

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Física

**Estudo das propriedades eletrônicas,
energéticas e estruturais de moléculas
adsorvidas em estruturas 1D e 2D de
SiC**

João Batista de Oliveira

Uberlândia

27 de fevereiro de 2014

João Batista de Oliveira

**Estudo das propriedades eletrônicas,
energéticas e estruturais de moléculas
adsorvidas em estruturas 1D e 2D de
SiC**

Uberlândia

27 de fevereiro de 2014

João Batista de Oliveira

**Estudo das propriedades eletrônicas,
energéticas e estruturais de moléculas
adsorvidas em estruturas 1D e 2D de
SiC**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Física

Uberlândia

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil

O48e

2014

Oliveira, João Batista de, 1976-

Estudo das propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais de moléculas adsorvidas em estruturas 1D e 2D de SiC / João Batista de Oliveira. - 2014.

105 f. : il.

Orientador: Roberto Hiroki Miwa.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Moléculas - Teses. 3. Nanofio - Teses. 4. Funcionais de densidade. I. Miwa, Roberto Hiroki. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Augusta Miguel Alcalde Milla
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Marcos Dionizio Moreira
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

Prof. Dr. Túmè Mauro Schmidt
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Wanderléa Luis Scopel
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa, pela orientação, paciência e incentivo.

Aos meus familiares, pelo apoio.

A todos os colegas do Instituto de Física da UFU, pela amizade.

A Ariana, pelo carinho e compreensão nos momentos finais do trabalho.

Enfim a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram a concluir este trabalho.

Resumo

Neste trabalho, nós realizamos um estudo *ab initio* da interação entre diversas moléculas com nanotubos de SiC e folhas de SiC(SiCfolhas), com foco na molécula de benzeno. Realizamos também um estudo das propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios de SiC(SiCNWs).

Para estudar a interação de moléculas com SiCNTs e SiCSfolhas, consideramos duas possibilidades, (1) moléculas adsorvidas na superfície do SiCNT/SiCfolha, (2) moléculas encapsuladas em SiCNTs. Nós consideramos várias geometrias para a adsorção e nanotubos de diferentes quiralidades. Para o estudo das propriedades mecânicas e eletrônicas dos SiCNWs, consideramos 3C-, 2H-, 4H- e 6H-SiCNWs, analisando o efeito do diâmetro nestas propriedades.

Todos os cálculos foram feitos com a utilização da Teoria do Funcional da Densidade, com a Aproximação da Densidade Local(LDA). A interacção elétron-íon foi descrita com a utilização de pseudopotencias de norma conservada.

Para a adsorção do benzeno em SiCNTs, nós observamos um processo exotérmico, com energias de ligação entre 0.3 e 0.4 eV/molécula, para o encapsulamento obtivemos energias de aproximadamente 0.6 eV/molécula, o que mostra uma preferencia pelo encapsulamento. Nós observamos que não ocorre a formação de ligações químicas na interface benzeno-SiCNT/SiCfolha, e a interação da molécula de benzeno com o nanotubo e a folha ocorre via interação π - π stacking, similar ao que ocorre para o sistema benzeno-CNT. Para ambos os casos nós verificamos que os SiCNTs são mais reativos do que os nanotubos de carbono (CNTs).

Para o estudo dos nanofios, nossos resultados mostram que todos os nanofios investigados exibem gap direto, em contraste com o que se observa nos SiC Bulk. O estudo dos efeitos do stress uniaxial nas propriedades eletrônicas dos nanofios, revela que a dependencia do gap de energia com o stress/strain é diferente para cada nanofio.

Para as propriedades mecânicas, nossos resultados revelam que o módulo de Young dos fios mostra uma forte dependencia com o diâmetro, e o 2H-SiCNW é mais duro do que outros nanofios com diâmetros similares. Os valores encontrados para o módulo de Young dos diferentes SiCNWs, revelam também que eles são mais duros do que nanofios formados por outros elementos como Si, Ge e InAs.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da densidade; SiC; adsorção; encapsulamento; benzeno; nanotubos; nanofios.

Abstract

In this work, we performed an *ab initio* study of interaction between several molecules with SiC nanotubes and SiC Sheets, with focus on benzene molecule. performed too a study the mechanical and electronic properties of SiC nanowires(SiCNWs).

For study the interaction of molecules with SiCNTs and SiCSheets, we considered two possibilities, (1) molecules adsorbed on SiCNT/SiCSheet surface, and (2) molecules encapsulated by SiCNT. We have considered several geometries for adsorption and different nanotube chiralities. For study of mechanical and electronics properties of SiCNWs, we considered 3C-, 2H, 4H and 6H-SiCNW, analyzing the effects of the diameter on these properties.

All calculations were performed by using the Density Funcional Theory, using de the Local Density Approximation (LDA). The electron-ion interaction was describe by using norm-conserving pseudopotentials.

For the benzene adsorption on the SiCNT, we find an exothermic process, with binding energies between 0.3 and 0.4 eV/molecule, and for benzene encapsuladed we find binding energies of 0.6 eV/molecule, revealing a preference for the benzene encapsulated systems. For both cases, we verify that there are not chemical bonds at the benzene-SiCNT/SiCSheet interface, and the interaction of benzene molecule with nanotube and Sheet is mediated by $\pi - \pi$ stacking interactions, similar to the benzene-CNT systems. For both cases, we verify that SiCNTs are more reactive than the carbon nanotube (CNTs)

For nanowires study, our results show that all nanowires investigated exhibit direct band gaps, in contrast with the indirect band gap observed in Bulk SiC. The study of effect of uniaxial stress on the electronic properties of nanowires, reveal that band-gap dependence on the strain is different for each nanowire type.

For the mechanicals properties, our results revels that Youngs moduli of nanowires show strong dependece on the diameters, and the 2H-SiCNWs are stiffer than than other nanowires with similar diameter. The values for Youngs moduli of different SiCNWs, revels that they are more stifer than nanowires of other elements, for example Si, InAs and Ge.

Keywords: Density Functional Theory; SiC; adsorption; encapsulament; benzene; na-notubes; nanowires.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1 Introdução	p. 17
1.1 O Carbeto de Silício	p. 22
1.1.1 Introdução	p. 22
1.2 Nanotubos de SiC	p. 25
1.3 Nanofios	p. 25
1.4 Objetivos	p. 27
2 Sistemas Multieletônicos	p. 28
2.1 Introdução	p. 28
2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer	p. 28
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	p. 31
2.4 As equações de Kohn-Sham	p. 35
2.4.1 Minimizando o funcional da energia	p. 36
3 Resultados	p. 39
3.1 Introdução	p. 39
3.2 Interação do Benzeno com Nanotubos de SiC(SiCNTs) e folhas de SiC(SiCfolhas)	p. 40
3.2.1 Benzeno adsorvido em SiCNTs e em folhas de SiC	p. 42
3.2.2 Benzeno encapsulado em SiCNTs	p. 47

3.3	Estudo das propriedades mecânicas e eletrônicas de Nanofios de SiC . . .	p. 54
3.3.1	Introdução	p. 54
4	Conclusões	p. 67
Apêndice A – Outras Moléculas		p. 70
A.1	Interação de uma molécula de Piridina com SiCNTs e Folhas de SiC . . .	p. 70
A.2	Interação de uma molécula de Pirrolide com SiCNTs e Folhas de SiC . . .	p. 77
Apêndice B – Aproximações para o termo de troca e correlação		p. 81
B.1	Introdução	p. 81
B.2	LDA(Aproximação da Densidade Local)	p. 81
B.3	GGA(Aproximação generalizada do gradiente)	p. 83
Apêndice C – O método do pseudopotencial		p. 85
C.1	Introdução	p. 85
C.2	O Pseudopotencial de Phillips e kleinman	p. 86
C.3	O Pseudopotencial de Troullier e Martins	p. 88
C.3.1	Suavizando o Pseudopotencial	p. 90
Apêndice D – O Teorema de Hellmann - Feynman		p. 92
D.1	Introdução	p. 92
Apêndice E – Pacote computacional Siesta		p. 94
E.1	Introdução	p. 94
E.2	Funções de base	p. 95
E.2.1	Tipos de funções de base	p. 95
E.2.1.1	Funções Hidrogenóides	p. 95
E.2.1.2	Funções de Slater	p. 96
E.2.1.3	Funções Gaussianas	p. 96

E.2.1.4	Ondas Planas(PW)	p. 97
E.2.2	Funções de base para o pacote computacional Siesta	p. 98
Referências		p. 101

Lista de Figuras

1	Visão de topo e visão lateral para os modelos de adsorção de furano em Si(001)-(2x2), as figs. (a) e (b) representam o modelo conhecido como [4+2] cicloadição, enquanto as figs. (c) e (d) representam o modelo conhecido como [2+2] cicloadição-[2].	p. 19
2	Visão de topo e visão lateral para os diversos modelos de adsorção de furano em Si(5 5 12)-2x1, e as respectivas energias de ligação-[3].	p. 19
3	Geometrias de adsorção para a molécula de benzeno em Si(001), fig. (a) configuração TB e fig. (b) configuração SB-[4].	p. 20
4	Geometrias de adsorção para a molécula de <i>NO</i> ₂ em SiCNT-[5].	p. 21
5	Modelo esquemático de um SiC NWFET-[6].	p. 21
6	Estruturas baseadas no carbono/grafite, a esquerda nanotubos com extremidades abertas e fechadas e a direita fulerenos com e sem dopagem com átomos de Si.	p. 23
7	Formação dos politipos 3C e 2H a partir da junção do C com o Si. No topo são apresentadas as células do C e do Si na fase diamante, no centro estrutura do politipo 3C(cúbica) e na parte inferior estrutura para o politipo 2H(hexagonal)[18]	p. 23
8	Representação da célula primitiva hexagonal para os politipos 3C(zinc blende), 2H(wurtzita), 4H e 6H [16].	p. 24
9	Imagen HRTEM para um SiCNT[17]	p. 25
10	Estruturas idealizadas para SiCNTs, tipo zig-zag e armchair[50]	p. 26
11	Ciclo autoconsistente.	p. 38
12	Estrutura de bandas para o 3CBulk nas aproximações GGA-(a) e LDA-(b)	p. 40
13	Estrutura de bandas para os tubos pristine zig-zag[(a) 8,0;(b) 9,0; (c) 10,0; (d) 12,0], armchair[(e) 6,6] e quirral[(f) 8,4].	p. 41

- 14 Estruturas estudadas e convergidas, de uma molécula de benzeno adsorvida em SiCNT(10,0). Na figura (a) está representada a estrutura energeticamente mais estável(A1), nas figuras (b) e (c) estão representadas as estruturas energeticamente menos estáveis (A4) e (A5) respectivamente. Na parte superior da figura apresentamos uma visão de topo e na parte inferior apresentamos uma visão lateral das referidas estruturas. p. 43
- 15 Visão lateral das estruturas estudadas e convergidas, de uma molécula de benzeno adsorvida em SiCfolha. p. 43
- 16 Estrutura de bandas, e (b) densidade de estados projetados(PDOS) para a configuração mais estável(A1) do benzeno adsorvido em SiCNTs(10,0). (c) PDOS para a configuração mais estável do benzeno adsorvido em SiCNTs(6,6). A região sombreada representa a densidade de estados (DOS) do sistema(SiCNT/Benzeno), a linha vermelha representa a densidade de estados projetada(PDOS) para a molécula de benzeno a uma distância de aproximadamente 6 Å da parede do tubo e a linha azul , representa a densidade de estados projetada(PDOS) para a molécula de benzeno na posição de equilíbrio. p. 45
- 17 PDOS do benzeno adsorvido em uma folha de SiC em função da distância vertical h, a região sombreada representa a densidade de estados total do sistema benzeno/folha, as linhas finas(vermelhas) e grossas(pretas), representam a densidade de estados projetado(PDOS) da molécula de benzeno antes e depois da formação do sistema benzeno/folha respectivamente. p. 45
- 18 Estruturas estudadas e convergidas, de uma molécula de benzeno adsorvida em SiCNT(6,6). Na parte superior da figura aparece a visão de topo e na parte inferior da figura aparece a visão lateral das referidas estruturas. p. 47
- 19 Estruturas estudadas e convergidas, de uma molécula de benzeno adsorvida em SiCNT(8,4). Na parte superior da figura aparece a visão de topo e na parte inferior da figura aparece a visão lateral das referidas estruturas. p. 48
- 20 Densidade de carga para o benzeno adsorvido em SiCNTs-10,0(a, b) e SiCNTs-8,4(c, d). p. 49
- 21 Modelos estruturais e estruturas de bandas, para uma molécula de benzeno encapsulada em SiCNTs zig-zag, (a)-8,0; (b)-9,0; (c)-10,0 e (d)-12,0. p. 50

22	Estrutura de bandas, e (b) densidade de estados projetados(PDOS) para a configuração mais estável(A1) do benzeno encapsulado em SiCNTs(10,0). A região sombreada representa a densidade de estados (DOS) do sistema(SiCNT/Benzeno), a linha vermelha representa a densidade de estados projetada(PDOS) para a molécula de benzeno a uma distância de aproximadamente 6 Å da parede do tubo e a linha azul, representa a densidade de estados projetada(PDOS) para a molécula de benzeno na posição de equilíbrio.	p. 50
23	Modelos estruturais e estrutura de bandas para uma molécula de benzeno encapsulada em SiCNTs, armchair(6,6)(a) e quiral(8,4)(b).	p. 51
24	Variação da energia total em função da distância da molécula à borda do tubo, (a)zig-zag(10,0) e (b)armchair(6,6).	p. 53
25	Visão de topo e visão lateral dos fios (a) 3C, (b) 2H, (c) 4H e (d) 6H . .	p. 55
26	(a) Energia de coesão, (b) Módulo de Young, e (c) gap de energia, em função do diâmetro, para [111] 3C-SiCNWs e [0001] 2H-, 4H-, and 6H-SiCNWs.	p. 58
27	Gap de energia em função do strain (em %) para (a) 3C-, (b) 2H-, (c) 4H-, and (d) 6H-SiCNWs.	p. 60
28	níveis de energia HOMO e LUMO em função do strain para (a) 3C-, (b) 2H-, (c) 4H-, and (d) 6H-SiCNWs.	p. 61
29	Estruturas de bandas para os fios 3C(a-c), 4H(d-f) e 6H(g-h), mostrando a dispersão em função do strain ao longo da direção de crescimento do fio. No topo da figura estão representadas as estruturas de bandas para os fios (a) 3C (d) 4H e (g) 6H, com diâmetros de aproximadamente 0.71 nm, no meio estão representadas as estruturas de bandas para os fios (b) 3C (e) 4H e (h) 6H, com diâmetros de aproximadamente 1.07 nm e na parte inferior da figura estão representadas as estruturas de bandas para os fios (c) 3C (f) 4H e (i) 6H, com diâmetros de aproximadamente 14.2 nm.	p. 62
30	Estruturas de bandas para o fio 2H com diâmetros de (a) 0.35, (b) 0.94, (c) 1.54 e (d) 2.16 nm, mostrando a dispersão em função do strain ao longo da direção de crescimento do fio.	p. 63

41 Figuras (a-c) densidade de estados projetada(PDOS) das estruturas mais
estáveis para a molécula de pirrolide adsorvida em SiCNTs[10,0-(a); 6,6-
(b); 8,4-(c)], e figuras (d-f) PDOS para a pirrolide encapsulada em SiCNTs[10,0-
(d); 6,6-(e); 8,4-(f)]. A região sombreada representa a densidade de esta-
dos total do sistema SiCNT/Mol., a linha vermelha representa o PDOS
para a molécula a uma distância em torno de 9 Å, enquanto a linha azul
representa o PDOS para a molécula na posição de equilíbrio. p. 80

Lista de Tabelas

1	Valores calculados para o parâmetro de rede(Alat) e para o gap de energia do 3CBulk, os valores entre parênteses são os valores experimentais. . .	p. 40
2	Energia de ligação (E^b), e energias de deformação ($\Delta E^{def.}$) para o tubo e para a molécula de benzeno adsorvida em SiCNT(10,0), e em folhas de SiC(SiCfolha)	p. 44
3	Energia de ligação (E^b), energia de deformação ΔE^{def} para o tubo e para a molécula de benzeno, adsorvidas em SiCNTs armchair (6,6) e quiral (8,4)	p. 47
4	Energia de encapsulamento e energias de deformação ($\Delta^{def.}$), para os tubos e para a molécula de benzeno encapsulada em SiCNTs zig-zag[(8,0), (9,0), (10,0) e (12,0)]; armchair(6,6) e quiral(8,4).	p. 48
5	Parâmetros de rede(Alat), Bulk modulus (B_o), gap de energia (E_g), energia de coesão (E_c) e módulo de Young (Y) do bulk, os valores entre parênteses são valores experimentais[91, 92, 93]	p. 55
6	Valores calculados para energia de coesão (E_c), gap de energia (E_g) e módulo de Young (Y) para 3C-, 2H-, 4H-, and 6H-SiCNWs em função do diâmetro d, entre parênteses são apresentados os valores calculados para os bulks dos diferentes politipos.	p. 57
7	Valores para o fundo da banda de condução(CBM-conduction band minimum) e para o topo da banda de valência (VBM- valence band maximum) para 3C-, 4H-, e 6H-SiCNWs com diâmetros de aproximadamente 7.1 Å	p. 65
8	Valores para ΔE_c e ΔE_v , calculados para as heteroestruturas formadas por SiCNWs 3C, 4H e 6H	p. 65
9	Energia de ligação (E^b), e energias de deformação ($\Delta^{def.}$) para o tubo e para a molécula de piridina adsorvida em nanotubos e em folhas de SiC	p. 71
10	Energia de ligação (E^b), e energias de deformação ($\Delta^{def.}$) para o tubo e para a molécula de piridina encapsulada em SiCNTs	p. 73

11	Diferença de energia δE , e diferença de energia por molécula $\delta E/n$ para moléculas de piridina encapsuladas em SiCNTs 10,0	p. 76
12	Energia de ligação (E^b), e energias de deformação (Δ^{def}) para o tubo e para a molécula de pirrolide adsorvida ou encapsulada em nanotubos e em folhas de SiC	p. 77

1 *Introdução*

Ao longo dos séculos a ciência vem passando por diversas evoluções, em se tratando da física, podemos citar as evoluções proporcionadas pelas descobertas de Newton, Galileu e Kepler em meados do séc. XVII e também a revolução proporcionada pelo desenvolvimento das Leis da Termodinâmica. Estes foram sem dúvida passos importantes na história da física e da ciência de uma maneira geral, de forma que todos aqueles que deram sua contribuição, no desenvolvimento das ciências, serão para sempre lembrados.

Mas se o séc. XVII foi marcado pelo desenvolvimento das Leis de Newton e o séc. XVIII pelas Leis da Termodinâmica, o séc. XX por sua vez estará para sempre marcado na história como o século do desenvolvimento da física moderna, e mais especificamente pelo desenvolvimento da mecânica quântica. Os passos iniciais desta nova fase da física podem ser creditados, dentre tantos outros a Niels Bohr e Albert Einstein. Depois das contribuições dadas por eles assistiu-se a um desenvolvimento de grandes proporções, com contribuições diversas, onde podemos citar por exemplo as contribuições de Heisenberg e Shrödinger.

Naquela época talvez nem mesmo eles tivessem noção do grande salto que estavam proporcionando para a humanidade, com implicações principalmente na área da eletrônica, que provavelmente foi a área que passou por maiores inovações no séc. XX. O desenvolvimento desta área começou em meados de 1907, com Lee de Forest, que inventou e patenteou a válvula tríodo, dentre outras invenções. O principal produto da eletrônica na primeira metade do séc. XX foi o rádio, que proporcionou a integração entre pessoas de diversas partes do mundo. Alguns anos mais tarde, foram desenvolvidos a televisão e também os primeiros computadores, sendo que todos os equipamentos eletrônicos existentes nos anos 40, dependiam das válvulas. Estas por sua vez eram grandes, frágeis aqueciam muito e tinham tempo de vida curto.

No ano de 1947 deu-se um grande passo para a substituição das válvulas, quando J. Barden, W. Brattain e W. Shockley, inventaram o transistor, que poderia substituir

com perfeição a válvula tríodo. Durante a década de 50 o transistor foi aperfeiçoado, tornando-se um dispositivo bastante confiável, com aplicações nos mais diversos equipamentos eletrônicos.

Nas décadas de 60 e 70, surgiram os circuitos integrados e os microprocessadores, o que deu origem a tecnologia da microeletrônica e trouxe uma enorme mudança nos costumes da sociedade[1].

Por outro lado o desenvolvimento da eletrônica está diretamente ligado ao desenvolvimento da física, principalmente a física da matéria condensada, o que motivou o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao observarmos a indústria eletrônica, notamos que o silício é o material mais utilizado até os dias de hoje. Entretanto o constante desenvolvimento tecnológico leva à necessidade de criação e aperfeiçoamento de novos dispositivos eletrônicos, isto só é possível com melhorias nas técnicas de pesquisa, e também com o estudo de novos materiais, que apresentem características melhores do que as apresentadas pelo Si. Dentro destes novos materiais podemos citar por exemplo os elementos dos grupos III-V(GaAs, InAs, InP). Neste contexto outro material que vem sendo reportado na literatura, e também tem sido foco de atenção nos últimos anos é o Carbeto de Silício(SiC)[7]. Dentre os muitos trabalhos presentes na literatura vale destacar estudos que mostram a interação de moléculas com elementos semicondutores na forma de superfícies e ou nanotubos, na sequência apresentamos alguns trabalhos recentes presentes na literatura.

No ano de 2008, Kaderoglu e colaboradores[2] publicaram um estudo de primeiros princípios no qual verificaram as propriedades estruturais e eletrônicas de uma molécula de furano em uma superfície de Si(001)-(2x2), neste estudo analisaram dois possíveis modelos de adsorção avaliando qual seria o mais estável do ponto de vista energético e ainda as mudanças que a interação da molécula com a superfície provoca no gap do Si(001)-(2x2). Na fig. (1) apresentamos os dois modelos propostos por estes autores para a interação furano/Si(001)-(2x2).

O furano apareceu novamente em um trabalho bem mais recente(2013), no qual Jae Ryang e colaboradores[3] utilizaram técnicas experimentais aliadas a métodos de primeiros princípios para estudar as possíveis geometrias e as respectivas energias de ligação para o furano em Si(5 5 12)-2x1. As geometrias estudadas juntamente com as respectivas energias de ligação estão representadas na fig. (2)

Também no ano de 2013, Piotr e colaboradores[4] utilizaram métodos de primeiros

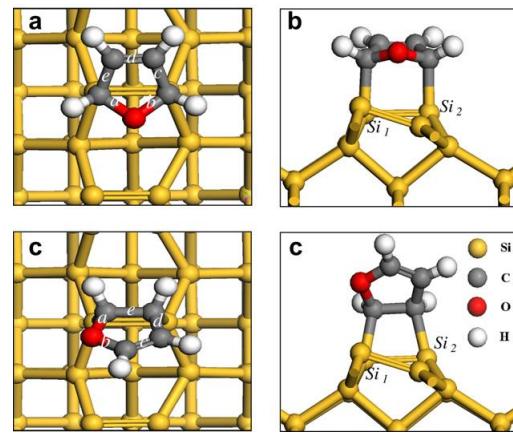


Figura 1: Visão de topo e visão lateral para os modelos de adsorção de furano em Si(001)-(2x2), as figs. (a) e (b) representam o modelo conhecido como [4+2] cicloadição, enquanto as figs. (c) e (d) representam o modelo conhecido como [2+2] cicloadição-[2].

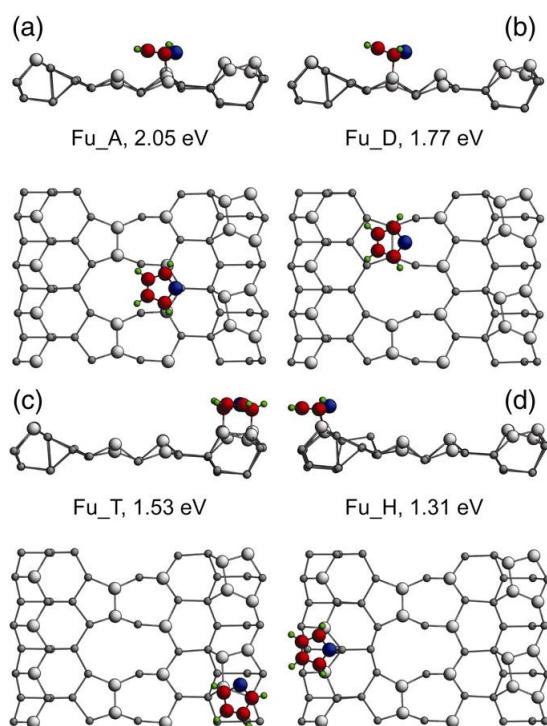


Figura 2: Visão de topo e visão lateral para os diversos modelos de adsorção de furano em Si(5 5 12)-2x1, e as respectivas energias de ligação-[3].

princípios para estudar a adsorção de benzeno em Si(001), foram estudadas duas possíveis geometrias de adsorção conforme mostrado na fig. (3). Foram efetuados cálculos utilizando apenas a DFT tradicional e ainda cálculos incluindo correção de Van der Walls. Todos os cálculos mostraram que a configuração conhecida como standart butterfly(SB) é energeticamente mais favorável do que a configuração conhecida como tight-bridge (TB), com a diferença de energia de ligação entre as duas configurações ficando em torno de 0.25 eV.

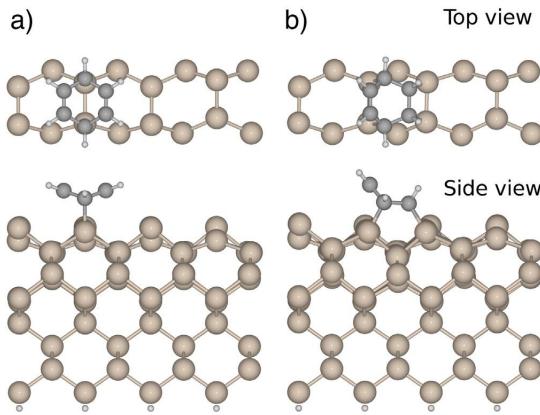


Figura 3: Geometrias de adsorção para a molécula de benzeno em Si(001), fig. (a) configuração TB e fig. (b) configuração SB-[4].

Falando especificamente do SiC, podemos afirmar que ele possui características que o tornam também um interessante candidato para o desenvolvimento de (nano)dispositivos, sendo também muito estudado e estando presente em diversos trabalhos na literatura. Por exemplo no ano de 2006 um estudo publicado na revista Nano Letters, comparou nanotubos de carbono com nanotubos de SiC como possíveis reservatórios para hidrogênio, neste trabalho os autores chegaram à conclusão que os SiCNTs seriam melhores para o armazenamento de hidrogênio se comparados com CNTs.

Em um trabalho mais recente Xiao e colaboradores[5] estudaram a possibilidade de adsorção de moléculas de NO_2 em SiCNTs e revelaram que a adsorção destas moléculas podem levar a significativas mudanças no gap do SiCNT, na fig. (4) estão representadas as possíveis geometrias de adsorção e as respectivas energias de ligação para a molécula de NO_2 interagindo com SiCNT. Muitos trabalhos tem surgido na literatura nos últimos anos envolvendo não só a interação de moléculas com SiCNTs, mas também a interação de folhas de SiC com moléculas diversas. Também tem se destacado estudos envolvendo superfícies de SiC como material de base para o crescimento de folhas de grafeno.

Os nanofios de SiC(SiCNWs) por sua vez aparecem em muitos trabalhos que estudam sua aplicação imediata em transistores de efeito de campo(FET), como exemplo podemos citar o trabalho de Konstantinos Rogdak[6] e colaboradores no qual foi feito um estudo

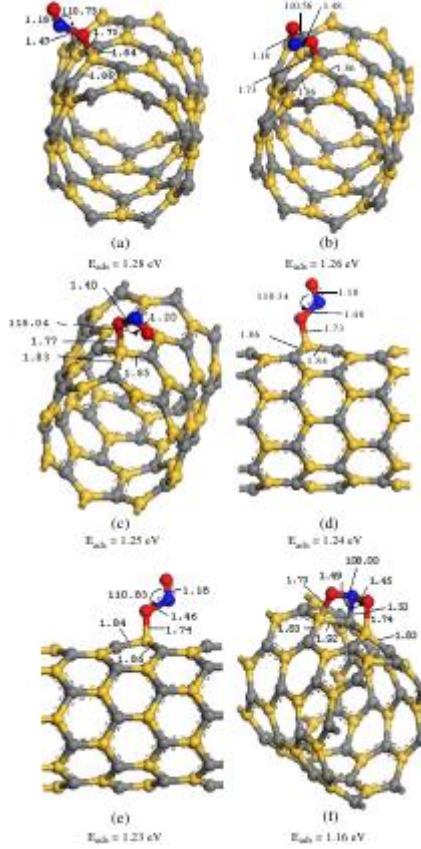


Figura 4: Geometrias de adsorção para a molécula de NO_2 em SiCNT-[5].

téorico e experimental de um SiCNW, funcionando como dreno em um FET, na fig. 5 apresentamos o modelo esquemático deste dispositivo.

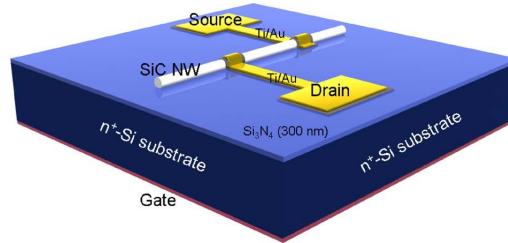


Figura 5: Modelo esquemático de um SiC NWFET-[6].

Tendo em vista a enorme quantidade de trabalhos envolvendo a interação de moléculas com superfícies semicondutoras e ainda as diversas possibilidades de utilização do SiC para a fabricação de dispositivos principalmente na área de nanodispositivos eletrônicos, bem como sua bio compatibilidade nós nos sentimos motivados a adotarmos o SiC como material base para nosso estudo.

No presente trabalho estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais do SiC, na forma de nanotubos (SiCNTs), nanofios (SiCNWs) e sua interação com moléculas. Na

próxima seção faremos uma breve descrição do SiC, contando um pouco de sua história e apresentando características do mesmo que justifiquem a sua escolha como nosso objeto de estudo. Em seguida faremos também uma breve descrição dos nanotubos e dos nanofios de SiC.

1.1 O Carbeto de Silício

1.1.1 Introdução

As primeiras notícias sobre a possibilidade da existência do SiC datam do ano de 1824, quando Berzelius[8] realizou um conjunto de experimentos para tentar sintetizar diamante, e observou que seria possível sintetizar um material a partir da ligação química entre o carbono e o silício. No ano de 1885, Cowless introduziu os métodos de síntese do SiC e em 1891 cristais de SiC foram crescidos pela primeira vez por Acheson[9, 10]. Em 1905, Moissan[12] o encontrou pela primeira vez em sua forma natural em um meteorito, e cerca de 50 anos depois foi observada a presença de minerais de SiC em processos vulcânicos. É interessante notar que no ano de 1892, Nikola Tesla[13] desenvolveu uma lâmpada que continha SiC, sendo esta a primeira aplicação que se tem notícia.

O SiC é formado quando o C, que pode apresentar hibridização do tipo sp^2 ou sp^3 é combinado com o Si, que prefere um ambiente com hibridização sp^3 , a estrutura formada pela combinação destes elementos também adota um ambiente do tipo sp^3 eletronicamente estável. As figs. (6) e (7), apresentam possíveis estruturas que podem ser derivadas do carbono em sua forma de grafite com hibridização sp^2 , e ainda da união do carbono tipo diamante com o silício.

Em particular, o SiC apresenta, diversas características físicas, como baixa densidade, alta dureza, alta condutividade térmica, elevado índice de refração, estabilidade a altas temperaturas e principalmente um gap de energia largo que pode ser ajustado. Estas propriedades o tornam apropriado para utilização na indústria aeronaútica e automobilística, e ainda em usinas nucleares[14], tudo isto sem citar a sua aplicação em dispositivos eletrônicos[15].

Algumas das propriedades descritas acima ocorrem devido a diversidade de sequências de empilhamento de bicamadas de C-Si, que resultam em diferentes estruturas cristalinas chamadas politipos. Segundo relatos da literatura, existem mais de 200 politipos com diferentes propriedades mecânicas e eletrônicas. Dentre os politipos mais comuns, podemos

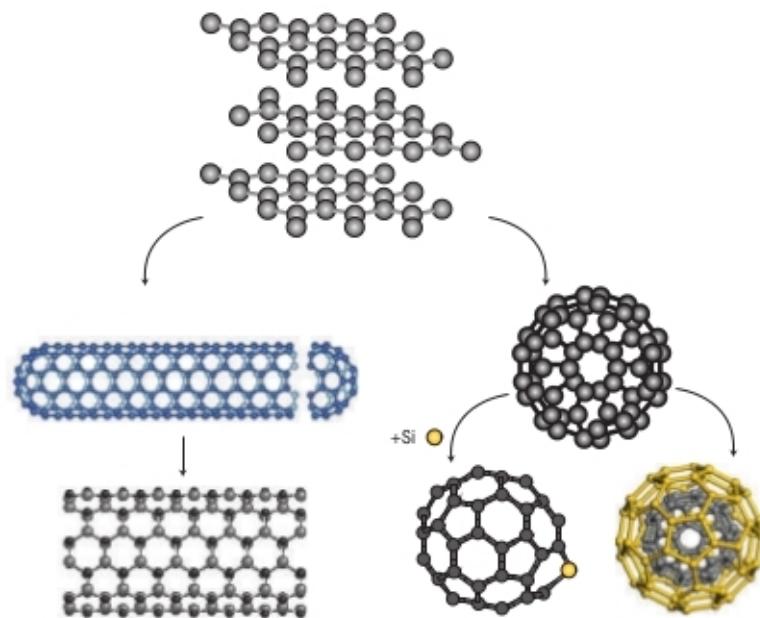


Figura 6: Estruturas baseadas no carbono/grafite, a esquerda nanotubos com extremidades abertas e fechadas e a direita fulerenos com e sem dopagem com átomos de Si.

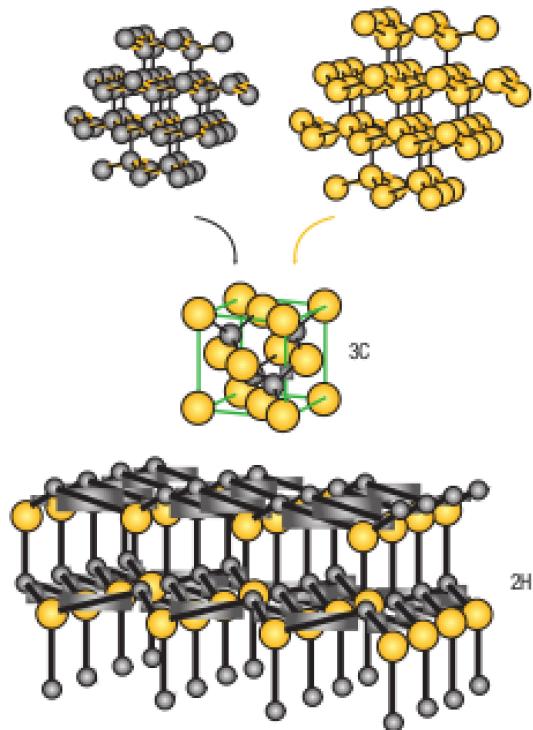


Figura 7: Formação dos politipos 3C e 2H a partir da junção do C com o Si. No topo são apresentadas as células do C e do Si na fase diamante, no centro estrutura do politipo 3C(cúbica) e na parte inferior estrutura para o politipo 2H(hexagonal)[18]

destacar 3C, 2H, 4H, 6H, 8H, 9R, 15R, 19R, 20H, 21H e 24R. O que diferencia um politipo do outro é a sequência de empilhamento das bicamadas de C-Si. Os politipos podem ser divididos em três categorias cristalográficas; cúbica (C), hexagonal (H), e romboédrica (R)i. O SiC cúbico apresenta somente um politipo, sendo conhecido como 3C-SiC ou β -SiC, neste caso se cada bicamada for arbitrariamente denominada A, B e C, e tivermos uma sequência ABCABC..., então a estrutura será do tipo zinc blend.

Para a rede hexagonal teremos o 2H-SiC, com uma sequência ABAB..., para os demais teremos uma mistura do zinc blend(cúbica) e wurtzita(hexagonal). O 4H por exemplo pode ser construído com a sequência ABCB..., consistindo portanto de uma quantidade igual de ligações do tipo cúbica e hexagonal, enquanto o 6H apresenta a sequência ABCACB..., [15]. Uma descrição detalhada da lei de formação dos politipos 3C, 2H, 4H e 6H fig.(8), pode ser encontrada no artigo de Kackel et. al., [16].

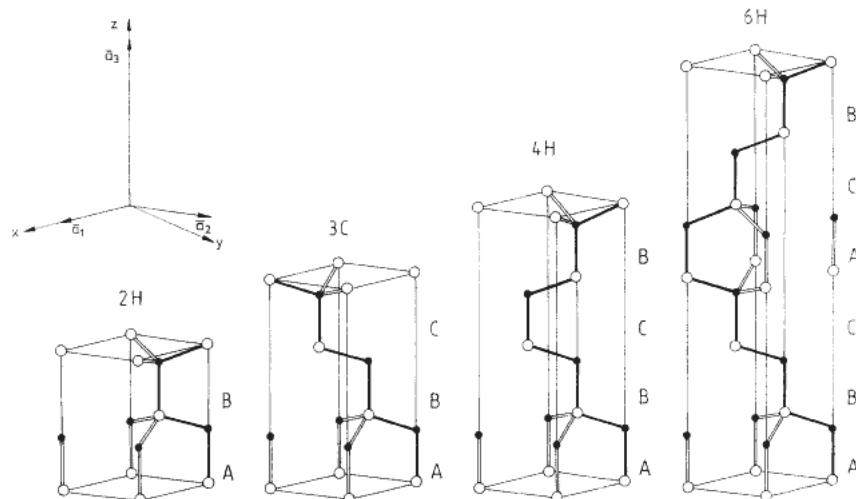


Figura 8: Representação da célula primitiva hexagonal para os politipos 3C(zinc blende), 2H(wurtzita), 4H e 6H [16].

Logicamente a grande variedade de politipos acaba levando a uma grande variedade de propriedades do SiC, o que o torna um importante componente para a área de ciência de materiais, aliado a esta variedade podemos destacar ainda a biocompatibilidade que abre um leque de opções para aplicações na área médica. Dentre os desafios presentes para a fabricação de dispositivos eletrônicos encontra-se o confinamento dos portadores de carga em escalas nanométricas[18].

1.2 Nanotubos de SiC

Os nanotubos de carbono foram descobertos no ano de 1991, por Iijima[19]. Verificou-se que um nanotubo de carbono de parede simples(SWNTs) pode ser obtido enrolando-se uma folha de grafeno, sendo que a borda ou extremidade do tubo pode ser modificada pela combinação de dois números inteiros (n,m), que aparecem em um vetor de translação definido como $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores que definem a célula primitiva do grafeno.

Com o surgimento dos nanotubos de carbono, começou também uma série de estudos para verificar a possibilidade de síntese de nanotubos formados por outros materiais, dentre eles o SiC. O primeiro passo para a síntese de nanotubos de SiC, foi dado por Pham e colaboradores[20] no ano de 2001, quando conseguiram sintetizar nanotubos de SiC de paredes múltiplas, através da reação de SiO com nanotubos de carbono em altas temperaturas. Desde então diversos trabalhos envolvendo SiCNTs surgiram na literatura, tratando da interação destes nanotubos com diversas moléculas, defeitos(antisítios e vacâncias), dopagem [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. A fig. (9) mostra uma imagem HRTEM(High-resolution Transmission Electron Microscopy) de um nanotubo de SiC de paredes múltiplas, e na fig. (10) apresentamos os modelos de configurações ideais para nanotubos de SiC de parede única dos tipos zig-zag e armchair[50],

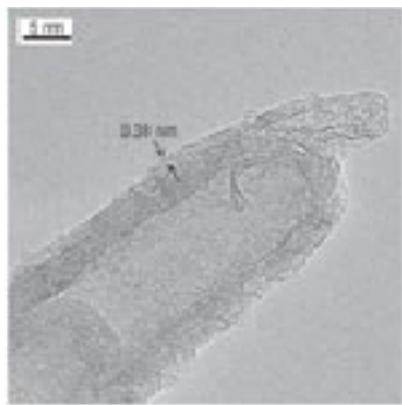


Figura 9: Imagem HRTEM para um SiCNT[17]

1.3 Nanofios

A preparação de nanofios de SiC pode seguir diversos caminhos, em 1995 Dai et al.[44] converteram CNTs em SiCNWs com diâmetros variando entre 2 e 20 nm. Tang et al.[45] realizaram a síntese de nanobastões de SiC(SiC nanorods) com diâmetros homo-

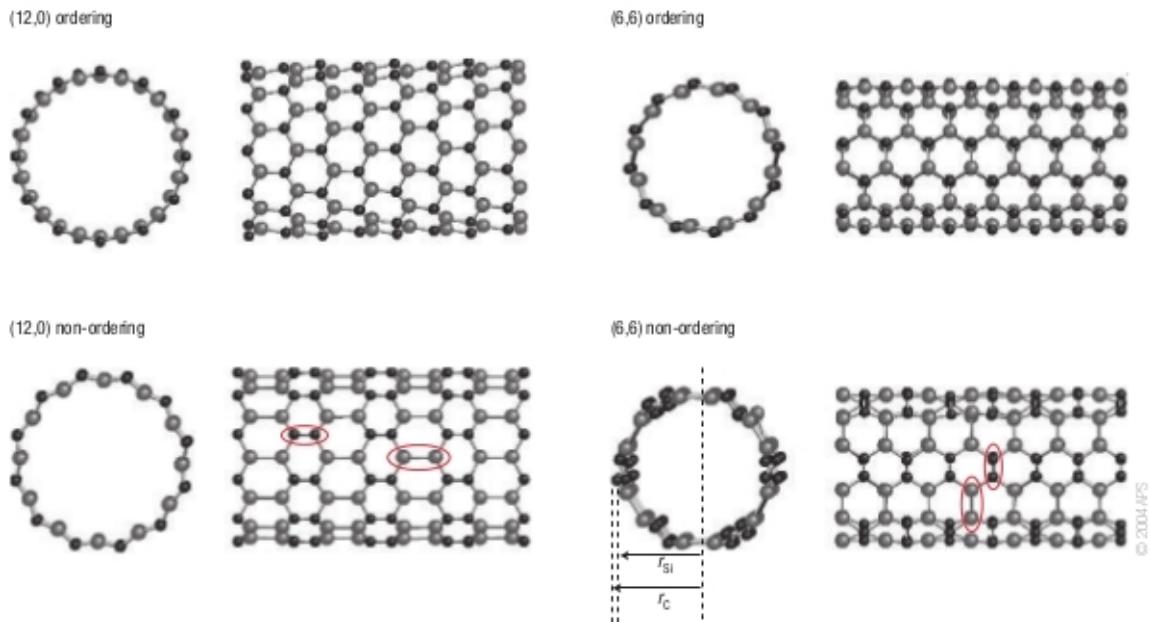


Figura 10: Estruturas idealizadas para SiCNTs, tipo zig-zag e armchair[50]

gêneos também utilizando nanotubos como base. Han et. al.[46], também sintetizaram nanobastões de SiC seguindo dois processos. Em um primeiro momento era formado SiO, seguido pelo crescimento de SiC. O principal problema destas metodologias reside principalmente no alto custo de produção envolvido, uma vez que utilizam nanotubos de carbono como moldes.

Pensando em contornar o problema de manipulação de nano estrururas e a transferência destas de um lugar para outro, Salama et. al.[47] propuseram uma metodologia para crescer nanofitas de SiC em um molde simples de H-SiC. Em 2004 Yang e colaboradores[48] apresentaram um método simplificado para fabricação em massa de SiCNWs, este método é conhecido como CVG (Chemical Vapor Growth). Um outro mecanismo bastante utilizado na fabricação de nanofios, é o mecanismo conhecido como VLS (Vapor Liquid Solid), desenvolvido inicialmente nos anos 60 por Wagner e Ellis, e melhorado posteriormente por outros pesquisadores[37]. Desde o surgimento dos SiCNWs diversos trabalhos envolvendo a interação destes com moléculas, impurezas substitucionais, variação do gap como função do diâmetro do fio, surgiram na literatura englobando tanto estudos experimentais quanto estudos teóricos.

1.4 Objetivos

Tendo em vista o grande número de trabalhos envolvendo a interação de moléculas com superfícies metálicas e ou semicondutoras, aliado à possibilidade de funcionalização de nanotubos através da interação com moléculas, e ainda as características peculiares apresentadas por nanofios de SiC(alta resistência mecânica, gap largo, possibilidade de utilização sob altas temperaturas etc.), decidimos realizar o presente trabalho, que tem por objetivos: I) estudar a interação de diversas moléculas com nanotubos e folhas de SiC. II) Estudar as propriedades mecânicas, eletrônicas e estruturais de nanofios de SiC.

Para o estudo da interação de moléculas com os nanotubos e folhas de SiC, começamos estudando os processos de adsorção e encapsulamento do molécula de benzeno(C_6H_6) em SiCNT com bordas do tipo zig-zag, armchair e quiral. A escolha do benzeno para o início dos trabalhos se deve ao fato de que esta molécula aparece na literatura como um protótipo para o estudo do processo de adsorção de moléculas orgânicas em superfícies sólidas, por exemplo sobre a superfície de silício[38, 39, 40], ou em nanotubos de carbono[42, 43].

Na sequência foram realizados estudos dos processos de adsorção e encapsulamento de outras moléculas que também apresentam um anel aromático e são citadas em uma série de trabalhos na literatura[121, 123, 125, 111, 112, 113, 2, 115, 116, 117, 118, 124, 41].

Para o estudo dos nanofios, serão considerados quatro politipos($3C, 2H, 4He6H$), sendo que iremos fazer um estudo das propriedades mecânicas(Bulk Modulus, módulo de Young e parâmetro de rede) e eletrônicas e energéticas(gap de energia, energia de coesão, variação do gap com o diâmetro etc) dos mesmos. Para finalizar faremos uma análise da possibilidade de formação de heteroestruturas formadas por nanofios de fases diferentes e os efeitos de band offset que podem ocorrer a partir da formação destas estruturas.

2 Sistemas Multieletônicos

2.1 Introdução

Desde o surgimento da mecânica quântica várias tentativas têm sido feitas no intuito de descrever sistemas multieletônicos, entretanto soluções analíticas da equação de Schrödinger só são possíveis para sistemas muito simples, e a necessidade de se encontrar soluções exatas para a equação de Schrödinger, ou soluções que se aproximem mais dos resultados verificados experimentalmente levou ao surgimento de novas teorias e aproximações. Dentro destas novas aproximações a primeira que pode ser citada é a aproximação de Born-Oppenheimer[52], descrita na próxima seção. Outras aproximações, que também visam facilitar a resolução da equação de Schrödinger para sistemas multieletônicos, serão descritas posteriormente.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A descrição de um dado sistema físico do ponto de vista microscópico, seja ele composto por moléculas, átomos ou sólidos se dá a partir da equação de Schrödinger independente do tempo para íons e elétrons como apresentada abaixo.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{T}_e + \hat{T}_{ion} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-i} + \hat{V}_{i-i})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.1)$$

Na equação acima, \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda total do sistema envolvendo informações tanto dos elétrons como dos íons e E é o autovalor de energia do sistema. Os demais termos são descritos a seguir:

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \equiv \text{operador energia cinética dos elétrons}$$

$$\hat{T}_{ion} = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \equiv \text{operador energia cinética dos íons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}|} \equiv \text{operador energia potencial devido à interação elétron-elétron}$$

$$\hat{V}_{i-i} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2 Z_j Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \equiv \text{operador energia potencial devido à interação íon-íon}$$

$$\hat{V}_{e-i} = - \sum_j \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \equiv \text{operador energia potencial devido à interação elétron-íon}$$

Onde $\vec{R} = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k)$ representa as posições dos íons e $\vec{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ representa as posições dos elétrons.

A solução da equação de autovalores eq. (2.1) é demasiadamente complicada, porque ela contém um grande número de partículas interagentes, com massas muito diferentes. Surge então a necessidade de aproximações que facilitem sua solução. Uma primeira aproximação, conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer, consiste em considerarmos que os íons estão praticamente fixos em uma configuração particular, sob a ação de um campo médio criado pelo movimento dos elétrons que por possuírem uma massa muito menor do que a massa dos íons, terão uma velocidade muito maior e se rearranjarão quase que instantaneamente a cada configuração iônica (aproximação adiabática). Desta forma pode-se fazer uma separação de variáveis na função de onda total do sistema, o que resultará em

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \lambda(\vec{R}) \Phi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.2)$$

A hamiltoniana do sistema pode ser descrita da seguinte maneira,

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_i. \quad (2.3)$$

com

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-i}. \quad (2.4)$$

e

$$\hat{H}_i = \hat{T}_i + \hat{V}_{i-i}. \quad (2.5)$$

Nas equações acima \hat{H}_e carrega apenas os termos relativos aos elétrons, para uma dada configuração nuclear, enquanto \hat{H}_i carrega apenas os termos relativos aos íons. Aplicando \hat{H}_e na função de onda equação (2.2) teremos

$$\hat{H}_e[\lambda(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R})] = \lambda(\vec{R})\hat{H}_e\Phi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.6)$$

Do segundo termo desta equação podemos chegar ao seguinte resultado

$$\lambda(\vec{R})[\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-i}]\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \lambda(\vec{R})\varepsilon_e\vec{R}\Phi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.7)$$

onde ε_e corresponde aos autovalores do problema eletrônico.

Repetindo o procedimento acima para \hat{H}_i teremos

$$\hat{H}_i[\lambda(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R})] = \Phi(\vec{r}, \vec{R})\hat{H}_i\lambda(\vec{R}). \quad (2.8)$$

que resultará em

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R})[\hat{T}_i + \hat{V}_{i-i}]\lambda(\vec{R}) = \Phi(\vec{r}, \vec{R})\varepsilon_i\lambda(\vec{R}). \quad (2.9)$$

onde ε_i corresponde aos autovalores iônicos.

Como podemos observar, o termo do lado direito da equação (2.7) nos permite conhecer o autovalor de energia eletrônico para uma partícula bem como a função de onda eletrônica, e desta maneira todas observáveis do sistema podem ser encontradas. Por outro lado a equação (2.9) nos permite conhecer o autovalor de energia iônico bem como a função de onda iônica do sistema. Se substituirmos as equações, (2.7) e (2.9), na equação (2.3), chegaremos ao seguinte resultado

$$[\hat{H}_e + \hat{H}_i]\lambda(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = [\Phi(\vec{r}, \vec{R})\hat{H}_i\lambda(\vec{R}) + \lambda(\vec{R})\hat{H}_e\Phi(\vec{r}, \vec{R})] = E_T\lambda(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.10)$$

onde E_T corresponde ao autovalor de energia total do sistema.

Como $\hat{H}_e\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ é igual a $\varepsilon_e(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ a equação acima pode ser escrita da seguinte maneira

$$[\Phi(\vec{r}, \vec{R})\hat{H}_i\lambda(\vec{R}) + \lambda(\vec{R})\varepsilon_e(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R})] = E_T\lambda(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.11)$$

Eliminando $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ em ambos os lados e colocando $\lambda(\vec{R})$ em evidência no lado esquerdo da equação acima encontra-se finalmente

$$[\hat{T}_i + \hat{V}_i + \varepsilon_e(\vec{R})]\lambda(\vec{R}) = E_T\lambda(\vec{R}). \quad (2.12)$$

Como pode ser observado pela equação acima $\varepsilon_e(\vec{R})$ desempenha o papel de um potencial médio para os núcleos, e é também conhecido como superfície de energia potencial. A grande jogada da aproximação de Born-Oppenheimer é o desdobramento da equação de autovalores total em uma equação de autovalores eletrônica e uma equação de autovalores iônica assim, de acordo com a necessidade pode-se resolver apenas uma delas(cálculos de estrutura eletrônica) ou as duas. Esta aproximação tornou-se de grande importância seja para a química ou para a física, sendo portanto usada com grande sucesso até os dias de hoje.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A idéia de utilizar a densidade eletrônica para descrever as propriedades de um sistema de N-elétrons foi sugerida pela primeira vez por Thomas em 1927 e Fermi em 1928, este modelo falhava por não reproduzir a estrutura das camadas atômicas, não ser capaz de predizer ligações moleculares e também por apresentar resultados muito imprecisos para cálculos atômicos.

Em 1964 surge a proposta de Hohemberg e Kohn[61] que ficou conhecida como Teoria do Funcional da Densidade(DFT), nesta teoria eles afirmam que a densidade é uma variável básica e por meio dela todas as observáveis do estado fundamental de um sistema com N-elétrons podem ser encontradas. A proposta de Hohemberg e Kohn fundamenta-se em dois teoremas:

Teorema 1: Dado um sistema com N-partículas o potencial externo $v(\vec{r})$ que atua sobre elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, da mesma forma que a densidade eletrônica do sistema é um funcional único do potencial externo. Isto pode ser demonstrado por absurdo, conforme descrito a seguir.

Imagine que exista um sistema cuja função de onda do estado fundamental Ψ está associada a um potencial externo $v(\vec{r})$ que resulte em um hamiltoniano \hat{H} . Suponhamos que exista ainda um novo potencial externo $v_2(\vec{r})$ que resulte num hamiltoniano \hat{H}_2 , cuja auto-função seja Ψ_2 , admitamos ainda, que estes dois potenciais externos sejam determinados por uma mesma densidade $n(\vec{r})$.

Assim,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}. \quad (2.13)$$

e

$$\hat{H}_2 = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_2. \quad (2.14)$$

Teremos

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle. \quad (2.15)$$

Mas

$$\hat{H} + \hat{V}_2 - \hat{V}_2 = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{V}_2 - \hat{V}_2. \quad (2.16)$$

tal que

$$\hat{H} = \hat{H}_2 + \hat{V} - \hat{V}_2. \quad (2.17)$$

Encontraremos então

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{V} - \hat{V}_2 | \Psi_2 \rangle. \quad (2.18)$$

Substituindo $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ por $\int d^3\vec{r} n(\vec{r})v(\vec{r})$, na expressão anterior, teremos

$$E < E_2 + \int [v(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.19)$$

Repetindo este procedimento para $\langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle$, encontraremos

$$E_2 < E + \int [v_2(\vec{r}) - v(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.20)$$

Somando as equações (2.19) e (2.20), encontraremos

$$E + E_2 < E_2 + E. \quad (2.21)$$

A equação acima é claramente uma contradição e mostra que para uma dada densidade

eletrônica $n(\vec{r})$, só existe um único potencial externo $v(\vec{r})$, e ainda um único hamiltoniano relacionado a ele, ou seja, existe uma correspondência unívoca entre a densidade correta do estado fundamental, a função de onda do estado fundamental e todas as observáveis do sistema. Desta forma a energia cinética, $T[n]$, a energia potencial, $V[n]$, e a energia total, $E[n]$, são todas grandezas determinadas como funcionais da densidade $n(\vec{r})$. Podemos então escrever um funcional da energia total como

$$E_v[n] = T[n] + U_{ext}[n] + U_{ee}[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d^3r + F_{HK}[n]. \quad (2.22)$$

O índice v do lado esquerdo desta equação indica que o funcional da energia está associado a um potencial externo v . O termo $F_{HK}[n]$ é um funcional universal da densidade e pode ser escrito como

$$F_{HK}[n] = T[n] + U_{ee}[n]. \quad (2.23)$$

Este funcional contém todos os efeitos de muitos corpos no estado fundamental do sistema e o termo U_{ee} , pode ser dividido em dois termos: o primeiro termo representa a repulsão clássica, enquanto o segundo termo carrega todos os efeitos de interação não clássica e que surge pelo fato dos elétrons serem partículas indistinguíveis e que devem portanto obedecer o princípio de exclusão de Pauli, teremos então

$$U_{ee}[n] = J[n] + \lambda. \quad (2.24)$$

O segundo termo do lado direito da equação acima é um termo não clássico, e é responsável pela maior parte das contribuições para a energia de troca e correlação E_{xc} . O termo $J[n]$ por sua vez pode ser escrito como

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2. \quad (2.25)$$

No método de Kohn e Sham, a componente de energia cinética do sistema poderia ser dada apenas por $T_s[n]$, ou seja poderia ser representada pela componente de energia cinética de um sistema não interagente. Qualquer diferença entre a energia cinética exata, $T[n]$, e $T_s[n]$, junto com toda a diferença na energia potencial poderiam ser tratados de forma separada como uma pequena correção para a energia total do sistema. Desta forma, substitui-se o problema de resolver uma equação para um sistema de partículas

interagentes, pelo problema de resolver uma equação para um sistema de partículas não interagentes.

O funcional da densidade, equação (2.23), para um sistema de partículas interagentes poderia ser escrito como

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.26)$$

Na equação anterior $E_{xc}[n]$ é a chamada energia de troca e correlação e corrige todas as aproximações feitas para os termos do funcional $F_{HK}[n]$, podendo ser escrita como

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + U_{ee}[n] - J[n]. \quad (2.27)$$

Esta energia de troca e correlação a princípio não é conhecida e ao longos dos anos diversos trabalhos tem sido desenvolvidos na tentativa de encontrar aproximações satisfatórias para este termo.

Agora o funcional da energia total pode ser escrito como

$$E_v[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d^3r + F[n]. \quad (2.28)$$

Na equação anterior o primeiro termo é um potencial externo que representa a interação entre os elétrons e os íons, dependendo portanto da configuração do sistema e sendo ele o responsável por determinar o hamiltoniano do sistema estudado.

Teorema 2: A energia do estado fundamental do sistema tem um valor mínimo para a densidade do estado fundamental, isto é,

$$E_v[n_0] \leq E_v[n'], \quad (2.29)$$

Nesta equação n_0 é a densidade do estado fundamental de um sistema que se encontra sob a influência de um potencial externo \hat{V} e n' é uma outra densidade qualquer. Assim fica claro que se calcularmos a energia do estado fundamental utilizando uma densidade que não seja a densidade correta do estado fundamental, nunca encontraremos um valor menor do que o autovalor verdadeiro do estado fundamental. Ou seja,

se $n_0 \neq n'$, então, $E_v[n_0] < E_v[n']$

e

$$\text{se } n_0 = n', \text{ então, } E_v[n_0] = E_v[n']$$

As conclusões acima ficarão mais claras no próximo capítulo, onde falaremos das equações de Kohn-Sham, e apresentaremos o processo autoconsistente de minimização do funcional da energia total, equação (2.28).

2.4 As equações de Kohn-Sham

A partir de 1964 abriu-se uma nova era para o estudo da estrutura eletrônica de materiais. Esta nova era iniciou-se com o surgimento da Teoria do Funcional da Densidade(DFT), sendo que um ano depois este método acabou melhorado pelo próprio Kohn juntamente com Sham, este se tornou conhecido como as equações de Kohn-Sham (KS) e seu desenvolvimento é apresentado abaixo.

O ponto de partida para o estabelecimento das equações de Kohn-Sham, foi o funcional de energia de Hohenberg-Kohn

$$E[n] = \int V(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\tilde{n}(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3rd^3r' + G[\tilde{n}]. \quad (2.30)$$

Em seguida o funcional da densidade $G[\tilde{n}]$ foi definido da seguinte forma

$$G[\tilde{n}] \equiv T[\tilde{n}] + E_{xc}[\tilde{n}], \quad (2.31)$$

onde $T[\tilde{n}]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\tilde{n}(\vec{r})$; $E_{xc}[\tilde{n}]$ é a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade \tilde{n} , que é dada por

$$E_{xc}[\tilde{n}] = \int \tilde{n}(\vec{r})\epsilon_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})]d^3r, \quad (2.32)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação para um gás de elétrons de densidade uniforme \tilde{n} . Substituindo as equações (2.31) e (2.32) na equação (2.30) teremos

$$E[n] = \int V(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\tilde{n}(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3rd^3r' + T[\tilde{n}] + \int \tilde{n}(\vec{r})\epsilon_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})]d^3r. \quad (2.33)$$

2.4.1 Minimizando o funcional da energia

Como a energia do estado fundamental dará a densidade correta do estado fundamental $\tilde{n}_0(\vec{r})$ e, sabendo-se que esta densidade permite encontrar todas as observáveis que seriam obtidas com a função de onda do estado fundamental $\Psi_0(\vec{r})$, então o ponto de partida para resolver a equação (2.33) é procurar a densidade $\tilde{n}(\vec{r})$ que minimize a energia E , de tal forma que $\delta E = 0$ sendo que a energia irá variar obedecendo o seguinte vínculo

$$N = \int \tilde{n}(\vec{r}) d^3r = cte. \quad (2.34)$$

Este vínculo assegura que não haverá perda e nem ganho de partículas no sistema durante o processo de minimização da energia. Desta forma, realizando-se uma $\delta E = 0$ no funcional a partir de uma variação $\delta\tilde{n}(\vec{r})$ na densidade $\tilde{n}(\vec{r})$ e acrescentando o vínculo (2.34), obtém-se

$$\delta E = \int \delta\tilde{n} \left[V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \frac{\delta T}{\delta\tilde{n}} + \epsilon_{xc} - \varepsilon \right] d^3\vec{r} = 0. \quad (2.35)$$

Onde $\frac{\delta T}{\delta\tilde{n}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$, e ε é o multiplicador de Lagrange.

A densidade eletrônica pode ser relacionada com as funções de onda da seguinte maneira

$$\tilde{n} = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 = \sum_{i=1}^N \Psi_i^* \Psi_i, \quad (2.36)$$

De forma que teremos

$$\delta\tilde{n} = \sum_{i=1}^N \delta\Psi_i^* \Psi_i. \quad (2.37)$$

Substituindo a equação (2.37) na equação (2.35) encontraremos

$$\delta E = \int \delta\Psi_i^* \left[V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \frac{\delta T}{\delta\tilde{n}} + \epsilon_{xc} - \varepsilon \right] \Psi_i d^3\vec{r} = 0. \quad (2.38)$$

Como a função de onda pode sofrer qualquer variação a única forma de garantir que a equação (2.38) seja sempre igual a zero é adotarmos a seguinte igualdade

$$\left[V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'| d^3 r d^3 r'} + \frac{\delta T}{\delta \tilde{n}} + \epsilon_{xc} - \varepsilon \right] \Psi_i = 0. \quad (2.39)$$

onde

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \epsilon_{xc}, \quad (2.40)$$

Sendo que

$$\epsilon_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})], \quad (2.41)$$

Substituindo a equação (2.40) na equação (2.39) teremos finalmente,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i. \quad (2.42)$$

As equações, (2.37), (2.39) e (2.42) são as equações de Kohn-Sham para uma partícula única e, quando resolvidas de forma auto consistente, nos fornecerá a função de onda do estado fundamental, que quando substituída na equação (2.36) dará a densidade correta $n(\vec{r})$ para o estado fundamental. Podemos então substituir esta densidade na equação (2.33), para encontrarmos a energia total do sistema no estado fundamental.

Portanto, com as equações de Kohn-Sham a densidade eletrônica do estado fundamental de elétrons interagentes é encontrada a partir da solução de um problema auxiliar de sistema de elétrons não-interagentes.

Desta forma, a informação relevante que pode ser obtida diretamente de um conjunto de equações de Kohn-Sham é a função de onda do estado fundamental para uma partícula. Estas equações devem ser resolvidas de maneira autoconsistente, figura (11)[149].

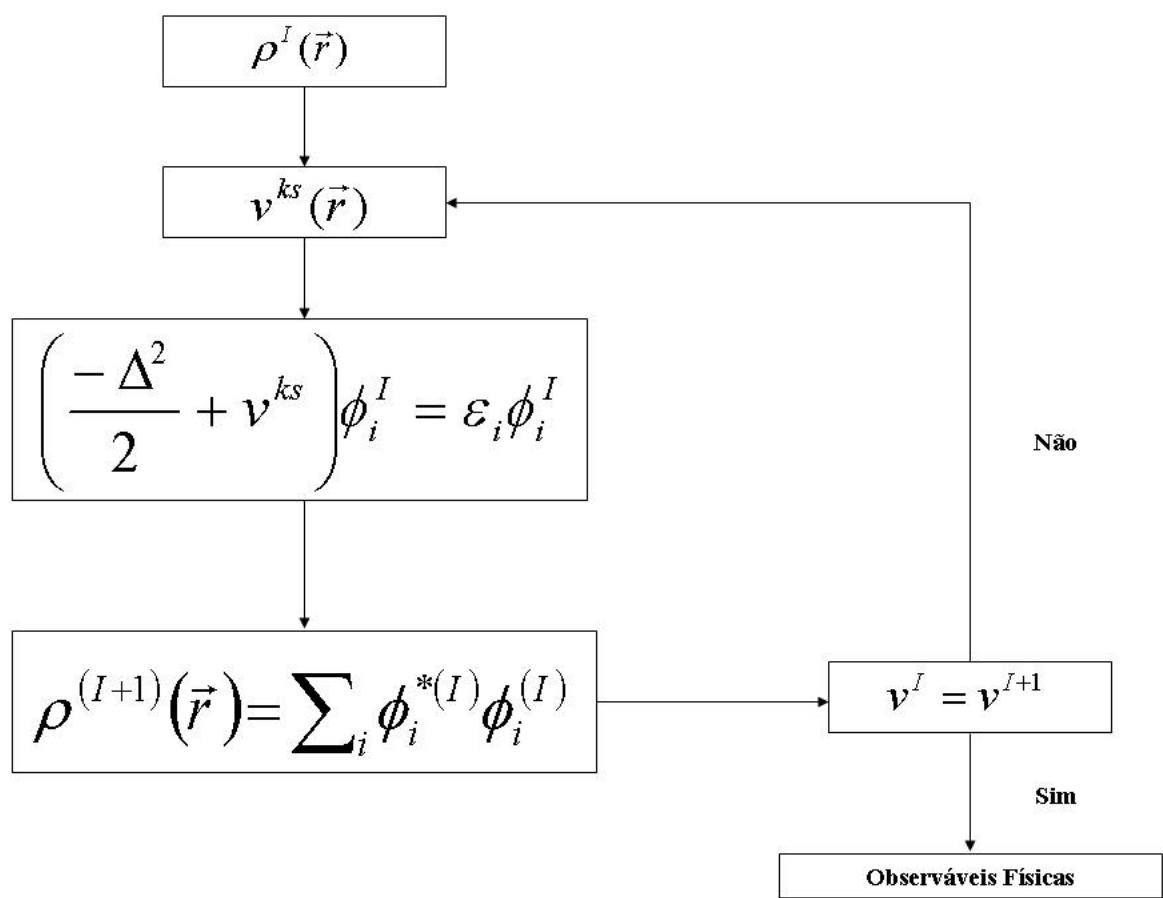


Figura 11: Ciclo autoconsistente.

3 *Resultados*

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos ao longo deste trabalho, primeiro falaremos sobre a interação de moléculas com nanotubos de SiC, do tipo zig-zag, armchair e quiral. Na sequência apresentaremos os resultados obtidos para os Nanofios de SiC, orientados na direção [111] e [0001], foram estudadas propriedades mecânicas e eletrônicas dos mesmos, por exemplo a variação do gap de energia em função do diâmetro, do tipo de empilhamento e também com a tensão de estiramento ao longo do nanofio.

Todos os cálculos foram realizados utilizando-se a aproximação DFT[60], implementada no pacote computacional SIESTA[90]. O termo de troca e correlação foi tratado segundo a aproximação LDA(Local Density Approximation), uma vez que esta aproximação descreve melhor as interações do tipo $\pi - \pi$ stacking e já tinha sido utilizada previamente no estudo da interação do benzeno com nanotubos de carbono[34]. Para a descrição dos orbitais de Kohn-Sham utilizamos uma base do tipo DZP, com um energy shift de 0.10 eV para o estudo da interação de nanotubos de SiC(SiCNTs) com as diversas moléculas, enquanto para o estudo dos nanofios utilizamos 0.20 eV. Em todos os cálculos foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada segundo a aproximação de Troullier Martins[142]. Os parâmetros descritos foram utilizados tomando como base outros estudos teóricos realizados para o estudo de nanotubos, folhas e nanofios de SiC[35, 36].

Foi utilizada a aproximação de super-célula com uma região de vácuo de aproximadamente 9 Å na direção perpendicular ao eixo do tubo, e uma separação de cerca de 10 Å entre a molécula e sua imagem longo do eixo do tubo, para evitar possíveis interações entre a molécula e sua imagem. Para os nanofios utilizamos uma região de vácuo em torno de 10 Å. O mapeamento da zona de Brilhouin foi feita segundo o esquema Monkhorst-Pack[65], as forças foram calculadas seguindo o procedimento de Hellmann-Feymann[146, 147], com todas as geometrias sendo relaxadas e optimizadas dentro de um critério de convergência de 0.02 eV/Å.

Como um primeiro teste para o pseudopotencial calculamos os parâmetros de rede e o gap de energia para a estrutura do politipo 3CBulk, utilizando as aproximações GGA e LDA. Na tabela 1, listamos os resultados encontrados e a comparação com os respectivos valores experimentais, na fig. (12) apresentamos os gráficos das estruturas de bandas. Podemos observar que o 3CBulk apresenta um gap indireto, em torno de 1,3 eV.

Tabela 1: Valores calculados para o parâmetro de rede(Alat) e para o gap de energia do 3CBulk, os valores entre parênteses são os valores experimentais.

GGA/LDA	Alat (Å)	Gap(eV)
GGA	4.36(4.36)	1.33(2.31)
LDA	4.35	1.31

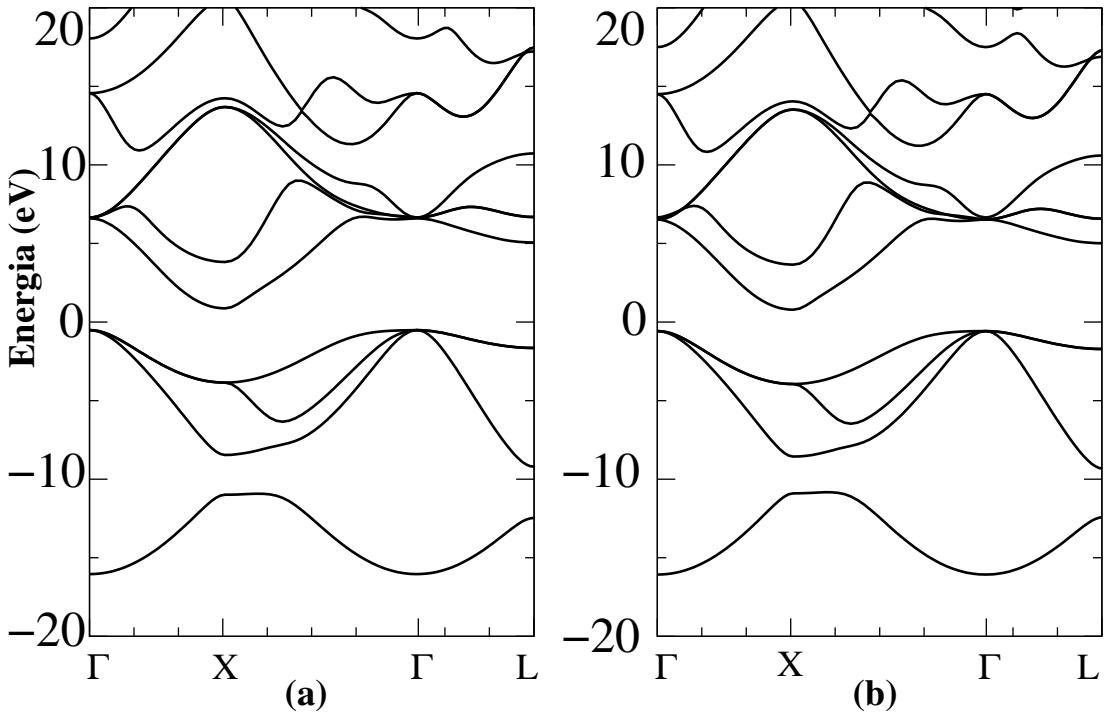


Figura 12: Estrutura de bandas para o 3CBulk nas aproximações GGA-(a) e LDA-(b)

3.2 Interação do Benzeno com Nanotubos de SiC(SiCNTs) e folhas de SiC(SiCfolhas)

Nesta parte do trabalho realizamos estudos de tubos zig-zag com diâmetros de aproximadamente 8,05 Å(8,0); 8,85 Å(9,0); 10,23 Å(10,0); 11,89 Å(12,0) e ainda tubos armchair(6,6) e quiral(8,4), com diâmetros de 9.98 Å e 10.33 Å respectivamente. Na fig. (13)

apresentamos as estruturas de bandas para os tubos pristine tipo zig-zag, armchair e quiral. A análise da estrutura eletrônica mostra que todos os tubos zig-zag apresentam um gap direto, enquanto os tubos armchair e quiral apresentam um gap indireto.

Para efeito de comparação com outros estudos teóricos, calculamos a energia de coesão e a estrutura de bandas para os nanotubos (10,0) e (6,6). Do ponto de vista estrutural, observamos ainda que as distâncias de ligação entre o carbono e o silício estão em torno de 1,78 Å, tanto para o nanotubo zig-zag(10,0), quanto para o armchair(6,6). A análise da estrutura de bandas destes dois nanotubos, indica que o tubo (10,0) apresenta um gap direto de aproximadamente 1,59 eV, enquanto o tubo (6,6) apresenta um gap indireto de 1,92 eV. Os resultados anteriores estão de acordo com outros cálculos de primeiros princípios[50, 66, 32, 33, 36], e assim foi possível darmos continuidade aos nossos trabalhos.

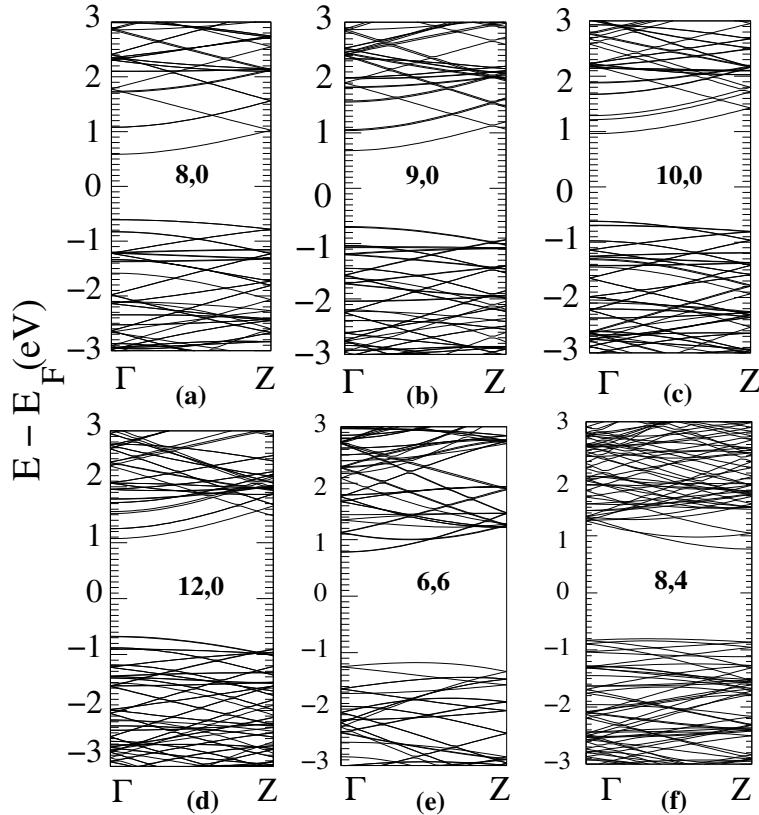


Figura 13: Estrutura de bandas para os tubos pristine zig-zag[(a) 8,0;(b) 9,0; (c) 10,0; (d) 12,0], armchair[(e) 6,6] e quiral[(f) 8,4].

A estabilidade (do ponto de vista energético) da molécula de benzeno, adsorvida ou encapsulada, no SiCNT e também na folha de SiC, foi determinada através do cálculo da energia de ligação, E^b , definida como,

$$E^b = E[\text{benzeno}/\text{SiCNT}] - E[\text{SiCNT}] - E[\text{benzeno}] + \delta^{BSSE}. \quad (3.1)$$

Onde, $E[\text{benzeno/SiCNT}]$ é a energia total do sistema final formado pelo tubo mais a molécula de benzeno, $E[\text{SiCNT}]$ é a energia total do nanotubo isolado, $E[\text{benzeno}]$ é a energia total de uma molécula de benzeno. O termo δ^{BSSE} é um termo que foi incluído para corrigir a superposição de erros para o conjunto de funções de base(BSSE)[67], e foi calculado de acordo com o procedimento proposto por Hobbs et. al.[68]. Assim um valor negativo de E^b indica que o processo de adsorção ou encapsulamento é exotérmico.

A energia de deformação ΔE^{def} , foi calculada com o auxílio da equação abaixo:

$$\Delta E^{def} = E^{strain} - E^{relax}. \quad (3.2)$$

Onde E^{relax} representa a energia do sistema totalmente relaxado, enquanto E^{strain} representa a energia do sistema na geometria final obtida durante a adsorção ou o encapsulamento da molécula de benzeno.

3.2.1 Benzeno adsorvido em SiCNTs e em folhas de SiC

Para estudarmos o processo de adsorção da molécula de benzeno em SiCNTs, consideramos apenas os tubos zig-zag(10,0), armchair(6,6) e quiral(8,4), os demais tubos só foram utilizados durante o estudo do processo de encapsulamento da molécula de benzeno.

Os resultados obtidos para a energia de ligação e para as energias de deformação, durante o processo de adsorção de uma molécula de benzeno em tubos zig-zag-(10,0) e em uma folha de SiC, encontram-se na tabela 2, e indicam que a folha é um pouco mais reativa do que os nanotubos. Na fig. (14) são apresentados as estruturas convergidas para a interação do benzeno com o tubo (10,0), enquanto na fig. (15) apresentamos as estruturas convergidas para a interação da folha com a molécula de benzeno.

Os resultados da tabela 2 nos mostram que os modelos A2 e A3 são igualmente favoráveis energeticamente, enquanto os modelos A4 e A5, apresentam energias de ligação muito maiores, além disso, observamos uma grande deformação da molécula de benzeno o que acaba tornando estas configurações menos estáveis.

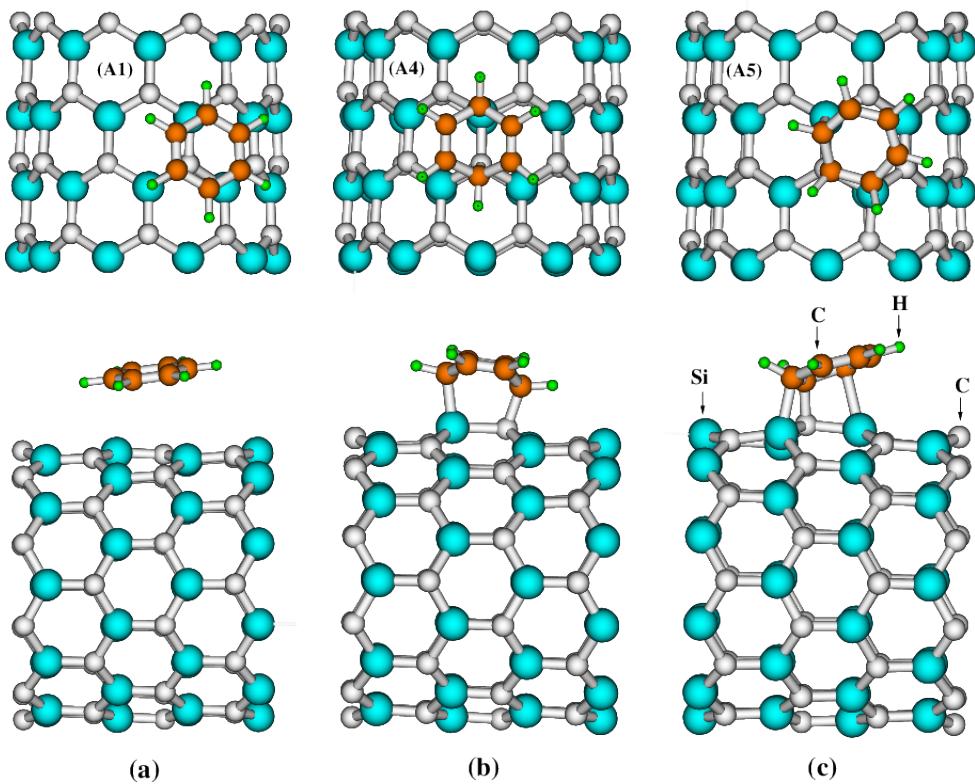


Figura 14: Estruturas estudadas e convergidas, de uma molécula de benzeno adsorvida em SiCNT(10,0). Na figura (a) está representada a estrutura energeticamente mais estável (A1), nas figuras (b) e (c) estão representadas as estruturas energeticamente menos estáveis (A4) e (A5) respectivamente. Na parte superior da figura apresentamos uma visão de topo e na parte inferior apresentamos uma visão lateral das referidas estruturas.

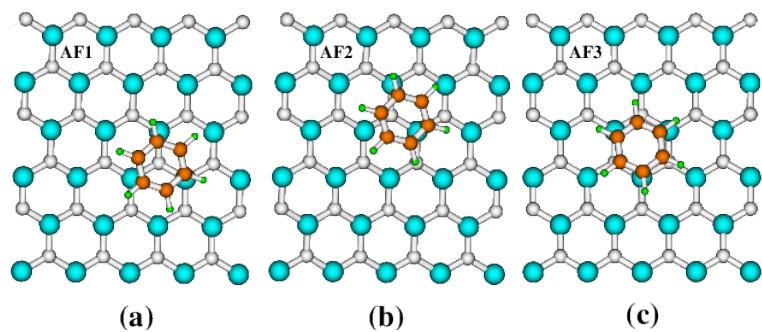


Figura 15: Visão lateral das estruturas estudadas e convergidas, de uma molécula de benzeno adsorvida em SiCfolha.

Tabela 2: Energia de ligação (E^b), e energias de deformação ($\Delta E^{def.}$) para o tubo e para a molécula de benzeno adsorvida em SiCNT(10,0), e em folhas de SiC(SiCfolha)

Tubo/Folha	Estrutura	E^b (eV)	$\Delta E^{def.}[Tub/Folh.]$ (eV)	$\Delta E^{def.}[Benz.]$ (eV)
SiCNT(10,0)	A1	-0.41	0.11	0.002
	A2	-0.35	0.10	0.006
	A3	-0.35	0.05	0.009
	A4	-0.10	1.28	2.510
	A5	0.14	1.01	1.970
SiCFolha	AF1	-0.50	0.04	0.004
	AF2	-0.44	0.08	0.004
	AF3	-0.26	0.09	0.003

No modelo mais estável(A1) a molécula de benzeno após a relaxação de todo o sistema fica a uma altura de cerca de 3.2 Å em relação a parede do tubo, e não se observa a formação de ligações químicas entre o tubo e a molécula, neste caso ocorre uma interação do tipo $\pi - \pi$ stacking. Para os modelos A2 e A3 que também são exotérmicos, a molécula de benzeno, está centrada em um átomo de carbono e em um átomo de silício respectivamente, enquanto a altura em relação a parede do tubo permanece em torno de 3.2 Å. Para os modelos A4 e A5 a molécula se aproxima do tubo e forma ligações químicas com a parede do mesmo, entretanto os valores encontrados para a energia de ligação nestas duas configurações, mostram que o modelo A5 é endotérmico, enquanto o modelo A4 apesar de ser exotérmico apresenta uma energia de ligação muito maior do que os modelos A1, A2 e A3.

Para as estruturas A1, A2 e A3, a molécula praticamente não deforma, enquanto o tubo apresenta uma energia de deformação da ordem de 0.10 eV. Os resultados encontrados para a adsorção de benzeno em SiCNTs e em folhas de SiC, estão de acordo com os resultados encontrados por Tournous e Charlier[42, 43] para a interação da molécula de benzeno com CNT e também com folhas de carbono.

Em seus estudos Tournous e Charlier, encontraram energias de ligação, em torno de 0.196 eV/molécula para o benzeno interagindo com o CNT, enquanto para a interação do benzeno com a folha de carbono o valor encontrado foi de 0.229 eV/molécula. Em nossos cálculos para a interação do benzeno com SiCNTs(10,0) e com SiCFolhas, encontramos valores em torno de 0.41 e 0.50 eV/molécula respectivamente, o que mostra que o SiCNT é mais reativo do que o CNT. Do ponto de vista eletrônico não foram observadas modificações significativas na estrutura de bandas, e o caráter semicondutor do SiCNT foi preservado para todos os nanotubos.

Quando o benzeno é adsorvido na folha de SiC, na configuração mais estável o anel benzênico fica centrado sobre um átomo de carbono e se encontra a uma distância de aproximadamente 2,88 Å em relação à superfície da folha, este valor corresponde a aproximadamente 89 % da distância entre o benzeno e a superfície do SiCNT(10,0). Por outro lado a energia de adsorção do sistema folha/benzeno é cerca de 22 % menor do que o valor encontrado para o sistema tubo/benzeno.

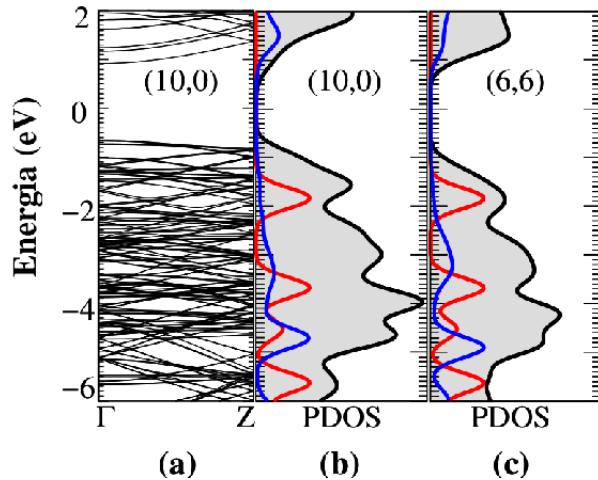


Figura 16: Estrutura de bandas, e (b) densidade de estados projetados(PDOS) para a configuração mais estável(A1) do benzeno adsorvido em SiCNTs(10,0). (c) PDOS para a configuração mais estável do benzeno adsorvido em SiCNTs(6,6). A região sombreada representa a densidade de estados (DOS) do sistema(SiCNT/Benzeno), a linha vermelha representa a densidade de estados projetada(PDOS) para a molécula de benzeno a uma distância de aproximadamente 6 Å da parede do tubo e a linha azul , representa a densidade de estados projetada(PDOS) para a molécula de benzeno na posição de equilíbrio.

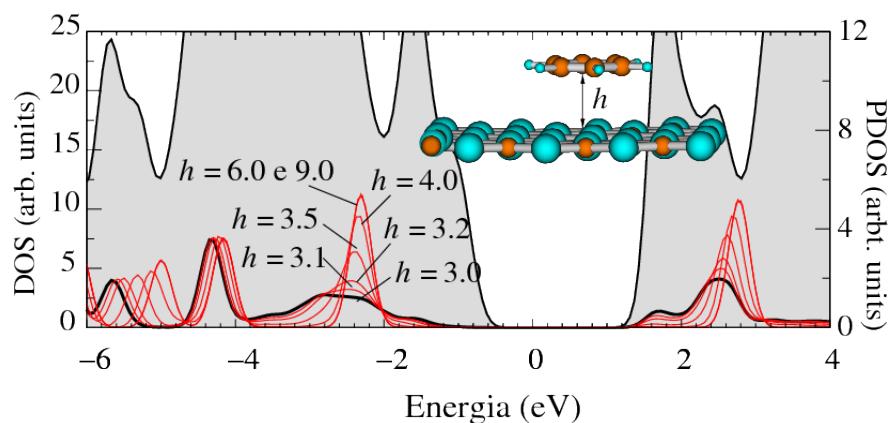


Figura 17: PDOS do benzeno adsorvido em uma folha de SiC em função da distância vertical h , a região sombreada representa a densidade de estados total do sistema benzeno/folha, as linhas finas(vermelhas) e grossas(pretas), representam a densidade de estados projetado(PDOS) da molécula de benzeno antes e depois da formação do sistema benzeno/folha respectivamente.

Do ponto de vista eletrônico, observamos que a estrutura de bandas do SiCNT é fracamente perturbada pela formação do sistema benzeno/nanotubo. Nas figs. 16(a) e 16(b) estão representadas a estrutura de bandas e a densidade de estados projetada (PDOS), para o sistema benzeno/nanotubo(10,0). Observamos ainda que o caráter semicondutor do tubo é mantido e não existem estados eletrônicos do benzeno, no gap. Por outro lado, devido a interação $\pi - \pi$ stacking[69, 70], o PDOS dos estados Homo e Lumo da molécula de benzeno, compostos por orbitais 2p do carbono, perpendicular ao anel benzênico, exibem um alargamento quando comparados com os resultados obtidos para a molécula a uma distância de 6 Å da superfície do nanotubo. Para o sistema benzeno/nanotubo(6,6), foram observados resultados similares conforme fig. 16(c).

Ao analisarmos a densidade de estados projetada para os tubos fig.16-(b),(c) e (e), observamos uma hibridização dos estados da molécula de benzeno localizados na banda de valência, com energias entre -1 e -4 eV. Para nos certificarmos destes resultados estudamos a mudança do PDOS como uma função da distância (h) da molécula de benzeno à superfície de uma folha de SiC, fig. (17), observamos que a hibridização se torna mais evidente a uma distância de aproximadamente 3,0 Å.

Na tabela 3, são apresentados os resultados para a adsorção do benzeno em tubos armchair(6,6) e quiral(8,4), foram estudados três possíveis posições para a adsorção em cada um dos tubos, nas figs. (18) e (19) são apresentadas as estruturas mais estáveis e as estruturas menos estáveis de para cada um dos tubos. Para estes tubos também não verificamos a formação de ligações químicas, observamos ainda que para os modelos exotérmicos, a molécula e o tubo praticamente não sofrem deformações. Na fig. (20) (a-b) apresentamos a densidade de carga para as estruturas mais estáveis e as estruturas menos estáveis do tubo 10,0, onde observamos que nas estruturas menos estáveis ocorre a formação de ligações químicas do tubo com a molécula, este comportamento também é observado para o tubo 8,4 fig. (20) (c-d).

Os valores descritos na tabela mostram ainda que para os modelos endotérmicos as energias de deformação são muito altas, isto se deve ao fato de que, nestas configurações ocorre a ligação de um átomo de carbono do benzeno com um átomo de silício do tubo, entretanto a repulsão entre os átomos de carbono do benzeno e os átomos de carbono do tubo faz com que a molécula sofra uma grande deformação e tenha um aumento no valor da energia de ligação.

Tabela 3: Energia de ligação (E^b), energia de deformação ΔE^{def} para o tubo e para a molécula de benzeno, adsorvidas em SiCNTs armchair (6,6) e quiral (8,4)

Tubo	Estrutura	E^b (eV)	$\Delta E^{def} \cdot [Tub.]$ (eV)	$\Delta E^{def} \cdot [Benz.]$ (eV)
SiCNT(6,6)	A6x61	-0.39	0.04	0.006
	A6x62	-0.33	0.07	0.005
	A6x63	0.30	0.97	1.962
SiCNT(8,4)	A8x41	-0.33	0.09	0.014
	A8x42	-0.31	0.04	0.005
	A8x43	0.15	0.89	1.850

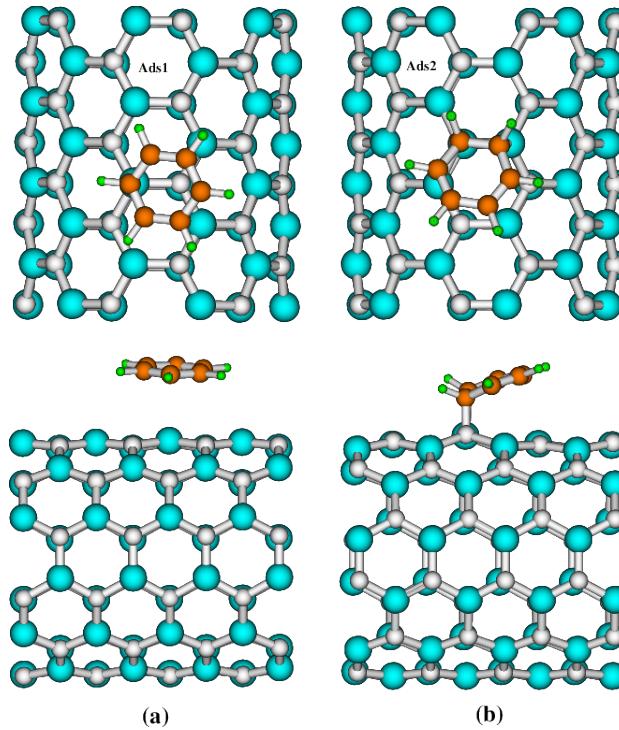


Figura 18: Estruturas estudadas e convergidas, de uma molécula de benzeno adsorvida em SiCNT(6,6). Na parte superior da figura aparece a visão de topo e na parte inferior da figura aparece a visão lateral das referidas estruturas.

3.2.2 Benzeno encapsulado em SiCNTs

Para estudarmos o processo de encapsulamento de uma molécula de benzeno em SiCNTs, consideramos inicialmente tubos zig-zag (8,0), (9,0), (10,0) e (12,0), isto foi feito para verificarmos a existência de um diâmetro mínimo para que possa ocorrer o encapsulamento. Na sequência estudamos o processo de encapsulamento do benzeno em tubos armchair(6,6) e quiral(8,4). Os resultados obtidos para a energia de encapsulamento e as respectivas energias de relaxação estão listados na tabela 4.

Os resultados encontrados nos levou a concluir que o processo de encapsulamento

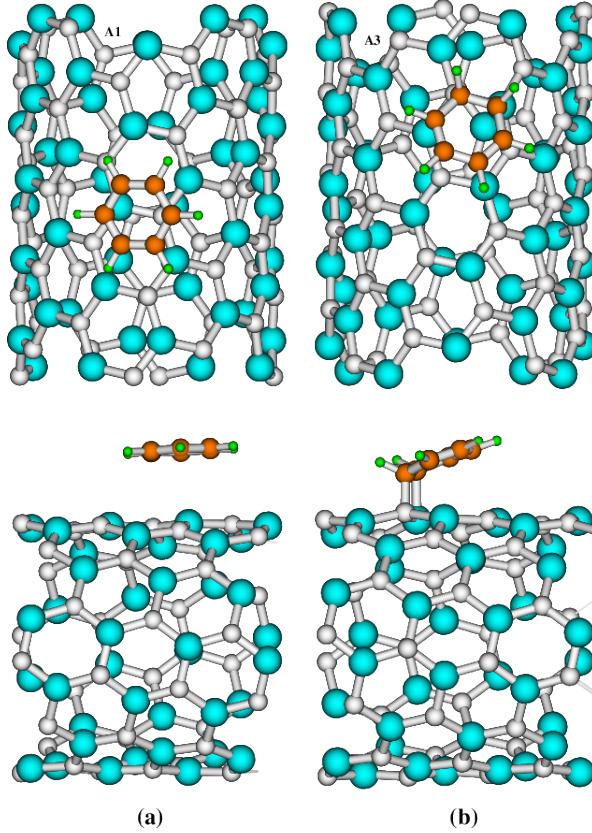


Figura 19: Estruturas estudadas e convergidas, de uma molécula de benzeno adsorvida em SiCNT(8,4). Na parte superior da figura aparece a visão de topo e na parte inferior da figura aparece a visão lateral das referidas estruturas.

Tabela 4: Energia de encapsulamento e energias de deformação ($\Delta E^{def.}$), para os tubos e para a molécula de benzeno encapsulada em SiCNTs zig-zag[(8,0), (9,0), (10,0) e (12,0)]; armchair(6,6) e quiral(8,4).

Tubo	Diâmetro (Å)	E^b (eV)	$\Delta E^{def.}[Tub.]$ (eV)	$\Delta E^{def.}[Benz.]$ (eV)
8,0	8.05	3.69	0.80	0.004
9,0	8.85	0.59	0.20	0.006
10,0	10.23	-0.57	0.03	0.008
12,0	11.89	-0.43	0.00	0.005
6,6	9.98	-0.60	0.01	0.001
8,4	10.33	-0.61	0.05	0.006

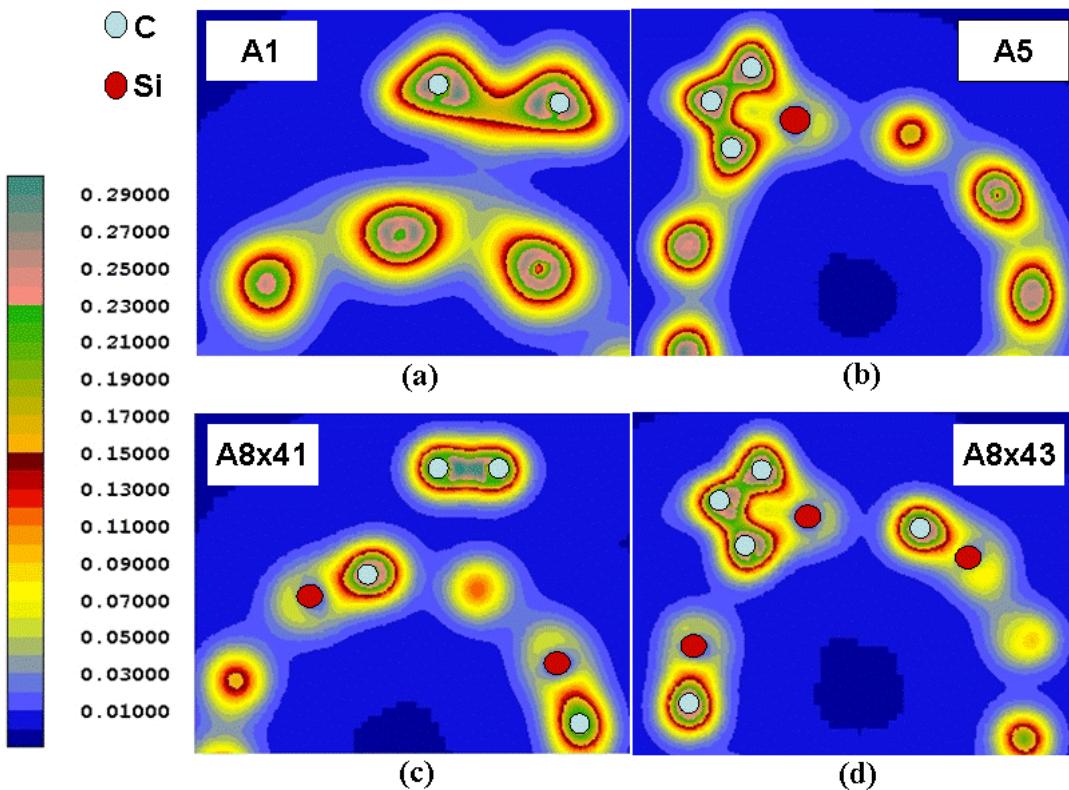


Figura 20: Densidade de carga para o benzeno adsorvido em SiCNTs-10,0(a, b) e SiCNTs-8,4(c, d).

depende do diâmetro do tubo, e neste caso verificamos que existe um diâmetro mínimo para que a molécula possa ser encapsulada. Não verificamos processos exotérmicos para os tubos (8,0) e (9,0), sendo que durante o encapsulamento o tubo (8,0) apresenta uma grande deformação.

Para o tubo (12,0), encontramos uma energia de -0.43 eV o que mostra que a energia de encapsulamento deve aumentar com o aumento do diâmetro do tubo.

Na fig. (21), apresentamos os modelos estruturais e a estrutura de bandas para o benzeno encapsulado em tubos zig-zag(8,0; 9,0; 10,0 e 12,0). Na fig. (22) apresentamos a estrutura de bandas e a densidade de estados projetados(PDOS) de uma molécula de benzeno encapsulada em um SiCNT(10,0), através desta figura observamos que do ponto de vista eletrônico o comportamento durante o encapsulamento é semelhante ao observado durante a adsorção.

Da mesma forma que já havia sido observado durante a adsorção do benzeno nos diversos nanotubos, não observamos grandes alterações no gap de energia no momento em que a molécula se encontrava encapsulada, entretanto fica claro a hibridização dos estados da molécula na região que se estende dos estados localizados principalmente entre

-2 eV e -6 eV abaixo do nível de Fermi. Na fig. (23), apresentamos os modelos estruturais e a respectiva estrutura de bandas para os tubos armchair (6,6) e quiral(8,4).

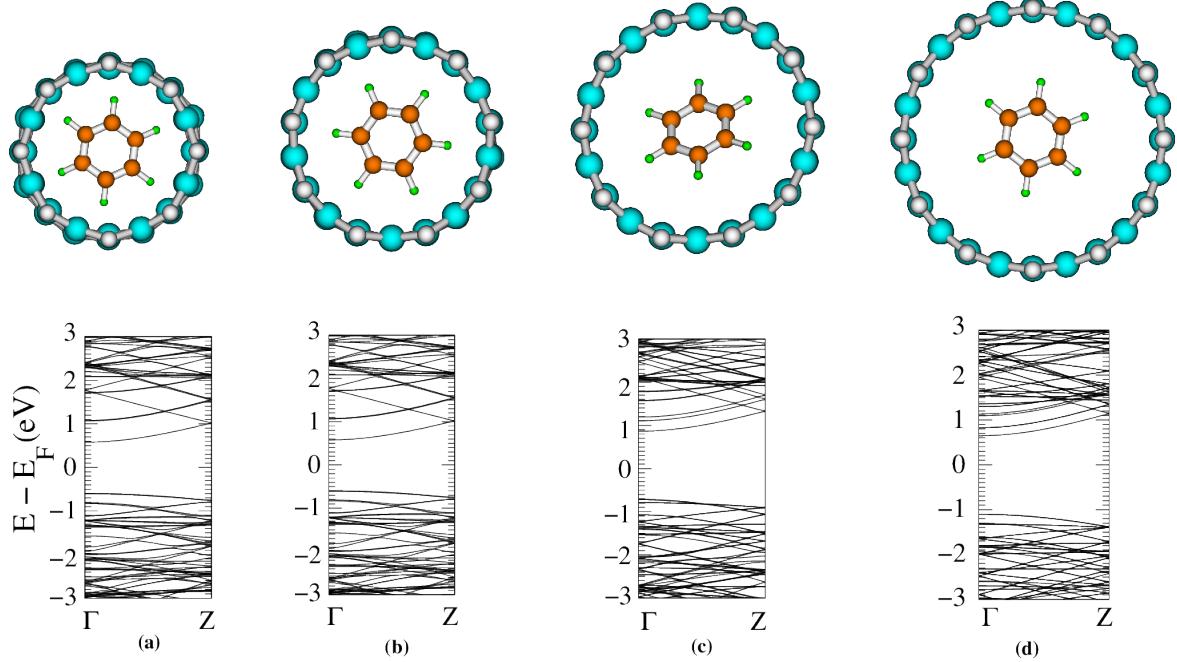


Figura 21: Modelos estruturais e estruturas de bandas, para uma molécula de benzeno encapsulada em SiCNTs zig-zag, (a)-8,0; (b)-9,0; (c)-10,0 e (d)-12,0.

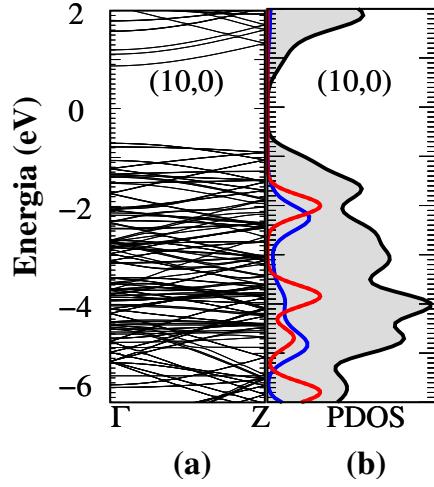


Figura 22: Estrutura de bandas, e (b) densidade de estados projetados(PDOS) para a configuração mais estável(A1) do benzeno encapsulado em SiCNTs(10,0). A região sombreada representa a densidade de estados (DOS) do sistema(SiCNT/Benzeno), a linha vermelha representa a densidade de estados projetada(PDOS) para a molécula de benzeno a uma distância de aproximadamente 6 Å da parede do tubo e a linha azul, representa a densidade de estados projetada(PDOS) para a molécula de benzeno na posição de equilíbrio.

Para entendermos melhor o processo de encapsulamento da molécula de benzeno em

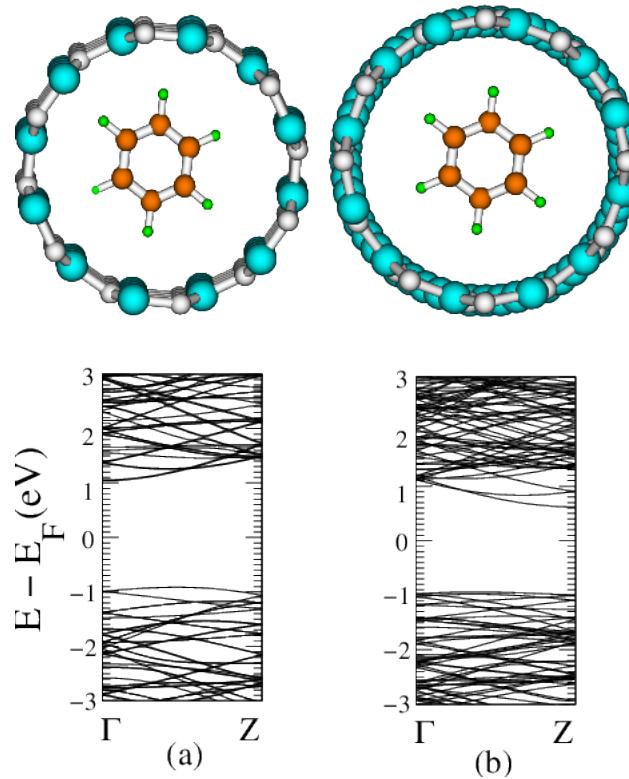


Figura 23: Modelos estruturais e estrutura de bandas para uma molécula de benzeno encapsulada em SiCNTs, armchair(6,6)(a) e quiral(8,4)(b).

um SiCNT(10,0) e em um SiCNT(6,6), realizamos um estudo dos efeitos da capilaridade do sistema molécula-nanotubo. Para isto colocamos a molécula a uma distância inicial de aproximadamente 16 Å das bordas do tubo, fig. (24), com um dos átomos da molécula sendo mantido fixo para garantir que a distância em relação ao tubo fosse preservada, enquanto todos os demais átomos do sistema foram deixados livres para relaxar.

Na sequência promovemos a aproximação da molécula com a borda do nanotubo. Inicialmente a distância foi alterada de 4 Å a cada passo e a partir do momento em que a molécula se encontrava a uma distância de 8 Å a variação passou a ser de 1 Å, seguindo este procedimento calculamos a energia total do sistema benzeno/nanotubo para cada configuração. Durante a interação do benzeno com o tubo (10,0), foram consideradas uma quantidade de 14 posições diferentes quando a aproximação acontecia pela borda terminada em carbono, enquanto para a aproximação ocorrendo pela borda de silício consideramos 10 posições diferentes. O motivo de termos considerado um número menor de pontos foi o fato de já termos verificado anteriormente, que não ocorrem mudanças significativas de energia quando a molécula se encontra dentro do tubo qualquer que seja sua distância em relação à borda.

Para estudarmos o efeito da força de capilaridade durante a interação do benzeno

com o tubo (6,6), utilizamos o mesmo procedimento descrito anteriormente, e calculamos a energia total para 16 posições diferentes, sendo que para 5 delas o benzeno já se encontrava encapsulado. Ao contrário do que havíamos observado para o tubo (10,0), ocorreram pequenas variações na energia total do sistema tubo-benzeno, quando a molécula de benzeno já se encontrava encapsulada.

Durante o estudo do processo de capilaridade, verificamos que não existe uma barreira para o encapsulamento, em nenhuma das três situações analisadas. Verificamos ainda que para o tubo (10,0), a interação começa a acontecer a uma distância entre 6 Å e 8 Å de acordo com a borda do tubo, sendo que para o tubo (6,6), a interação acontece também a partir de uma distância em torno de 6 Å. Ao fazermos o cálculo da variação da energia em função da distância entre a molécula e o tubo (10,0) encontramos uma força de capilaridade em torno de 0,45 nN para a molécula se aproximando da borda terminada em silício e 0,30 nN para a molécula se aproximando pela borda terminada em C. Para o tubo (6,6) o valor encontrado para a força de capilaridade foi de aproximadamente 0,44 nN. Os resultados descritos anteriormente indicam uma maior força de atração entre a extremidade aberta do tubo de SiC e a molécula de benzeno, quando comparada a força de atração com a borda de um CNT. Para efeito de comparação, podemos citar alguns cálculos de primeiros princípios que indicam uma força de capilaridade em torno de 0,22 nN para moléculas de acetileno[155] e thertifeno[72] interagindo com CNTs.

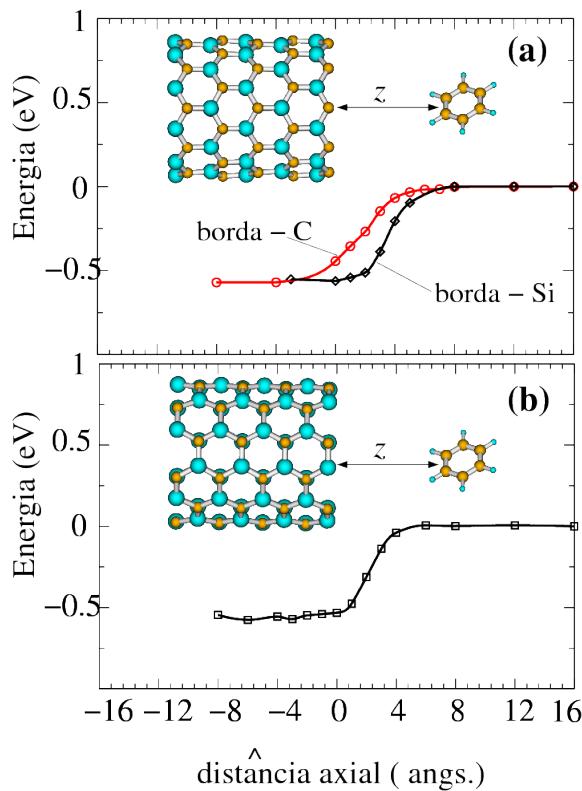


Figura 24: Variação da energia total em função da distância da molécula à borda do tubo, (a)zig-zag(10,0) e (b)armchair(6,6).

Em resumo, fizemos o estudo da adsorção e encapsulamento da moléculas de benzeno, do tipo zigzag(10,0), armchair(6,6) e quiral(8,4), foram testadas diversas configurações para a posição da molécula, em relação à parede do tubo. Foi realizado também o estudo da adsorção das moléculas sobre uma folha de SiC, foram realizados estudos similares para outras moléculas e os resultados se encontram no apêndice. Os resultados encontrados nos mostram que não ocorre ligação química entre o tubo/folha e a molécula de benzeno, neste caso ocorre uma interação do tipo $\pi - \pi$ stacking, quando a molécula se encontra a uma distância em torno de 3 Å, ocorre a hibridização dos orbitais próximos ao Homo, enquanto os orbitais que se encontram próximos ao Lumo praticamente não são afetados. Ao estudarmos a capilaridade da molécula de benzeno nos tubos (10,0) e (6,6), observamos que não existe nenhuma barreira para o encapsulamento, observamos ainda que a força de capilaridade é um pouco maior na situação em que o benzeno se aproxima pela borda do tubo terminada em Si. Esta parte de nosso trabalho resultou em um artigo que foi publicado e pode ser encontrado em *J. Appl. Phys.* **112**, 023702 (2012).

Fizemos ainda o estudo da interação de outras moléculas(Piridina, Pirrolidina, Triazina, Pirrol, Furano, Tiofeno) com SiCNTs, os resultados obtidos para a Piridina e a Pirrolidina estão sintetizados na seção de apêndices.

3.3 Estudo das propriedades mecânicas e eletrônicas de Nanofios de SiC

3.3.1 Introdução

Estruturas de Carbeto de Silício unidimensionais tem atraído grande atenção nos últimos anos devido ao seu grande potencial para aplicações em nanotecnologia. Estas nanoestruturas combinam propriedades do SiC, tais como, alta condutividade térmica, estabilidade química e outras com efeitos de confinamento quântico, e por isso são materiais promissores para a fabricação de nano materiais eletrônicos e optoeletrônicos. Dentre as nonestruturas de SiC, os nanofios de SiC (SiCNWs) são particularmente interessantes por exibirem excelentes propriedades ópticas, eletrônicas, químicas, e mecânicas. Estes nanofios tem sido sintetizados utilizando diferentes métodos nos últimos anos[73, 74, 75, 76, 77, 78, 79]. Devido as suas características, existe uma expectativa muito grande de possibilidade de aplicação para SiCNWs, [79, 80, 81, 82, 83, 84, 85].

Muitas características dos SiCNWs estão fortemente relacionadas com sua baixa dimensionalidade. Por este motivo, é importante estudar os efeitos do confinamento quântico sobre as propriedades deste sistema.

Em um trabalho publicado no ano de 2005, Rurali[86] utilizou cálculos de primeiros princípios para investigar as propriedades de 3C-SiCNWs, crescidos ao longo da direção [110]. Foi mostrado que os 3C-SiCNWs puros apresentam um caráter metálico devido a reconstrução na superfície do fio. Em um outro trabalho teórico, Durandurdu[87] observou que o gap de energia de nanofios de SiCNWs não hidrogenados, na fase wurtzita, cresce com o aumento do diâmetro, em contraste ao que acontece com SiCNWs wurtzita hidrogenados, cujo gap de energia diminui com o aumento do diâmetro. Também utilizando-se de métodos de primeiros princípios, Yan et al.[88] investigaram o efeito do stress uniaxial nas propriedades de 3C-NWs passivados com hidrogênio e crescidos na direção [111]. Eles observaram que o gap aumenta com o aumento do stress ou com a diminuição do diâmetro. Em um trabalho mais recente, Wang et al.[89] estudaram o estabilidade energética e as propriedades eletrônicas de 3C-SiCNWs orientados ao longo das direções [110], [111] e [112], 2H-SiCNWs orientados na direção [0001] e verificaram que a estabilidade dos SiCNWs depende da direção de crescimento, observaram ainda que o 3C-SiCNWs crescido ao longo da direção [111] é o mais favorável entre os modelos estudados.

Nesta etapa do trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios no estudo do

efeito da redução das dimensões sobre as propriedades eletrônicas e mecânicas de SiCNWs. Foram considerados fios cúbicos (3C ou β) e hexagonais (2H, 4H e 6H), orientados ao longo da direção [111] e [0001] respectivamente, conforme a figura (25). Para os fios (3C, 4H e 6H) o diâmetro variou entre 0,71 nm e 1,42 nm, o que corresponde a um número de átomos variando entre 68 para o fio, com diâmetro de 0,71 nm e 352 átomos para o fio com diâmetro de 1,42 nm. Fizemos a análise da dependência do módulo de Young e do gap de energia dos fios com o diâmetro, com o tipo de empilhamento e também a influência do stress uniaxial em suas propriedades eletrônicas.

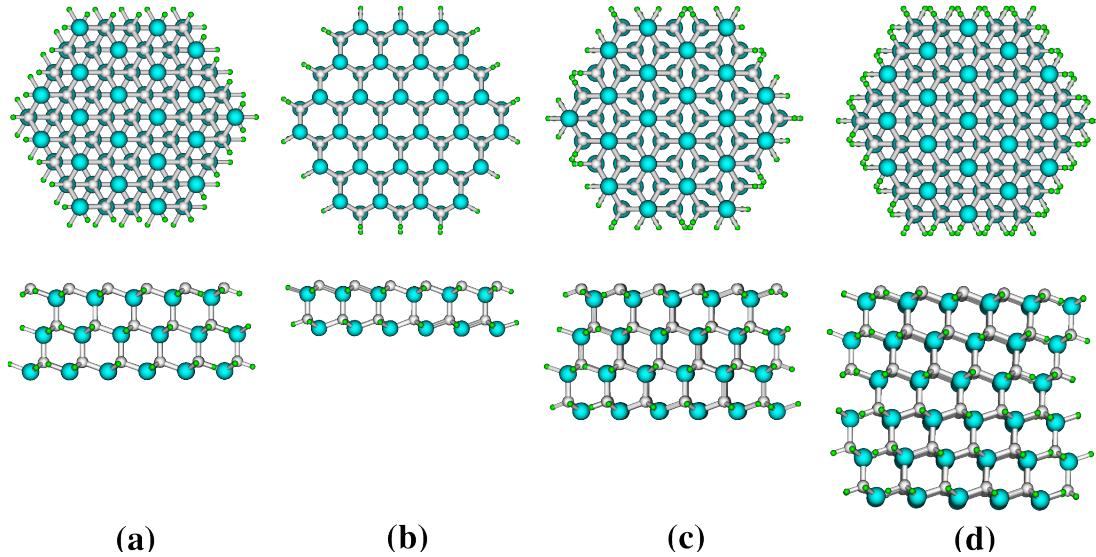


Figura 25: Visão de topo e visão lateral dos fios (a) 3C, (b) 2H, (c) 4H e (d) 6H

Tabela 5: Parâmetros de rede(Alat), Bulk modulus (B_o), gap de energia (E_g), energia de coesão (E_c) e módulo de Young (Y) do bulk, os valores entre parênteses são valores experimentais[91, 92, 93]

	Alat (Å)	B_o (GPa)	E_g (eV)	E_c (eV/atom)	Y (GPa)
3C-SiC	a=4.35 (4.36)	219.1 (224.0)	1.31 (2.39)	-6.778 (6.34)	556.36 (581)
2H-SiC	a=3.08 (3.08)	207.8 (223.4)	2.69 (3.33)	-6.619	547.05
	c=5.02 (5.05)				
4H-SiC	a=3.074 (3.07)	209,0 (223.4)	2.20 (3.26)	-7.208	557.88
	c=10.07 (10.05)				
6H-SiC	a= 3.078 (3.08)	209,2 (223.4)	2.00 (3.02)	-7.208	554.42
	c= 15.09 (15.12)				

Inicialmente nós analisamos as propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas dos bulks 3C-, 2H-, 4H-, e 6H-SiC. Nossos resultados para a constante de rede, módulo de Young, gap de energia e energia de coesão são apresentados na tabela 5.

Para estimarmos o módulo de Young, Y , e a energia de coesão por átomo, E_c , foram utilizadas as seguintes equações

$$Y = \frac{1}{V} \left(\frac{d^2 E}{d\epsilon^2} \right)_{\epsilon=0}. \quad (3.3)$$

e

$$E_c = E[SiC] - nE[Si] - nE[C] - nE[H]. \quad (3.4)$$

Onde E é a energia total, ϵ é o strain($\Delta L/L$), V é o volume de equilíbrio, n é o número de átomos de cada espécie, $E[Si]$ e $E[C]$ é a energia de um átomo de Si ou C isolado e $E[H]$ é a metade da energia de uma molécula de H_2 .

Nossos resultados para a energia de coesão indicam que a estrutura 2H-Bulk é a que apresenta menor estabilidade(maior energia de coesão), dentre os politipos estudados, enquanto os bulks 4H e 6H apresentam a mesma energia de coesão e a maior estabilidade do ponto de vista energético. Estes resultados são consistentes com outros estudos teóricos[96, 97] e com o fato do politipo 2H ser pouco observado. O valor que encontramos para a energia de coesão E_c do bulk, é cerca de 7% superior ao valor experimental de -6.34 eV/atom[92], mas está de acordo com resultados obtidos por Oliveira e Miwa[98], através de cálculos de primeiros princípios. Na tabela 5 apresentamos também os resultados encontrados para o gap de energia dos quatro politipos do SiC bulk que estudamos, ao analisarmos os valores encontrados observamos que eles estão subestimados em aproximadamente 30% em relação aos valores experimentais.

A diferença entre os valores que encontramos para o gap de energia através de cálculos de primeiros princípios, e os valores encontrados experimentalmente, já é esperada em cálculos que utilizam DFT. Entretanto todos os valores encontrados estão de acordo com outros resultados teóricos obtidos com a utilização da DFT, Person e Lindefelt[99], encontraram valores de 1.30, 2.11, 2.17 e 1.97 eV para o gap de energia do bulk 3C, 2H, 4H e 6H, respectivamente, enquanto Wang e colaboradores[100], encontraram valores de 1.37, 2.78, 2.36 e 2.14 eV, para estas mesmas estruturas.

Terminado o estudo das propriedades do bulk passamos então a estudar a dependência das propriedades eletrônicas e mecânicas dos NWs em relação ao diâmetro. Para isto consideramos 2H-SiCNWs com diâmetros variando entre 0,35 e 2,16 nm e diâmetros variando entre 0,71 e 14,2 nm para os demais fios. Todos as ligações da superfície foram passivadas com átomos de H, para eliminar os estados de superfície e também para prevenir possíveis reconstruções. Após a optimização nos encontramos valores de ligação Si-C variando entre 1.87 e 1.90 Å; enquanto as ligações Si-H e C-H presentes na superfície apresentam comprimentos em torno de 1.52 e 1.12 Å, respectivamente. Na tabela 6, apresentamos os resultados para a energia de coesão calculados com o auxílio da equação (3.4), para facilitar a comparação estes valores também são apresentados na fig. 26(a).

Tabela 6: Valores calculados para energia de coesão (E_c), gap de energia (E_g) e módulo de Young (Y) para 3C-, 2H-, 4H-, and 6H-SiCNWs em função do diâmetro d , entre parênteses são apresentados os valores calculados para os bulks dos diferentes politipos.

Politipo	d (nm)	E_c (eV/atom)	E_g (eV)	Y (GPa)
3C-SiCNW	0.71	-5.07 (-6.778)	3.24 (1.31)	642.03 (556.36)
	1.07	-5.49	2.62	617.70
	1.42	-5.72	2.17	608.00
2H-SiCNW	0.35	-4.77 (-6.619)	4.47 (2.69)	969.03(965.11-PW) (547.05)
	0.94	-5.57	3.26	644.85
	1.54	-5.97	2.84	585.43
	2.16	-6.12	2.48	528.45
4H-SiCNW	0.71	-5.22 (-7.208)	3.90 (2.20)	563.65 (557.88)
	1.07	-5.35	3.39	494.14
	1.42	-5.70	3.02	480.59
6H-SiCNW	0.71	-5.07 (-7.208)	3.77 (2.00)	584.56 (554.42)
	1.07	-5.35	3.11	540.08
	1.42	-5.71	2.76	472.33

Ao analisarmos os resultados das tabelas 5 e 6, observamos que os valores de E_c^{NW} encontrados são maiores dos que os valores encontrados para o bulk, mas decrescem e se aproximam do valor de E_c^{bulk} a medida que o diâmetro do fio aumenta. A análise dos valores da E_c^{NW} , listados na tabela 6 e sintetizados na fig. (27), mostram ainda que o 2H-SiCNWs é o que apresenta a menor energia de coesão, o que sugere que estes nanofios são mais estáveis do que 3C-, 4H-, e 6H-SiCNWs, com diâmetros equivalentes. Quando comparamos somente os resultados encontrados para a energia de coesão dos nanofios, observamos que os nossos resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Ito et al.,[101], neste trabalho eles afirmam que para SiCNWs com $d < 20$ nm o politipo 2H, seria o mais estável e a instabilidade do 3C-SiCNW com $d < 20$ nm poderia ser atribuída ao

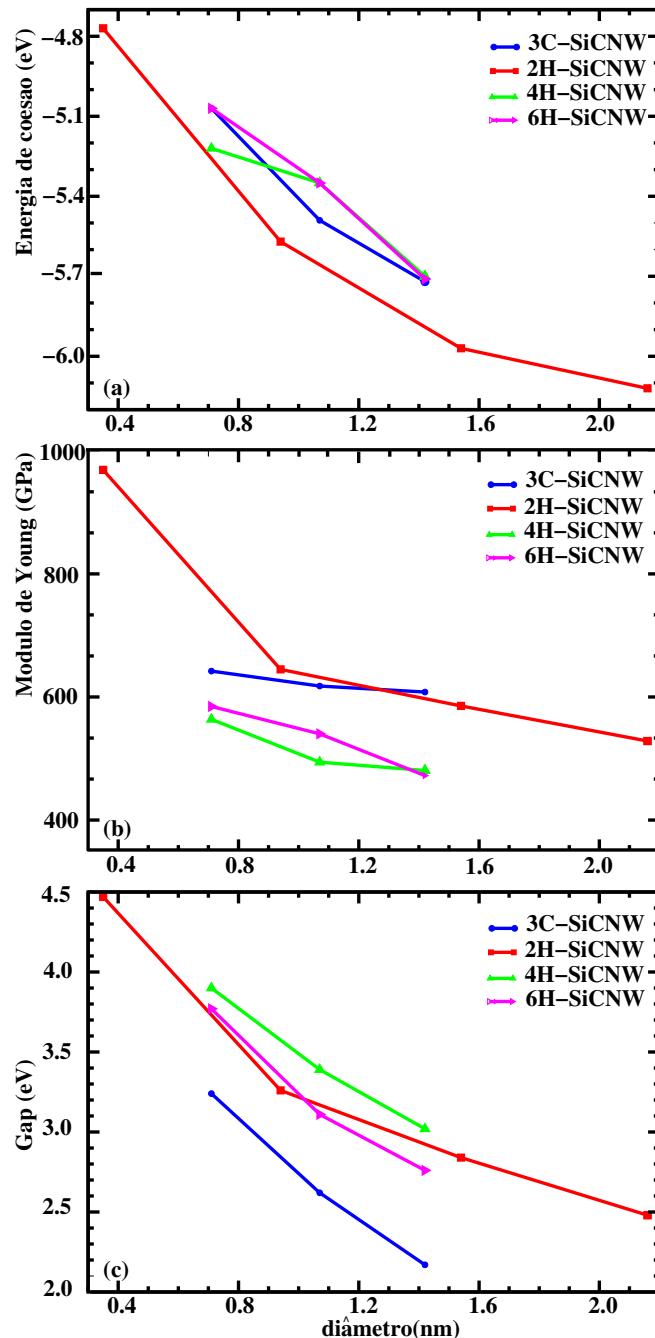


Figura 26: (a) Energia de coesão, (b) Módulo de Young, e (c) gap de energia, em função do diâmetro, para [111] 3C-SiCNWs e [0001] 2H-, 4H-, and 6H-SiCNWs.

maior número de ligações pendentes na superfície quando comparado com o 2H-SiCNW. Entretanto em nosso cálculo observamos uma maior instabilidade do 3C-SiCNW mesmo quando estes fios são passivados com átomos de hidrogênio.

Para estudarmos a dependência das propriedades mecânicas dos fios em função do diâmetro, utilizamos a equação (3.3) e determinamos o Módulo de Young de cada um dos fios estudados. Os cálculos foram realizados considerando um strain com valores variando entre -4% e +4%, com incrementos de 1%, ao longo da direção axial. Para cada valor de strain, deixamos a estrutura relaxar até atingir os parâmetros de convergência adotados, desta maneira obtivemos um total de 9 pontos para cada estrutura analisada. Os resultados são apresentados na tabela 6 e na Fig. 26(b), e mostram que, para todos os nanofios investigados, o módulo de Young diminui com o aumento do diâmetro. Outros trabalhos teóricos, mostram que nanofios de Ag[102, 103] e Pb[103], também apresentam uma queda do módulo de Young com o aumento do diâmetro do fio, enquanto para nanofios de InAs[104], InP[104], Si[105], e Ge[106], verifica-se o comportamento inverso.

Nossos resultados mostram ainda que o 2H-SiCNW apresenta a maior dependência do módulo de Young em relação ao diâmetro do fio, enquanto o 3C-SiCNW mostra uma dependência muito pequena com o diâmetro, este comportamento verificado para o 3C-SiCNW, é consistente com outros trabalhos teóricos[107, 88], sendo que os valores encontrado para o módulo de Young, estão de acordo com os resultados obtidos por Yan *et al.*[88], através de cálculos com a utilização da aproximação DFT. Quando comparamos os resultados do Módulo de Young para os diferentes fios, observamos a importância da superfície, sobre as propriedades mecânicas destes sistemas, uma vez que os fios com superfícies similares apresentam valores semelhantes.

Ao analisarmos a estrutura eletrônica dos fios observamos que todos os fios apresentam gap direto, com valores maiores do que os que foram observados para o Bulk SiC e diminuem com o aumento do diâmetro do fio fig. 26 (c). Estes resultados indicam um forte efeito do confinamento quântico nas propriedades eletrônicas dos fios, e fica mais evidente para o 3C-SiCNW, que apresenta uma maior variação do gap em função da variação do diâmetro.

Fizemos ainda uma investigação dos efeitos do strain nas propriedades eletrônicas dos SiCNWs. A fig. (27), indica que a dependência do gap de energia com o strain é diferente para cada fio. Nós observamos que para o 3C-SiCNWs com diâmetros variando entre 0,71 nm e 1,42 nm o gap de energia exibe uma dependência praticamente linear com o strain, aumentando quando o fio é tensionado e diminuindo quando o fio é comprimido, estes

resultados são consistente com os resultados obtidos por Yan et al.[88]. Por outro lado, para os outros fios nós observamos que a influência do strain no gap de energia é pequena nos fios mais finos e se torna mais evidente nos fios de diâmetros maiores, tomando como exemplo o 2H-SiCNW com diâmetro de 0,35 nm, observamos que o gap aumenta somente cerca de 0,67% com uma compressão de 4%, estes comportamentos são semelhantes aos verificados para nanofios de Si[105] Para o 4H-SiCNWs com diâmetros de 1,07 nm e 1,42 nm, o gap de energia diminui quando o fio é tensionado ou comprimido, para os 3C- e 2H-SiCNWs este comportamento só foi observado quando aplicamos tensões em torno de 20%.

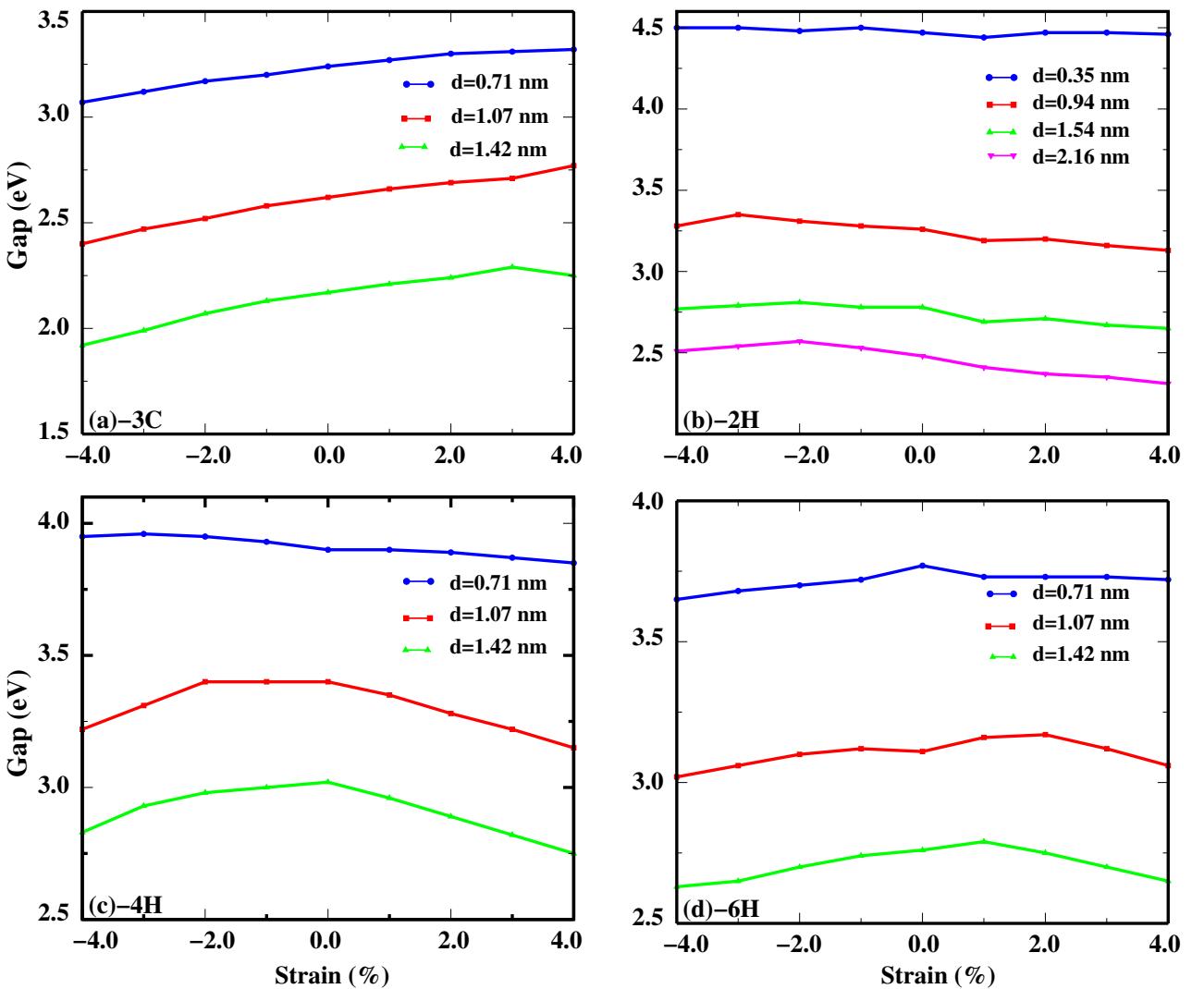


Figura 27: Gap de energia em função do strain (em %) para (a) 3C-, (b) 2H-, (c) 4H-, and (d) 6H-SiCNWs.

Na fig. (28), e nas estruturas de bandas, figs. (29) e (30), observamos que as principais mudanças com o stress ocorrem para o topo da banda de valência VBM(Valence Band Maximum), enquanto o fundo da banda de condução CBM(Conduction Band Minimum)

é muito pouco afetado pelo stress/strain, observamos ainda que mesmo com o stress, ou com aumento do diâmetro dos fios o gap dos fios continua sendo direto, sendo que alguns autores acreditam que fios com $d > 30\text{nm}$ passariam a ter gap indireto.

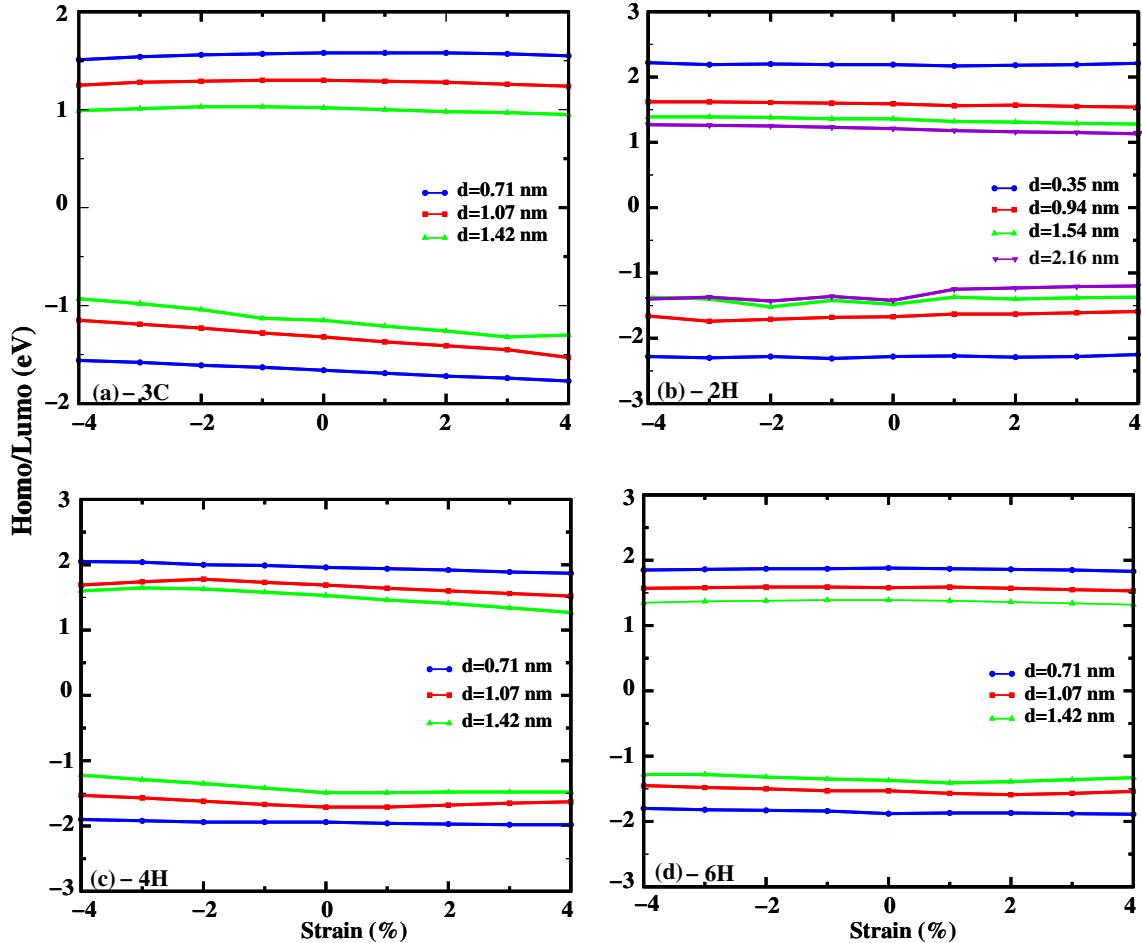


Figura 28: níveis de energia HOMO e LUMO em função do strain para (a) 3C-, (b) 2H-, (c) 4H-, and (d) 6H-SiCNWs.

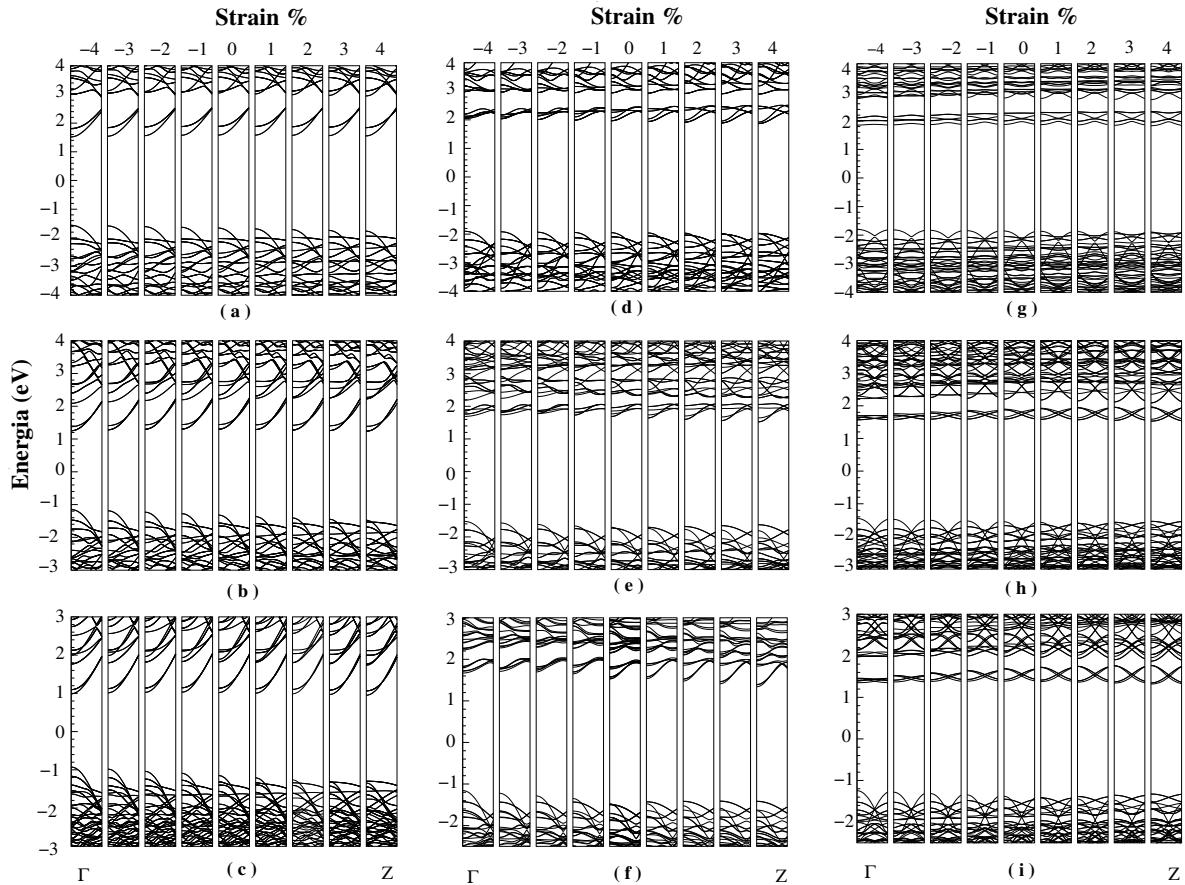


Figura 29: Estruturas de bandas para os fios 3C(a-c), 4H(d-f) e 6H(g-h), mostrando a dispersão em função do strain ao longo da direção de crescimento do fio. No topo da figura estão representadas as estruturas de bandas para os fios (a) 3C (d) 4H e (g) 6H, com diâmetros de aproximadamente 0.71 nm, no meio estão representadas as estruturas de bandas para os fios (b) 3C (e) 4H e (h) 6H, com diâmetros de aproximadamente 1.07 nm e na parte inferior da figura estão representadas as estruturas de bandas para os fios (c) 3C (f) 4H e (i) 6H, com diâmetros de aproximadamente 14.2 nm.

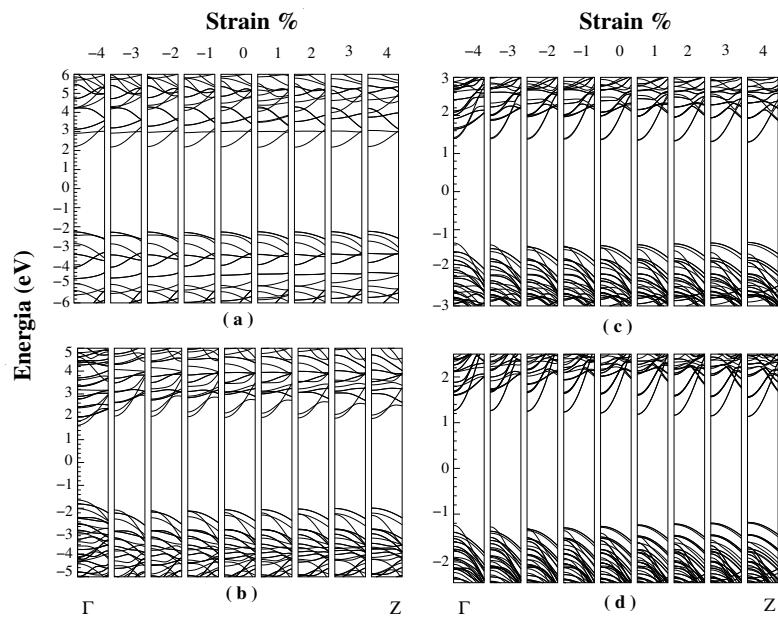


Figura 30: Estruturas de bandas para o fio 2H com diâmetros de (a) 0.35, (b) 0.94, (c) 1.54 e (d) 2.16 nm, mostrando a dispersão em função do strain ao longo da direção de crescimento do fio.

Pela análise das estruturas de bandas dos diversos fios observamos que a medida que aumentamos o strain nos fios, ocorre uma dispersão da banda, com o topo da banda de valência(VBM) ficando mais próximo do estado imediatamente anterior(VBM-1). Por outro lado todos estes estados assumem valores de energia mais baixo a medida que stress no fio é aumentado, estes efeitos são mais evidentes para os fios 4H, sendo que para o politipo 3C é bastante acentuado. Estes efeitos de dispersão também são mais suaves para os fios de menor diâmetro e ficam mais evidentes a medida que o diâmetro do fio é aumentado. Todos os efeitos descritos anteriormente para a dispersão das bandas já foram observados para fios de InP e InAs[104].

Tendo em vista os resultados encontrados para a posição dos estados de Homo e Lumo dos diferentes SiCNWs, e ainda a ausência quase total de estudos que tratem do alinhamento de bandas para estes nanofios. Resolvemos então estudar a formação de heteroestruturas compostas por fios de politipos diferentes e os possíveis band offsets que poderiam ser formados.

Vale lembrar que na literatura já existem trabalhos mais antigos que tratam da formação de heteroestruturas formadas por politipos de SiCBulk[108, 109], mas só recentemente um estudo a respeito de heteroestruturas formadas por nanofios de SiC surgiu na literatura[110]

Na tabela 7 apresentamos os valores para o fundo da banda de condução(CBM) e para o topo da banda de valência(VBM) de nanofios com um diâmetro de aproximadamente 7.1 Å.

Tabela 7: Valores para o fundo da banda de condução(CBM-conduction band minimum) e para o topo da banda de valência (VBM- valence band maximum) para 3C-, 4H-, e 6H-SiCNWs com diâmetros de aproximadamente 7.1 Å

CBM/VBM(eV)	3C	4H	6H
CBM	7.61	8.37	8.15
VBM	4.37	4.45	4.42

Tendo em vista os valores dos estados de CBM e VBM, encontrados para os politipos 3C, 4H e 6H, calculamos de ΔE_c e ΔE_v para as seguintes heteroestruturas 3C/4H-SiC, 3C/6H-SiC e 4H/6H-SiC, em nossos cálculos não consideramos as transfêrencias de carga nas interfaces dos nanofios. Na tabela 8 descrevemos os resultados obtidos, enquanto nas figuras (31), (32) e (33) apresentamos os modelos esquemáticos para três possíveis heteroestruturas formadas por estes nanofios.

Tabela 8: Valores para ΔE_c e ΔE_v , calculados para as heteroestruturas formadas por SiCNWs 3C, 4H e 6H

Estrutura	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)
3C/4H-SiC	0.76	0.08
3C/6H-SiC	0.54	0.05
4H/6H-SiC	0.22	0.03

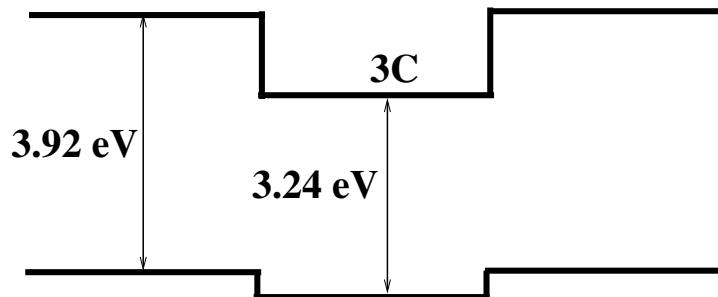


Figura 31: Diagrama esquemático para a junção de um fio 4H com um fio 3C.

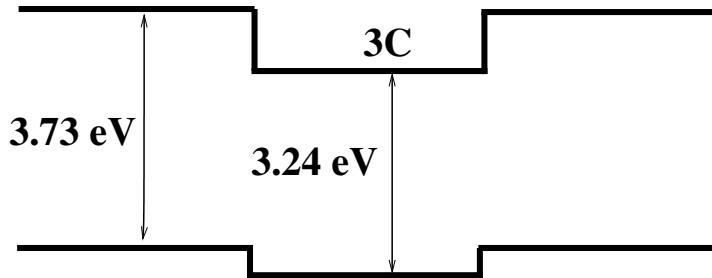


Figura 32: Diagrama esquemático para a junção de um fio 6H com um fio 3C.

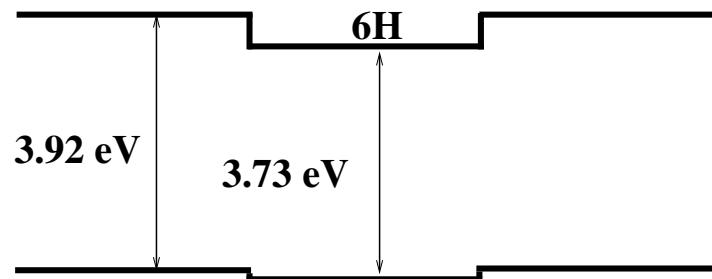


Figura 33: Diagrama esquemático para a junção de um fio 4H com um fio 6H.

Os valores encontrados para ΔE_c e ΔE_v são coerentes com alguns resultados encontrados para heteroestruturas formadas por diferentes politipos do SiCBulk, e mostram ainda que ocorre um band offset do tipo II, com a principal variação ocorrendo na banda de condução este resultado também está de acordo com os resultados experimentais obtidos em um recente trabalho experimental no qual foram estudadas junções de 2H/3C-SiCNWs[110].

Concluindo esta parte, observamos que a energia do gap, é fortemente afetada pela mudança no diâmetro do fio, e também pelo stress/strain. O efeito decorrente do stress/strain ocorre de forma mais evidente no Homo, enquanto o Lumo não sofre mudanças significativas. Os resultados encontrados para as propriedades mecânicas dos fios(módulo de young, bulk modulus) estão de acordo com outros resultados teóricos e experimentais, sendo que o Módulo de Young diminui com o aumento do diâmetro do fio. A mudança do Módulo de Young, em função do diâmetro do fio é maior para o fio 2H, enquanto para o fio 3C esta mudança é bastante acentuada.

4 Conclusões

A proposta do presente trabalho foi realizar cálculos de primeiros princípios para fazer a caracterização estrutural e eletrônica, de estruturas 1 D e 2 D de materiais baseados em Carbeto de Silício(SiC).

Inicialmente estudamos a interação de SiCNTs de bordas do tipo, zig-zag(8,0; 9,0; 10,0 e 12,0), armchair(6,6), quiral(8,4) e folhas de SiC(SiCfolhas) com uma molécula de benzeno e com outras moléculas que pudessem apresentar características interessantes para possíveis aplicações tecnológicas. Para os tubos (8,0, 9,0 e 12,0) estudamos apenas o processo de encapsulamento da molécula de benzeno, enquanto para os demais foram estudadas também o processo de adsorção. Para realizarmos este estudo testamos diversas possibilidades de sítios de adsorção e calculamos as energias de ligação ou encapsulamento para todas as estruturas.

Para a adsorção de uma molécula de benzeno em SiCNTs e em SiCfolhas, nós encontramos energia de ligação que variam entre 0.3 eV e 0.5 eV. Não foram observadas ligações químicas entre os diversos nanotubos estudados e a molécula de benzeno. Na configuração mais estável o benzeno se encontra a uma distância de aproximadamente 3 Å da superfície do tubo, desta forma verificamos que a estabilidade do sistema é causada pela interação $\pi - \pi$ stacking. Quando comparamos as energias de ligação do sistema benzeno/SiC com resultados teóricos obtidos para a adsorção do benzeno com folhas e nanotubos de carbono observamos que o SiCNT é mais reativo do que o CNT.

Durante o estudo do processo de encapsulamento do benzeno em SiCNTs, observamos que este processo é energeticamente mais estável do que a adsorção , com as energias de encapsulamento ficando em torno de 0.6 eV/molécula para os nanotubos com diâmetros variando entre 10 e 12 Å. Também observamos que existe uma dependência energética com o diâmetro do tubo, sendo que para os tubos (8,0) e (9,0) que apresentam diâmetros menores do que 9 Å o processo de encapsulamento é endotérmico, portanto podemos afirmar que para os tubos tipo zig-zag, o tubo(10,0) é o que apresenta um diâmetro

mínimo para o encapsulamento.

Para o tubo (12,0) o valor encontrado para a energia de encapsulamento foi maior do que o que encontramos para o tubo (10,0), isto demonstra que existe um diâmetro mínimo para o encapsulamento do benzeno em SiCNTs.

Após estudarmos o processo de adsorção e encapsulamento de moléculas nos diversos nanotubos, passamos a estudar o processo de capilaridade da molécula de benzeno nos tubos armchair-(6,6) e zigzag-(10,0), para realizarmos este cálculo variamos a distância axial entre a molécula e a extremidade do tubo. Durante este processo observamos que para a borda terminada em Si a atração é ligeiramente maior do que para a molécula se aproximando pela borda terminada em C, notamos ainda que não existe uma barreira para o encapsulamento. No interior do tubo(10,0), qualquer que seja a distância molécula-borda a energia não sofre alterações consideráveis, enquanto para o tubo(6,6) a energia apresenta pequenas variações a medida que alteramos esta distância.

Também observamos que para todas as configurações estudadas, tanto para a adsorção quanto para o encapsulamento, o tubo mantém seu caráter semicondutor e o benzeno não contribui com nenhum nível para o gap de energia.

Após a conclusão dos cálculos envolvendo a interação do benzeno com nanotubos e folhas de SiC passamos a estudar propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios, foram analisados nanofios de SiC(SiCNWs) de quatro politipos(3C, 2H, 4H e 6H). Para os politipos(3C, 4H e 6H) consideramos fios com três diâmetros diferentes, enquanto para o politipo 2H foram analisados 4 diâmetros.

Ao fazermos a análise das propriedades mecânicas, começamos nossos estudos com o cálculo de alguns parâmetros estruturais para o SiC Bulk, os valores encontrados para o parâmetro de rede, Bulk-Modulus e o módulo de Young, foram bastante coerentes com outros resultados experimentais e também com outros estudos teóricos, e mostram ainda que indiferente do politipo praticamente não existem variações para o Bulk Modulus e para o módulo de Young do Bulk.

Após a análise das propriedades do bulk, passamos a analisar as propriedades dos diversos nanofios, em nosso caso foi preciso analisar mais de 100 estruturas diferentes uma vez que cada fio foi submetido a um stress/strain que varia de -4% a +4% com incrementos de 1% a cada passo.

Inicialmente calculamos a energia de formação para os diversos fios, os resultados encontrados indicam que o politipo 2H é o que apresenta uma maior estabilidade energética.

O valor do módulo de Young encontrado para os diversos politipos e diâmetros considerados indicam que do ponto de vista mecânico o o politipo SiCNWs-2H é o que apresenta um maior módulo de Young e este valor tende a diminuir a medida que aumentamos o diâmetro do fio.

Do ponto de vista eletrônico observamos que para todos os politipos, indiferente do diâmetro do fio ou do stress ao qual ele esteja submetido o gap de energia continua sendo direto, e apresenta um forte efeito de confinamento quântico. O efeito do stress sobre as propriedades eletrônicas dos nanofios é mais pronunciado em fios de maior diâmetro e depende também do politipo estudado, este efeito é mais evidente para o politipo 4H. Fizemos ainda um estudo dos possíveis band offsets que poderiam ser formados a partir da junção de nanofios de politipos diferentes, para isto consideramos fios 3C, 4H, e 6H com diâmetros de aproximadamente 0,71 nm. Os resultados encontrados nos mostram que existe uma quantidade muito grande de possibilidades para a formação de band offsets para os fios de SiC, uma vez que ao contrário de outros elementos o SiC exibe uma enorme quantidade de politipos.

Estamos também estudando a interação de outras moléculas com SiCNTs e SiCfolhas, os resultados encontrados até o momento estão sintetizados no apêndice e indicam que para algumas das moléculas estudadas existe a formação de ligações químicas com a parede do tubo/folha e quando isto ocorre o processo de adsorção é mais favorável do que o processo de encapsulamento.

APÊNDICE A - Outras Moléculas

A.1 Interação de uma molécula de Piridina com SiCNTs e Folhas de SiC

A possibilidade de se utilizar moléculas em componentes eletrônicos, através da interação com superfícies metálicas e ou com materiais semicondutores vem sendo objeto de vários estudos ao longo dos anos, e dentre estas moléculas uma que vem recebendo um destaque ao longo dos anos é a piridina C_5H_5N [122].

Diversos trabalhos presentes na literatura, relatam a possibilidade de utilização da piridina para modificação da estrutura eletrônica de materiais, sendo que a grande maioria estuda a interação desta molécula com superfícies metálicas. Como exemplo podemos citar o estudo da interação piridina na superfície de $Rh(111)$, neste trabalho Netzer e Ranglov[120], utilizaram angle resolved UV photo-electron spectroscopy(ARUPS) e técnicas complementares para estudar a orientação da molécula de piridina na referida superfície.

Em um trabalho do ano de 2012 Park [121], utilizou cálculos de primeiros princípios para verificar a possibilidade de modificar o gap de uma folha de Grafeno tipo zig-zag, através da interação desta com a piridina. Os resultados encontrados por ele mostram uma forte influência no gap de energia, principalmente quando a piridina é colocada nas extremidades da folha, entretanto até o presente momento nenhum trabalho tratando da interação da piridina com o SiC foi disponibilizado.

Os resultados obtidos até o presente momento indicam que a piridina prefere formar ligações covalentes com a superfície do tubo/folha, ao contrário do que ocorre com o benzeno que forma apenas ligações do tipo $\pi - \pi$ stacking. Observamos ainda que a piridina prefere se orientar perpendicularmente à superfície do tubo/folha, sendo que nas configurações mais estáveis o átomo de nitrogênio da molécula fica a uma distância de aproximadamente 1.95 Å em relação à parede do tubo.

Na tabela 9, apresentamos os valores das energias de ligação e ainda os valores das energias de relaxação do tubo/folha ou da piridina durante o processo de adsorção e ou encapsulamento. Os valores encontrados nos indicam que para qualquer situação a molécula praticamente não se deforma. As diferenças de energia de ligação encontradas se devem a orientação da molécula em relação à superfície do tubo/folha, nas configurações menos estáveis a molécula se encontra paralela à superfície e não ocorre a formação de ligações químicas.

Tabela 9: Energia de ligação (E^b), e energias de deformação ($\Delta^{def.}$) para o tubo e para a molécula de piridina adsorvida em nanotubos e em folhas de SiC

Tubo	Estrutura	E^b (eV)	$\Delta^{def.}[Tub.]$ (eV)	$\Delta^{def.}[Pir.]$ (eV)
SiCNT(10,0)	Ads1	-1.33	0.32	0.05
	Ads2	-1.27	0.34	0.05
	Ads3	-0.97	0.35	0.07
	Ads4	-0.32	0.05	0.003
	Ads5	-0.26	0.05	0.003
SiCNT(8,4)	Ads1	-1.28	0.28	0.05
	Ads2	-1.12	0.36	0.05
	Ads3	-0.22	0.07	0.003
	Ads3	-0.20	0.06	0.004
SiCNT(6,6)	Ads1	-1.17	0.41	0.04
	Ads2	-1.16	0.39	0.03
Folha	Ads1	-1.04	0.27	0.04
	Ads2	-1.03	0.28	0.04
	Ads3	-0.97	0.37	0.05

Nas figs. (34) e (36) são apresentadas respectivamente, as estruturas mais estáveis para a molécula de piridina adsorvida e ou encapsulada em tubos (10,0), (6,6) e (8,4). É interessante observarmos que para o processo de adsorção no tubo (6,6) a piridina prefere se orientar paralela ao eixo do tubo. Nas referidas figuras também estão representadas as respectivas estruturas de bandas, a observação das mesmas nos mostra que o processo de adsorção ou encapsulamento cria níveis no gap sendo que os mesmos se localizam um pouco abaixo do fundo da banda de condução. Durante o encapsulamento só observamos a formação de ligações covalentes para o tubo 10,0 sendo que somente para este tubo ocorre o surgimento de um nível flat no gap.

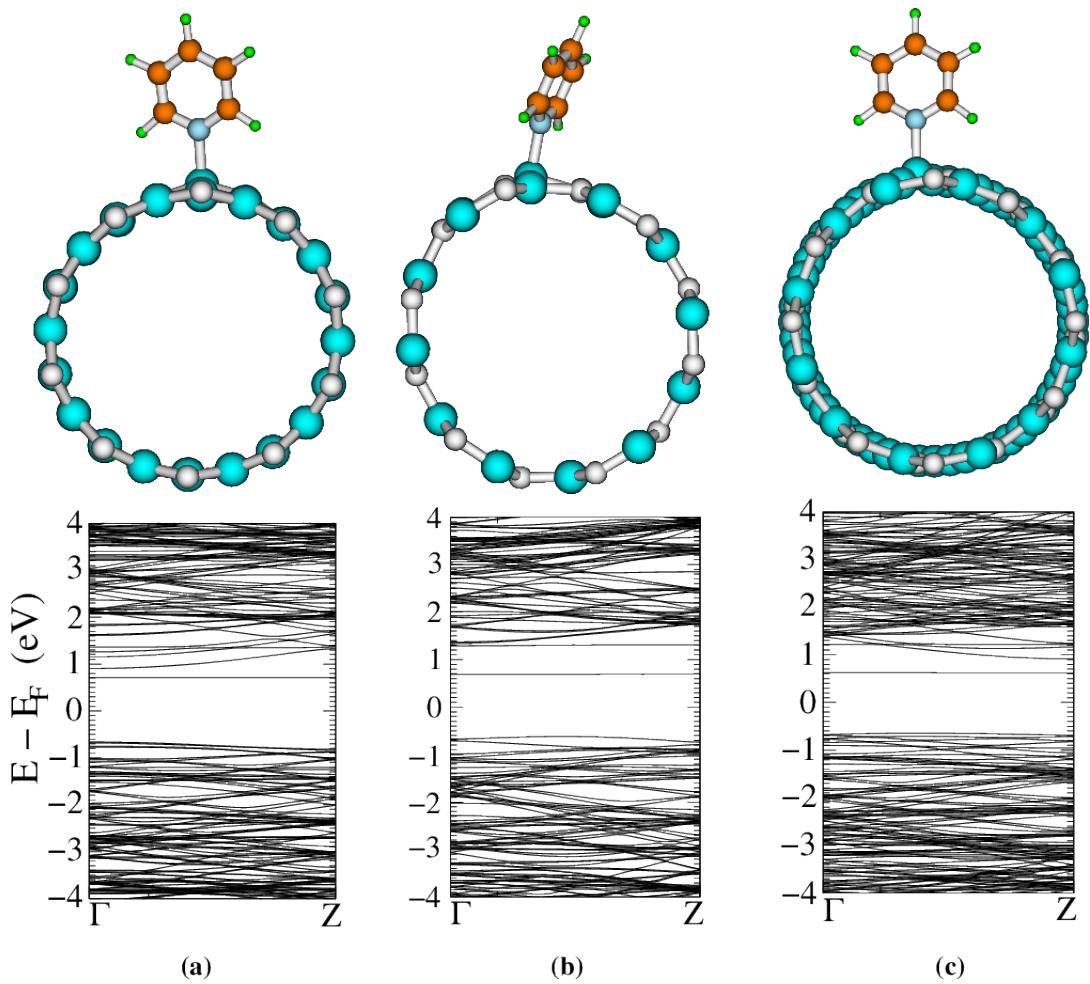


Figura 34: Estruturas energeticamente mais estáveis para a molécula de Piridina adsorvida em um SiCNT[zig-zag-(10,0)-(a), armchair(6,6)-(b) e quiral-(8,4)].

Os níveis flats que aparecem no gap são todos devido à contribuição da piridina conforme indicado pela fig. (35), na qual apresentamos uma densidade de estados local(ldos) do nível flat que aparece no gap do tubo 10,0. Para os demais tubos também foi observada a mesma contribuição.

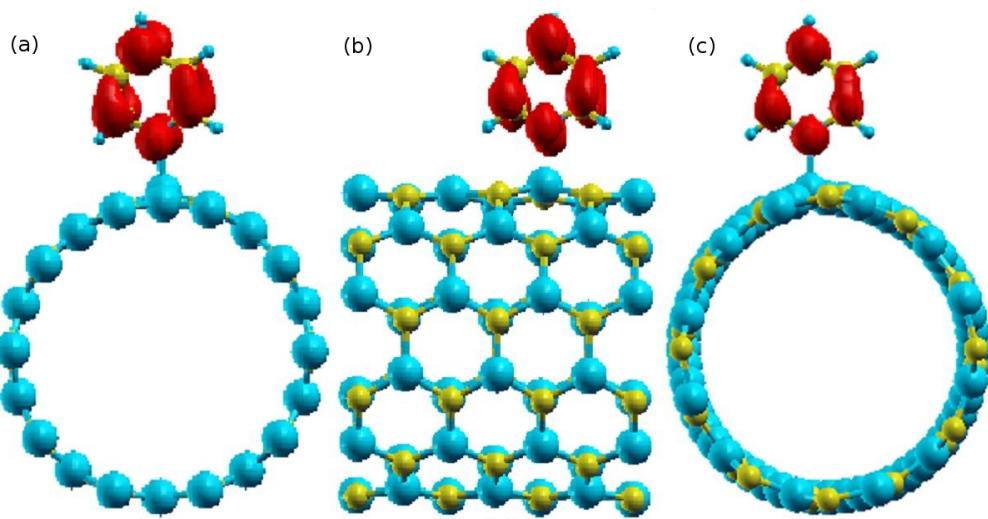


Figura 35: Densidade de estados local(ldos) para o nível flat que aparece no gap do SiCNT-(10,0), pela figura é possível observar uma contribuição praticamente igual dos átomos de carbono e do átomo de nitrogênio da molécula para o referido nível.

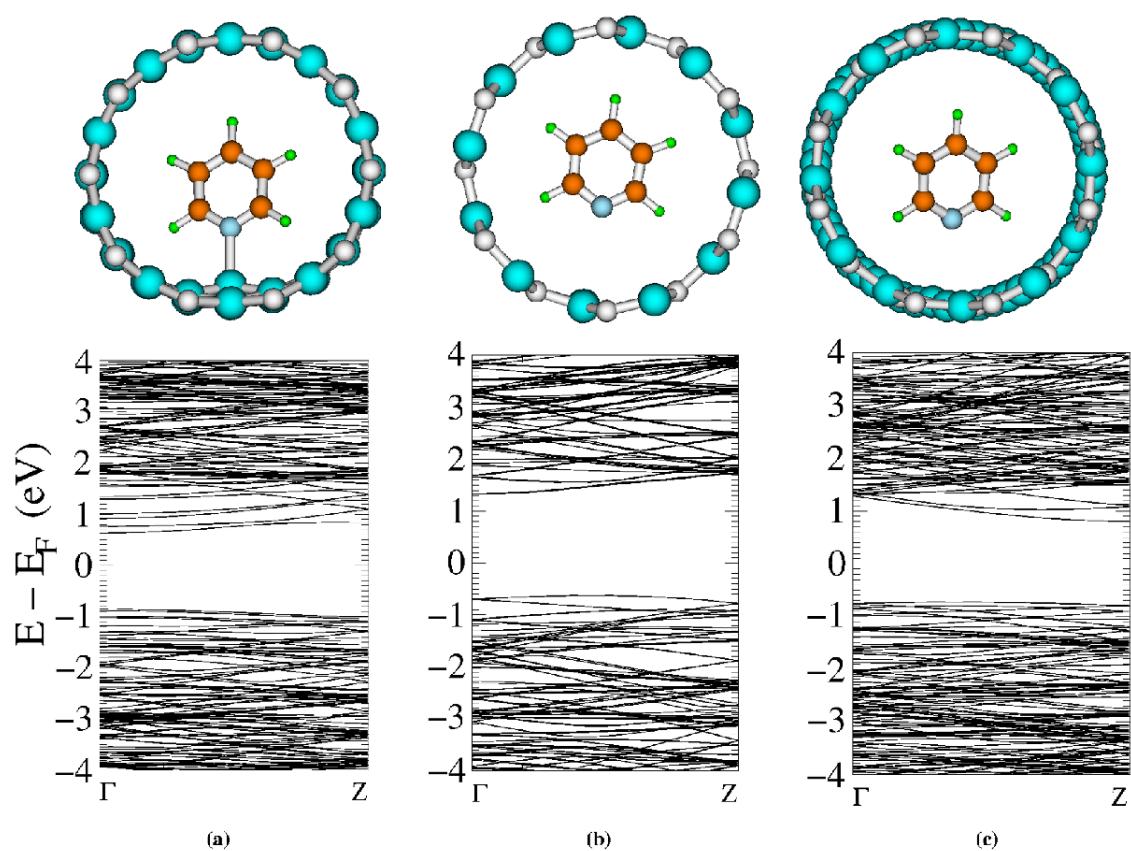


Figura 36: Estruturas energeticamente mais estáveis para a molécula de Piridina encapsulada em um SiCNT[zig-zag-(10,0)-(a), armchair(6,6)-(b) e quiral-(8,4)].

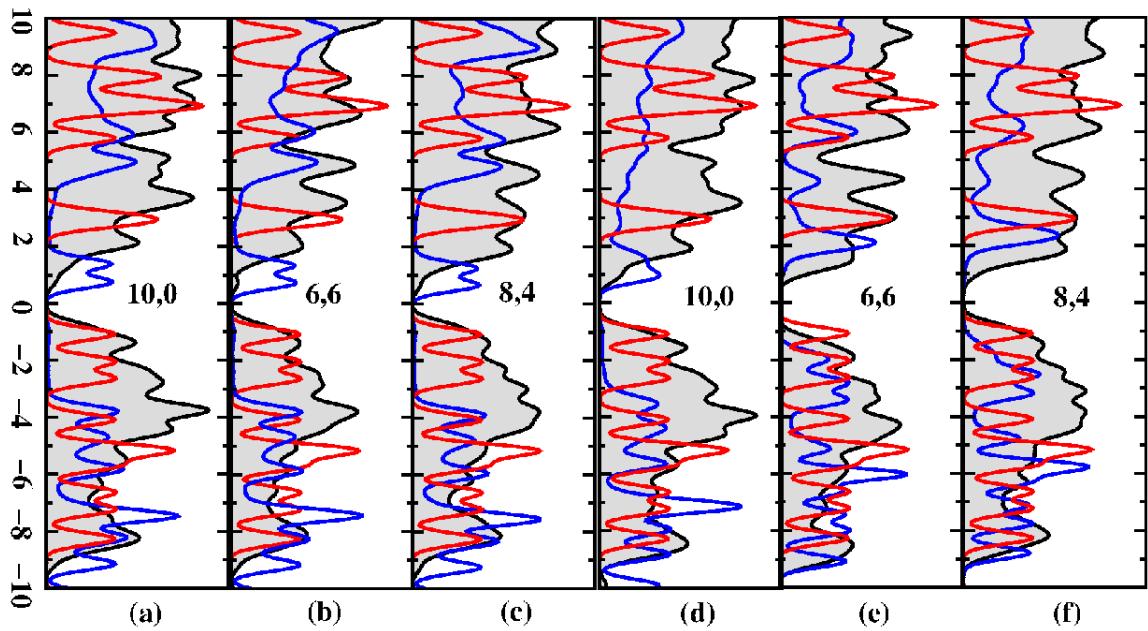


Figura 37: Figuras (a-c) densidade de estados projetada(PDOS) das estruturas mais estáveis para a molécula de piridina adsorvida em SiCNTs[10,0-(a); 6,6-(b); 8,4-(c)], e figuras (d-f) PDOS para a piridina encapsulada em SiCNTs[10,0-(d); 6,6-(e); 8,4-(f)]. A região sombreada representa a densidade de estados total do sistema SiCNT/Mol., a linha vermelha representa o PDOS para a molécula a uma distância em torno de 9 Å, enquanto a linha azul representa o PDOS para a molécula na posição de equilíbrio.

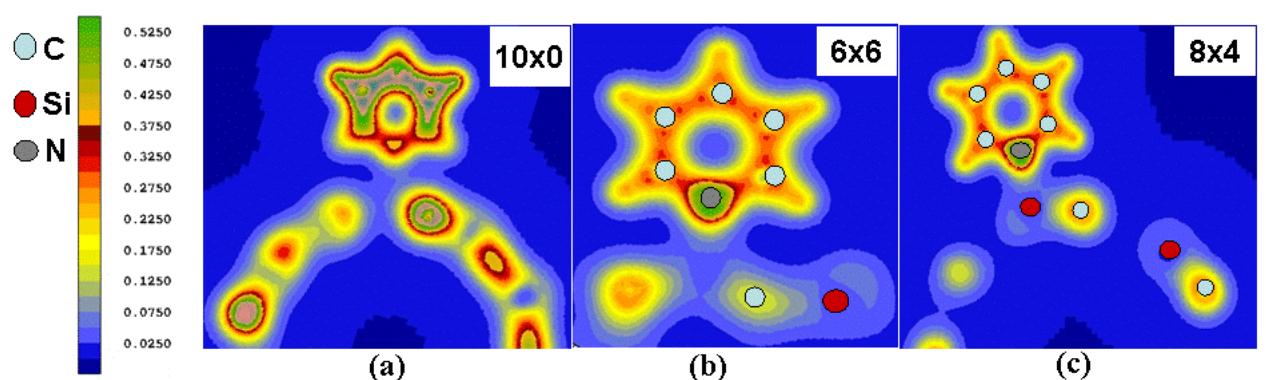


Figura 38: Densidade de carga para a molécula de piridina adsorvida em SiCNTs (a)-10,0; (b)-6,6 e (c)-8,4.

Tabela 10: Energia de ligação (E^b), e energias de deformação ($\Delta^{def.}$) para o tubo e para a molécula de piridina encapsulada em SiCNTs

Tubo	Estrutura	$E^b(eV)$	$\Delta^{def.}[Tub.]$ (eV)	$\Delta^{def.}[Pir.]$ (eV)
SiCNT(10,0)	Enc1	-1.01	0.62	0.02
	Enc2	-0.91	0.67	0.02
SiCNT(8,4)	Enc1	-0.68	0.10	0.006
	Enc2	-0.61	0.07	0.006
SiCNT(6,6)	Enc1	-0.75	0.01	0.01
	Enc2	-0.41	0.05	0.01

Encapsulados múltiplos

Como estavámos interessados em verificar a possibilidade de encapsular mais de uma molécula de piridina, fizemos o cálculo com 2, 3 e 4 moléculas encapsuladas em um tubo(10,0). Os resultados sintetizados na tabela seguinte indicam que em todas as situações o processo de encapsulamento é exotérmico, verificamos ainda que a medida que aumentamos a densidade de moléculas por comprimento do tubo, o gap de energia diminui, conforme indicado nas estruturas de bandas, apresentadas na sequência. Para calcularmos a diferença de energia, durante o encapsulamento, utilizamos a relação

$$\delta E = E_{T+P} + (E_T + nE_P) \quad (\text{A.1})$$

Onde E_{T+P} , é a energia total do sistema formado pela piridina encapsulada no tubo, $(E_T + nE_P)$, é a energia para o tubo e a molécula isolados e n é o número de moléculas dentro do tubo.

Tabela 11: Diferença de energia δE , e diferença de energia por molécula $\delta E/n$ para moléculas de piridina encapsuladas em SiCNTs 10,0.

n	$\delta E(eV)$	$\delta E/n(eV)$
01	-1.618	-1.618
02	-3.174	-1.587
03	-4.912	-1.638
04	-6.884	-1.721

Todos os resultados obtidos indicam que a Piridina, tem uma preferência pela adsorção em detrimento do encapsulamento, este fato contraria os resultados que obtivemos para o Benzeno interagindo com SiCNTs e SiCfolhas, no qual não foi observado a formação de

ligações covalentes, isto se deve principalmente ao fato da molécula de benzeno apresentar todos os carbonos ligados a um hidrogênio o que o tornaria mais favorável para apresentar somente ligações do tipo $\pi - \pi$ staking. A piridina por sua vez apresenta um átomo de nitrogênio não saturado o que facilita a formação de ligações covalentes, fato este que fica demonstrado pela análise das energias de ligação.

A.2 Interação de uma molécula de Pirrolide com SiCNTs e Folhas de SiC

A pirrolide(C_4H_4N), apresenta uma grande semelhança estrutural com o pirrol, só neste caso o átomo de nitrogênio não está saturado, isto acaba tornando esta molécula altamente reativa conforme indicado pelos valores de energia de ligação apresentados na tabela 12.

O fato mencionado acima fica ainda mais evidente ao observarmos as estruturas mais estáveis já convergidas, nas quais observamos claramente a formação de ligações químicas da molécula com o tubo. Observamos ainda que para todos os tubos estudados sempre a pirrolide prefere a adsorção, quando comparada com o encapsulamento, a princípio a adsorção é um pouco mais estável para o tubo quiral(8,4), sendo que para o tubo armchair(6,6) observamos uma menor estabilidade, a alta reatividade da molécula de pirrole se comparada a outras moléculas que contenham um anel aromático também foi observada no trabalho de Sun et. al.[41]. Em nossos trabalhos observamos que ela é a mais reativa dentre as moléculas estudadas.

Os resultados encontrados para as moléculas de tiofeno, pirrol e furano foram bastante parecidos com os que foram obtidos para a interação do benzeno com o tubo/folha e por isso não foram descritos aqui. A triazina por sua vez apresenta resultados muito próximos aos que foram encontrados para a piridina e por isso os resultados encontrados também não foram especificados nesta seção.

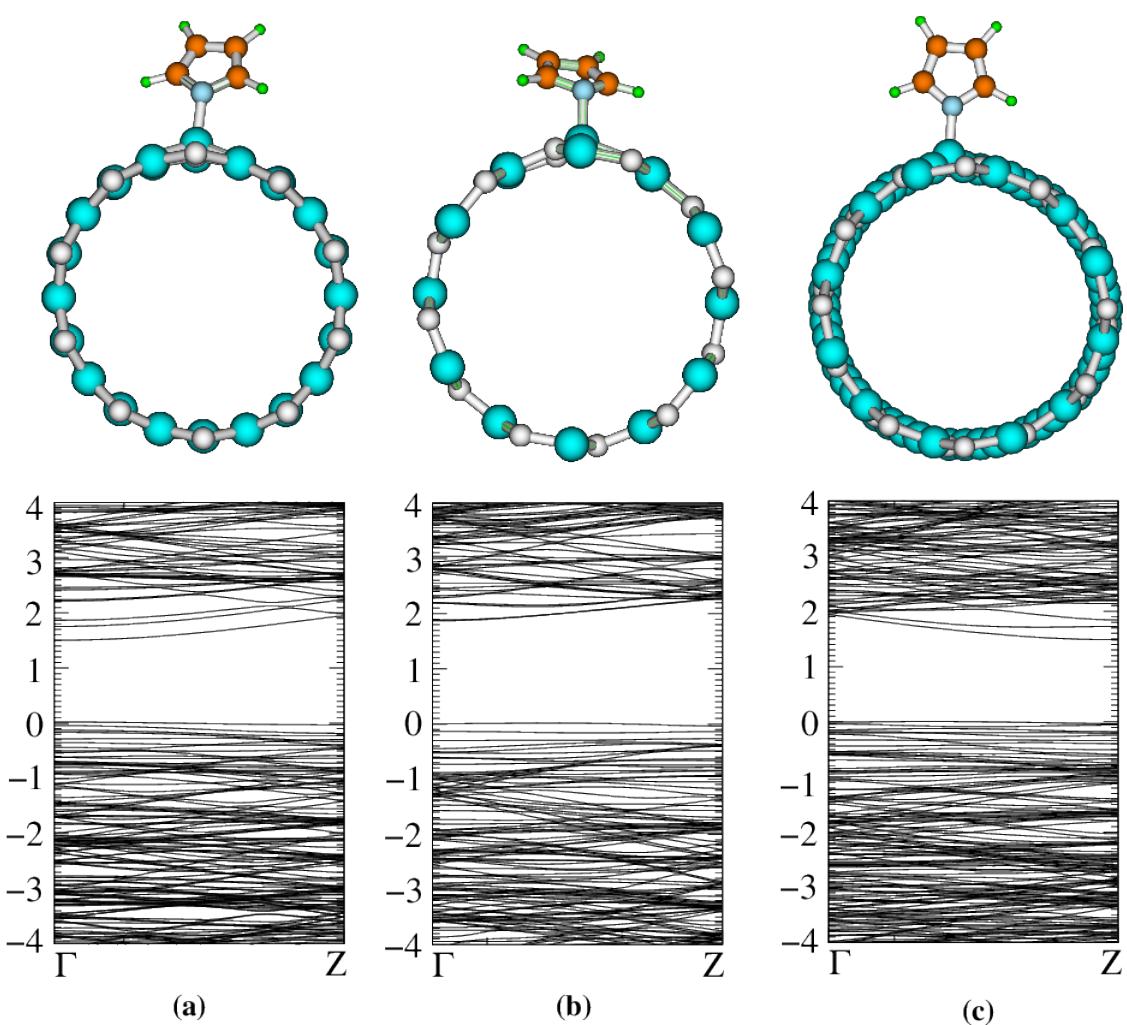


Figura 39: Modelos estruturais e estrutura de bandas de uma molécula de Pirrolide adsorvida em SiCNTs,(a)-zig-zag(10,0), (b)-armchair(6,6) e (c)-quiral(8,4)

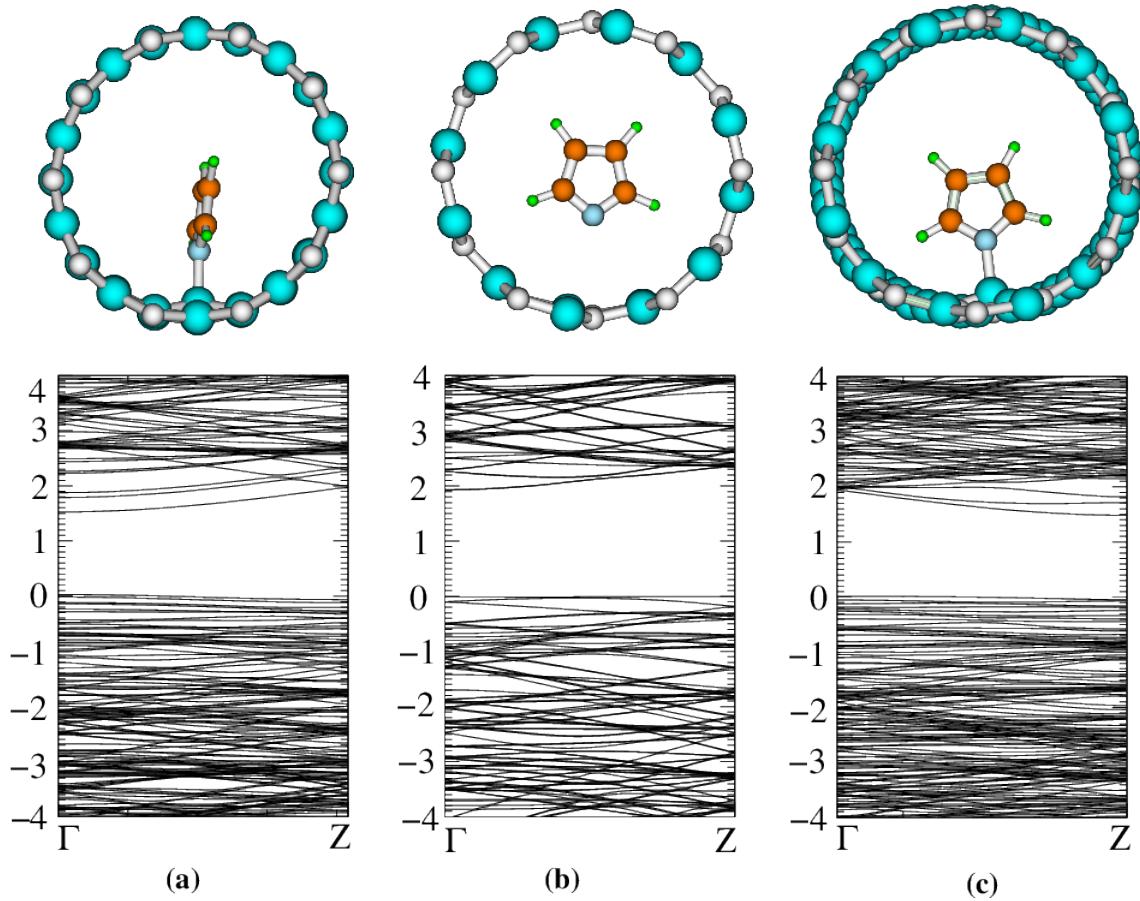


Figura 40: Modelos estruturais e estrutura de bandas de uma molécula de Pirrolide encapsulada em SiCNTs,(a)-zig-zag(10,0), (b)-armchair(6,6) e (c)-quiral(8,4)

Tabela 12: Energia de ligação (E^b), e energias de deformação ($\Delta^{def.}$) para o tubo e para a molécula de pirrolide adsorvida ou encapsulada em nanotubos e em folhas de SiC

Tubo	Estrutura	E^b (eV)	$\Delta^{def.}[Tub.]$ (eV)	$\Delta^{def.}[Mol.]$ (eV)
SiCNT(10,0)	Ads1	-2.25	0.31	0.68
	Ads2	-2.03	0.32	0.87
	Ads3	-1.17	0.41	0.83
	Enc1	-1.90	0.29	0.82
SiCNT(6,6)	Ads1	-2.12	0.31	0.77
	Enc1	-0.65	0.02	0.09
	Enc2	-0.39	0.00	0.07
SiCNT(8,4)	Ads1	-2.31	0.33	0.70
	Ads2	-2.27	0.31	0.59
	Ads3	-1.59	0.36	0.64
	Enc1	-1.85	0.28	0.91
	Enc2	-0.49	0.00	0.00
Folha	Ads1	-2.20	0.31	0.58
	Ads2	-1.29	0.38	0.64

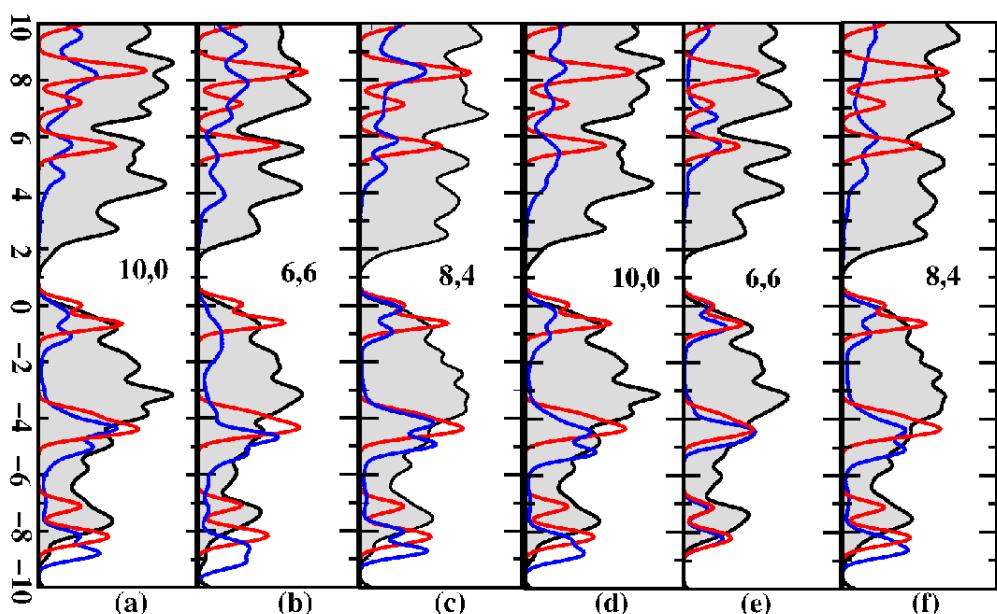


Figura 41: Figuras (a-c) densidade de estados projetada(PDOS) das estruturas mais estáveis para a molécula de pirrolide adsorvida em SiCNTs[10,0-(a); 6,6-(b); 8,4-(c)], e figuras (d-f) PDOS para a pirrolide encapsulada em SiCNTs[10,0-(d); 6,6-(e); 8,4-(f)]. A região sombreada representa a densidade de estados total do sistema SiCNT/Mol., a linha vermelha representa o PDOS para a molécula a uma distância em torno de 9 Å, enquanto a linha azul representa o PDOS para a molécula na posição de equilíbrio.

APÊNDICE B – Aproximações para o termo de troca e correlação

B.1 Introdução

A teoria do funcional da densidade (DFT) foi sem dúvida um grande salto para o estudo de propriedades eletrônicas de materiais. Entretanto ainda apresenta algumas dificuldades, sendo que a principal delas é como descrever de maneira satisfatória o termo de troca e correlação. Por este motivo, desde o surgimento desta teoria várias tentativas tem sido feitas no sentido de encontrar aproximações que apresentem resultados satisfatórios. Vamos descrever de maneira abreviada duas das aproximações mais utilizadas pela física na atualidade, são elas: I) Aproximação da Densidade Local(LDA-Local Density Approximation) e II) Aproximação do Gradiente Generalizado(GGA-Generalized Gradient Approximation)

B.2 LDA(Aproximação da Densidade Local)

A LDA é uma aproximação bastante utilizada em cálculos de primeiros princípios. Nesta aproximação, o funcional de troca-correlação pode ser escrito como

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}n(\vec{r})d^3. \quad (\text{B.1})$$

Na equação anterior $\varepsilon_{xc}n(\vec{r})$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme com densidade n . Isto nos mostra que é possível tratar o problema de n elétrons interagentes, com o auxílio do problema de elétrons não interagentes. Sendo assim o potencial de troca e correlação assumirá a seguinte forma:

$$v_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r})\frac{\delta\varepsilon_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})}. \quad (\text{B.2})$$

A equação de Kohn-Sham poderá ser escrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i. \quad (\text{B.3})$$

Esta equação, quando resolvida de maneira autoconsistente, define a aproximação da densidade local de Kohn-Sham(K.S-LDA). Porém, como discutiremos a seguir sua solução não é tão elementar dada as dificuldades de tratamento para o termo de troca-correlação.

A função $\varepsilon_{xc}(n)$ na equação (B.2) pode ser dividida em duas partes, sendo que uma representa apenas o termo de troca $\varepsilon_x(n)$ e a outra apenas o termo de correlação $\varepsilon_c(n)$, ou

$$\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n), \quad (\text{B.4})$$

A parte de troca é o funcional de exchange de Dirac, que para um gás de elétrons homogêneos pode ser obtido analiticamente pela solução da equação de Hartree-Fock, resultando em

$$\varepsilon_x[(n)] = -C_x[n(\vec{r})]^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{B.5})$$

com

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (\text{B.6})$$

e

$$\varepsilon_x[(n)] = \frac{-0.4582}{r_s}. \quad (\text{B.7})$$

Onde

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.8})$$

O termo de correlação, por sua vez, é muito difícil de ser determinado e várias propostas vem sido apresentadas no decorrer dos anos em uma tentativa de determiná-lo. Dentre estas tentativas, podemos destacar a proposta de Ceperley e Alder[133] que utilizando o método de Monte Carlo Quântico (QMC) deram uma significativa contribuição para se chegar ao termo correto, esta proposta foi mais tarde parametrizada por Perdew

e Zunger[134]. Concluindo pode se dizer que quando se aplica a aproximação LDA no estudo de átomos, moléculas ou sólidos, assume-se que o funcional de energia de troca-correlação pode ser dividido em partes infinitesimais de uma distribuição eletrônica não interagente, com $n(\vec{r})d^3r$ elétrons cada uma, e somando-se sobre todo o espaço as contribuições $\varepsilon_c(n)n'(\vec{r})d^3r$.

B.3 GGA(Aproximação generalizada do gradiente)

A aproximação GGA surgiu da necessidade de se considerar os efeitos não locais ausentes na LDA. Com isto, Kohn e Sham fizeram uma primeira proposta para o termo de troca e correlação que deveria ser escrito da seguinte maneira:

$$E_{xc}[n] = \int d^3\vec{r} \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})n(\vec{r})] + \varepsilon_{xc}^{(2)}[n(\vec{r})|\nabla^n(\vec{r})|^2] + \dots, \quad (\text{B.9})$$

Esta aproximação se tornou conhecida como Aproximação da Expansão do Gradiente (GEA-Generalized Expansion Aproximation). Entretanto por não apresentar resultados satisfatórios, acabou dando lugar a novos trabalhos, e desta forma surgiu então a aproximação conhecida como GGA, na qual, ao contrário da aproximação LDA onde só se trabalhava com a densidade eletrônica, trabalha-se com duas variáveis independentes, que são a densidade eletrônica e o gradiente da densidade. Os termos de energia de troca e energia de correlação podem ser então escritos da maneira a seguir:

$$E_x = \int d^3n \vec{r} \varepsilon_x F(s). \quad (\text{B.10})$$

$$E_c = \int d^3n \vec{r} [\varepsilon_x + H(t)]. \quad (\text{B.11})$$

onde

$$s = \frac{|\nabla_n|}{2K_F n}, \quad (\text{B.12})$$

e

$$t = \frac{|\nabla_n|}{2K_s n}. \quad (\text{B.13})$$

sendo que K_F representa o vetor de onda de Fermi. Os termos K_F e K_s podem ser descritos como

$$K_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{B.14})$$

$$K_s = \left(\frac{4K_F}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{B.15})$$

Como pode ser observado nas equações (B.10) e (B.11), se $F \rightarrow 1$ e $H \rightarrow 0$, obtém-se novamente a aproximação LDA. Logo, estes são os termos cuja função é incluir na aproximação LDA a não localidade da densidade eletrônica. Dentro da aproximação GGA a versão mais utilizada pode ser creditada a Perdew, Burke e Ernzerhof(PBE)[135] cujo potencial foi implementado em uma versão discretizada proposta por White e Bird[136].

Vale lembrar que, nos limites de densidades eletrônicas uniformes ou com pouca variação da densidade ao redor de uma densidade uniforme, a aproximação GGA-PBE apresentará os mesmos resultados que seriam obtidos com a aproximação LDA. Observa-se ainda que estas duas aproximações ainda apresentam algumas limitações que são objetos de constantes pesquisas para uma busca de melhorias.

APÊNDICE C – O método do pseudopotencial

C.1 Introdução

Com o surgimento da mecânica quântica, abriu-se um caminho para a caracterização eletrônica de materiais, porém ainda existia um grande problema que era como resolver a equação de Schrödinger, ainda que esta fosse tomada para apenas 1 elétron, como proposto na equação de Hartree-Fock[53],[55] ou na equação de Kohn-Sham.

Na tentativa de encontrar soluções menos complicadas para a equação de Schrödinger, a primeira aproximação que se fez foi dividir os elétrons em elétrons de caroço(sendo que o caroço é formado pelo núcleo atômico mais os elétrons que ocupam os orbitais mais internos), e elétrons de valência. Os elétrons de caroço sentem um forte potencial atrativo, conservando características de orbitais atômicos. Os elétrons de valência por sua vez sentem um potencial menos atrativo e seus orbitais podem ser bem descritos numa base de ondas planas.

Em 1940 Herring[137], apresentou um método que ficou conhecido como Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW-Orthogonalized Plane Waves) e que consistia em descrever a função de ondaonda $|\psi\rangle$ em um material qualquer como uma combinação linear de estados de caroço $|\Phi_c\rangle$ e ondas planas $|\Phi\rangle$, de tal forma que $|\Psi\rangle$ fosse ortogonal aos estados de caroço. Assim,

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle, \quad (\text{C.1})$$

ou

$$|\Phi\rangle = |\Psi\rangle - \sum_c b_c |\Phi_c\rangle, \quad (\text{C.2})$$

Na equação (C.1) $|\Psi\rangle$ representa a função de onda real do sistema, sendo que esta é uma função que apresenta muitos nós próximo a origem, enquanto $|\Phi\rangle$ é a função de onda dos elétrons de valência que apresenta como principal característica o fato de ser

bem mais suave do que a função de onda real.

Na equação (C.1) temos $\langle \Phi_c | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Phi_c \rangle = 0$ o que mostra a ortogonalidade entre $|\Phi_c\rangle$ e $|\Psi\rangle$ ortogonalidade esta que evita que as funções de onda de caroço e as funções de onda de valência venham a ser combinações lineares umas das outras. Porém esta ortogonalização provoca a perda da simetria esférica na região do caroço, o que faz com que a equação de Schrödinger apresente termos cuja interpretação física é muito difícil e os cálculos envolvidos sejam bastante complexos. Diante deste impasse, Phillips e kleinman(PK)[138] e ainda Austin, Heine e Sham[139] apresentaram uma proposta que é considerada como o primeiro pseudopotencial a aparecer na literatura e que tinha como base o método OPW, cuja discussão será apresentada na próxima seção .

C.2 O Pseudopotencial de Phillips e kleinman

Para formularem o método do pseudopotencial, Phillips e Kleinman partiram do princípio de que um potencial, para ser aceitável, deveria apresentar como soluções da equação de Schrödinger pseudofunções de onda que tivessem características que fossem as mais parecidas possíveis com as funções de onda reais nas regiões em que ocorrem as ligações químicas. A principal vantagem em se fazer a troca da função de onda real pela pseudofunção de onda era o fato desta ser bem mais suave do que a função real. Desta forma seria necessário um menor número de ondas planas para se solucionar a equação de Schrödinger.

A partir do princípio acima, eles demonstraram que as OPW $|\Phi\rangle$ podiam ser obtidas a partir de um potencial repulsivo \hat{V}_R , que cancelava parcialmente o potencial atrativo \hat{V}_c dos caroços, dando origem à um potencial efetivo \hat{V}_{eff} menos atrativo, que ficou então conhecido como pseudopotencial. Para entendermos como eles chegaram a esta conclusão partiremos das equações de autovalores.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad \hat{H}|\Phi_c\rangle = \varepsilon_c|\Phi_c\rangle, \quad (\text{C.3})$$

Adotando

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle, \quad (\text{C.4})$$

e multiplicando os dois lados dessa igualdade por uma função $|\Phi'_c\rangle$ qualquer teremos

$$\langle \Phi'_c | \Psi \rangle = \langle \Phi'_c | \Phi \rangle + \sum_c b_c \langle \Phi'_c | \Phi_c \rangle. \quad (\text{C.5})$$

Na equação (C.5) o termo $\langle \Phi'_c | \Psi \rangle$ será igual a 0 devido a ortogonalidade entre $\langle \Phi'_c |$ e $|\Psi\rangle$, enquanto o termo $\langle \Phi'_c | \Phi_c \rangle$ é uma função $\delta_{\Phi'_c, \Phi_c}$. Logo o coeficiente $b_c = -\langle \Phi_c | \Phi \rangle$, e quando substituído na equação (C.3), dará

$$\hat{H} \left[|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c| \Phi \rangle \right] = E \left[|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c| \Phi \rangle \right], \quad (\text{C.6})$$

que resulta em

$$\hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c \hat{H}|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c| \Phi \rangle = E|\Phi\rangle - \sum_c |E\Phi_c\rangle \langle \Phi_c| \Phi \rangle. \quad (\text{C.7})$$

utilizando (C.3) na equação (C.7), encontramos

$$\hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c (E - \varepsilon_c)|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c| \Phi \rangle = E|\Phi\rangle, \quad (\text{C.8})$$

Chamando

$$\hat{V}_R = \sum_c (E - \varepsilon_c)|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c|, \quad (\text{C.9})$$

e como $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, teremos

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_R)|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle. \quad (\text{C.10})$$

Com $\hat{V}_{eff} = \hat{V} + \hat{V}_R = \hat{V}^{ps}$

e $\hat{V} = \hat{V}_c + \hat{V}_v$. Como o autovalor de energia E é maior do que a energia dos elétrons de caroço ε_c , conclui-se com o auxílio da equação (C.9) que o operador potencial efetivo \hat{V}_{eff} representa um potencial menos atrativo do que o potencial real do sistema. Substituindo-se \hat{V}_{eff} na equação (C.10), observamos que o pseudo hamiltoniano \hat{H}^{ps} quando aplicado à pseudofunção de onda dará os mesmos autovalores de energia que seriam obtidos ao se aplicar o Hamiltoniano real na função de onda real, ou seja, substitui-se o problema de resolver

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (\text{C.11})$$

pelo problema de resolver

$$\hat{H}^{ps}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle. \quad (\text{C.12})$$

A vantagem de se utilizar a equação (C.12) no lugar da equação (C.11), está no fato da pseudofunção de onda não apresentar nós próximos a origem como ocorre com a função de onda real, desta forma o cálculo se torna bem menos trabalhoso. Pode se dizer então que a proposta de PK deu uma grande contribuição para a área de estudo de materiais. Entretanto, o pseudopotencial de PK apresentava dois grandes problemas. O primeiro era o fato de não ser possível ortogonalizar simultaneamente $|\Psi\rangle$ e $|\Phi\rangle$ e consequentemente, não ser possível tornar a pseudofunção de onda igual à função de onda real na região de valência. O segundo problema era o fato dos pseudopotenciais de PK serem geralmente muito repulsivos próximos a origem, o que não era nem um pouco desejável.

Durante um determinado tempo nenhuma novidade apareceu em termos de pseudopotenciais até que no ano de 1979 Hamann, Schlüter e Chiang (HSC)[140] apresentaram a proposta de um pseudopotencial de primeiros princípios que resolvia simultaneamente os dois problemas apresentados pelo pseudopotencial de PK. Desde então vários modelos de pseudopotenciais têm sido propostos o que tem levado a resultados teóricos bastante compatíveis com os resultados experimentais. Na seção seguinte faremos uma exposição das principais idéias empregadas na construção do pseudopotencial de Troullier-Martins (TM)[142], que é o mais empregado em cálculos ab-initio atualmente.

C.3 O Pseudopotencial de Troullier e Martins

O ponto de partida para a construção de pseudopotenciais de Troullier-Martins é assumir uma aproximação de um potencial esférico simétrico blindado e solucionar, de forma autoconsistente, a equação radial de Schrödinger.

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r). \quad (\text{C.13})$$

onde $V[\rho; r]$ é o potencial autoconsistente para um elétron e pode ser descrito como

$$V[\rho; r] = \frac{-Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{xc}(\rho(r)). \quad (\text{C.14})$$

Nesta equação $\rho(r)$ é a soma das densidades eletrônicas para a função de onda $R_{nl}(r)$, $V_H[\rho; r]$ é o potencial de Hartree, e $V_{xc}(\rho(r))$ é o potencial de troca-correlação. Desta forma a maioria dos pseudopotenciais são construídos de maneira a satisfazer as seguintes condições : 1. Para uma dada configuração atômica, os autovalores de energia dos estados de valência do átomo descrito pelo pseudopotencial, devem ser iguais aos autovalores para

o átomo descrito pelo potencial real. 2. A função de onda real e a pseudofunção de onda devem ser iguais para um dado $r > r_c$. 3. As integrais da densidade eletrônica real e da pseudo densidade de carga devem ser iguais para $r < r_c$ para cada estado de valência. 4. A derivada logarítmica da função de onda real e da pseudofunção de onda e suas primeiras derivadas com relação a energia devem ser iguais para $r > r_c$.

Se a pseudofunção de onda já estiver determinada, um potencial blindado pode ser obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger (C.13), tal que

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}}(r) \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(r)]. \quad (\text{C.15})$$

Esta inversão evita que o pseudopotencial tenha alguma singularidade, exceto próximo a origem. Se subtrairmos o potencial de Hartree $V_H^{PP}(r)$ e o potencial de troca-correlação $V_{xc}^{PP}(r)$ do potencial blindado teremos então um pseudopotencial iônico, dado por

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}(r) - V_{xc}^{PP}(r). \quad (\text{C.16})$$

Como consequência, cada componente de momento angular da função de onda sentirá um diferente potencial. O operador pseudopotencial iônico poderá ser descrito como

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(r) = V_{ion,local}^{PP}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l(r)} \hat{P}_l. \quad (\text{C.17})$$

onde \hat{P}_l é o operador projeção

Como na equação acima o somatório deverá ser truncado em algum valor de l , o potencial local deve ser tomado de forma a reproduzir de maneira adequada a blindagem atômica para os demais momentos angulares de maior ordem. O pseudopotencial representado acima é semilocal e pode ser transformado em uma forma totalmente não local usando o procedimento sugerido por Kleinman e Bylander(KB)[143], resultando em:

$$V_{nonlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nonlocal,l}(r)\Phi_l^{PP,0}(r)\rangle\langle\Phi_l^{PP,0}(r)V_{nonlocal,l}(r)|}{\langle\Phi_l^{PP,0}(r)|V_{nonlocal,l}(r)|\Phi_l^{PP,0}(r)\rangle}. \quad (\text{C.18})$$

Na equação acima $\Phi_l^{PP,0}(r)$ representa a pseudofunção de onda atômica de referência, que inclui o componente de momento angular para os quais o pseudopotencial foi calculado.

Se considerarmos a condição $R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r)$ para um dado raio maior do que o raio de corte e se considerarmos ainda que o autovalor de energia obtido a partir do pseudopotencial deverá ser igual ao autovalor obtido do cálculo considerando todos os elétrons, observaremos que conhecido o potencial all-elétron blindado e uma energia ε qualquer, a solução da equação radial de Schrödinger será unicamente definida pelo valor da função de onda $R(r)$ e suas derivadas $R'(r)$ em um dado ponto r_0 . Se levarmos em conta apenas as derivadas logarítmicas da função de onda no ponto r_0 , teremos:

$$\frac{d}{dr} \ln [R_l(r, \varepsilon)] |_{r=r_0} = \frac{1}{R_l(r, \varepsilon)} \frac{dR_l(r, \varepsilon)}{dr} |_{r=r_0}. \quad (\text{C.19})$$

A relação anterior pode ser tomada como um primeiro teste de transferibilidade do pseudopotencial, ou seja ela nos indicará a princípio se o pseudopotencial poderá vir a ser utilizado de maneira satisfatória independente da configuração na qual ele foi gerado. Tendo em mente estes aspectos Kerker[144] e um pouco mais tarde Troullier e Martins propuseram um método prático de se encontrar pseudopotenciais mais suaves, este método será discutido na seção seguinte.

C.3.1 Suavizando o Pseudopotencial

Um pseudopotencial suave pode ser entendido como aquele que tem uma rápida convergência no cálculo da energia total de um sistema, ou que ofereça uma rápida convergência das propriedades do sistema à medida que se aumente o conjunto de ondas planas.

O procedimento proposto por Kerker e generalizado por Troullier e Martins para encontrar um conjunto de pseudopotenciais mais suaves, partia do pressuposto de que a função de onda deveria ser contínua com funções analíticas dentro de um raio de corte r_{cl} e deveriam se comportar como r^l para r pequeno e além disso não deveriam ter nós, para que estas condições pudessem ser satisfeitas definiram então pseudofunções de onda da seguinte maneira:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & \text{se } r \geq r_{cl} \\ r^l \exp[p(r)] & \text{se } r \leq r_{cl} \end{cases}. \quad (\text{C.20})$$

onde $p(r)$ é uma função polinomial de grau $n = 4$, tal que

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i. \quad (\text{C.21})$$

na equação acima o coeficiente c_1 não aparece para evitar a singularidade do pseudopotencial blindado $V_{scr,l}(r)$ em $r = 0$ sendo que para $r < r_{cl}$ este potencial pode ser obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger, podendo ser escrito explicitamente como

$$V_{scr,l}(r) = \begin{cases} V_{AE}(r) & \text{se } r \geq r_{cl} \\ \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{se } r \leq r_{cl} \end{cases}. \quad (\text{C.22})$$

Observa-se agora que tanto a pseudofunção de onda R_l^{PP} , quanto o pseudopotencial blindado são funções analíticas com o raio de corte r_{cl} . O grande salto de TM foi aumentar a ordem da função polinomial $p(r)$, passando de $n = 4$ para $n = 6$, desta forma os coeficientes adicionais passam a fornecer o grau de liberdade necessário para investigar propriedades de suavização para uma família de pseudopotenciais parametrizados. Para não perderem de vista a transferibilidade de seu pesudopotencial, usaram como referência a derivada logarítmica do pseudopotencial de Kerker, conseguiram assim criar um novo método de se encontrar pseudopotenciais mais suaves e hoje este método é bastante utilizado em cálculos de estrutura eletrônica.

Uma vez determinados os pseudopotenciais é necessário que os mesmos sejam testados, comparando os resultados apresentados por eles com os resultados obtidos experimentalmente. Os pseudopotenciais gerados da maneira descrita acima são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada, uma outra proposta foi apresentada por Vanderbilt[145], na qual os pseudopotenciais gerados não guardam a conservação da norma.

APÊNDICE D - O Teorema de Hellmann - Feynman

D.1 Introdução

A ideia de forças é primordial em muitos problemas de estrutura molecular, dentre os quais pode se citar: distorções na geometria devido as repulsões e atrações entre átomos, a tendência das ligações de valência ocorrerem em alguns ângulos definidos etc.

O teorema de Hellmann[146] e Feynman[147] foi proposto nos anos 30, e consiste em assumir que dado um hamiltoniano \hat{H} dependente de um parâmetro λ qualquer tal que $\hat{H} = \hat{H}(\lambda)$ e $\hat{H}(\lambda)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda)$ poderia se assumir que

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

ou seja a derivada da energia $E(\lambda)$ é dada pelo valor médio da derivada de \hat{H} , da mesma forma que a energia é dada pelo valor médio de \hat{H} . Demonstrando a equação (D.1).

Partindo de $\hat{H}\Psi = E\Psi$, e considerando

$$E(\lambda) = \left\langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \right\rangle. \quad (\text{D.2})$$

tal que

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} | (\hat{H}) | \Psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) | (\hat{H}) | \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle. \quad (\text{D.3})$$

Sendo \hat{H} hermitiano, e levando em consideração a relação

$$\hat{H}(\lambda)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda). \quad (\text{D.4})$$

pode-se escrever

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

Na equação acima os dois primeiros termos são equivalentes a

$$E \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0. \quad (\text{D.5})$$

De tal forma que quando somados o resultado será igual a zero. Portanto pode se concluir que

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle. \quad (\text{D.6})$$

Em resumo o teorema de Hellmann-Feynman implica que a força que atua em um núcleo qualquer que esteja em um sistema arbitrário formado por núcleos e elétrons é justamente a atração eletrostática exercida no núcleo em questão por outro núcleo e pela densidade de carga de todos os elétrons.

APÊNDICE E - Pacote computacional Siesta

E.1 Introdução

O pacote computacional SIESTA, realiza cálculos de primeiros princípios, tendo como base principal a utilização da Teoria do Funcional da Densidade, juntamente com a utilização de pseudopotenciais de norma conservada e ainda um conjunto de bases que são formadas numericamente por uma combinação linear de orbitais atômicos, este tratamento permite a utilização desde um conjunto de base mínima(Single- ζ - SZ) até um conjunto de base do tipo (Double- ζ com polarização -DZP).

O termo de troca e correlação pode ser tratado com a Aproximação da Densidade Local(LDA) ou com a Aproximação Generalizada do Gradiente(GGA). As funções de base e a densidade eletrônica são projetadas em um grid no espaço real, isto permite calcular o potencial de Hartree e o potencial de Exchange-Correlação e a ainda a matriz elemento, realizando um número de operações que escala linearmente com o tamanho do sistema. Utiliza ainda um funcional modificado que quando minimizado produz funções de onda ortogonais e fornece os mesmos resultados para a energia e a densidade eletrônica que seriam obtidos se fossem utilizadas as equações de Kohn-Sham, a vantagem deste método é a não necessidade de uma ortogonalização explícita das funções de onda.

O pacote permite ainda cálculo de forças, stresses, simulações de dinâmica molecular, frequência de fônon, propriedades de transporte (feito com o auxílio do programa TRANSIESTA) dentre outros. Além de tudo o que foi dito acima vale lembrar que o arquivo de entrada de dados é bastante amigável e fácil de ser montado, o que faz com que o usuário principiante não encontre dificuldades em sua utilização e possa fazer ainda um ajuste dos parâmetros a serem utilizados em seus cálculos de maneira bastante rápida. Nas seções seguintes apresentaremos algumas das metodologias empregadas pelo Siesta e sempre que possível explanaremos sua implementação computacional.

E.2 Funções de base

Em geral todos os métodos de cálculos usados em mecânica quântica envolvem a escolha de um conjunto de funções de base, sendo que uma boa escolha deste conjunto de funções tem grande importância para uma boa convergência dos cálculos como também para o tempo de computação . Existem esquemas baseados em bases localizadas, bases estendidas ou bases mistas, para as bases localizadas em geral as autofunções são obtidas como combinação linear de orbitais atômicos(LCAO)[151] e para as bases estendidas o método mais utilizado é o método de ondas planas. Ao utilizar um conjunto de bases de ondas planas teremos algumas vantagens: I) É um método fácil de se controlar e a convergência pode ser controlada apenas pelo raio de corte das ondas planas, II) Bases de Ondas Planas não dependem das posições atômicas, Apesar disto apresentam dois problemas I) a invariância translacional, II) são ineficientes para resguardar o tamanho da base. O método LCAO é muito mais eficiente para manter o tamanho da base o que o torna bem mais prático de ser usado para cálculos de sistemas muito grandes, nos quais o custo computacional aumenta linearmente com o tamanho do sistema. A redução do tamanho da base entretanto acaba levando a uma perca de completude o que pode afetar os resultados, por isto torna se necessário o uso de uma base apropriada para a obtenção de resultados acurados.

E.2.1 Tipos de funções de base

Nesta seção descreveremos de maneira breve alguns tipos de funções de base[150]

E.2.1.1 Funções Hidrogenóides

Funções hidrogenóides eram a escolha natural na resolução das equações de hartree-Fock, pois estas já haviam sido determinadas para átomos monoelétrônicos. Considere um átomo monoeletônico com carga nuclear Z, as funções hidrogenóides para este caso apresentarão a seguinte forma:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{E.1})$$

Onde

$$R_{nl}(r) = r^l \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \beta_{n+l}^{2l+l}\left(-\frac{2Zr}{n}\right) \quad (\text{E.2})$$

E.2.1.2 Funções de Slater

São funções que se assemelham bastante com as funções hidrogenóides, a diferença está na parte radial da equação (E.1), que será descrita como

$$R_n(r, \zeta) = N(n, \zeta)r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (\text{E.3})$$

Onde, $N(n, \zeta)$, é um fator de normalização dado por

$$N(n, \zeta) = (2/\zeta)^{(n+l/2)} [(2n)!]^{1/2} \quad (\text{E.4})$$

Na equação acima ζ é um parâmetro que deve ser ajustado segundo um critério predefinido.

A principal diferença entre estes dois tipos de função está na forma do potencial utilizado na solução da equação de Schrödinger, para as funções hidrogenóides, ele é do tipo $V = -\frac{Z}{r}$, as funções de slater são soluções para a equação de Schrödinger com potencial do tipo $V = \zeta n/r + [n(n-1) - l(l+1)]/(2r^2)$. Funções tipo Slater são apropriadas para descrever densidades eletrônicas em volta dos núcleos entretanto o custo computacional para sua solução pode ser alto, assim torna-se necessário novas alternativas, dentre estas alternativas pode-se destacar a substituição de orbitais tipo Slater(STO) por orbitais tipo Gaussianas(GTO) ou por combinações lineares destes orbitais como proposto por Hehre et. al. [152].

E.2.1.3 Funções Gaussianas

As funções gaussianas também podem ser representadas pela equação (E.1) com a parte radial sendo substituída por

$$R_n(r, \alpha) = N(n, \alpha)r^{n-1} \exp(-r\alpha^2) \quad (\text{E.5})$$

Assim como ocorre com o parâmetro ζ nas funções de slater, o termo α que aparece na equação acima também, pode ser ajustado segundo critérios predeterminados. A principal vantagem em se utilizar funções gaussianas ao invés de utilizar funções de Slater está no fato de que o produto de duas ou mais funções gaussianas será sempre uma função gaussiana e desta forma pode-se substituir uma integral tripla por exemplo pelo produto de três integrais unidimensionais.

E.2.1.4 Ondas Planas(PW)

Como mencionado no início a utilização de uma expansão de uma base de ondas planas assim como os demais tipos de funções de base apresentam vantagens e desvantagens, uma expansão deste tipo pode ser representada da maneira abaixo:

$$\psi_{\lambda s} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\lambda s} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{E.6})$$

Dentre as vantagens pode se destacar o fato de serem bastante estáveis e bastante transparentes(todos os parâmetros estão bastante visíveis), dentre as desvantagens pode se citar a necessidade de utilização de uma quantidade muito grande de ondas planas ainda que o cálculo não seja muito complexo, desta forma se tivermos um cálculo envolvendo um grande número de átomos ou por exemplo elementos como carbono, oxigênio ou metais de transição (3d), torna-se necessário a utilização de uma quantidade de ondas planas ainda maior e isto torna o cálculo muito caro do ponto de vista computacional. Uma maneira de solucionar os problemas apresentados acima é a utilização de orbitais localizados, desta forma teremos:

$$\psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i^{\lambda} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{E.7})$$

As funções ϕ_i por sua vez podem ser definidas como

$$\phi_i(\mathbf{r}) = (\chi - \mathbf{R}_{ix})^{n_1} (y - \mathbf{R}_{iy})^{n_2} (z - \mathbf{R}_{iz})^{n_3} e^{-\alpha i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)^2} \quad (\text{E.8})$$

Onde os n_1, n_2 e n_3 , são números inteiros, esta equação é na verdade o produto de uma Gaussiana por polinômios do vetor posição, podemos reescrever-la da seguinte maneira:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = |i; n_1, n_2, n_3\rangle = |i; \mathbf{n}\rangle \quad (\text{E.9})$$

Enfim pode se dizer que esta técnica é muito eficiente, apresenta baixo custo computacional e pode ser aplicada a todos os elementos. A escolha de um bom conjunto de funções de base é de extrema importância, quando se deseja fazer uma caracterização estrutural ou eletrônico de um dado sistema atômico, para sistemas simples pode se utilizar apenas uma função de base para cada orbital atômico, isto é o que chamamos de base single- ζ (SZ) ou conjunto de base mínima, a vantagem neste caso está no tempo computacional que será extremamente reduzido, entretanto os resultados encontrados deixam um pouco a desejar por não conseguirem descrever bem a estrutura eletrônica das moléculas, uma forma de melhorar os resultados é utilizar bases que utilizem mais de uma

função para cada orbital. Se substituirmos cada STO(orbital tipo Slater) do conjunto de base mínima(SZ) por dois STO teremos uma base do tipo double- ζ (DZ),por outro lado se utilizarmos três STO's para cada STO da base(SZ) teremos uma base triplo- ζ (TZ), se quisermos levar em conta a polarização que surge ao se formar a molécula, podemos introduzir funções cujos números quânticos de momento angular(l) são maiores do que o valor máximo de l encontrado no átomo livre correspondente, uma função deste tipo é a função DZP(duplo zeta mais polarização). Um bom texto sobre funções de base pode ser encontrado na dissertação de Priscilla Mendes Arruda[154]. Enfim a busca por conjuntos de funções de base que levem a melhores resultados ainda é motivo de muitos estudos, principalmente no que diz respeito à transferibilidade[153].

E.2.2 Funções de base para o pacote computacional Siesta

O programa siesta trabalha com o uso de orbitais de base que são confinados dentro de um determinado raio, de modo que os orbitais serão iguais a zero fora deste raio de confinamento. Utilizando este raio os orbitais atômicos da base serão produtos de uma função numérica radial e um harmônico esférico. Considere então um atômo I, localizado em \mathbf{R}_I , pode-se escrever então:

$$\phi_{Ilmn}(\mathbf{r}) = \phi_{Il}(r_I) \mathbf{Y}_{lm}(\hat{r}_I). \quad (\text{E.10})$$

O momento angular(indicado por l,m) pode ser arbitrariamente largo e, em geral, existem diversos orbitais(indicado por n) com a mesma dependência angular, mas com diferentes dependências em relação à parte radial, isto é conhecido como uma base *multiplo- ζ* . As funções de onda radiais são definidas por uma interpolação do tipo spline cúbica e cada uma delas terá um raio de corte diferente e este pode ser introduzido pelo usuário no arquivo de input. Considerando uma base do tipo (*single - ζ (SZ)*), isto é que apresentam mesma dependência angular e mesma dependência radial, o método utilizado foi proposto por Sankey e Niklewski[156]. Segundo esta proposta os orbitais de base são autofunções do pseudo-átomo com um confinamento esférico, desta maneira os orbitais serão autofunções numéricas do pseudopotencial atômico, para uma dade energia dada por $\epsilon_l + \delta\epsilon_l$ escolhidas de modo que o primeiro nó ocorra dentro de um desejado raio de corte r_l^c :

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r). \quad (\text{E.11})$$

Para considerarmos bases do tipo *multiplo* – ζ uma possibilidade seria utilizar auto-funções obtidas com o a utilização de pseudopotencial acrescentando-se mais nós a estas autofunções . Outra possibilidade seria utilizar autoestados atômicos para diferentes estados de ionização . O pacote computacional Siesta entretanto utiliza um esquema baseado no método split-valence; neste esquema os primeiros orbitais ζ da base são descritos como combinações lineares de Gaussianas, que podem ser determinadas através do princípio variacional ou então pode se fitar autofunções atômicas numéricas. O segundo orbital ζ será uma das gaussianas da expansão anterior. Adotando se este procedimento para os orbitais numéricos, a segunda função $\zeta \phi_l^{2\zeta}(r)$ terá a mesma aparência dos primeiros orbitais ζ mas trocando por um polinômio que obedecerá a relação :

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{se } r < r_l^s \\ \phi_l^{\zeta}(r) & \text{se } r \geq r_l^s \end{cases} \quad (\text{E.12})$$

Para melhorar os resultados pode se incluir ainda orbitais polarizados, para levar em consideração a deformação induzida pela formação de ligações . A polarização pode ser obtida aplicando se um pequeno campo elétrico ε na direção Z. Em seguida utiliza se a teoria da perturbação para obter

$$(H - E)\delta\phi = -(\delta H - \delta E)\phi. \quad (\text{E.13})$$

Na equação anterior $\delta H = \varepsilon_z$ e $\delta E = \langle \phi | \delta H | \phi \rangle = 0$ devido ao fato de δH ser ímpar. As regras de seleção implicam o orbital perturbado resultante só terá componentes com $l' = l \pm 1, m' = m$, desta forma podemos escrever:

$$\delta H \phi lm(r) = (\varepsilon)r \cos(\theta)(\phi_l(r)Y_{lm}(\hat{r})) = \varepsilon r \phi_l(r)(c_{l-1}Y_{l-1,m} + c_{l+1}Y_{l+1,m}), \quad (\text{E.14})$$

e

$$\delta \phi lm(r) = \varphi_{l-1}(r)Y_{l-1,m}(\hat{r}) + \varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(\hat{r}). \quad (\text{E.15})$$

Selecionando os orbitais com componentes $l+1$ pela substituição das equações (E.14) e (E.15) na equação (E.13), multiplicando por $y_{l+1,m}^*(\hat{r})$ e integrando sobre as variáveis de momento angular, obtém se finalmente a equação :

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] \varphi_{l+1}(r) = -r\phi_l(r). \quad (\text{E.16})$$

Os orbitais de polarização serão então adicionados ao conjunto de base. As funções de base geradas com o procedimento descrito anteriormente geram bases com uma qualidade boa se comparadas a cálculos baseados em ondas planas, porém com um custo computacional muito menor.

Referências

- [1] Sérgio M. Rezende, Materiais e Dispositivos Eletrônicos, 2 ed., Editora Livraria da Física, São Paulo (SP) (2004).
- [2] Kaderoglu, C; *et. al.*, Surf. Sci. **602**, 2845 (2008).
- [3] Jae R. Han, *et. al.*, Surf. Sci. **616**, 866-170 (2013).
- [4] Piotr T. C., *et. al.*, Surf. Sci. **618** (2013).
- [5] Bo Xiao., *et. al.*, Surf. Sci. **604** 1882-1888 (2010).
- [6] Konstantinos R., *et. al.*, IEEE Trans. on Elec. Devices **55** (2008).
- [7] A. Fissel, Physics Reports **379**, 149-255 (2003).
- [8] Z.Z. Berzelius, Zersetzung der flusspatsauren Kieselerd durch Kalium Ann. Phys. Chem. **1**, 169-208 (1824).
- [9] E.G. Acheson, On Carborundum,Chem. News **68**, 179 (1893).
- [10] E.G. Acheson, Production of artificial crystalline carbonaceous materials, U S Patent 492, 767 (28.2.1893).
- [11] H. Moissan, Nouvelles recherches sur la meterorite de Canon diablo, C. R. Acad. Sci. **139**, 773 (1904).
- [12] H. Moissan, meterorit Ciliciure de carbone de la meteorite de canon diablo, C. R. Acad. Sci. **140**, 405 (1905).
- [13] T.C. Martin, Nikola Tesla's Untersuchungen über Mehrphasenströme höherer Spannung und Frequenz German translation of collected lectures by H. Maser, (Halle/Saale), 136,255 (1895).
- [14] V. A. Izhevskyi, *et. al.*, Ceramica **46**, 297 (2000).
- [15] J.B. Casady, R. W. Johnson, Solid State Electronics **39**, 1409-1422 (1996).
- [16] P. Kackell, B. Wenzien, F. Bechsedt, Phys. Rev. B **50**, 17037 (1994).
- [17] X. Sun, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 14464-14471 (2002).
- [18] P. Melinon, *et. al.* Phys. Rev. B **50**, 17037 (1994).
- [19] S. Iijima, Nature **56**, 354 (1991).
- [20] H. C. Pham, *et. al.*, J. Catal. v. 200 **2**, 400-410 (2001).

- [21] G. Manolis, J.C.C. Lorenzzi, Physics of Advanced Materials Winter School (2008).
- [22] P. G. Neudeck, Materials Science Forum **338-342**, 1161-1166 (2000).
- [23] P. G. Baranov, *et. al.*, Materials Science Forum **740-742**, 425 (2013).
- [24] V. Ivády, *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 195501 (2011).
- [25] A. Zywiertz, *et. al.*, Phys. Rev. B **59**, 15166 (1999).
- [26] X. Peng, *et. al.*, New Journal of Physics **10**, 125028 (2008).
- [27] M. D. Ganji, B. Ahaz, Commun. Theor. Phys. **53**, 742 (2010).
- [28] G. Baffou, *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 073101 (2007).
- [29] L. Wang, Appl. Surf. Sci. **258**, 6688 (2012).
- [30] M. Richter Menon, *et. al.*, Phys. Rev. B **69**, 115322 (2004).
- [31] M. Yu, *et. al.*, Phys. Rev. B **82**, 075407 (2010).
- [32] B. Yan, *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 023104 (2006).
- [33] J. Jia, *et. al.* J. Phys. Chem. C **115**, 24347 (2011).
- [34] F. Tournus, J. C. Charlier Phys. Rev. B **71**, 165421 (2005).
- [35] I.S. Santos de Oliveira, R. H. Miwa, Phys. Rev. B **79**, 085427 (2009).
- [36] R. J. Baierle, *et. al.*, Phys. Rev. B **74**, 155425 (2006).
- [37] M. Law, J. Goldberger, P. Yang Annu. Rev. Mater. Res. **34**, 83-122 (2004).
- [38] Piotr T. Czelcal, *et.al.*, Surf. Sci. **411**, 621 (2014).
- [39] Y. Taguchi, *et.al.*, Journal Chem. Phys. **95**, 6870 (1991).
- [40] M. J. Kong, *et.al.*, Surf. Sci. **411**, 286 (1998).
- [41] Sun Z, *et.al.*, J. Phys. Chem. A **117**, 4127 (2013).
- [42] F. Tournus, J. C. Charlier Phys. Rev. B **71**, 165421 (2005).
- [43] F. Tournus, *et. al.* Phys. Rev. B **72**, 75431 (2005).
- [44] Dai, H., *et. al.*, Nature **375**, 769-772 (1995).
- [45] C.C. Tang, *et. al.*, J. Crystal Growth **210**, 595 (2000).
- [46] W. Han,*et. al.*, Chem. Phys. Letters **265**, 374 (1997).
- [47] I.A. Salama, *et. al.*, J. Appl. Phys. **93**, 9275 (2003).
- [48] Wen Yang, *et. al.*, J. Crystal Growth **264**, 278 (2004).
- [49] Ho, G., *et. al.*, Nanotechnol. **15**, 996-999 (1995).

- [50] Menon, M., *et. al.*, Phys. Rev. B **69**, 115322 (2004).
- [51] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. Leipzig **84**, 457 (1927).
- [52] M. Born, K. Huang, Dinamical Theory of Cristal Lattice, **Oxford Univ. Press.**, N.Y. (ap. VII) (1954).
- [53] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [54] J.C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [55] V. Fock, Z. Phys., **61**, 126 (1930); Z. Phys. **62**, 795 (1930).
- [56] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927).
- [57] Robert G. Parr e Weitao Yang, Density Funcional Theory of Atoms and Molecules, University of North Carolina, apÃ³ndice E, **USA** (1994).
- [58] P.A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 376(1930).
- [59] P.A. M. Dirac, Z. Phys., **48** 73 (1928).
- [60] P. Hohemberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [61] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [62] J.C. Slater, Phys. Rev., **81** 385 (1951).
- [63] Portal D. Sánchez, E. Artacho, J. M. Soler Solid State Commun. **95** 685 (1995).
- [64] R.S. Mulliken J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- [65] H.J. Monkhorst, J. D. Pack Phys. Review B**13**, 5188 (1976).
- [66] M. Yu, C. Jayanathi, S. Y. Wu.Phys. Review B **82**, 075407 (2010).
- [67] S.F. Boys, F. Bernardi Mol. Phys. **19**, 553 (1970).
- [68] C. Hobbs, K. Kantorovich, J. D. Gale Surf. Sci. **591**, 45 (2005).
- [69] Edilson Valmir Benvenutti, Química Inorgânica, Terceira edição revisada, Editora da UFRGS, Porto Alegre, (2011).
- [70] J. D. Lee, Química Inorgânica não tão concisa, Tradução da 5^ª ed. inglesa, Editora blucher, São Paulo, (1999).
- [71] C. Kim, *et. al.* Chem. Phys. Lett. **415**, 279 (2005).
- [72] W. Orellana, S. O. Vásquez Phys. Rev. B **74**, 125419 (2006).
- [73] Z. Pan, *et. al.* Adv. Mater. **12**, 1186 (2000).
- [74] G. Shen, *et. al.* Chem. Phys. Lett. **375**, 177 (2003).
- [75] W. Zhou, X. Liu, Y. Zhang, Appl. Phys. Lett. **89**, 223124 (2006).

- [76] J.J. Niu, J. N. Wang, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4368 (2007).
- [77] G.Z. Yang., *J. Phys. Chem. C* **113**, 15969 (2009).
- [78] X. Luo, *et. al.*, *Nanoescale Res. Lett.* **5**, 252 (2009).
- [79] H.K. Seong, *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1256 (2004).
- [80] K.Z. Li, *et. al.*, *Mat. Sci. Eng. A* **460-461**, 233 (2007).
- [81] J. Wei, *et. al.*, *J. Alloys Compd.* **462**, 271 (2008).
- [82] D.W. Kim, *et. al.*, *Nanotechonology* **19**, 225706 (2008).
- [83] Y. Yang, *et. al.* *J. Phys. Chem. C* **112**, 20126 (2008).
- [84] E.W. Wong, *et. al.* *Science* **277**, 1971 (1997).
- [85] X.D. Han, *et. al.*, *Nano Lett.* **7**, 452 (2007).
- [86] R. Rurali, *Phys. Rev. B* **71**, 205405 (2005).
- [87] Duranduru, *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, R37 (2006).
- [88] B. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 023104 (2006).
- [89] Z. Wang, *et. al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 12731 (2009).
- [90] J.M. Soler, *et. al.*, *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 2745 (2002).
- [91] G.L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*, (Institute of Engineering and Techonlogy, London, 1995).
- [92] W. A. Harrison *Electronic Structure and the Properties os Solids*, (Dover, 1989).
- [93] O. Auciello *et. al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 2745 (2004).
- [94] J.J. Petrovick, *et. al.*, *J. Mater. Sci.* **20**, 1167 (1985).
- [95] W.R. L. Lambrecht, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **44**, 3685 (1991).
- [96] S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **57**, 12017 (1998).
- [97] C.H. Park,*et. al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 4485 (1994).
- [98] I.S. Santos de Oliveira, R. H. Miwa, *Phys. Rev. B* **79**, 085427 (2009).
- [99] C. Person, U. Linddefelt, *Phys. Rev. B* **54**, 10257 (1996).
- [100] Z. Wang, *et. al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 856 (2009).
- [101] T. Ito, *et. al.*, *Thin Solid Films* **508**, 243 (2006).
- [102] G. Wang, *et. al.*, *Journal of Applied Physics* **104**, 113517 (2008).
- [103] S. Cuenot, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 165410 (2004).

- [104] C.L. dos Santos, Paulo Piquini, Phys. Rev. B **81**, 075408 (2010).
- [105] P.W. Leu, A. Svizhenko, K. Cho, Phys. Rev. B **77**, 235305 (2008).
- [106] A.J. Lee, *et. al.*, Phys. Rev. B **86**, 115331 (2012).
- [107] M.A. Makeev, D. Srivastava, M. Menon, *et. al.*, Phys. Rev. B **74**, 165303 (2006).
- [108] A. O. Evware, *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **67**, 3319 (1995).
- [109] K. F. Dombrowski, *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **65**, 1811 (1994).
- [110] Jianlei Kuang, Wenbin Cao, Appl. Phys. Lett. **103**, 112906 (2013).
- [111] Celmy Ma. B. de M. Barbosa, *et. al.*, 3 Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás.
- [112] Lin, Feng, *et. al.*, Energy Environ. Sci. **5**, 6400 (2012).
- [113] Zhang Fan, *et. al.*, J. Mater. Chem. **21**, 17590 (2011).
- [114] Meotti, C. Flavia, *et. al.*, Environmental Toxicology and Pharmacology, **37**, 37 (2003).
- [115] S. Letarte, A. Adnot, A. RoY.; Surf. Sci. **448**, 212 (2002).
- [116] A. Tsumura, *et. al.*, Science **268**, 270 (1985).
- [117] M. H. Qiao, *et. al.*, J. Phys. Chem. B 104, 11211 (2000).
- [118] M. H. Qiao, *et. al.*, J. Chem. Phys. 114, 2766 (2001).
- [119] H. K. Lee, *et. al.*, Surf. Sci. 602, 914 (2008).
- [120] F.P. Netzer; G. Rangelov; Surface Science **225**, 260-266 (1990).
- [121] Heesoo Park; *et. al.*, J. Phys. Chem. C **116**, 20054-20061 (2012).
- [122] J.E. Whitten; Surface Science **546** 107-116 (2003).
- [123] E.N. Volos; *et. al.*, Chemical Physics Letters **510**, 220-223 (2011).
- [124] Han-Koo Lee; *et. al.*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **164**, 44-47 (2008).
- [125] Yasuto Yoko, *et. al.*, Applied Surface Science **188**, 377-380 (2002).
- [126] Shuping Yuan, *et. al.*, Journal of Molecular Catalysis A:Chemical **256**, 130-137 (2006).
- [127] E. Lust, *et. al.*, Journal of Eletroanalytical Chemistry **425**, 25-37 (1997).
- [128] A. Hamelin, *et. al.*, Journal of Eletroanalytical Chemistry **285**, 249-262 (1990).
- [129] A. Hamelin, *et. al.*, Journal of Eletroanalytical Chemistry **304**, 195-209 (1991).
- [130] S.R. Kelemen; A. Kaldor; Chemical Physics Letters **73** 205-208 (1980).

- [131] D. Weier, *et. al.*, Surface Science **605**, 1784-1790 (2011).
- [132] Robert G. Parr e Weitao Yang, Density Funcional Theory of Atoms and Molecules University of North Carolina, **USA** (1994).
- [133] D.M. Ceperley e D. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [134] J.P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [135] J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [136] J. White e D. Bird, Phys. Rev. B **50**, 4954 (1994).
- [137] C. Hering, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [138] J. C. Philips e L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [139] B.J. Austin, C. Heine e L. J. Sham Phys. Rev. **127**, 276 (1962).
- [140] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [141] G. Brachelet, D. R. Hamann, M. SchlÄ₄ter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [142] N. Troullier e J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [143] L. Kleinman e D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [144] G.P. Kerker , Journ. of Phys. C **13**, L189 (1980).
- [145] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985).
- [146] H. Hellmann Einfuhrung in quantumchemie , Deutsche, Leipzig (1937).
- [147] R.P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [148] J. Ihm, A. Zunger e M. L. Cohen Journ. of Phys. C **12**, 4409 (1979).
- [149] J.D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos Editora Livraria da Física, São Paulo (SP) (2004).
- [150] N.H. Morgan, R. Custúdio www.chemkeys.com.
- [151] C.C. J. Roothaan Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [152] W.J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969).
- [153] Manuel J. Louwerse, Gadi Rothenberg Phys. Rev. B **85**, 035108 (2012).
- [154] Priscilla Mendes Arruda Dissertação de Mestrado Vitória-ES, (2009).
- [155] J. Kim, F. Mauri, G. Galli Phys. Rev. B **52**, 1640 (1995).
- [156] O.F. Sankey, D. J. Niklewski Phys. Rev. B **40**, 3679 (1989).
- [157] P.E. Bloch Phys. Rev. B **41**, 5414 (1990).
- [158] D.J. Chadi Phys. Rev. B **16**, 3572 (1977).