *Phys. Rev. B* **12**, 4200 (1975).
- [55] J. R. Chelikowsky, M. Schlüter, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Solid State Commun.* **17**, 1103 (1975).
- [56] N. Takeuchi, C. T. Chan e K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **43**, 13899 (1991).
- [57] S. Narasimhan e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1564 (1992).
- [58] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner e P. Blaha, *Phys. Rev. B* **65**, 033407 (2002).
- [59] H. Häkkinen, R. N. Barnett e U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3264 (1999).
- [60] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [61] P. E. Blöchl, comunicação privada.
- [62] M. C. Vargas, P. Giannozzi, A. Selloni e G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9509 (2001).
- [63] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1996).
- [64] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [65] P. E. Blöchl, O. Jepsen e O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [66] M. Methfessel e A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
- [67] M. J. Gillan, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 689 (1989).
- [68] C. L. Fu e K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **28**, 5480 (1983).
- [69] O. Grotheer e M. Fähnle, *Phys. Rev. B* **58**, 13459 (1998).
- [70] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **137**, A1441 (1965).
- [71] M. Weinert e J. W. Davenport, *Phys. Rev. B* **45**, 13709 (1992).

- [72] M. P. Grumbach, D. Hohl, R. M. Martin e R. Car, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 1999 (1994).
- [73] F. Wagner, Th. Laloyaux e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **57**, 2102 (1998).
- [74] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **61**, 1654 (2000).
- [75] J. VandeVondele e A. De Vita, *Phys. Rev. B* **60**, 13241 (1999).
- [76] A. W. Joshi, *Elements of Group Theory for Physicists*, Halsted Press, New York (1973).
- [77] L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski e E. Wigner, *Phys. Rev.* **50**, 58 (1936).
- [78] D. J. Singh, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts (1994).
- [79] E. Caruthers, L. Kleinman e G. P. Alldredge, *Phys. Rev. B* **9**, 3330 (1974).
- [80] J. Neugebauer e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 16067 (1992).
- [81] R. DiFelice, A. Selloni e E. Molinari, *J. Phys. Chem. B* **107**, 1151 (2003).
- [82] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek e G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3456 (1998).
- [83] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 733 (1987).
- [84] B. Hammer e J. K. Nørskov, *Theory of Adsorption and Surface Reactions*, em *Chemisorption and Reactivity of Supported Clusters and Thin Films*, R. M. Lambert e G. Pacchioni; Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (1997).