

João Batista de Oliveira

Estudo da reconstrução (2x6) em GaSb(001)

Uberlândia

19 de Novembro de 2004

João Batista de Oliveira

Estudo da reconstrução (2x6) em GaSb(001)

Dissertação apresentada à Faculdade de Física da Universidade Federal de Uberlândia para obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Kojy Takahashi

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE FÍSICA

Uberlândia
19 de Novembro de 2004

Dissertação de mestrado sob o título *Estudo da reconstrução 2×6 em $GaSb(001)$* , defendida por João Batista de Oliveira, em 19 de Novembro de 2004, perante a banca examinadora constituída por:

Prof. Dr. Eduardo Kojy Takahashi
Orientador
Universidade Federal de Uberlândia

Profa. Dra. Sílvia Martins dos Santos
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz
Universidade de São Paulo

Resumo

O presente trabalho é um estudo teórico da reconstrução 2×6 em GaSb(001), onde se caracterizou estrutural e eletronicamente três modelos, verificando qual deles era o mais provável do ponto de vista energético.

Um dos modelos estudados foi proposto por Sieger et. al. [1] a partir de observações experimentais e apresenta uma liberação de dois elétrons por célula (2×6). Os outros dois modelos foram propostos por nós, a partir do modelo de Sieger. O primeiro modelo que propomos, será denominado de Modelo I (M-I) e obedece a regra de contagem de elétrons. O outro modelo que propomos, denominado de Modelo II (M-II), apresenta uma carência de dois elétrons por célula, para que todas as ligações sejam saturadas.

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o pacote computacional fhi98md [2] que realiza cálculos *ab initio* dentro da teoria do Funcional da Densidade.

A resolução das equações de Kohn-Sham para a determinação da densidade eletrônica foi feita empregando-se pseudopotenciais de norma conservada na forma totalmente separável, conforme proposto por Kleinman e Bylander. Os termos de exchange e correlação foram descritos na aproximação do gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke e Erzenhof.

Obtivemos, a partir das análises de nossos resultados, que o modelo de Sieger é energeticamente mais provável do que o M-I por 0,82 eV e é energeticamente mais provável do que o M-II por 0,86 eV.

Análises das densidades totais de carga mostram que a formação da dupla camada de Sb na superfície GaSb(001)-(2×6) pode ser suportada pela presença de ligações covalentes entre os átomos de Sb da camada mais externa e os átomos de Sb da camada sub-superficial, com intensidades comparáveis às das ligações covalentes entre os dímeros de Sb.

Abstract

The present work represents a theoretical study of the GaSb-(2x6) surface reconstructions. The surface atomic geometry and the electronic structures of three surface reconstruction models were investigated and the energetically more stable model was determined.

One of the model studied was proposed by Sieger, from experimental results and shows a liberation of two electrons per (2x6) unit cell. The other two models were proposed by us as modifications of Sieger model. The first model proposed by us was denominated Model I (M-I) and obeys the electron counting model. The second model proposed by us was called Model II (M-II) and shows the absence of two electrons per (2x6) unit cell.

The computational pack fhi98md [2] was used to carried out *ab initio* self-consistent calculations within the Density Functional Theory (DFT).

The Kohn-Sham equations were solved by employing fully separable norm-conserving pseudopotentials as proposed by Kleinman and Bylander. The exchange-correlation term was treated whitin the Generalized Gradient Approximation (GGA).

From our results, we concluded that Sieger model is energetically more stable than the M-I model by 0,82 eV and is energetically more stable than the M-II model by 0,86 eV.

Total charge density analisys show that the formation of the Sb double-layer at the GaSb(001)-(2x6) surface can be suported by the covalent character of the bondings between superficial Sb atoms and subsuperficial Sb atoms, as strong as the covalent bonding between the Sb dimers.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 12
2	Sistemas multieletrônicos	p. 17
2.1	A aproximação de Born-Oppenheimer	p. 17
2.2	Desenvolvimento das Teorias ab-initio ao longo dos anos	p. 20
3	Teoria do Funcional da Densidade	p. 23
3.1	Função e Funcional	p. 23
3.2	Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	p. 23
4	As equações de Kohn-Sham	p. 28
4.1	Introdução	p. 28
4.2	Desenvolvendo as equações de Kohn-Sham	p. 28
4.2.1	Minimizando o funcional da energia	p. 29
5	Aproximações para o termo de exchange-correlação	p. 33
5.0.2	LDA(Aproximação da Densidade Local)	p. 33
5.0.3	GGA(Aproximação generalizada do gradiente)	p. 35
6	O método do pseudopotencial	p. 38
6.1	Introdução	p. 38

6.2	O Pseudopotencial de Phillips e Kleinman	p. 39
6.3	O Pseudopotencial de Hamann, Schlüter e Chiang	p. 42
6.4	O Pseudopotencial de Troullier e Martins	p. 43
6.4.1	Suavizando o Pseudopotencial	p. 45
7	O Teorema de Hellmann-Feynman	p. 50
7.1	Introdução	p. 50
7.2	Aplicando Hellmann-Feynman dentro da aproximação DFT	p. 51
8	Energia no espaço dos momentos	p. 54
9	Reconstrução e relaxação	p. 57
9.1	Um pequeno histórico da reconstrução	p. 58
10	O GaSb e sua história	p. 60
10.1	Possibilidades de aplicação	p. 60
10.2	As superfícies GaSb(001)	p. 61
10.3	A reconstrução c(2x6) no GaSb(001)	p. 65
11	Dados de entrada e resultados preliminares	p. 67
11.1	Escolha dos parâmetros iniciais de cálculo	p. 67
11.2	Células para a Representação das Reconstruções 2x6 na Superfície GaSb(001)	p. 75
11.2.1	Alguns resultados preliminares	p. 76
11.2.2	Estudo das Geometrias Atômicas de Equilíbrio para as Reconstruções (2x6)	p. 78
11.2.3	Energia de formação do GaSb-bulk e diferenças de energias para os modelos de reconstrução	p. 82
11.3	Densidades de carga Totais	p. 84
12	Conclusões	p. 88

Lista de Figuras

1	Modelo para a reconstrução c(2x6) em GaSb(001) proposto por Sieger et. al., onde as esferas escuras representam átomos de Sb e as esferas claras representam os átomos de Ga, e a linhas pontilhadas delimitam a célula primitiva.	p. 15
2	Modelo para a reconstrução 2x6 em GaSb(001), construído a partir do modelo de Sieger (Modelo I), e que obedece o modelo de contagem de elétrons. Vista de topo.	p. 16
3	Modelo para a reconstrução 2x6 em GaSb(001), construído a partir do modelo de Sieger com carência de dois elétrons na célula 2x6 (Modelo II), a qual está delimitada pelas linhas pontilhadas, vista de topo. . .	p. 16
4	Ciclo de autoconsistência para solução das equação de Kohn-Sham . .	p. 32
5	Modelo de um pseudopotencial Iônico para os orbitais s, p, d do Ga . .	p. 47
6	Comparação entre as pseudofunções de onda(linhas tracejadas) e a função de onda com todos os elétrons (linhas cheias)	p. 48
7	Exemplo, de um gráfico de derivada logarítmica envolvendo os orbitais s, p, d.	p. 49
8	Modelo esquemático representando a formação de orbitais do tipo sp^3 , a partir da interação de um orbital s e três orbitais p.	p. 62
9	Formação de ligações do tipo π ligante e anti-ligante, a partir de orbitais do tipo $2P_X$	p. 63
10	Formação de ligações do tipo σ ligante e anti-ligante, a partir de orbitais $2P_Z$	p. 63
11	Modelo esquemático representando a formação de várias geometrias de ligação, de acordo com o número de orbitais híbridos.	p. 64

12	Estrutura ortorrômbica do Ga projetada no plano formado pelos eixos b_0 e c_0 de acordo com a referência [55].	p. 67
13	Variação da energia total para o Ga em função da energia de corte, utilizando o parâmetro de rede experimental (4,51Å).	p. 68
14	Variação da energia total para o Ga em função do parâmetro da rede, para uma energia de corte de 16Ry.	p. 69
15	Projeções da estrutura romboédrica do Sb, de acordo com a referência [55].	p. 70
16	Variação da energia total para o Sb em função da energia de corte, utilizando um parâmetro de rede igual a 4,31Å.	p. 71
17	Variação da energia total para o Sb em função do parâmetro da rede para o Sb-bulk, para uma energia de corte igual a 16 Ry.	p. 72
18	Variação da energia total em função do parâmetro da rede para o GaSb-bulk, utilizando os pseudopotenciais TM atômicos e uma energia de corte de 16 Ry.	p. 73
19	Energias totais em função da energia de corte para o GaSb-bulk, utilizando o parâmetro de rede de equilíbrio.	p. 74
20	Estrutura de faixas de energia do GaSb <i>bulk</i> , para $E_{cut} = 16$ Ry e $a_0 = 6,23$ Å.	p. 76
21	Célula unitária de uma estrutura <i>zincblende</i>	p. 77
22	Célula unitária (<i>slab</i>) para simulação da superfície (001), vista de topo.	p. 77
23	Célula unitária para simulação da superfície (001) livre, com as esferas escuras representando os átomos de Sb e as esferas claras representando os átomos de Ga.	p. 77
24	Modelo de Sieger com os respectivos comprimentos de ligação , (a) visto de topo e (b) visto de lado. Todas as medidas em Å.	p. 79
25	Modelo de Sieger com as respectivas distâncias interplanares. Todas as medidas em Å.	p. 79
26	Modelo II (M-II) com os respectivos comprimentos de ligação , (a) visto de topo e (b) visto lateralmente.	p. 80
27	Modelo II (M-II) com os comprimentos de ligação interplanar	p. 80

28	Modelo I (M-I) com os respectivos comprimentos de ligação , no topo e na direção $[1\ 1\ 0]$	p. 81
29	Modelo I (M-I) com os comprimentos de ligação interplanar	p. 81
30	Identificação dos átomos na reconstrução $c(2\times 6)$, modelo de Sieger. . .	p. 84
31	Densidade de carga total no plano da superfície, para o modelo de Sieger, vista de topo	p. 84
32	Densidade de carga total no plano sub-superficial, para o modelo de Sieger, vista de topo	p. 85
33	Densidade de carga total, mostrando as ligações Sb-Sb dos planos superficial e sub-superficial	p. 85
34	Densidade de carga total, mostrando as ligações Sb-Ga do 2^o plano (Sb) e do 3^o plano (Ga)	p. 86
35	Densidade de carga total, mostrando ligações Sb-Ga dos planos mais internos, e ainda os dímeros do plano subsuperficial	p. 87

Lista de Tabelas

1	Convergência da energia total para o modelo de Sieger.	p.78
2	Energias totais para os modelos de Sieger, M-I e M-II	p.78

1 *Introdução*

Grande parte das transformações econômicas e sociais verificadas no final do séc. XX estão direta ou indiretamente ligadas ao advento da eletrônica e às tecnologias a ela relacionadas. O surgimento da eletrônica data de 1906 quando Lee De Forest inventou nos Estados Unidos a válvula tríodo. Este dispositivo consiste de um tubo de vácuo contendo três eletrodos: o cátodo, o ânodo e uma grade de controle do fluxo de elétrons e permitiu a amplificação dos sinais elétricos. Um outro exemplo de válvula é o diodo que contém apenas o cátodo e o ânodo. Porém, todas as válvulas (seja tríodo ou diodo) têm o seu funcionamento baseado no controle do movimento dos elétrons dentro dos eletrodos por meio da ação de um campo elétrico sobre sua carga elétrica. Surge daí o termo Eletrônica.

Na primeira metade do séc. XX, o principal produto da eletrônica foi o rádio, que permitiu a comunicação e a difusão de informações à distância, seja através da música ou da voz. Um pouco mais tarde foram desenvolvidos a televisão, o computador e alguns outros equipamentos, sendo que todos esses dependiam das válvulas. Porém, as válvulas a vácuo existentes até então apresentavam grandes limitações técnicas; além de serem grandes e frágeis, aqueciam muito e tinham vida curta.

No ano de 1947 deu-se um grande passo para a substituição das válvulas, quando J. Bardeen, W. Brattain e W. Shockley inventaram o transistor, que era um dispositivo composto por três elementos que possibilitavam o controle da corrente elétrica no interior de um material semicondutor, podendo substituir 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. Nesta época, o Brasil dava seus primeiros passos na era da eletrônica com a criação do primeiro curso de Engenharia Elétrica no Instituto Tecnológico da Aeronáutica. Porém, a área de física do estado sólido contava somente com cerca de dez especialistas no país.

Nos anos 60 assistiu-se a um processo de minimização da eletrônica com o desenvolvimento dos circuitos integrados, o que acabou dando origem a tecnologia da mi-

croeletrônica. Nesse período, desenvolveu-se no Brasil um grande esforço para o desenvolvimento científico e tecnológico com a criação de grupos de pesquisa e cursos de pós-graduação em todas as áreas do conhecimento, resultando em uma melhoria considerável nos cursos de ciências e engenharia, bem como na qualidade dos recursos humanos presentes no país.

Os anos 70 assistiram ao surgimento dos microprocessadores que, por sua vez, possibilitaram o surgimento dos microcomputadores, trazendo assim uma enorme mudança nos costumes da sociedade.

Enfim, a eletrônica, por tudo o que proporcionou e proporciona ainda hoje às pessoas, tornou-se um dos principais fatores de desenvolvimento do séc. XX, sendo hoje objeto de estudo por todos aqueles que integram a grande área da física conhecida como Física da Matéria Condensada, a qual, além dos sólidos cristalinos, engloba outros materiais mais complexos como vidros, polímeros orgânicos diversos, ligas amorfas e alguns líquidos. Hoje, grande parte dos físicos do mundo trabalham nessa área e a cada ano surgem novas sub-áreas de pesquisa, impulsionadas pela descoberta de novas propriedades, novos fenômenos e novos materiais (dentre os quais podemos citar os nanotubos de carbono), abrindo um grande leque de possíveis aplicações tecnológicas, especialmente na área optoeletrônica, com a concepção de novos materiais em substituição a alguns materiais já consagrados na área, como o silício e o germânio dentre outros.

Em se tratando especificamente de superfícies semicondutoras, podemos dizer que a cada dia que passa aumenta o interesse científico e tecnológico por esta área de estudo, dada a importância que a superfície de um determinado material passa a ter na medida em que se diminui o seu tamanho, uma vez que, com a diminuição da matéria, os átomos superficiais passam a responder pelas características ópticas e eletrônicas desses materiais em uma percentagem maior do que os átomos do volume(*bulk*), modificando as características apresentadas pelo material *bulk*.

Por esse motivo, desde as décadas de 50 e 60 já se assiste a um interesse pelo estudo de superfícies semicondutoras e desde aquela época percebe-se um crescimento muito grande no desenvolvimento de pesquisas teóricas e experimentais em superfícies, especialmente de materiais semicondutores, tendo em vista a grande quantidade de estruturas diferentes que podem ser formadas, conforme se varia o processo de crescimento, o plano no qual o material é crescido, etc. E essas pesquisas continuam até os dias atuais e o que se assiste é a descoberta de novas propriedades a cada dia que passa.

Contribuiu muito para esse avanço o desenvolvimento de poderosas técnicas exper-

imentais de microscopia eletrônica e de análises espectroscópicas, aliado ao desenvolvimento dos computadores e das aproximações teóricas para o tratamento de sistemas multieletrônicos mais complexos.

Nesse contexto, uma grande quantidade de trabalhos teóricos e experimentais tem sido realizados para se estudar as superfícies de compostos semicondutores do grupo III-V, com o objetivo principal de se identificar regularidades em suas propriedades ópticas e eletrônicas em função de diversos parâmetros, como a direção de crescimento, as condições de crescimento, a natureza dos átomos de superfície, a estequiometria da superfície etc.

Embora a maior parte desses estudos tenha sido realizada em superfícies de GaAs, ocorre, hoje, um crescente interesse por outros compostos III-V, dadas as possibilidades de aplicação que eles apresentam. Em se tratando do composto GaSb, esse crescimento nos últimos anos foi bastante elevado em razão da sua importância tecnológica, como material muito utilizado em substratos para crescimentos epitaxiais de outras estruturas semicondutoras e em dispositivos opto-eletrônicos.

O presente estudo da superfície GaSb(001) com reconstrução 2×6 foi motivado pela inexistência de resultados teóricos e experimentais que caracterizem a sua estrutura geométrica e eletrônica e pelas diferenças observadas experimentalmente nas reconstruções de superfícies apresentadas por esse material, em comparação com aquelas exibidas pelos demais compostos III-V.

Em nosso estudo estamos analisando três modelos de estrutura para a reconstrução 2×6 .

O primeiro modelo foi proposto experimentalmente por Sieger [1] e apresenta uma superfície terminada por $\frac{2}{3}$ de monocamada de Sb sobre 1 monocamada de Sb, sendo que a camada mais externa (incompleta) apresenta colunas de dímeros Sb-Sb na direção $[1\ 1\ 0]$ e a camada sub-superficial apresenta dímeros assimétricos Sb-Sb na região descoberta, orientados na direção $[1\ -1\ 0]$, conforme a Figura 1.

O modelo de Sieger apresenta uma liberação de 2 elétrons por célula 2×6 , não satisfazendo o Modelo de Contagem de Elétrons (MCE).

O segundo modelo é um modelo que construímos a partir do modelo de Sieger e apresenta uma carência de dois elétrons. Esse modelo apresenta na superfície $\frac{1}{2}$ monocamada de Sb, formando três dímeros Sb-Sb na direção $[1\ 1\ 0]$. Na camada inferior, um dos dímeros apresentados pelo modelo de Sieger é eliminado, dando origem a algumas ligações pendentes (*dangling-bonds*), que irão contribuir para que essa estrutura apresente

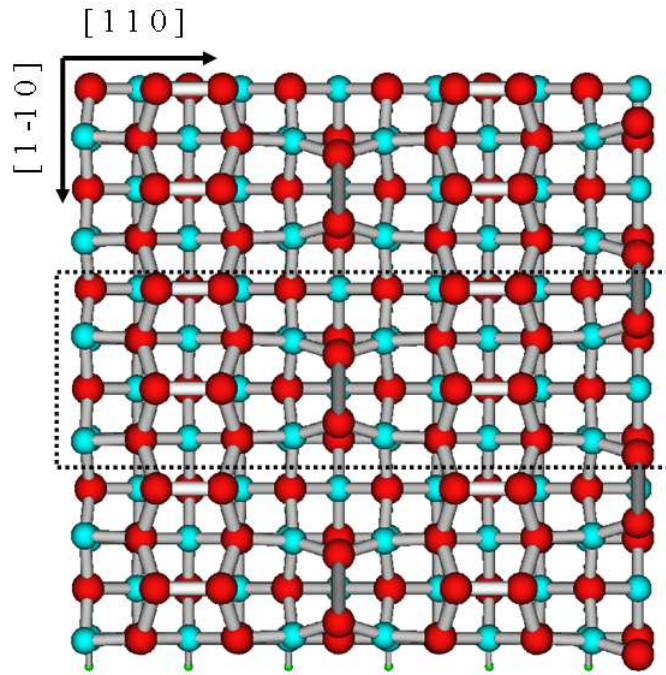


Figura 1: Modelo para a reconstrução $c(2 \times 6)$ em $\text{GaSb}(001)$ proposto por Sieger et. al., onde as esferas escuras representam átomos de Sb e as esferas claras representam os átomos de Ga, e a linhas pontilhadas delimitam a célula primitiva.

uma carência de 2 elétrons. Esse modelo está apresentado na Figura 3 e será referido como Modelo II (M-II).

O terceiro, é um modelo que também foi modificado por nós a partir da proposta de Sieger, originando uma nova estrutura, que é a única dentre as três estruturas estudadas que satisfaz o MCE e cuja diferença em relação ao modelo de Sieger é a falta de dímeros assimétricos na camada sub-superficial. Esse modelo está representado na Figura 2 e estaremos nos referindo a ele como Modelo I (M-I).

A partir de nossos resultados, podemos adiantar que a estrutura atômica da superfície $\text{GaSb}(001)-c(2 \times 6)$ proposta por Sieger é o modelo energeticamente mais favorável dentre os modelos estudados. Esse fato confirma evidências experimentais [3] que mostram a violação da regra da contagem de elétrons para superfícies metálicas III-V(001).

Nossos resultados também indicam que uma reconstrução $c(2 \times 6)$ do GaSb com uma dupla camada de Sb no topo é o modelo energeticamente mais favorável do que uma reconstrução $c(2 \times 6)$ com uma única camada de Sb, como proposto para o $\text{GaAs}(001)$ terminado por As [4]. Esse fato está de acordo com as observações experimentais para essa reconstrução em $\text{GaSb}(001)$.

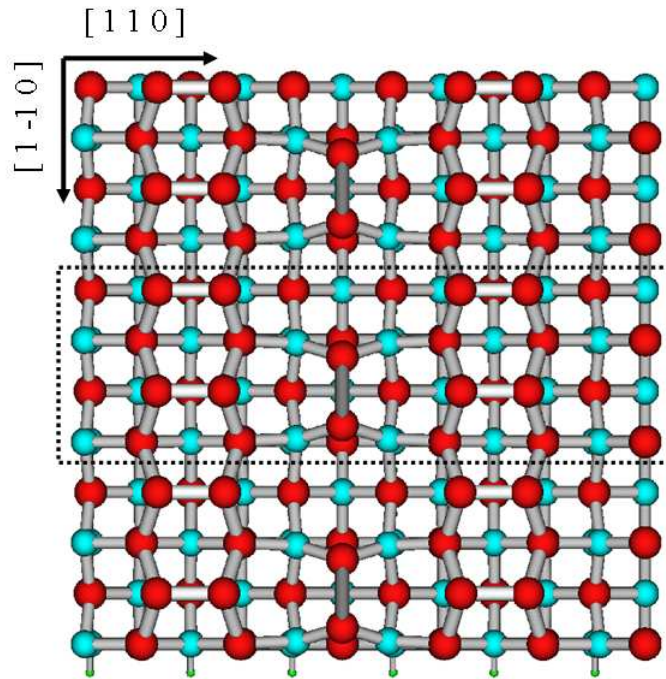


Figura 2: Modelo para a reconstrução 2x6 em GaSb(001), construído a partir do modelo de Sieger (Modelo I), e que obedece o modelo de contagem de elétrons. Vista de topo.

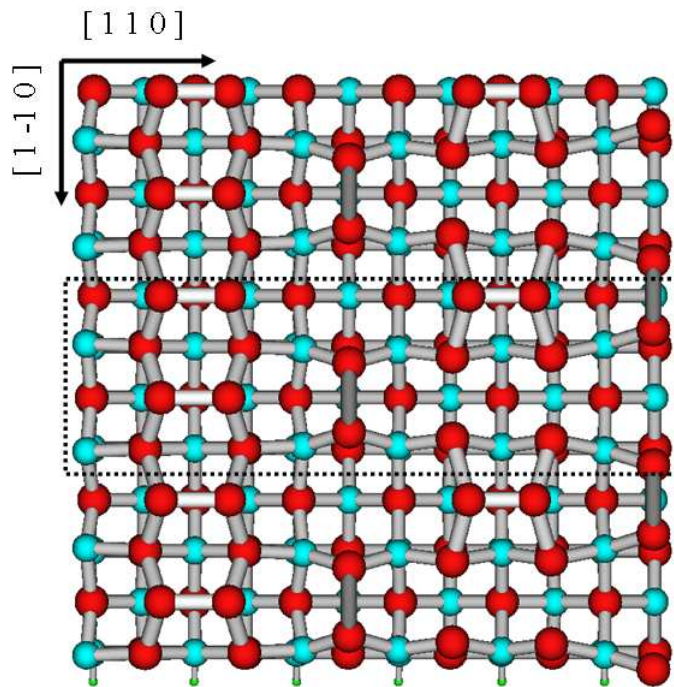


Figura 3: Modelo para a reconstrução 2x6 em GaSb(001), construído a partir do modelo de Sieger com carência de dois elétrons na célula 2x6 (Modelo II), a qual está delimitada pelas linhas pontilhadas, vista de topo.

2 *Sistemas multieletrônicos*

Desde o surgimento da mecânica quântica várias tentativas tem sido feitas no intuito de descrever sistemas multieletrônicos, entretanto soluções analíticas da equação de Schrödinger só são possíveis para sistemas muito simples e soluções numéricas exatas podem ser encontradas apenas para um pequeno número de átomos e moléculas. Por isso desde o nascimento da mecânica quântica até hoje a busca por esquemas que permitam encontrar resultados exatos tem motivado o surgimento de várias teorias e aproximações que visem facilitar esta busca. Uma destas é a aproximação de Born-Oppenheimer [5] que vem descrita seguir.

Outras aproximações para a resolução da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos estão descritos no item 2.2 e nos capítulos 3, 4 e 5.

2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

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

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

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:

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

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

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

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

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

Porém, a solução desta equação de autovalores é demasiadamente complicada, porque ela contém um grande número de partículas interagentes, com massas muito diferente. 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, a função de onda eletrônica é considerada como dependente da configuração dos íons de uma forma muito suave, enquanto a função de onda dos íons não deverá depender das coordenadas eletrônicas e pode-se fazer uma separação de variáveis na função de onda total do sistema, o que resultará em

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

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 hamiltoniana do sistema pode agora 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 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

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

onde ε_e corresponde aos autovalores do problema eletrônico.

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

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

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 as 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 estas duas equações, (2.7) e (2.9), na equação (2.3), chegaremos ao seguinte resultado

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

onde E_T corresponde ao autovalor de energia total do sistema

Como $\hat{H}_e\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ é igual $\varepsilon_e(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ 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 (estudos de moléculas). 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.

2.2 Desenvolvimento das Teorias ab-initio ao longo dos anos

Nesta seção apresentaremos um breve histórico do desenvolvimento das teorias utilizadas em cálculos ab-initio ao longo dos anos, (em um cálculo ab-initio não se utilizam dados experimentais, valendo-se apenas de algumas aproximações téóricas). A primeira e também uma das mais usadas aproximações para a função de onda se deve a Hartree [7] que no ano de 1928 sugeriu que a função de onda para um sistema multi-eletrônico $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ fosse escrita como um produto de funções de partícula única,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\dots\Psi_n(\vec{r}_n) \quad (2.13)$$

onde cada uma das funções $\Psi_i(\vec{r}_i)$ satisfazem a equação de Schrödinger de um elétron, com um potencial coulombiano resultante do campo médio criado pelos demais elétrons do sistema. Esta equação é a seguinte

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Nesta equação o potencial coulombiano ϕ_i é dado pela equação de Poisson, e o poten-

cial externo V_{ext} representa a interação elétron-íon. Em 1930 seguindo-se uma sugestão dada por Fock [9] e Slater incorporou-se a este modelo a estatística de Fermi [13], e o produto de funções de onda foi substituído por uma função determinantal. Esta nova aproximação se tornou conhecida como aproximação de Hartree-Fock e acrescentava um termo não local na equação de Schrödinger, conhecido como termo de troca (exchange) e que surge em virtude da aproximação da partícula independente e do princípio da exclusão de Pauli. A inclusão do termo de exchange fez com que esta teoria se tornasse indispensável para estudos em química e em física de muitos corpos. Efeitos de correlação por sua vez poderiam ser acrescentados nesta teoria via configuração de interações (CI), o termo de correlação surge pelo fato do movimento de um elétron influenciar no movimento de todos os demais elétrons do sistema, portanto o termo de troca e correlação trará duas importantes contribuições para os cálculos: não permitirá que exista em um determinado estado quântico mais de um elétron com todos os números quânticos iguais e corrigirá a perturbação causada pelo movimento de um elétron sobre os demais elétrons do sistema. Em princípio isto levaria para a função de onda exata, porém o método de Hartree-Fock é um método computacionalmente caro e a interpretação dos resultados é em geral muito difícil. Apresentamos abaixo uma equação do tipo Hartree-Fock

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \Psi_i(\vec{r}) + V(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.15)$$

$\Psi_i(\vec{r}) \equiv$ função de onda do elétron i ;

$V(\vec{r})(\vec{r}) \equiv$ potencial efetivo devido à todas as demais partículas do sistema, representado por

$$V(\vec{r}) = V_{\text{ions}}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{x}}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Onde

$$V_{\text{ions}}(\vec{r}) = \sum_j -\frac{e^2 Z_j}{|\vec{r} - R_j|} \quad (2.17)$$

representa o potencial externo criado devido à atração dos elétrons pelo núcleos;

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.18)$$

representa o potencial eletrostático de todos os elétrons;

$$V_{\text{x}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.19)$$

representa o potencial de exchange que surge como consequência da anti-simetrização da função de onda total do sistema e do princípio de Exclusão de Pauli.

Uma diferente proposta havia sido apresentada por Thomas (1927) [10] e Fermi (1928) [13] que apresentaram um esquema baseado na densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do sistema. Nesta aproximação desprezavam-se os efeitos de correlação no movimento dos elétrons e a energia cinética poderia ser descrita por uma aproximação local, baseada nos resultados obtidos para elétrons livres, onde a energia cinética por elétron poderia ser dada por $[n(\vec{r})]^{\frac{5}{3}}$ [11]. Esta teoria teve sucesso limitado na descrição de sistemas reais e foi um protótipo da moderna Teoria do Funcional da Densidade (TFD) por estar também focada na densidade eletrônica. No ano de 1930 Dirac [12], propôs que efeitos de exchange poderiam ser incluídos nesta teoria pela incorporação de um termo derivado da densidade de energia de exchange em um sistema homogêneo. Como podemos observar, todas estas teorias apresentavam algumas dificuldades práticas, mas a experiência que se obteve na resolução de equações tipo Schrödinger, com potenciais efetivos locais aliado ao desenvolvimento dos métodos numéricos e computacionais ao longo dos anos foi decisivo para o desenvolvimento da DFT moderna, que foi sem dúvida o grande salto no estudo de estrutura eletrônica e que por sua importância, será apresentada em um capítulo à parte.

3 *Teoria do Funcional da Densidade*

3.1 Função e Funcional

Antes de falarmos sobre a Teoria do Funcional da Densidade(DFT), vamos primeiro fazer uma diferenciação entre um funcional e uma função . Uma função associa um dado número $f(x)$ a um outro número x , enquanto um funcional associa um número $F[f]$ a uma função $[f]$, ou seja um funcional é uma função de uma função . Por exemplo $E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ é um funcional da função de onda Ψ dando a energia $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$.

3.2 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

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 de camadas atômicas, não prediz ligação molecular e os resultados de cálculos atômicos são muito imprecisos.

Em 1964 a proposta de Hohenberg e Kohn [15] conhecida como Teoria do Funcional da Densidade, (uma boa revisão sobre DFT pode ser encontrada em[17] e nas referências ali citadas) 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 Hohenberg e Kohn pode ser descrita com o auxílio de dois teoremas:

Teorema I: Dado um sistema com N-partículas o potencial externo $v(\vec{r})$ que atua sobre os elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, da mesma forma que a densidade eletrônica do sistema é também um funcional único do potencial externo. Isto pode ser demonstrado por absurdo como 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 autofunção seja Ψ_2 e, admitamos ainda, que estes dois potenciais externos sejam determinados por uma mesma densidade $n(\vec{r})$.

Assim,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (3.1)$$

$$\hat{H}_2 = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_2 \quad (3.2)$$

Teremos

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle \quad (3.3)$$

Mas

$$\hat{H} + \hat{V}_2 - \hat{V} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{V}_2 - \hat{V} \quad (3.4)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_2 + \hat{V} - \hat{V}_2 \quad (3.5)$$

Encontraremos então

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{V} - \hat{V}_2 | \Psi_2 \rangle \quad (3.6)$$

onde $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v(\vec{r})$. Utilizando esta relação na expressão (3.6), teremos

$$E < E_2 + \int [v(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3 \quad (3.7)$$

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

$$E_2 < E + \int [v_2(\vec{r} - v(\vec{r}))n(\vec{r})d^3] \quad (3.8)$$

Somando as equações (3.7) e (3.8), encontraremos

$$E + E_2 < E_2 + E \quad (3.9)$$

A equação acima é claramente uma contradição e nos mostra que dada a densidade eletrônica $n(\vec{r})$, só será possível encontrarmos um único potencial externo $v(\vec{r})$, bem como um único hamiltoniano ligado 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 todos determinados como funcionais da densidade $n(\vec{r})$. Podemos então escrever um funcional da energia total como

$$E_v[n] = T[n] + U_{\text{ext}}[n] + U_{ee}[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d^3r + F_{HK}[n] \quad (3.10)$$

O índice v no 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

$$F_{HK}[n] = T[n] + U_{ee}[n] \quad (3.11)$$

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

$$U_{ee}[n] = J[n] + \lambda \quad (3.12)$$

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 exchange e correlação

E_{xc} . O termo $J[n]$ por sua vez pode ser escrito como

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (3.13)$$

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 de partículas não interagentes. 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 (3.11), para um sistema de partículas interagentes poderia ser então escrito como

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (3.14)$$

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

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + U_{ee}[n] - J[n] \quad (3.15)$$

Esta energia de troca e correlação a princípio não é conhecida e hoje muitos trabalhos ainda estão sendo desenvolvidos na tentativa de se encontrar aproximações satisfatórias para este termo. Algumas destas aproximações serão apresentadas em um capítulo posterior.

O funcional da energia total pode agora ser escrito como

$$E_v[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d^3r + F[n] \quad (3.16)$$

O primeiro termo da equação acima é um potencial externo que representa a interação entre os elétrons e os íons, dependendo portanto da configuração do sistema e é ele quem

determina o hamiltoniano do sistema.

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

$$E_v[n_0] \leq E_v[n'], \quad (3.17)$$

Na equação acima n_0 é a densidade do estado fundamental de um sistema que esteja sobre a influência de um potencial externo $\hat{V}$ e n' é uma outra densidade qualquer. Nela 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 $E_v[n_0] < E_v[n']$

se $n_0 = n'$, então $E_v[n_0] = E_v[n']$

Isto ficará claro no próximo capítulo quando falarmos das equações de Kohn-Sham, no qual será apresentado o processo autoconsistente de minimização do funcional da energia total, equação (3.16).

4 *As equações de Kohn-Sham*

4.1 Introdução

Até meados de 1964 o estudo da estrutura eletrônica da matéria era feito utilizando-se principalmente os modelos de funcionais clássicos de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac, que não apresentavam resultados muito bons quando se necessitava de considerar a interação eletrônica entre as partículas.

Uma outra teoria que também foi bastante utilizada e ainda tem grande aceitação principalmente pelos químicos é a teoria de Hartree-Fock formulada em 1928, e que acabou sendo preterida pelos físicos no tratamento de sistemas cristalinos, dada a dificuldade em sua utilização para sistemas grandes.

A partir de 1964 abriu-se uma nova era para a física, a química e todas as demais áreas interessadas no desvendamento da estrutura eletrônica de materiais. Esta nova era iniciou-se com o surgimento do método de Hohenberg-Kohn que se tornou conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e que, um ano depois, acabou melhorado pelo próprio Kohn juntamente com Sham e que se tornou conhecido como as equações de Kohn-Sham e cujo desenvolvimento é apresentado a seguir.

4.2 Desenvolvendo as equações de Kohn-Sham

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

$$E = \int V(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\tilde{n}(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\tilde{n}] \quad (4.1)$$

Em seguida definiu-se o funcional da densidade $G[\tilde{n}]$ da seguinte forma

$$G[\tilde{n}] \equiv T[\tilde{n}] + E_{xc}[\tilde{n}] \quad (4.2)$$

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 $\tilde{n}(\vec{r})$, que é dada por

$$E_{xc}[\tilde{n}] = \int \tilde{n}(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})] d^3r \quad (4.3)$$

sendo ϵ_{xc} a energia de troca e correlação para um gás de elétrons de densidade uniforme $\tilde{n}$. Substituindo as equações (4.2) e (4.3) na equação (4.1) teremos

$$\begin{aligned} E &= \int V(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\tilde{n}(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ &+ T[\tilde{n}] + \int \tilde{n}(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})] d^3r \end{aligned} \quad (4.4)$$

4.2.1 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 primeiro passo para resolvermos a equação (4.4) é procurarmos a densidade $\tilde{n}(\vec{r})$ que minimize a energia E , de tal forma que $\delta E = 0$ e onde a densidade irá sempre variar obedecendo o seguinte vínculo

$$N = \int \tilde{n}(\vec{r}) d^3r = cte \quad (4.5)$$

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 δE no funcional a partir de uma variação $\delta \tilde{n}(\vec{r})$ na densidade $\tilde{n}(\vec{r})$ e acrescentando o vínculo

(4.5), obtém-se

$$\begin{aligned}\delta E &= \int \delta \tilde{n} \left[V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right. \\ &\quad \left. + \frac{\delta T}{\delta \tilde{n}} + \epsilon_{xc} - \varepsilon \right] d\vec{r} = 0\end{aligned}\quad (4.6)$$

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

$$\tilde{n} = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 = \sum_{i=1}^N \Psi_i^* \Psi_i \quad (4.7)$$

De forma que teremos

$$\delta \tilde{n} = \sum_{i=1}^N \delta \Psi_i^* \Psi_i \quad (4.8)$$

Substituindo (4.8) na equação (4.6) encontraremos

$$\begin{aligned}\delta E &= \sum_i \int \delta \Psi_i^* \left[V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right. \\ &\quad \left. + \frac{\delta T}{\delta \tilde{n}} + \epsilon_{xc} - \varepsilon \right] \Psi_i d^3 r = 0\end{aligned}\quad (4.9)$$

Como a função de onda pode sofrer qualquer variação a única forma de garantir que a equação (4.9) seja sempre igual a zero é tomarmos a seguinte igualdade

$$\left[V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \frac{\delta T}{\delta \tilde{n}} + \epsilon_{xc} - \varepsilon \right] \Psi_i = 0 \quad (4.10)$$

onde

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \epsilon_{xc} \quad (4.11)$$

Onde

$$\epsilon_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})] \quad (4.12)$$

Substituindo a equação (4.11) na equação (4.10) teremos, finalmente,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (4.13)$$

As equações, (4.8), (4.10), (4.13) 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 deverá por sua vez ser substituída na equação (4.7) para dar a densidade eletrônica correta $n(\vec{r})$ para o estado fundamental. Podemos então substituí-la na equação (4.4), para encontrarmos então a energia total do sistema no estado fundamental.

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

Como podemos notar, a simples somatória de todos os autovalores ε_i não nos dará a energia total para o estado fundamental do sistema, uma vez que este termo só apareceu em decorrência do vínculo, (4.5) que se desejava manter, não carregando portanto, nenhuma propriedade física do sistema estudado.

Assim, 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. Logo a seguir apresentamos um modelo de ciclo de autoconsistência para solução das equação de Kohn-Sham [34].

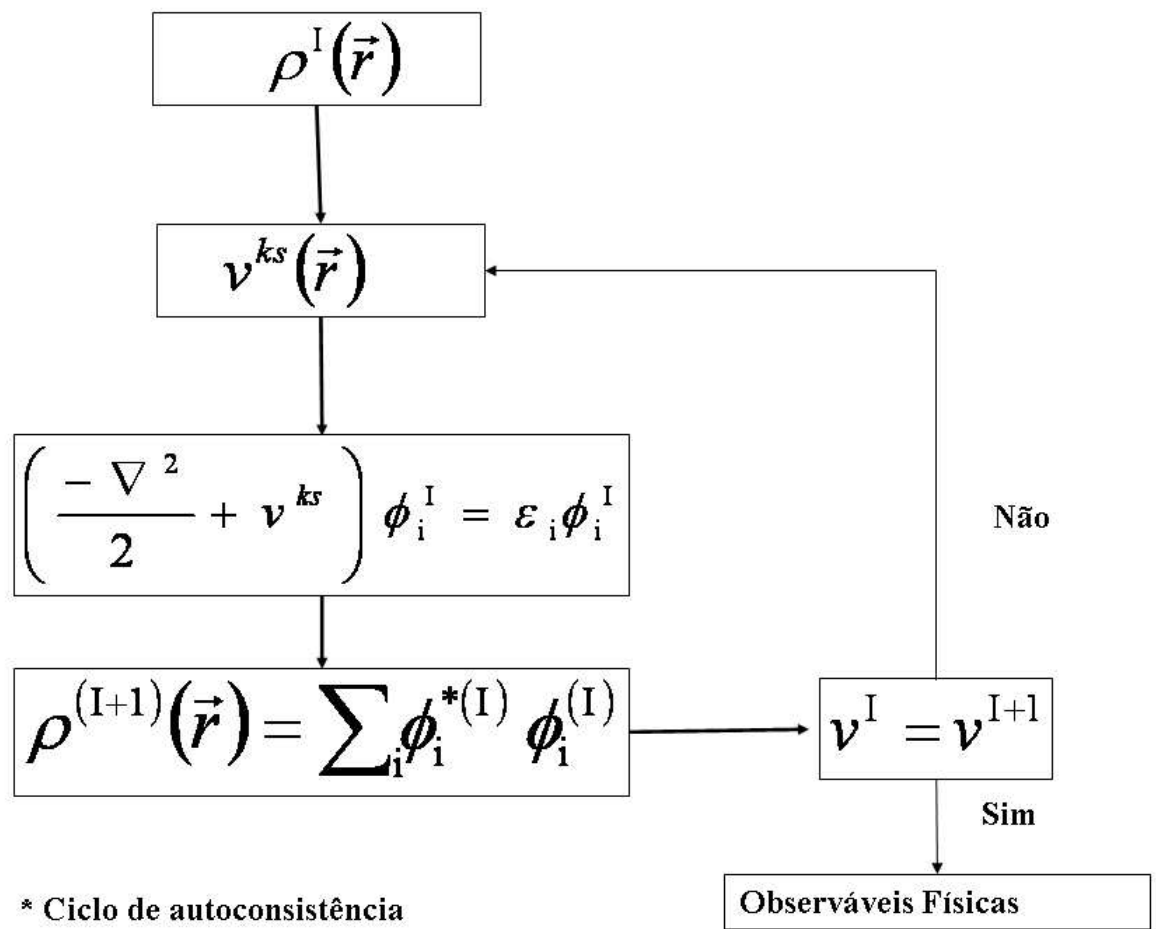


Figura 4: Ciclo de autoconsistência para solução das equação de Kohn-Sham

5 *Aproximações para o termo de exchange-correlação*

A teoria do funcional da densidade (DFT) pode ser considerada como o grande salto no estudo de propriedades eletrônicas de materiais. Porém ainda apresenta algumas dificuldades, a principal delas é como descrever o termo de exchange e correlação. Por isso, desde o seu surgimento várias tentativas vêm sendo feitas no sentido de encontrar aproximações que apresentem resultados satisfatórios. Na física as duas aproximações mais utilizadas hoje em dia são: a Aproximação da densidade local (LDA-*Local Density Approximation*) e a Aproximação do gradiente generalizado (GGA-*Generalized Gradient Approximation*). Por este motivo iremos descrever brevemente cada uma delas.

5.0.2 LDA(Aproximação da Densidade Local)

A LDA é uma aproximação que vem sendo muito utilizada ao longo dos anos. Porém devido principalmente à sua natureza local ela ainda apresenta dificuldades em alguns casos, como nos cálculos de energias de coesão, geometrias de equilíbrio em metais a zero K). Sua validade é maior para sistemas que apresentem pequena variação de densidade e, também, para aqueles sistemas que tenham altas densidades.

Nesta aproximação , o funcional de exchange-correlação pode ser escrito como

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} n(\vec{r}) d^3r \quad (5.1)$$

Nesta equação $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ é a energia de exchange e correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme com densidade n . Isto nos mostra que o problema de elétrons interagentes será solucionado com o auxílio do problema de elétrons não interagentes. O potencial de exchange-correlação assumirá então a seguinte forma:

$$v_{xc}^{\text{LDA}}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad (5.2)$$

A equação de kohn-Sham poderá ser escrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \nabla^2}{m} + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{\text{LDA}}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (5.3)$$

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 exchange-correlação.

A função $\varepsilon_{xc}(n)$ na equação 5.2 pode ser dividida em duas partes, sendo que uma representa apenas o termo de exchange $\varepsilon_x(n)$ e a outra apenas o termo de correlação $\varepsilon_c(n)$, ou

$$\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n) \quad (5.4)$$

A parte de exchange 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

$$\varepsilon_x[(n)] = -C_x [n(\vec{r})]^{\frac{1}{3}} \quad (5.5)$$

com

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.6)$$

$$\varepsilon_x[n] = \frac{-0.4582}{r_s} \quad (5.7)$$

e

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.8)$$

O termo de correlação, por sua vez, é muito difícil de ser determinado e várias pro-

postas têm sido apresentadas no decorrer dos anos em uma tentativa de determiná-lo. Dentre estas tentativas, podemos destacar a proposta de Ceperley e Alder [18] que com a utilização do método de Monte Carlo Quântico (QMC), deram uma significativa contribuição para se chegar ao termo de correlação correto, esta proposta foi mais tarde parametrizada por Perdew e Zunger [19] e é a aproximação utilizada no pacote computacional FHI98, com o qual nós trabalhamos. Para finalizarmos, podemos dizer que quando se aplica LDA no estudo de átomos, moléculas ou sólidos, assume-se que o funcional de energia de exchange-correlação pode ser obtido tomando-se os resultados obtidos para um gás de elétrons uniforme, que é dividido em porções 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 individuais $\varepsilon_c(n)n'(\vec{r})d^3r$.

5.0.3 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 $E_{xc}[n]$ que deveria então ser escrito da seguinte maneira:

$$E_{xc}[n] = \int d^3\vec{r} \{ \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r}) + \varepsilon_{xc}^{(2)}[n(\vec{r})]|\nabla n(\vec{r})|^2 + \dots \} \quad (5.9)$$

Esta é a aproximação que se tornou conhecida como Aproximação da Expansão do Gradiente (GEA-*Generalized Expansion Approximation*). Entretanto por não apresentar resultados satisfatórios, acabou dando lugar a novos trabalhos subseqüentes, desta forma surge então a aproximação conhecida como GGA, na qual, ao contrário da LDA onde só se trabalhava com uma única variável que era a densidade eletrônica, trabalha-se com duas variáveis independentes, que são a densidade eletrônica e o gradiente da densidade. Os termos de energia de exchange e energia de correlação podem ser então escritos como

$$E_x = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_x F(s) \quad (5.10)$$

$$E_c = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) [\varepsilon_c + H(t)] \quad (5.11)$$

onde

$$s = \frac{|\nabla n|}{2K_F n} \quad (5.12)$$

$$t = \frac{|\nabla_n|}{2K_s n} \quad (5.13)$$

sendo que K_F é o vetor de onda de Fermi. K_F e K_S podem ser escritos como

$$K_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (5.14)$$

$$K_s = \left(\frac{4K_F}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.15)$$

Como pode ser observado nas equações (5.10) e (5.11), se $F \rightarrow 1$ e $H \rightarrow 0$, obtém-se novamente a aproximação LDA. Logo, estes são os termos cuja função é incluir na LDA a não localidade da densidade eletrônica. Dentro da aproximação GGA a versão mais utilizada hoje em dia pode ser creditada a Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [20] cujo potencial foi implementado em uma versão discretizada proposta por White e Bird [21]. Na versão PBE todos os parâmetros são constantes fundamentais. Quando se compara LDA e GGA observa-se que a aproximação GGA apresenta algumas vantagens em relação à LDA, as quais estão apresentadas a seguir:

- As energias de atomização de moléculas apresentam resultados melhores na aproximação GGA;
- Para metais alcalinos os parâmetros de rede próximos do valor experimental para a aproximação GGA, enquanto que para a aproximação LDA eles são cerca de 4% menores;
- Nos metais de transição o parâmetro de rede e o módulo de compressibilidade (bulk-modulus) apresentam melhores resultados quando calculados na aproximação GGA.

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 aqueles obtidos na aproximação LDA. Também pode-se observar que apesar dos constantes desenvolvimentos, tanto a aproximação LDA quanto a aproximação GGA, existem situações nas quais ambas podem falhar.

Algumas alternativas para se tentar contornar os problemas apresentados pelas duas teorias seriam: incluir correção de segunda ordem para o gradiente da densidade, conside-

rar uma dependência completamente não local da densidade e considerar funcionais que dependam dos orbitais.

6 *O método do pseudopotencial*

6.1 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 [7, 9] ou na equação de Kohn-Sham KS.

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 [22], apresentou um método que ficou conhecido como Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW-*Orthogonalized Plane Waves*) e que consistia em descrever a função de onda $|\Psi\rangle$ 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,

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle \quad (6.1)$$

ou

$$|\Phi\rangle = |\Psi\rangle - \sum_c b_c |\Phi_c\rangle \quad (6.2)$$

Na equação 6.1 $|\Psi\rangle$ 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 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 6.1 temos $\langle\Phi_c|\Psi\rangle = \langle\Psi|\Phi_c\rangle = 0$

que mostra a ortogonalidade entre $|\Phi_c\rangle$ e $|\Psi\rangle$ ortogonalidade esta que evitava que as funções de onda de caroço e as funções de onda de valência viessem a ser combinações lineares umas das outras. Porém esta ortogonalização provocava a perda da simetria esférica na região do caroço, como consequência os termos que apareciam na equação de Schrödinger apresentavam uma forma bastante complicada, tornando sua interpretação física muito difícil e fazendo com que os cálculos envolvidos ficassem bastante laboriosos. Diante deste impasse, Phillips e Kleinman (PK) [23] e ainda Austin, Heine e Sham[24] apresentaram uma proposta que é considerada como o primeiro pseudopotencial a aparecer na literatura e tinha por base o método OPW e cuja discussão será feita na próxima seção .

6.2 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 da pseudofunção ser bem mais suave do que a função real. Desta forma necessitava-se de um número bem menor 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 $\hat{V}_{\text{eff}}$ menos atrativo, que ficou então conhecido como pseudopotencial. Para entendermos como eles chegaram a esta conclusão partiremos das equações de autovalores

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (6.3)$$

$$\hat{H}|\Phi_c\rangle = \varepsilon_c|\Phi_c\rangle \quad (6.4)$$

Adotando

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle \quad (6.5)$$

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

$$\langle \Phi'_c | \Psi \rangle = \langle \Phi'_c | \Phi \rangle + \sum_c b_c \langle \Phi'_c | \Phi_c \rangle \quad (6.6)$$

Na equação (6.6) 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

$$b_c = -\langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad (6.7)$$

Substituindo na equação (6.3), teremos

$$\hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle = E|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad (6.8)$$

que resulta em

$$\hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c \hat{H}|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle = E|\Phi\rangle - \sum_c E|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad (6.9)$$

utilizando (6.4) na equação (6.9), temos

$$\hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c (E - \varepsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle = E|\Phi\rangle \quad (6.10)$$

Chamando

$$\hat{V}_R = \sum_c (E - \varepsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \quad (6.11)$$

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

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_R)|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (6.12)$$

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

onde $\hat{V} = \hat{V}_c + \hat{V}_v$. 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 (6.11) 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 (6.12), 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, substituiu-se o problema de resolver

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (6.13)$$

pelo problema de resolver

$$\hat{H}^{ps}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (6.14)$$

A vantagem de se utilizar a equação (6.14) ao no lugar da equação (6.13), está no fato da pseudofunção de onda não apresentar nós próximos a origem, o que não ocorre com a função de onda real, o que torna o cálculo 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 conseqüentemente, não era 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 próximo a origem, o que não era nem um pouco desejável.

Durante determinado tempo nenhuma novidade apareceu em termos de pseudopotencial até que no ano de 1979 Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) [25] 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.

Para falarmos destes novos pseudopotenciais faremos primeiro uma exposição das principais idéias empregadas na construção do pseudopotencial de HSC e, em seguida, falaremos mais detalhadamente do pseudopotencial de Troullier-Martins (TM) [27], que

é o pseudopotencial com o qual estamos trabalhando.

6.3 O Pseudopotencial de Hamann, Schlüter e Chiang

Para iniciarem seu trabalho sobre pseudopotencial Hamann, Schlüter e Chiang partiram do princípio de que um pseudopotencial deveria satisfazer as quatro condições descritas abaixo:

1. Para uma dada configuração atômica, os autovalores de energia dos estados de valência do átomo descrito pelo pseudopotencial e do átomo descrito pelo potencial real devem ser iguais.
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 $r > r_c$.

As propriedades (3) e (4) são fundamentais para que o pseudopotencial construído seja transferível. A propriedade (3) garante, pelo teorema de Gauss, que o potencial eletrostático dentro da esfera de raio r_c será igual para a carga real e para a pseudo distribuição de carga, enquanto a propriedade (4) garante que as propriedades de espalhamento do pseudo-átomo e do átomo real serão reproduzidas com erro mínimo nas regiões de energia de interesse. Estes aspectos de transferibilidade podem ser descritos por uma igualdade simples,

$$2\pi \left[(r\varphi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi \right]_R = 4\pi \int_0^R \varphi^2 r^2 dr \quad (6.15)$$

Para construírem pseudopotenciais que satisfizessem as propriedades (1-4), (HSC) apresentaram o seguinte método. Inicialmente realizava-se um cálculo ab-initio com todos os elétrons, em seguida utilizava-se os potenciais $V(r)$ e u_l , sendo que estes potenciais podem ser definidos como um produto de r pela função de onda de valência. Em seguida adotavam uma função de corte $f(x) = f(r/r_d)$ que apresentava as seguintes características: a) vai a 0 quando $x \rightarrow \infty$; b) vai a 1 quando $x \rightarrow 0$, e c) cai rapidamente para $x \sim 1$. Desta forma criava-se o seguinte potencial

$$V_{1l}^{ps}(r) = [1 - f(r/r_{cl})]V(r) + c_l f(r/r_{cl}) \quad (6.16)$$

Este potencial convergia para $V(r)$ se $r > r_c$, e o parâmetro c_l era ajustado de modo que a função de onda suave ω_{1l} da equação radial de Schrödinger com V_{1l}^{ps} tenha energia ϵ_{1l} igual ao valor original ϵ_l , que seria obtido com a função de onda real, a normalização da função ω_{1l} e sua posterior modificação para $\omega_{2l}(r)$, faz com que as 4 condições iniciais sejam satisfeitas. Pouco tempo depois desta proposto de (HSC) surge também a proposta de Brachelet, Hamman e Schlüter [26] que hoje em dia é bastante utilizada. A partir da proposta de (HSC) o pseudopotencial final era então obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger, como mostrado na próxima seção .

6.4 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 Kohn-Sham

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (6.17)$$

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

$$V[\rho; r] = \frac{-Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{xc}(\rho(r)) \quad (6.18)$$

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 exchange-correlação . Desta forma a maioria dos pseudopotenciais são construídos de maneira a satisfazer as quatro condições tomadas como ponto de partida na seção anterior. Se a pseudofunção de onda já está determinada, um pseudopotencial blindado (screened) pode ser obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger (6.17)

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \left[r R_l^{PP}(r) \right] \quad (6.19)$$

Esta inversão na equação radial de Schrödinger 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 exchange-correlação V_{xc}^{PP} do potencial blindado teremos então um pseudopotencial iônico, dado por

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}(r) - V_{xc}^{PP}(r) \quad (6.20)$$

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

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(r) = V_{ion,local}^{PP}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l}(r) \hat{P}_l \quad (6.21)$$

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) [28], resultando em:

$$V_{nonlocal,l}^{KB}(r) = \frac{\left| V_{nonlocal,l}(r) \Phi_l^{PP,0}(r) \right\rangle \left\langle \Phi_l^{PP,0}(r) V_{nonlocal,l}(r) \right|}{\left\langle \Phi_l^{PP,0}(r) \left| V_{nonlocal,l}(r) \right| \Phi_l^{PP,0}(r) \right\rangle} \quad (6.22)$$

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. O fato de se utilizar este procedimento irá representar um grande ganho no tempo computacional dispendido nos cálculos. 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 (com todos os elétrons) 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 desprezarmos a normalização, a função de onda será definida exclusivamente por suas derivadas logarítmicas no ponto r_0 , assim teremos:

$$\left. \frac{d}{dr} \ln [R_l(r, \varepsilon)] \right|_{r=r_0} = \frac{1}{R_l(r, \varepsilon)} \left. \frac{dR_l(r, \varepsilon)}{dr} \right|_{r=r_0} \quad (6.23)$$

Se o pseudopotencial e o potencial com todos os elétrons forem considerados idênticos após um raio de corte r_{cl} então a função de onda com todos os elétrons e a pseudofunção de onda serão iguais após este raio de corte desde que suas derivadas logarítmicas sejam iguais, isto é:

$$\frac{1}{R_l^{PP}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{PP}(r, \varepsilon)}{dr} = \frac{1}{R_l^{AE}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{AE}(r, \varepsilon)}{dr} \quad (6.24)$$

Se o pseudopotencial utilizado for bom a igualdade acima será válida para todas as energias que estejam próximas de ε_l ou acima das energias dos estados de caroço, portanto esta relação 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. A transferibilidade de um pseudopotencial poderia ser aumentada simplesmente por uma diminuição no raio de corte r_{cl} usado para gerar a função de onda, reduzindo assim a diferença entre os resultados obtidos com o pseudopotencial e os cálculos com todos os elétrons, porém se desejarmos obter uma pseudofunção de onda sem nós deveremos ter um raio de corte que esteja acima do último nó da função de onda com todos os elétrons, ou seja não podemos simplesmente diminuir o raio de corte indefinidamente sobre pena de encontrarmos uma pseudofunção de onda que oscile tanto quanto a função de onda real nas proximidades da origem do sistema. Tendo em mente os aspectos discutidos acima Kerker [29] e um pouco mais tarde Troullier e Martins propuseram um método prático de se encontrar pseudopotenciais mais suaves, este método será brevemente discutido logo abaixo.

6.4.1 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 mais tarde 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 ele então definiu pseudofunções de onda da seguinte maneira:

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

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

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i \quad (6.25)$$

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

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

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} . A grande jogada 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 pseudopotencial, usaram como referência a derivada logarítmica do pseudopotencial original 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.

É importante lembrarmos que o pseudopotencial não é único de forma que os raios de corte (r_c) para cada orbital de valência devem ser ajustados de acordo com a aplicação que se deseja dar ao elemento, quanto menor o raio de corte maior será o número de ondas planas necessário na expansão, mas isto fará com que o pseudopotencial gerado se aproxime mais do potencial real, deve-se tomar o cuidado de não se adotar raios de corte muito grandes o que poderia vir a afetar a transferibilidade do pseudopotencial gerado, uma forma de melhorar esta transferibilidade é utilizar ocupações fracionárias para os

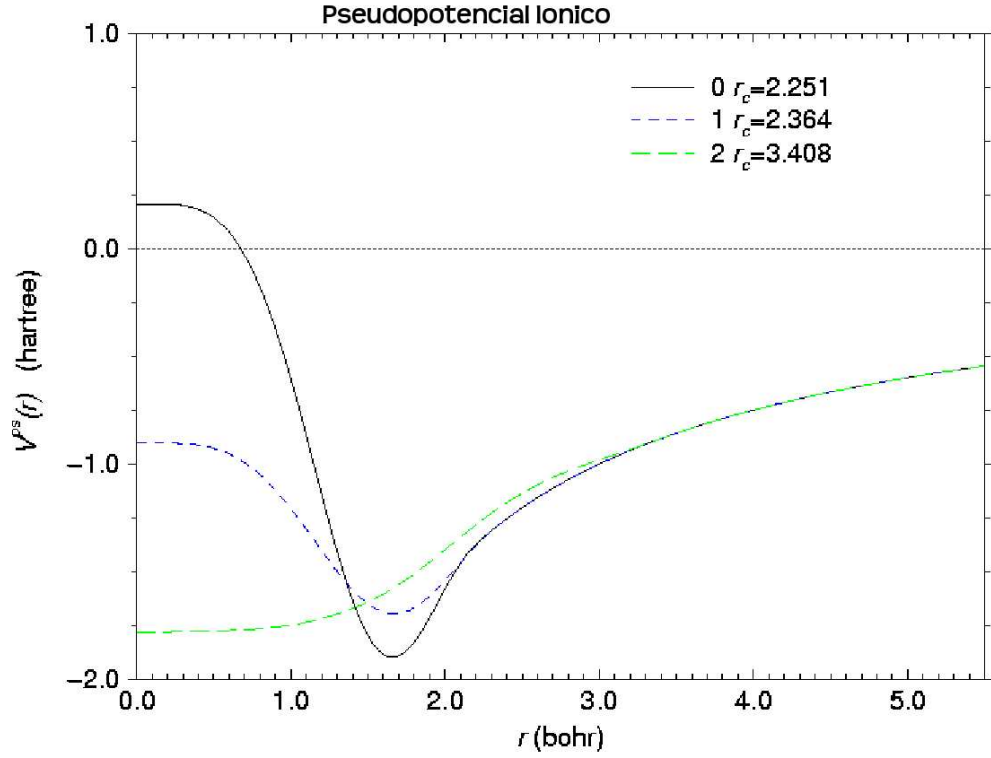


Figura 5: Modelo de um pseudopotencial Iônico para os orbitais s, p, d do Ga

orbitais de valência. Apresentamos a seguir as figuras que representam um pseudopotencial iônico, neste caso gerado pelo método proposto por TM, e ainda uma comparação entre a função de onda com todos os elétrons e a pseudofunção de onda e por último uma comparação entre a derivada logarítmica da função de onda com todos os elétrons e a pseudofunção de onda.

Depois de escolhidos os pseudopotenciais o ideal é necessário que os mesmos sejam testados, verificando-se os resultados que eles apresentam para as propriedades físicas de moléculas ou sólidos estão de acordo com os resultados obtidos experimentalmente. Os pseudopotenciais apresentados acima são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada, uma outra classe de pseudopotenciais que não satisfazem a conservação da norma foi apresentado em 1985 por Vanderbilt [30] e em alguns códigos computacionais é bastante utilizado.

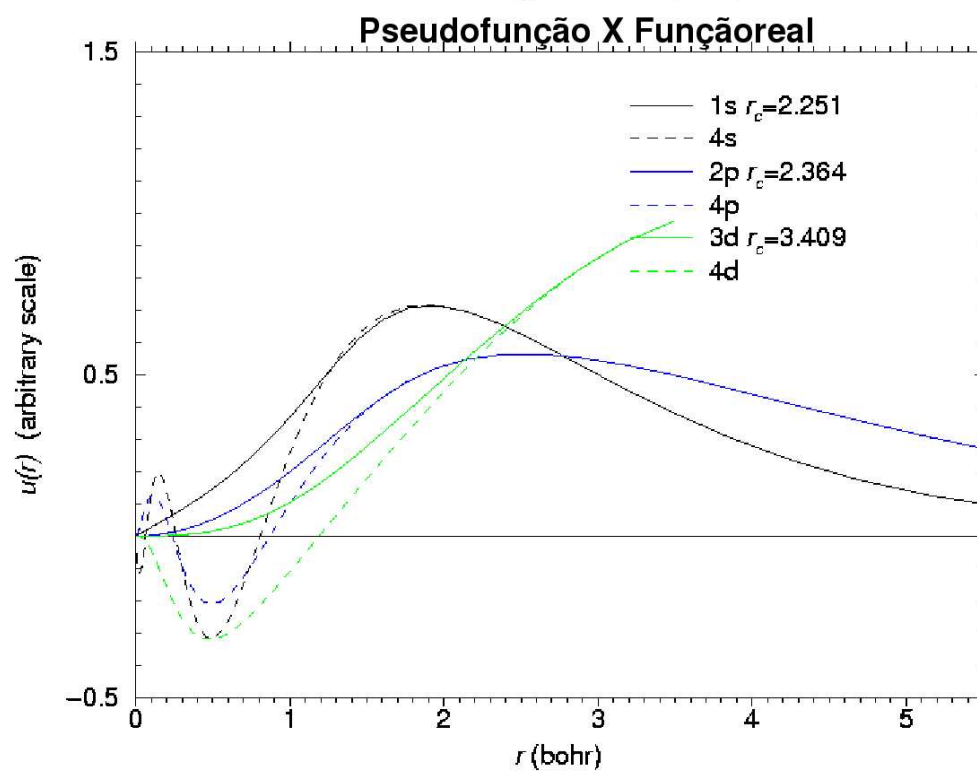


Figura 6: Comparação entre as pseudofunções de onda (linhas tracejadas) e a função de onda com todos os elétrons (linhas cheias)

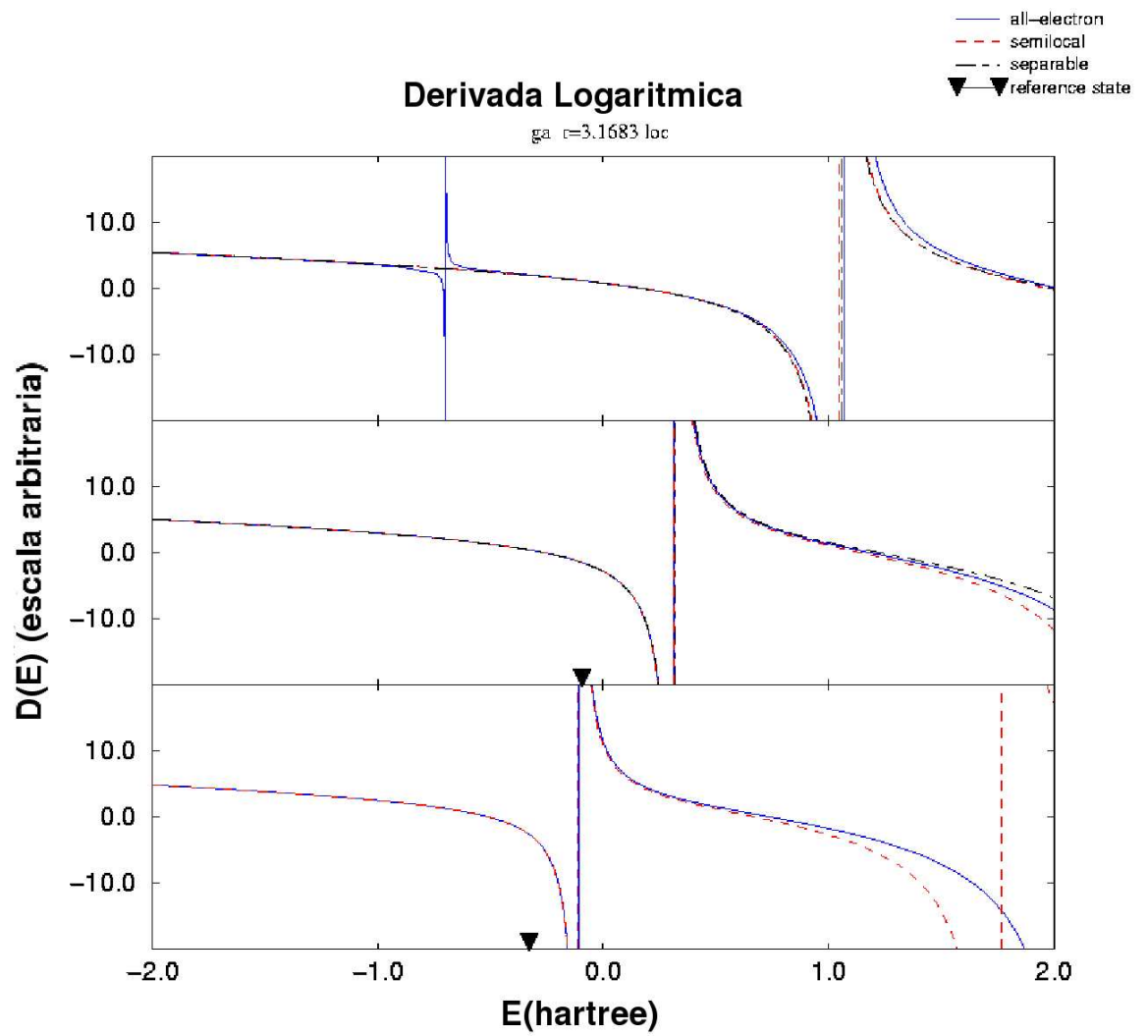


Figura 7: Exemplo, de um gráfico de derivada logarítmica envolvendo os orbitais s, p, d.

7 *O Teorema de Hellmann-Feynman*

7.1 Introdução

A idéia 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.

Pensando desta maneira, Hellmann [31] e Feynman[32] mostraram ainda nos anos 30 que estes problemas poderiam ser resolvidos fazendo um tratamento em que se considerava todas as forças no núcleo atômico de uma molécula como puramente clássicas envolvendo apenas a Lei de Coulomb. Isto exigiria apenas o conhecimento da função de onda para uma dada configuração do sistema. O teorema proposto por eles 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

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (7.1)$$

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 (7.1).

Tomando $\hat{H}\Psi = E\Psi$, e sendo

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \quad (7.2)$$

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

$$+ \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (7.3)$$

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

$$\hat{H}(\lambda)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda) \quad (7.4)$$

pode-se escrever

$$\begin{aligned} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= E(\lambda) \left\langle \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \Psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \right. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Na equação acima os dois primeiros termos são equivalentes a

$$E \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \quad (7.6)$$

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

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (7.7)$$

Em resumo o teorema de Hellmann-Feynman implica que a força que atua em um núcleo que esteja em um sistema qualquer 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.

7.2 Aplicando Hellmann-Feynman dentro da aproximação DFT

O teorema de Hellmann-Feynman equação (7.7) será tomado como ponto de partida para mostrarmos a sua utilização no contexto da teoria do funcional da densidade, sendo que o parâmetro λ estará se referindo às coordenadas nucleares. Tomemos a energia total como descrita a baixo:

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\
&- \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3r
\end{aligned} \tag{7.8}$$

Se considerarmos um deslocamento infinitesimal, $\delta \vec{R}_C$ de um núcleo que se situa em uma dada posição $\vec{R}_C$. Teremos então uma variação δE , para a energia de tal forma que:

$$\begin{aligned}
\delta E &= \delta \vec{R}_C \left[-Z_C \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_C|} d^3r + -Z_C \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_C|} \right] \\
&+ \delta \vec{R}_C \sum_i \int d^3r \left[\left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \psi_i^*(\vec{r}) \right) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) \right. \\
&+ \left. \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \psi_i(\vec{r}) \right) \right] \\
&+ \delta \vec{R}_C \int d^3r \rho(\vec{r}) \left[\int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + v_{xc} \right]
\end{aligned} \tag{7.9}$$

Após alguns procedimentos matemáticos teremos:

$$\begin{aligned}
\delta E &= Z_C \delta \vec{R}_C \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \left[\sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_C|} - \int d^3r \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_C|} \right] \\
&+ \delta \vec{R}_C 2 \sum_i \int \frac{\partial \psi_i^*}{\partial \vec{R}_C} (\hat{h} - \epsilon_i) \psi_i d^3r
\end{aligned} \tag{7.10}$$

A força sobre o núcleo C será:

$$\begin{aligned}
\vec{F}_C &= -\frac{\delta E}{\delta \vec{R}_C} = Z_C \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \left[\sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_C|} - \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_C|} d^3r \right] \\
&+ 2 \sum_i \int \frac{\partial \psi_i^*}{\partial \vec{R}_C} (\hat{h} - \epsilon_i) \psi_i d^3r
\end{aligned} \tag{7.11}$$

O primeiro termo do lado direito da equação acima é a força de Hellman-Feynman $\vec{F}^{HF}$, o segundo termo é um termo que representa uma correção para os casos em que a base utilizada não forma um conjunto completo. No caso em que se trabalha com uma base de ondas planas este termo é zero e teremos:

$$\vec{F}^{HF} = Z_C \nabla_{\vec{R}} U(\vec{R})|_{\vec{R}=\vec{R}_C} \quad (7.12)$$

onde $U(\vec{R})$ será dado por:

$$U(\vec{R}) = - \left[\sum_{\vec{R}_A \neq \vec{R}} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}|} - \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|} d^3r \right] \quad (7.13)$$

8 *Energia no espaço dos momentos*

Uma das grandes questões que envolviam os métodos de cálculo ab-initio era, até o ano de 1979, como calcular a energia total de um sistema atômico. Uma considerável ajuda foi dada neste ano por Ihm, Zunger e Cohen [33], que mostraram que este cálculo poderia ser feito de forma simples no espaço recíproco.

Dentro do formalismo do funcional da densidade e seguindo também o formalismo do pseudopotencial, a energia total de um dado sistema no espaço direto é dada por

$$E_{total} = T + V + \int E_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (8.1)$$

A energia cinética total, T é

$$T = \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) (-\nabla^2) \Psi_i(\vec{r}) d^3r, \quad (8.2)$$

e a energia potencial eletrostática, V é

$$\begin{aligned} V = & \sum_{i,\mu,l} \int \Psi_i^*(\vec{r}) U_{ps,l}(\vec{r} - \vec{R}_\mu) \hat{P} \Psi(\vec{r}) d^3r \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{2\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2} \sum_{\mu,v,\mu \neq v} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_v|} \end{aligned} \quad (8.3)$$

Na equação acima, o primeiro termo representa a energia de interação caroço-valência para um dado pseudopotencial $U_{ps,l}$ não local, em um momento angular l, sendo $\hat{P}$ o operador projeção. O segundo termo representa a energia de interação coulombiana elétron-elétron e o último termo é a energia de interação ion-ion. Na equação (8.1), o último termo representa a energia de troca-correlação.

A equação de Schrödinger de partícula única resultante da aplicação do princípio

variacional na equação (8.1) pode ser escrita como

$$\left(-\nabla^2 + \sum_{\mu,l} U_{ps,l}(\vec{r} - \vec{R}_\mu) \hat{P} + \int 2\rho(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'| d^3r' + \mu_{xc}(\vec{r})\right) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (8.4)$$

Uma simplificação da equação (8.1) será obtida se cada um dos termos for expandido em termos de ondas planas, de forma que as funções de onda utilizadas passam a ser descritas da forma

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{K}_j + \vec{G}) \exp(i(\vec{K}_j + \vec{G}) \cdot \vec{r}), \quad (8.5)$$

O potencial coulombiano eletrônico e a densidade de carga no espaço recíproco poderá então ser definido como

$$V_{Coul}(\vec{G}) = \frac{1}{v} \int V_{Coul}(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d^3r, \quad (8.6)$$

$$\rho(\vec{G}) = \frac{1}{v} \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d^3r, \quad (8.7)$$

Utilizando a equação de Poisson, obtém-se

$$V_{Coul}(\vec{G}) = \frac{8\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (8.8)$$

Considerando Ω o volume total do sistema, N o número total de átomos e $v = \Omega/N$, os termos da equação 8.1 podem ser escritos como

$$\frac{1}{2} \int \frac{2\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' = \frac{1}{2} \Omega \sum_{\vec{G}} V_{Coul}(\vec{G}) \rho(\vec{G}), \quad (8.9)$$

$$\mu_{xc}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \mu_{xc}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (8.10)$$

$$\sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) (-\nabla^2) \Psi_i(\vec{r}) d^3r = \Omega \sum_{i,\vec{G}} |C(\vec{K}_i + \vec{G})|^2 (\vec{K}_i + \vec{G})^2. \quad (8.11)$$

O primeiro termo do lado esquerdo da equação (8.3) (termo referente aos pseudopotenciais), será escrito como, no espaço recíproco, como

$$\Omega \left(\sum_{\vec{G}} S(\vec{G}) \tilde{U}_{ps}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} C_i^*(\vec{K} + \vec{G}) C_i(\vec{K} + \vec{G}) S(\vec{G} - \vec{G}') \tilde{U}_{ps,l}(\vec{K} + \vec{G}, \vec{K} + \vec{G}') \right), \quad (8.12)$$

onde

$$S(\vec{G} - \vec{G}') = \sum_{\mu} \exp[-i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{R}_{\mu}] \quad (8.13)$$

é o fator de estrutura, $\tilde{U}_{ps}(\vec{G})$ é a parte local, ou de longo alcance, do pseudopotencial e $\tilde{U}_{ps,l}(\vec{K} + \vec{G}, \vec{K} + \vec{G}')$ é a parte não local, ou de curto alcance, do pseudopotencial.

A equação de Schrödinger para uma única partícula (8.4) será, no espaço recíproco, igual a

$$\sum_{\vec{G}'} [(\vec{K}_i + \vec{G}')^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{\vec{G}\vec{G}'}^i] \Psi(\vec{K}_i + \vec{G}') = \epsilon \Psi(\vec{K}_i + \vec{G}) \quad (8.14)$$

sendo que $V_{\vec{G}\vec{G}'}^i$ é igual a

$$\begin{aligned} V_{\vec{G}\vec{G}'}^i &= V_{Coul}(\vec{G}' - \vec{G}) + \mu_{xc}(\vec{G}' - \vec{G}) + S(\vec{G}' - \vec{G}) [U_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \\ &+ \sum_l U'_{ps,l,k_i+\vec{G},k_i+\vec{G}'}]. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Após algumas manipulações matemáticas, conclui-se que a energia total do sistema no espaço recíproco será escrita como

$$\begin{aligned} E_{total} &= \sum_i \epsilon_i - \Omega \left[\frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V_{Coul}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{G}} \mu_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|} \end{aligned} \quad (8.16)$$

Na equação acima, os termos $V_{Coul}(0)$, $U_{ps} = 0$ e $\sum_{\mu \neq \nu} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|}$ são termos que divergem individualmente. Para que esta equação possa ser aplicada computacionalmente é preciso que se faça alguns ajustes matemáticos. A maneira de fazer isto pode ser encontrada no artigo original de Ihm et.al [33] e também na referência [34].

9 *Reconstrução e relaxação*

Ao se fazer estudos de superfícies de materiais de uma maneira geral devemos levar em consideração dois aspectos principais que podem ocorrer: são eles a reconstrução e a relaxação. Quando a superfície se forma, as interações, entre os átomos do plano superior e os átomos do segundo plano podem ser modificadas. De forma que o sistema tende a buscar uma nova posição de equilíbrio, ocorrendo então rearranjos nas posições dos átomos. Estes rearranjos, por sua vez, resultarão em uma expansão ou compressão da separação interplanar dos planos da superfície na direção normal, sendo que não necessariamente irá ocorrer uma mudança na periodicidade da rede. Este fenômeno é conhecido como relaxação.

A reconstrução, por sua vez, introduz uma mudança na periodicidade lateral da superfície e também provoca relaxações simultâneas. Isto ocorre porque ao se formar a superfície ocorrerá um desemparelhamento de elétrons (formação de *dangling-bonds*) o que tornará a superfície instável resultando em uma grande energia livre. Na tentativa de minimizar esta energia, os átomos irão se rearranjar de forma a tornar esta superfície estável. Isto geralmente leva a formação de complicadas estruturas, todas elas tendendo a diminuir o número de *dangling-bonds*.

A busca de uma explicação concreta do motivo de se ocorrer a reconstrução envolveu vários estudos no decorrer dos anos, e certas características gerais foram tomadas como princípios, que permitem tanto uma melhor interpretação das características de estruturas já conhecidas, como também propor novos modelos de estruturas (reconstruções).

Estes princípios gerais foram reduzidos a cinco por Duke[35], e são apresentados aqui de maneira resumida.

Princípio I: A reconstrução tende a saturar os *dangling-bonds* da superfície via rehibridização ou então pela conversão destes em estados eletrônicos não ligantes;

Princípio II: Em alguns casos as superfícies podem baixar suas energias por meio de relaxações atômicas;

Princípio III: A estrutura observada deverá ter a mais baixa energia estrutural cineticamente acessível sobre qualquer condição de preparação ;

Princípio IV: Superfícies tendem a ser autocompensadas (eletricamente neutras);

Princípio V: Para uma dada superfície estequiométrica, a geometria atômica será determinada primeiramente por uma rehibridização induzindo diminuição das banda associadas aos *dangling-bonds* dos ânions.

Estes princípios são hoje bastante utilizados, seja quando se estuda reconstruções de materiais do grupo IV, ou ainda compostos dos grupos II-VI e III-V.

O princípio IV é a chamada regra de contagem de eletrons (ECM-*Electron Counting Model*) e é utilizado como ponto de partida para a determinação da estrutura de algumas superfícies reconstruídas, entretanto o que se observa é que nem todas as reconstruções satisfazem este princípio.

9.1 Um pequeno histórico da reconstrução

Questões a respeito da natureza da estrutura atômica de superfícies iniciaram-se com o primeiro estudo de difração eletrônica, que mostrava que em geral, as superfícies de muitos metais e semicondutores são reconstruídas.

A primeira observação de uma superfície reconstruída foi feita por Schlier e Farnsworth [36] no ano de 1959, que observaram por meio de estudos (LEED-*Low Energy Electron Diffraction*) uma reconstrução 2x1 para o Si(001). Três anos mais tarde, Lander e Morrison [38] mostraram que a baixas temperaturas poderia ocorrer uma reconstrução com uma periodicidade c-4x2 para esse material. A partir desta observação a superfície 2x1 foi tomada como sendo resultado de dimerização dos átomos da superfície, enquanto a reconstrução c-4x2 seria resultado da formação de vacâncias.

Nos anos 60 teve início a investigação da geometria atômica de superfícies dos semicondutores (TCC-*Tetrahedrally Coordinated Compound*), com a investigação de superfícies (111) de semicondutores do grupo III-V, com estruturas cristalinas tipo zincblende. Justamente neste ano de 1960 Haneman realizou estudos das superfícies do InSb e GaSb que eram preparadas por bombardeamento de íons de argônio e recozimento (IBA). Neste período houve uma evolução muito grande no estudo de superfícies (110), enquanto que o estudo das superfícies de baixo índice só começou com o desenvolvimento da técnica de MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) pioneiramente implantada por Cho[39] e Arthur[40], por

volta dos anos 70. Esta técnica levou a observação de complexas seqüências de reconstruções e ainda nos anos 70, novas técnicas experimentais e teóricas para o estudo de superfícies tiveram um grande progresso. Dentre estas, pode-se citar a espectroscopia de fotoemissão no ultravioleta (UPS-*Ultraviolet photoemission spectroscopy*) para estudos de bandas de valência e Angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) para estruturas de bandas. Algumas técnicas utilizando varredura de fotoenergia também foram desenvolvidas dentre as quais (PYS-*Partial yield spectroscopy*) e (CIS-*Constant initial state spectroscopy*), as quais serviam para investigar estados vazios acima e abaixo do nível de vácuo e (CFS-*Constant final state spectroscopy*), que descrevia a densidade inicial de estados ocupados.

Efeitos de tunabilidade também aumentou o poder de discriminação entre efeitos de *bulk* e de superfície.

Algumas técnicas teóricas para determinação ab-initio de estrutura eletrônica também foram desenvolvidas nesta época, porém o alto custo computacional só permitiu que fossem utilizadas de maneira poderosa a partir dos anos 80. Modelos teóricos para minimização da energia do estado fundamental foram desenvolvidos nos anos 70 e aplicadas com grande sucesso para a determinação da geometria atômica e estrutura eletrônica de TCC.

A partir do ano de 1985, o desenvolvimento da técnica de microscopia de tunelamento eletrônico (STM-*Scanning Tunneling Microscopy*) ofereceu novas possibilidades para o estudo de superfícies, permitindo não somente a visualização real de intrigantes arranjos atômicos em grandes células unitárias, bem como a mensuração simultânea das propriedades eletrônicas destas superfícies com resolução atômica. Todo este desenvolvimento nas técnicas experimentais e teóricas, aliado ao desenvolvimento computacional é que nos permite hoje fazer estudos completos (práticos e teóricos) de novos materiais, bem como propiciou um maior entendimento dos processos envolvidos na criação de novas estruturas.

10 O GaSb e sua história

A história da caracterização estrutural do GaSb começou no ano de 1926 quando Goldschmidt, [41] sintetizou-o e, pela primeira vez, determinou seu parâmetro de rede [42]. Desde então, diversos outros trabalhos experimentais foram realizados, possibilitando uma determinação mais precisa do parâmetro de rede desse composto. Nos anos que se seguiram, o desenvolvimento de diversos trabalhos experimentais resultaram na descoberta completa das propriedades do GaSb bulk.

Hoje, sabe-se que o GaSb é um cristal com estrutura *zincblende*, com parâmetro da rede de 6,0959 Å, o que permite a combinação de vários componentes ternários e quaternários, cujos *gaps* irão varrer um intervalo spectral de 0,3 a 1,58 eV, ou seja, comprimentos de onda de 0,8 a 4,3 μm . Quando não dopado, o GaSb é um material tipo p, com uma concentração de buracos da ordem de $10^{16} cm^{-3}$, sendo que uma possível causa destes defeitos seria a presença de átomos de Ga em sítios de Sb. A partir de resultados de espectroscopia de fotoluminescência a 2K, estima-se que o seu *gap* direto na temperatura 0K seja de cerca de 0,822 eV e, a uma temperatura de 300K, esse *gap* possui o valor de 0,725 eV. Sua ionicidade é igual a 0,33.

10.1 Possibilidades de aplicação

As estruturas baseadas em Gasb mostram uma grande possibilidade de aplicação em dispositivos opto-eletrônicos, tais como laser diodos com baixa voltagem de saída [44, 45], fotodetetores com alta eficiência quântica, dispositivos de alta frequência, super redes com propriedades ópticas e de transporte ajustadas [43], podendo ainda vir a ser utilizado em células foto e termovoltáicas de alta eficiência.

Pelo fato de apresentar uma maior limitação na mobilidade eletrônica do que a apresentada pelo GaAs, torna-se ainda de potencial interesse na fabricação de dispositivos microondas. Além disso, o GaSb pode ser utilizado em sensores de imagens na região do infravermelho, na detecção de gases, no monitoramento da poluição ambiental e, ainda,

em aplicações médicas e biológicas próximas ao regime do infravermelho.

10.2 As superfícies GaSb(001)

Por volta do final dos anos 50 e início dos anos 60 teve início o estudo de superfícies semicondutoras, pois já se avistavam as possibilidades de aplicações futuras para essas estruturas, uma vez que, com a miniaturização dos componentes utilizados pela indústria eletrônica, cada vez mais as superfícies assumiriam um papel de de ponta.

No início, o estudo de superfícies semicondutoras tetragonais estava mais voltado ao estudo do Si, do Ge e do GaAs. Além disso, a direção de crescimento da superfície preferida para se estudar era a [111]. Dessa forma, estruturas crescidas no plano (100) foram preteridas inicialmente, pela dificuldade de se enxergar reconstruções e relaxações neste plano.

A superfície GaSb(100) se encaixou perfeitamente nesse grupo de esquecidos, até que na década de 70 surgem alguns trabalhos [46, 47] que passam a estudar a influência do Sb em superfícies III-V (100). Nestes estudos, verificou-se que a presença de Sb nestas superfícies induzia o surgimento de estados vazios próximos ao fundo da banda de condução, e estes estados, além de não serem observados na superfície GaSb(110), também não eram observados para o As. Este seu trabalho foi importante também por mostrar que estes estados não seriam provenientes apenas dos cátions como se pensava até então e que a presença de Sb nas superfícies de GaSb(100), GaAs(100) e InAs(100) poderia dar origem a novas reconstruções.

A existência destes estados vazios, provenientes dos ânions da superfície, pode ser entendido ao se pensar que os dois orbitais pendentes que antes faziam uma hibridização do tipo sp^3 vão se rehibridizar para formar um orbital perpendicular a superfície (p_z -tipo ligações pendentes) e um orbital paralelo a superfície (p_Y) dirigido ao longo da direção de quebra das ligações. Se esta superfície for terminada em ânions(grupo V), cada átomo contribui com $\frac{5}{2}$ elétrons para serem distribuídos nestes orbitais, sendo que dois irão preencher o orbital de mais baixa energia p_z e o restante irá para os orbitais p_Y que serão $\frac{1}{4}$ ocupados. Assim, deve ocorrer um *overlap* entre orbitais (ligações) de modo a ser energeticamente mais favorável para a formação das superfícies. Para superfícies terminadas em cátions também valem argumentos semelhantes, com o orbital p_z ficando com ocupação $\frac{3}{4}$ e o orbital p_Y ficando completamente vazio. Se a transição metal-isolante for tomada como o principal mecanismo de formação de superfícies GaSb(001), a recon-

strução só poderá ser explicada se considerarmos a presença de vacâncias na superfície, e o número de vacâncias permitidas para que se chegue a um número par de elétrons por célula unitária é muito limitado.

As bandas vazias e as cheias não serão energeticamente separadas devido a reconstrução. Se formos comparar a superfície do GaAs com a superfície do GaSb notaremos que para o GaAs os estados completos e os estados vazios são espacialmente separados com o pico do espectro de perda de energia chegando a um máximo para densidades de átomos de Ga e de As iguais na superfície. No GaSb, os estados derivados dos estados de superfície, sejam vazios ou cheios, podem ser obtidos do Sb. Conseqüentemente, a intensidade dos picos será proporcional a densidade de átomos de Sb na superfície.

Nas superfícies (100) o papel do Sb é induzir estados vazios e localizados que serão fracamente degenerados com os estados de superfície derivados dos cátions e se encontram perto ou muito pouco acima do início da banda de condução. Esta localização limita o *overlap* com estados da banda de condução provenientes do *bulk* e conseqüentemente, contribui para o aumento do espectro de excitação.

As Figuras 8, 9, 10 e 11 ilustram a formação de orbitais híbridos e as geometrias de ligação formadas como conseqüência da interação destes orbitais. Todas as figuras foram coletadas da Internet e mais informações a respeito de orbitais moleculares, hibridização e rehibridização podem ser encontradas nas seguintes referências [49]

Na Figura 8 apresentamos o modelo de formação de orbitais do tipo sp^3 como resultado da interação de orbitais s e p.

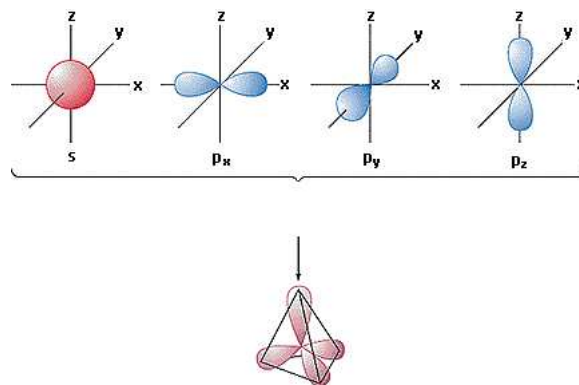


Figura 8: Modelo esquemático representando a formação de orbitais do tipo sp^3 , a partir da interação de um orbital s e três orbitais p.

Na Figura 9 está ilustrada a formação de ligações do tipo π ligante e anti-ligante, a partir da interação lateral de orbitais do tipo $2P_x$.

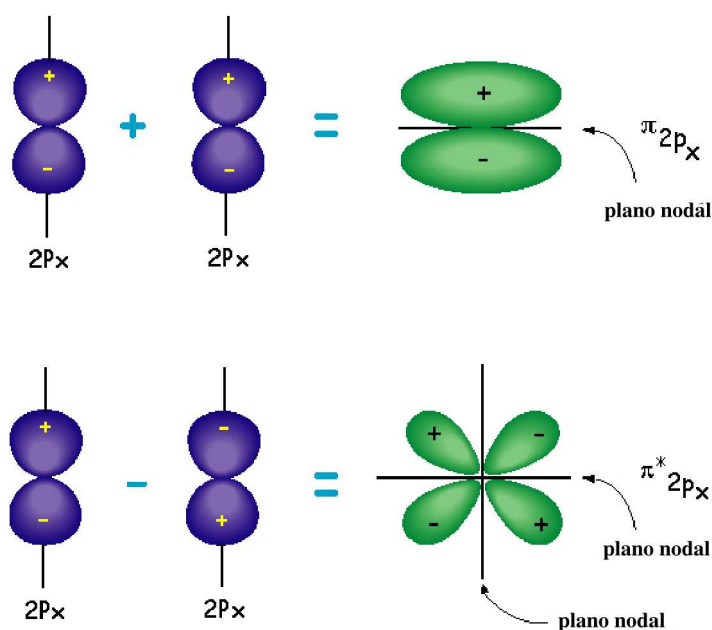


Figura 9: Formação de ligações do tipo π ligante e anti-ligante, a partir de orbitais do tipo $2P_x$.

A Figura 10 ilustra a formação das ligações do tipo σ ligante e anti-ligante, a partir da interação de orbitais do tipo $2P_z$.

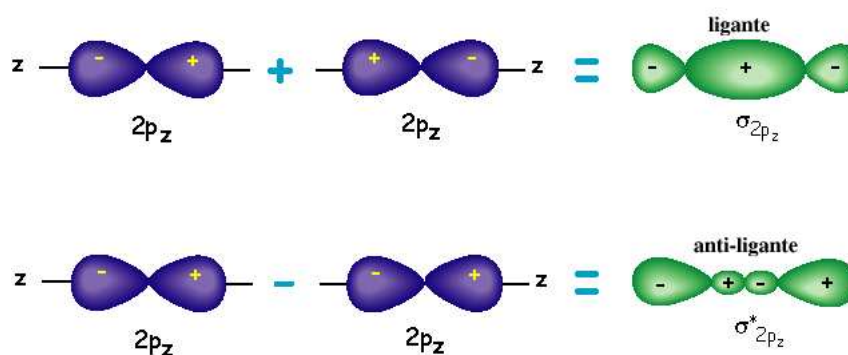


Figura 10: Formação de ligações do tipo σ ligante e anti-ligante, a partir de orbitais $2P_z$.

Finalmente, na Figura 11, nós temos um modelo que ilustra a formação das várias geometrias de ligação conforme se varia o número de orbitais híbridos presentes em cada uma delas.

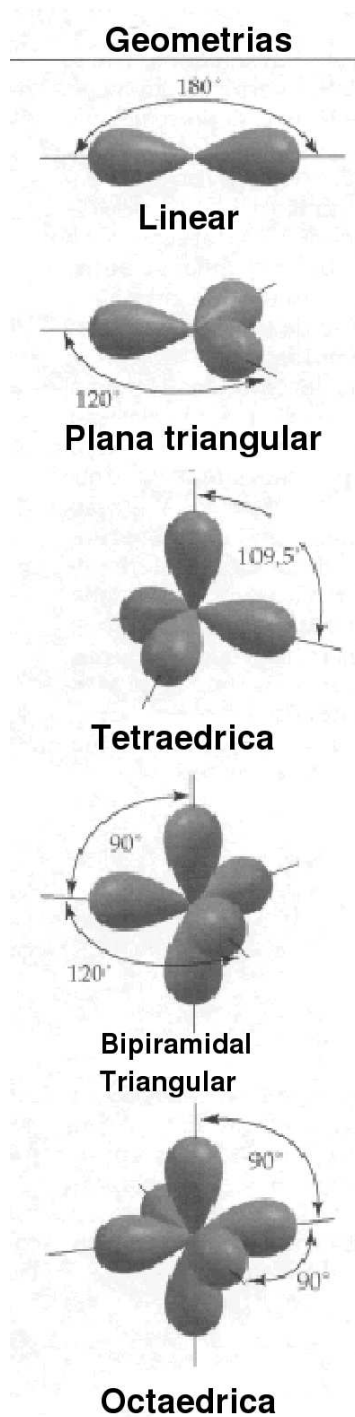


Figura 11: Modelo esquemático representando a formação de várias geometrias de ligação, de acordo com o número de orbitais híbridos.

10.3 A reconstrução c(2x6) no GaSb(001)

A história da reconstrução c(2x6) em GaSb(001) teve seu início no final da década de 1970, devido aos trabalhos experimentais desenvolvidos por Ludeke [46, 47, 48]. A partir de análises espectroscópicas de superfícies de GaSb(100), crescidas por epitaxia por feixes moleculares (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*) e analisadas por espectroscopia de perda de energia de elétrons (*electron – energy – loss spectroscopy*) e Auger, Ludeke observou padrões de reconstrução c(2x6) nas superfícies terminadas por Sb.

Em 1990, Franklin et. al. [50] utilizando difração de elétrons de alta energia (HEED - *High-Energy Electron Diffraction*), microscopia de tunelamento de varredura (STM - *Scanning Tunneling Microscopy*) e espectroscopia de fotoemissão de radiação síncrotron em amostras crescidas por MBE, demonstraram que o GaSb poderia apresentar várias reconstruções, dependendo da temperatura na qual era preparado, observando que, para temperaturas acima de 460°C , poderia haver reconstruções (1x3), (2x3) ou c(2x6). Entretanto, ele ainda não era capaz de diferenciar essas duas últimas reconstruções, dada a pouca diferença existente entre elas. O seu padrão HEED sempre apresentava uma possível estrutura c(2x6) e ele nunca conseguiu visualizar a (2x3). Sua estrutura c(2x6) apresentava na camada de superfície, tanto átomos de Ga, como átomos de Sb, sendo $\frac{2}{3}$ de monocamada (ML) de Sb e $\frac{1}{3}$ ML de Ga. Suas observações sugeriam que cada átomo do segundo plano estava ligado a dois dímeros de Sb da superfície e a 2 átomos de Ga do terceiro plano.

Para obter suas imagens de STM ele utilizava uma voltagem entre -30 e 125 mV e uma corrente de tunelamento entre 0,2 e 0,6 μA . Cada monocamada de Ga ou Sb apresentava cerca de $5,38 \times 10^{14}$ átomos por cm^2 . Naquela época, Franklin acreditava que a superfície (1x3) era terminada em Sb devido apenas as condições de preparação da amostra.

Um ano mais tarde, Dumas et. al. [51] publicaram um trabalho no qual apresentavam uma possível forma de proteger a superfície do GaSb contra contaminação durante o processo de transporte. Essa técnica consistia em colocar, sobre a superfície já crescida, várias camadas de Sb (*capping*) e depois retirá-las em uma câmara de ultra-vácuo, de forma que a superfície estaria completamente protegida. Seus estudos utilizando difração de elétrons de baixa energia (LEED - *Low-Energy Electron Diffraction*), apresentavam um padrão (2x3)/c(2x6) enquanto que, por HEED ele observava um padrão (1x3). É interessante notar que todas essas reconstruções foram observadas por ele a uma temperatura de 300°C , o que contrariava as observações de Franklin.

Ainda em 1991, J. Olde et. al. [52] apresentaram um estudo no qual a superfície do GaSb(001) era preparada por bombardeamento de íons e recozimento térmico (*annealing*), onde ele esperava confirmar os modelos propostos por Franklin, bem como propor modelos alternativos. Seus estudos demonstraram que as figuras de difração poderiam ser observadas em qualquer temperatura, em um intervalo de aproximadamente 350°C até aproximadamente 500°C . Em seus estudos ele realizou também cálculos utilizando o método do pseudopotencial empírico, mas ele e seus colaboradores também não conseguiram distinguir a reconstrução (2x3) da reconstrução (2x6).

Por um longo período nenhum outro trabalho envolvendo reconstruções na superfície do GaSb(001) foi publicado até que, em meados de 1995, Sieger et. al. [1] apresentaram um trabalho experimental onde concluíam que, definitivamente, as reconstruções (1x3), (2x3) e c(2x6) eram distintas. Mostraram também que, no caso da reconstrução (1x3), existia mesmo a presença de átomos de Ga na camada de superfície, juntamente com átomos de Sb. Os átomos de Ga corresponderiam a $\frac{1}{3}$ dos átomos da superfície.

A superfície (2x6) podia ser conseguida de duas formas distintas: a primeira, seria terminá-la com um fluxo de Sb em uma temperatura entre 400 e 450°C após o processo de MBE ter sido concluído e a outra, seria realizar um recozimento térmico em uma superfície com reconstrução c(2x10) à temperatura de 440°C , por um intervalo de tempo de 10 minutos. Durante seu trabalho eles observaram que havia uma pequena emissão no nível de Fermi o que os levou a sugerir que essas superfícies fossem metálicas.

Ainda em 1995, C. Goletti et. al. [53] apresentaram resultados de seus estudos experimentais de uma superfície preparada por *decapping* de Sb e encontraram resultados em boa concordância com aqueles propostos por Dumas para a reconstrução c(2x6). Observaram ainda que os estados vazios se encontravam apenas 0,15 eV acima do máximo da banda de valência (VBM), o que reforça a idéia de Sieger de que essa superfície é metálica.

Pouco tempo depois, o último trabalho conhecido sobre a reconstrução c(2x6) em GaSb(001) foi publicado por U. Resch-Esser et. al. [54]. Por meio de análises LEED em uma amostra dopada tipo-p e crescida sobre um substrato de GaAs, conseguiram enxergar a reconstrução c(2x6) a uma temperatura de 450°C . É interessante observar que, em seu trabalho, em nenhum momento ele cita o trabalho de Sieger.

11 *Dados de entrada e resultados preliminares*

11.1 Escolha dos parâmetros iniciais de cálculo

O nosso trabalho se iniciou com os testes dos pseudopotenciais iônicos do Ga e Sb a serem utilizados no estudo da superfícies GaSb(001)-(2x6). O primeiro teste realizado consistiu em determinarmos os parâmetros de rede para as estrutura cristalina do Ga e do Sb. Para tanto, verificarmos a variação da energia total dessas estruturas em função da variação do parâmetro da rede (a_0). Com este procedimento determinamos os parâmetros de rede teóricos para cada cristal e comparamos com os valores experimentais.

Para o cristal de Ga, consideramos uma célula ortorrômbica contendo oito átomos por célula unitária, Figura 12, sendo que duas das dimensões da célula foram colocadas em termos da outra dimensão (aqui denominada a_0), a qual foi apropriadamente variada.

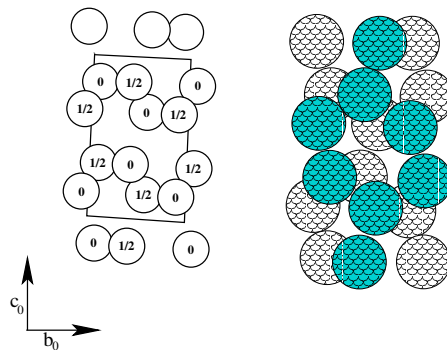


Figura 12: Estrutura ortorrômbica do Ga projetada no plano formado pelos eixos b_0 e c_0 de acordo com a referência [55].

Como a princípio não sabíamos qual energia de corte deveríamos utilizar, começamos nosso estudo com a busca de uma energia de corte que desse uma boa convergência para o Ga-bulk.

A Figura 13 mostra a variação da energia total em função da energia de corte. Da

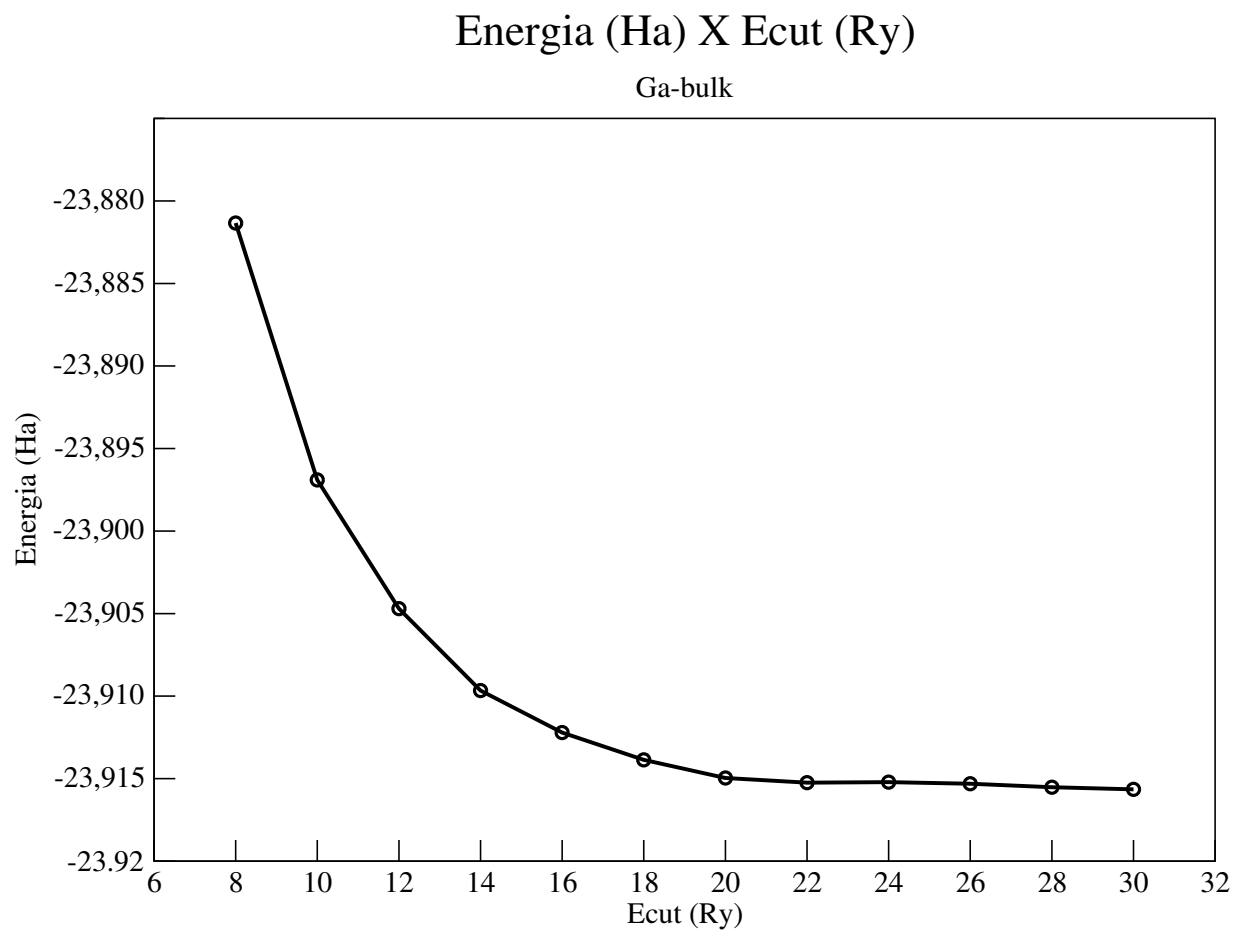


Figura 13: Variação da energia total para o Ga em função da energia de corte, utilizando o parâmetro de rede experimental ($4,51\text{\AA}$).

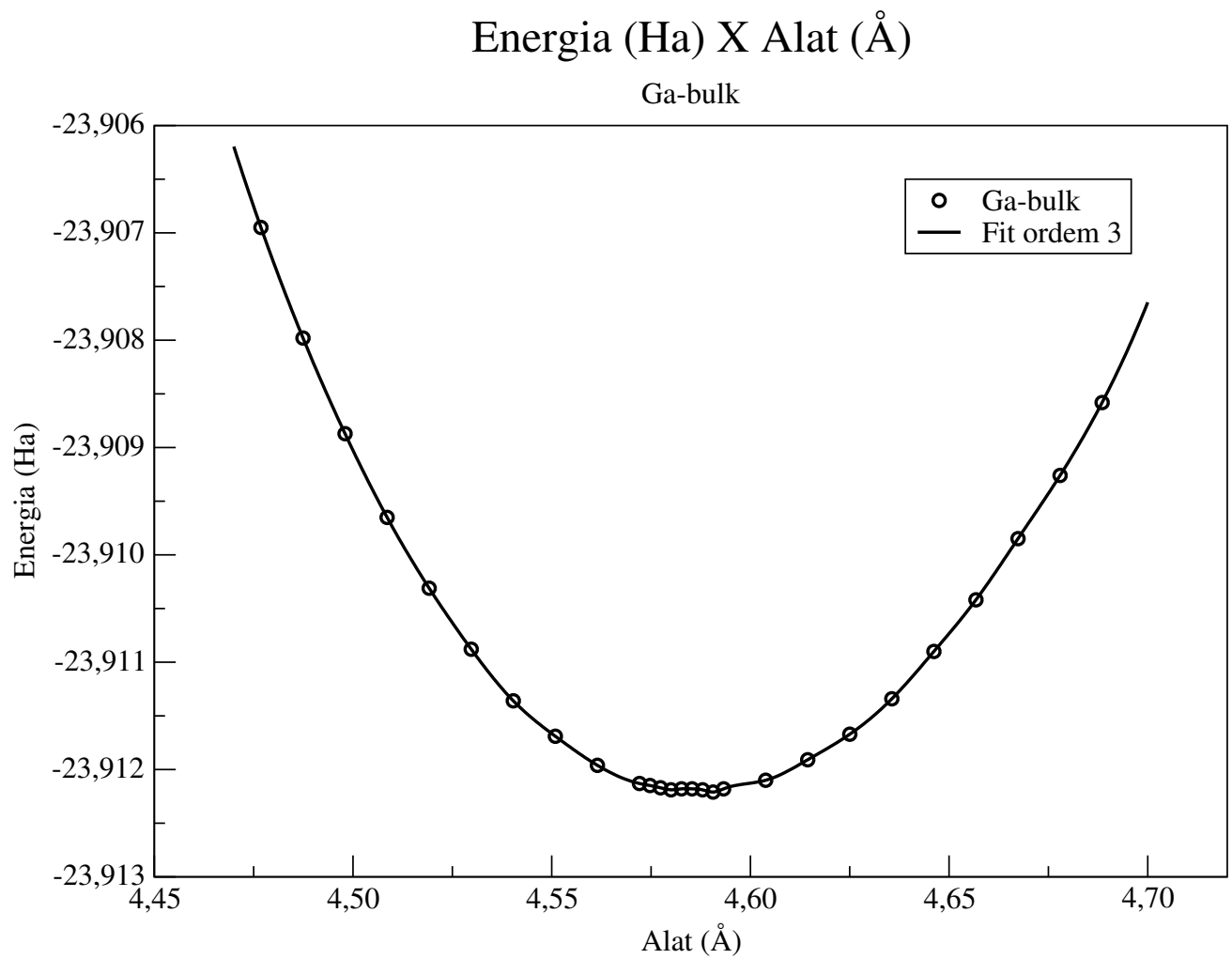


Figura 14: Variação da energia total para o Ga em função do parâmetro da rede, para uma energia de corte de 16Ry.

análise da curva apresentada, observa-se que uma energia de corte de 16Ry já fornece uma convergência satisfatória, diferindo em 0,07 eV com relação ao valor da energia convergida, sendo que esta diferença é para uma célula contendo 8 átomos. Adotamos, portanto, esta energia de corte e partimos para o cálculo do parâmetro de rede teórico.

A figura 14 mostra a variação da energia total do cristal de Ga em função do parâmetro de rede para uma energia de corte de 16Ry que foi obtida anteriormente. Da análise da curva apresentada naquele gráfico obtém-se o valor 4,59 Å para o parâmetro de rede do Ga, o qual difere de 1,77% do valor experimental, que é igual a 4,51 Å. Assim, como estamos utilizando pseudopotenciais GGA, gerados pelo procedimento de Troullier-Martins, esse resultado para o parâmetro de rede teórico ligeiramente maior do que o valor experimental é esperado e, pela pequena diferença apresentada, pode-se concluir que o pseudopotencial iônico do Ga descreve bem a estrutura atômica desse cristal. Os nossos cálculos foram efetuados mantendo-se fixa a razão c_0/a_0 e variando-se o valor de a_0 uma vez que em testes preliminares uma variação em c_0/a_0 praticamente não provocou alteração nos autovalores de energia e nem no mínimo para o parâmetro da rede.

Para o Sb, foi considerada a sua estrutura romboédrica mostrada na figura 15.

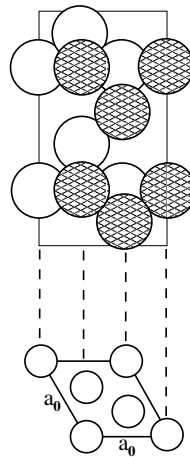


Figura 15: Projeções da estrutura romboédrica do Sb, de acordo com a referência [55].

A variação da energia total desse cristal em função do parâmetro de rede está mostrada na Figura 17.(b), que fornece o valor teórico de 4,38 Å para o parâmetro de rede desse cristal, o qual difere de 1,62% do respectivo valor experimental (4,31Å), cujo valor também foi considerado satisfatório para os presentes cálculos.

Após termos feito os cálculos das estruturas cristalinas do Ga e do Sb começamos então a estudar a transferibilidade dos pseudopotenciais atômicos para o caso do composto

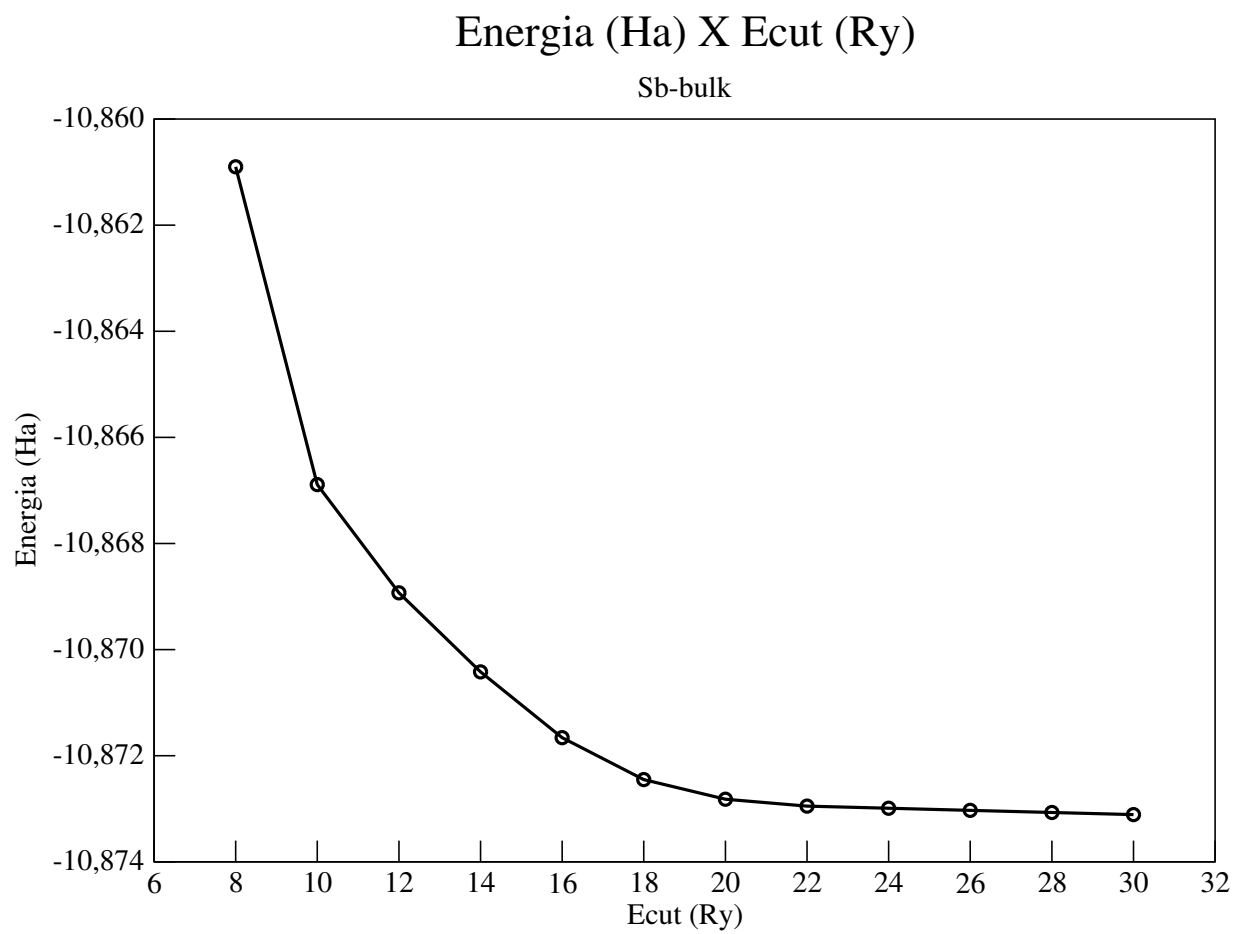


Figura 16: Variação da energia total para o Sb em função da energia de corte, utilizando um parâmetro de rede igual a 4,31Å.

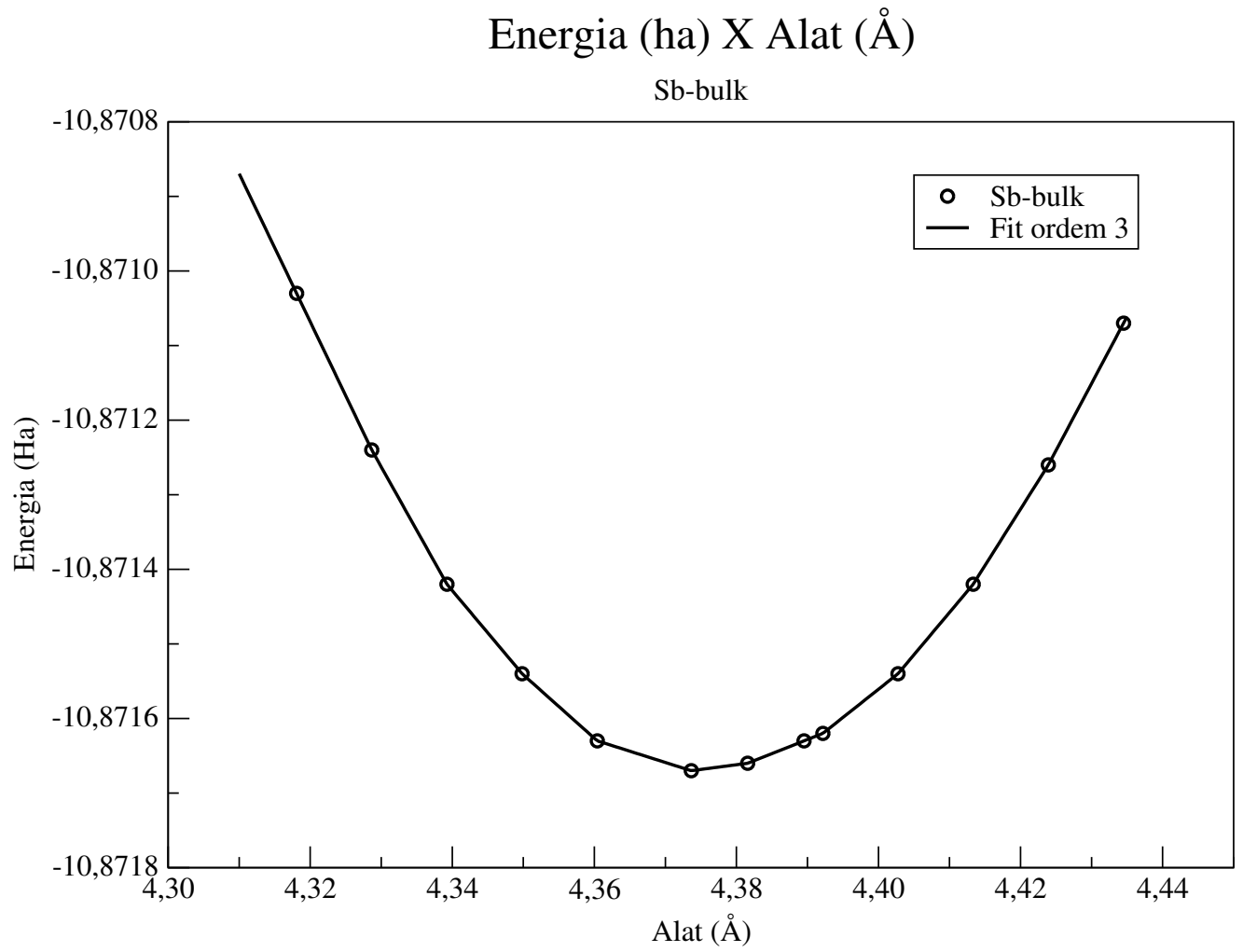


Figura 17: Variação da energia total para o Sb em função do parâmetro da rede para o Sb-bulk, para uma energia de corte igual a 16 Ry.

GaSb, realizando o mesmo tipo de estudo de minimização da energia total para esse composto.

AA Figura 18 mostra a curva obtida para a energia total do GaSb *bulk*, na estrutura *zincblende*, com dois átomos na base e uma energia de corte de 16Ry.

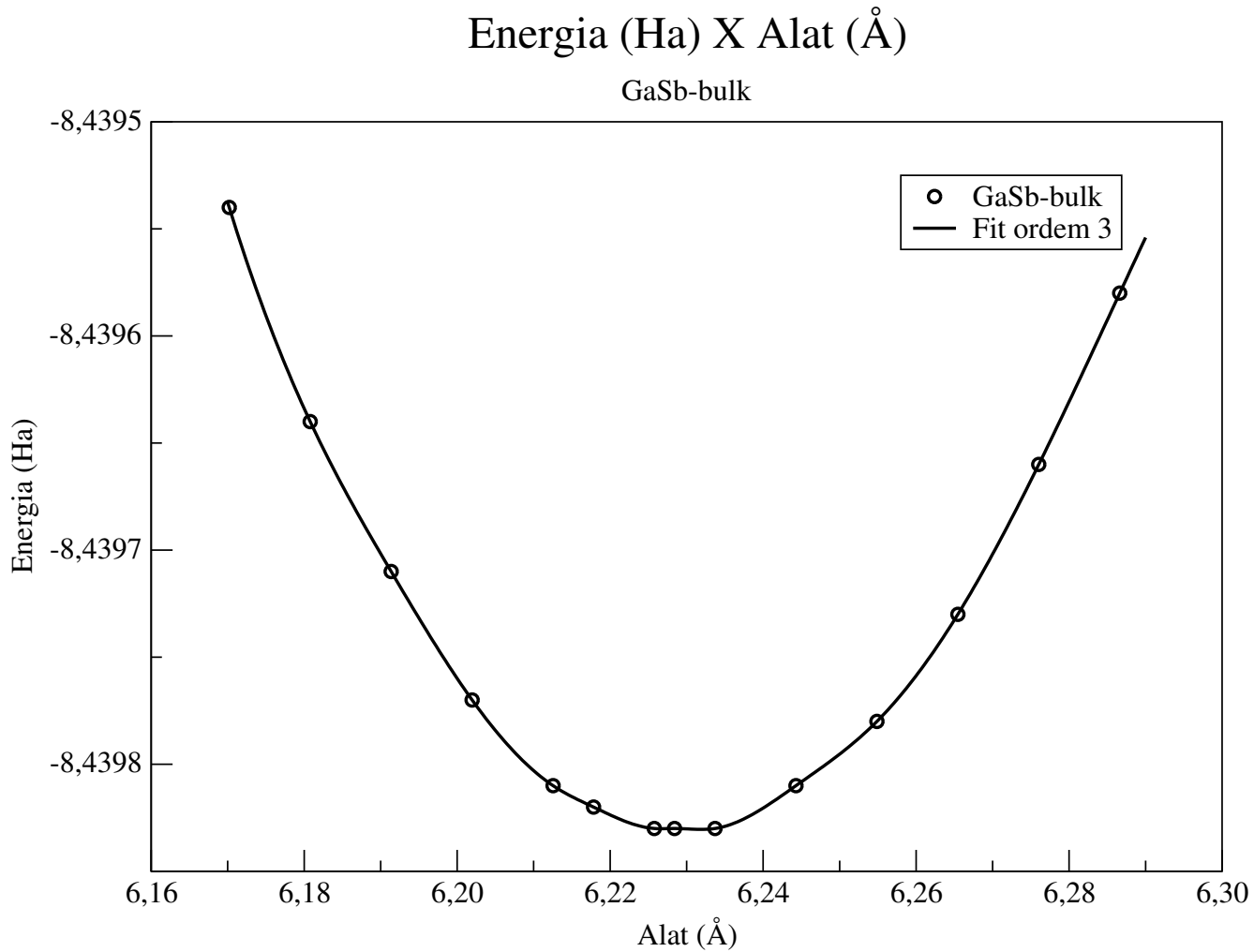


Figura 18: Variação da energia total em função do parâmetro da rede para o GaSb-bulk, utilizando os pseudopotenciais TM atômicos e uma energia de corte de 16 Ry.

No gráfico da figura 18 observamos um mínimo de energia para um parâmetro de rede igual a 6,23 Å que é cerca de 2,09% maior do que o valor experimental (6,0959 Å). Uma diferença de até 3% é aceitável para a aproximação GGA.

Em seguida, utilizando o parâmetro de rede de equilíbrio encontrado, de 6,23Å realizamos um estudo da convergência da energia total do GaSb *bulk* com relação a energia de corte (E_{cut}), a qual define a quantidade de ondas planas presentes na expansão da função

de onda eletrônica. A Figura 19 apresenta o gráfico com a variação da energia total do GaSb em função da energia de corte (em unidades de Ry).

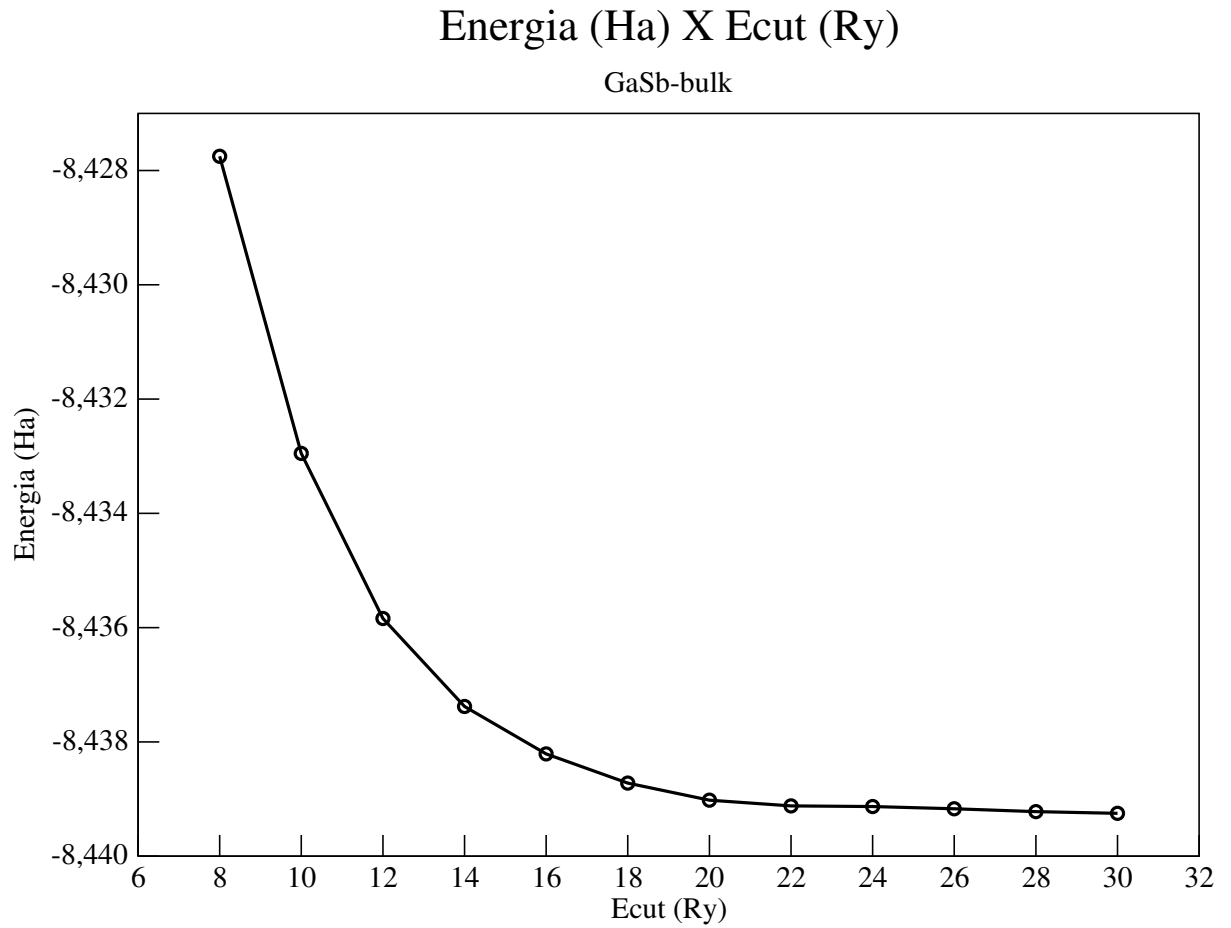


Figura 19: Energias totais em função da energia de corte para o GaSb-bulk, utilizando o parâmetro de rede de equilíbrio.

A partir do gráfico da Figura 19, podemos perceber que uma energia de corte menor do que 16 Ry produz uma diferença maior do que 27 meV em relação a energia convergida (que ocorre para uma energia de corte de cerca de 30 Ry) para o GaSb bulk. Entretanto, como estaremos trabalhando com uma estrutura grande no estudo da superfície GaSb(001)-2x6, o que nos deixa limitado em termos de processamento computacional, optamos trabalhar com uma energia de corte igual a 16 Ry, que significa uma diferença de 27 meV da energia total convergida para o cálculo da estrutura *zincblende* do GaSb, com dois átomos.

A determinação da estrutura de faixas de energias do GaSb *bulk*, para o parâmetro de rede de equilíbrio e $E_{\text{cut}} = 16$ Ry, está mostrada na Figura 20. O *gap* direto de energia obtido foi de 0,68 eV, que corresponde a cerca de 83% do valor experimental (0,822 eV). Esse valor bem menor do *gap* de energia em relação ao valor experimental é característico de cálculos DFT, que apresentam valores até 50% menores do que os valores experimentais.

Das análises do parâmetro da rede do GaSb e da sua estrutura de faixas de energia, pode-se concluir que os pseudopotenciais iônicos do Ga e do Sb, assim como a energia de corte de 16 Ry, são apropriados para o estudo do cristal GaSb e, portanto, para as reconstruções 2x6 na superfície (001) desse material.

11.2 Células para a Representação das Reconstruções 2x6 na Superfície GaSb(001)

A célula *zincblende* da estrutura do GaSb *bulk* está representada na Figura 21, mostrando as direções $[1\ 1\ 0]$, $[1\ -1\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$, que são as direções utilizadas nos presentes cálculos.

Para a simulação da superfície (001) utiliza-se uma célula tetragonal (*slab*) com os seus eixos orientados nas direções $[1\ 1\ 0]$ e $[1\ -1\ 0]$, para minimizar o volume da célula unitária.

Assim, a célula utilizada para estudar as reconstruções 2x6 é conforme apresentada na Figura 22.

Em nosso caso, o (*slab*) continha 3 planos atômicos de Sb intercalados por 3 planos atômicos de Ga, terminado na parte inferior por um plano de Ga, conforme Figura 23. Para simular a reconstrução 2x6 foi acrescentado um plano na parte superior, com átomos de Sb, formando a dupla camada de Sb na superfície. Além disso, incluiu-se uma região de vácuo correspondente a 6 planos atômicos (cerca de 9,35Å).

Estrutura de Faixas do GaSb

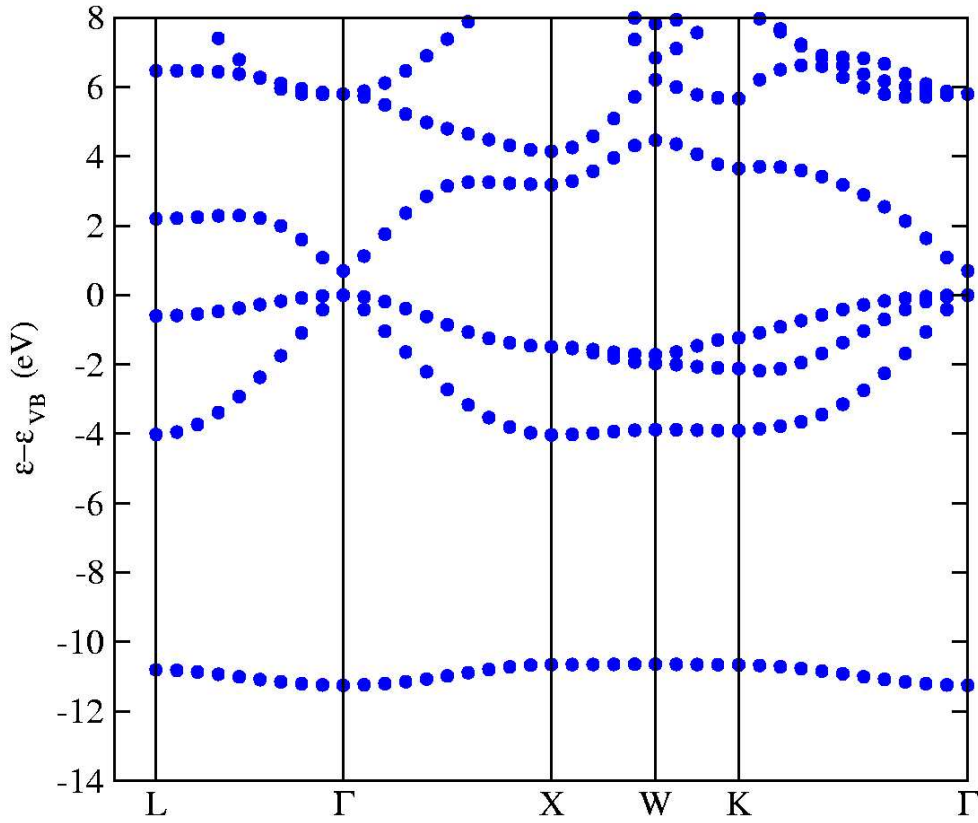


Figura 20: Estrutura de faixas de energia do GaSb *bulk*, para $E_{cut} = 16$ Ry e $a_0 = 6,23$ Å.

Com o objetivo de saturar as ligações pendentes dos átomos de Ga na camada inferior, foram adicionados pseudo-átomos de H, com ocupações fracionárias de carga, correspondentes a $1.25e$, sendo e a carga do elétron.

11.2.1 Alguns resultados preliminares

Inicialmente, analisamos a convergência da energia total do *slab* adotado para a simulação da superfície GaSb(001)-c(2x6), com relação a energia de corte e quantidade de pontos k's para o mapeamento da Zona de Brillouin. Consideramos o modelo de Sieger para essa superfície [1], que representa o único modelo proposto para essa reconstrução, a partir de resultados experimentais.

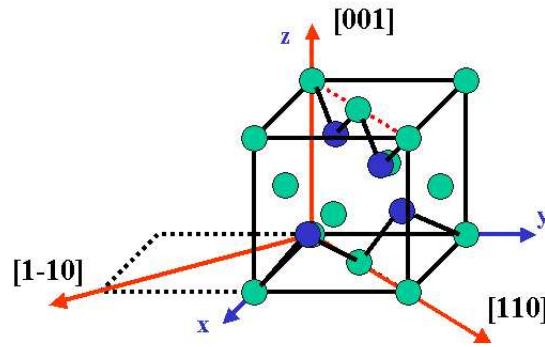


Figura 21: Célula unitária de uma estrutura *zincblende*.

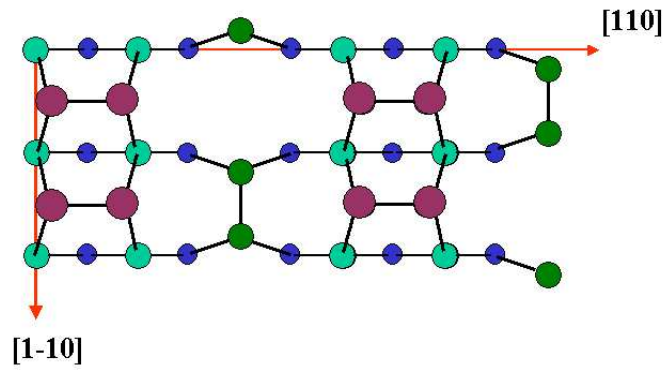


Figura 22: Célula unitária (*slab*) para simulação da superfície (001), vista de topo.

Os resultados obtidos para as energias totais dessa reconstrução, em função da energia de corte (E_{cut}) e da quantidade dos pontos k 's, estão apresentados na Tabela 1.

Os resultados da tabela 1 nos mostram que para uma energia de corte (E_{cut}) de 16 Ry existe uma diferença de energia de 0,085 eV por átomo quando comparado com um cálculo utilizando um E_{cut} de 20 Ry. A princípio somos então tentados a adotar um E_{cut} até maior do que 20Ry. Porém, a demanda computacional por memória RAM, chegando facilmente próximo de 1Gb para um E_{cut} de 16Ry e, ainda, o tempo demandado no cálculo

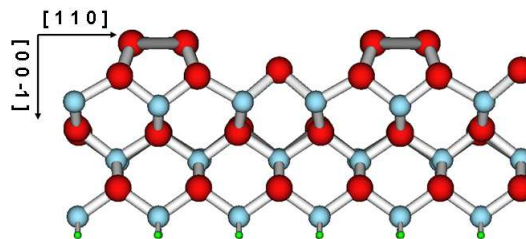


Figura 23: Célula unitária para simulação da superfície (001) livre, com as esferas escuras representando os átomos de Sb e as esferas claras representando os átomos de Ga.

Tabela 1: Convergência da energia total para o modelo de Sieger.

Estudo da convergência da energia total para o modelo de Sieger			
Ecut(Ry)	Pontos Ks	Energia Total(Ha)	Energia por átomo(Ha)
12	4	-367,902567	-3,537524
16	4	-368,49077	-3,543180
16	6	-368,49349	-3,543206
20	4	-368,81820	-3,546329
24	4	-369,01257	-3,548197

Tabela 2: Energias totais para os modelos de Sieger, M-I e M-II

Energias totais para os modelos de Sieger, Modelo I (M-I) e Modelo II (M-II)					
Modelo	N. Ga	N. Sb	Pontos Ks	Energ. Total(Ha)	Energ. por átomo(Ha)
Sieger	36	44	4	-368,49077	-3,543180
M-II	36	42	4	-357,59362	-3,505820
M-I	36	44	4	-368,461098	-3,542895

autoconsistente, que estava sempre variando entre 45-50 dias, fez com que adotássemos para as demais estruturas uma energia de corte de 16 Ry e que realizássemos os demais estudos na estrutura de Sieger utilizando 16 Ry.

Os resultados apontam também que o erro cometido quando se varia o número de pontos k's de 4 para 6 é da ordem de $7 \times 10^{-4} eV$ por átomo, o que nos permite trabalhar com apenas 4 pontos. Assim, foram adotados como padrão para todos os cálculos das superfícies 2×6 Ecut = 16 Ry e 4 pontos k's.

As energias totais para os modelos estudados, e o número de átomos de Ga e Sb de cada um deles estão sintetizados na Tabela 2.

11.2.2 Estudo das Geometrias Atômicas de Equilíbrio para as Reconstruções (2x6)

Inicialmente estudamos a geometria de equilíbrio da reconstrução proposta por Sieger.

Na Figuras 24 e 25 estão representados os principais comprimentos de ligação e distâncias interatômicas para essa reconstrução.

A análise da Figura 24 mostra que todos os dímeros se formam de maneira muito simétrica, com os átomos de Sb dos dímeros da superfície separados de 2,91 Å e com os

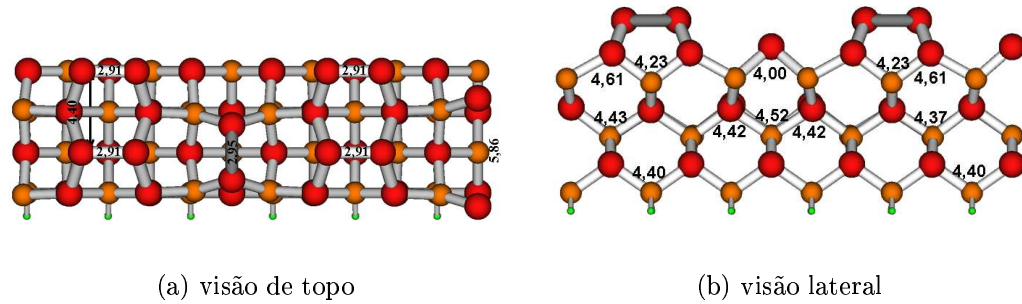


Figura 24: Modelo de Sieger com os respectivos comprimentos de ligação , (a) visto de topo e (b) visto de lado. Todas as medidas em Å.

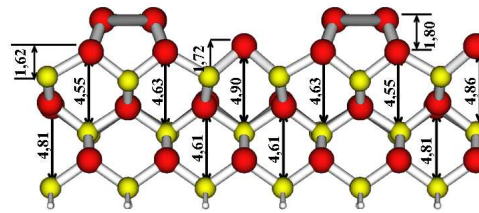


Figura 25: Modelo de Sieger com as respectivas distâncias interplanares. Todas as medidas em Å.

átomos de Sb dos dímeros da camada sub-superficial separados por 2,95 Å. A distância entre os dímeros da superfície na direção $[1 -1 0]$ é de 4,40 Å o que significa que não há relaxamento dos átomos de Sb desses dímeros na direção $[1 -1 0]$, em relação as suas posições no *bulk*.

Da figura (25) tem-se que a altura dos dímeros da superfície em relação à segunda camada atômica é de 1,80 Å que é 0,25 Å maior do que a distância entre os planos atômicos de Ga e os planos atômicos de Sb na região de *bulk* (1,55 Å). O aumento dessa distância interplanar da dupla camada de Sb já era esperado, uma vez que os átomos de Sb possuem raios covalentes maiores do que o raio covalente do Ga.

Os dímeros de Sb da camada sub-superficial estão situados em um plano 1,72 Å acima da camada atômica de Ga (terceira camada), sendo esse valor 0,17 Å maior do que a distância interplanar Sb-Ga na região de *bulk*.

O comprimento das ligações dos dímeros Sb-Sb da camada de superfície é de 2,91 Å que é 0,11 Å maior do que a soma dos raios covalentes do Sb (2,80 Å). Na camada sub-superficial, os comprimentos das ligações Sb(2a camada)-Ga(3a camada) são de 2,71 Å cerca de 0,05 Å maior do que a soma dos raios covalentes do Ga e Sb (2,66 Å).

Nas figuras (26) e (27) são apresentados os comprimentos de ligação para o modelo

M-II.

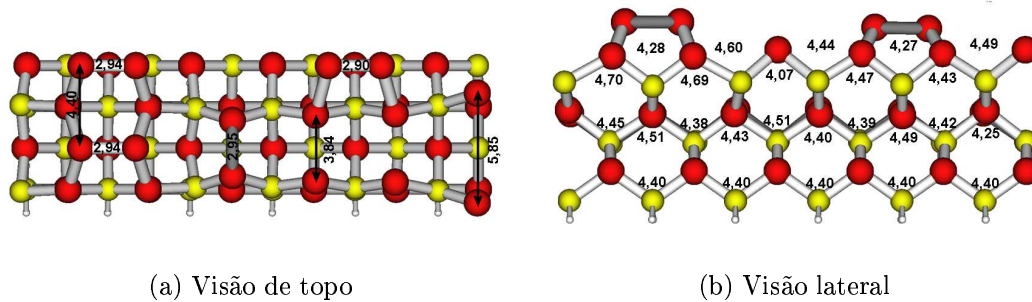


Figura 26: Modelo II (M-II) com os respectivos comprimentos de ligação, (a) visto de topo e (b) visto lateralmente.

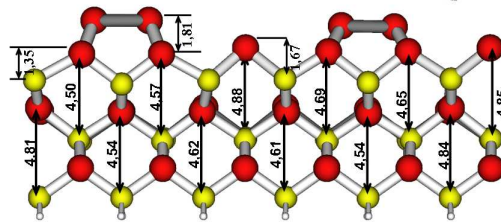


Figura 27: Modelo II (M-II) com os comprimentos de ligação interplanar

A análise da Figura (26) mostra que os dímeros que se encontram próximos irão se formar de maneira simétrica, com os átomos de Sb dos dímeros da superfície separados de 2,94 Å o dímero que aparece sozinho no entanto tem os átomos de Sb separados por 2,90 Å e com os átomos de Sb dos dímeros da camada sub-superficial separados por 2,95 Å. A distância entre os dímeros da superfície é de 4,400 Å o que significa que não há relaxamento dos átomos de Sb desses dímeros na direção $[1 -1 0]$, em relação às suas posições no *bulk*.

A altura dos dímeros da superfície em relação à segunda camada atômica é de aproximadamente 1,81 Å. O aumento dessa distância interplanar da dupla camada de Sb já era esperado, uma vez que os átomos de Sb possuem raios covalentes maiores do que o raio covalente do Ga.

Os dímeros de Sb da camada sub-superficial estão situados em um plano 1,67 Å acima da camada atômica de Ga (terceira camada), sendo esse valor 0,12 Å maior do que a distância interplanar Sb-Ga na região de *bulk*.

O comprimento das ligações dos dímeros da camada de superfície é de 2,94 Å que é 0,14 Å maior do que a soma dos raios covalentes do Sb (2,8 Å). Para o dímero que aparece

isolado esta distância é de 2,90 Å sendo portanto 0,101 Å maior do que a soma dos raios covalentes do Sb. Na camada sub-superficial, os comprimentos das ligações Sb(2a camada)-Ga(3a camada) de 2,67 Å até 2,89 Å Na região onde deveria existir um dímero Sb-Sb na camada sub-superficial os átomos de Sb estão afastados por uma distância de 3,844 Å o que mostra que eles relaxaram mas não o suficiente para se dimerizar.

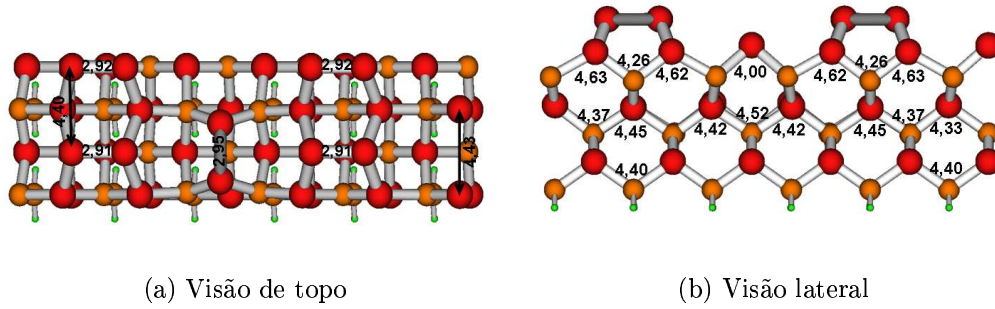


Figura 28: Modelo I (M-I) com os respectivos comprimentos de ligação , no topo e na direção [1 1 0]

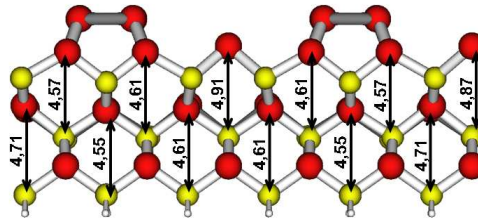


Figura 29: Modelo I (M-I) com os comprimentos de ligação interplanar

A análise da Figura (28) mostra que todos os dímeros se formam de maneira muito simétrica, com os átomos de Sb dos dímeros da superfície separados de 2,92 Å e com os átomos de Sb dos dímeros da camada sub-superficial separados por 2,95 Å. A distância entre os dímeros da superfície é de 4,40 Å o que significa que não há relaxamento dos átomos de Sb desses dímeros na direção [1 -1 0], em relação as suas posições no *bulk*.

A altura dos dímeros da superfície em relação à segunda camada atômica é de 1,79 Å. O aumento dessa distância interplanar da dupla camada de Sb já era esperado, uma vez que os os átomos de Sb possuem raios covalentes maiores do que o raio covalente do Ga.

Os dímeros de Sb da camada sub-superficial estão situados em um plano 1,62 Å acima da camada atômica de Ga (terceira camada), sendo esse valor 0,07 Å maior do que a distância interplanar Sb-Ga na região de *bulk*.

O comprimento das ligações dos dímeros da camada de superfície [Sb(1a camada)-Sb(2a camada)] é de 2,91 Å que é 0,13 Å maior do que a soma dos raios covalentes do Sb (2,8Å). Na camada sub-superficial, os comprimentos das ligações Sb(2a camada)-Ga(3a camada) são de 2,71 Å cerca de 0,05 Å maior do que a soma dos raios covalentes do Ga e Sb (2,66Å).

11.2.3 Energia de formação do GaSb-bulk e diferenças de energias para os modelos de reconstrução

Para a determinação da energia de formação do GaSb *bulk* foi utilizada a relação

$$\Delta H_f = \mu_{Ga}^{bulk} + \mu_{Sb}^{bulk} - \mu_{GaSb}^{bulk} \quad (11.1)$$

onde μ_i^{bulk} representa o potencial químico do *bulk* do material i, obtido a partir dos cálculos das energias totais para as fases cristalinas mais comuns de cada substância.

Os valores obtidos para esses potenciais químicos foram,

$$\mu_{Ga}^{bulk} = -2,989026 Ha$$

$$\mu_{Sb}^{bulk} = -5,435835 Ha$$

$$\mu_{GaSb}^{bulk} = -8,439846 Ha$$

Assim, obtivemos $\Delta H_f = -0.41 eV$, o que nos dá uma diferença de 0,02 eV em relação ao valor experimental (-0.43eV).

Como nós desejávamos saber qual das estruturas estudadas era energeticamente mais estável, comparamos as diferenças de energia entre essas estruturas. Porém, isso não pode ser feito de forma direta, no caso da comparação do modelo de Sieger com o modelo II (M-II) uma vez que temos números de átomos diferentes em cada uma dessas estruturas. Assim, para comparar a diferença de energia entre a estrutura de Sieger e a estrutura M-II, foi utilizada a relação

$$\Delta E^{Sieger-M-II} = E^{Sieger} - E^{M-II} - 2\mu_{Sb}^{bulk} \quad (11.2)$$

Substituindo os valores da Tabela 2, obtemos $\Delta E^{Sieger-M-II} = -0.86eV$, o que nós mostra que a estrutura de Sieger é energeticamente mais estável do que a estrutura M-II.

A diferença de energia entre a estrutura de Sieger e o modelo M-I foi feita a partir da relação

$$\Delta E^{Sieger-M-I} = E^{Sieger} - E^{M-I} \quad (11.3)$$

fornecendo o valor -0,82 eV. Notamos que o modelo M-I, apesar de satisfazer o ECM, é menos estável energeticamente do que o modelo de Sieger, porém energeticamente mais provável do que o modelo M-II.

Portanto, o modelo de Sieger é o modelo energeticamente mais estável dentre os modelos estudados.

Assim, a análise das densidades de carga no próximo capítulo, será feita, considerando-se apenas o modelo de Sieger.

11.3 Densidades de carga Totais

Nesta seção apresentaremos as densidades de carga totais para algumas regiões de interesse na superfície GaSb(001)-c(2x6), no modelo de Sieger.

Para referências, apresentamos na Figura (30) a referida superfície, com alguns átomos numerados.

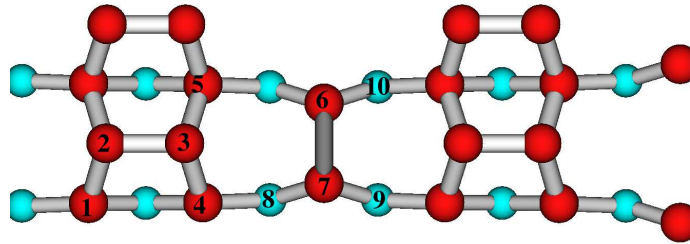


Figura 30: Identificação dos átomos na reconstrução c(2x6), modelo de Sieger.

Na figura (31) está apresentada a densidade de carga total no plano da superfície, que contém o dímero formado pelos átomos 2 e 3 da Figura (30).

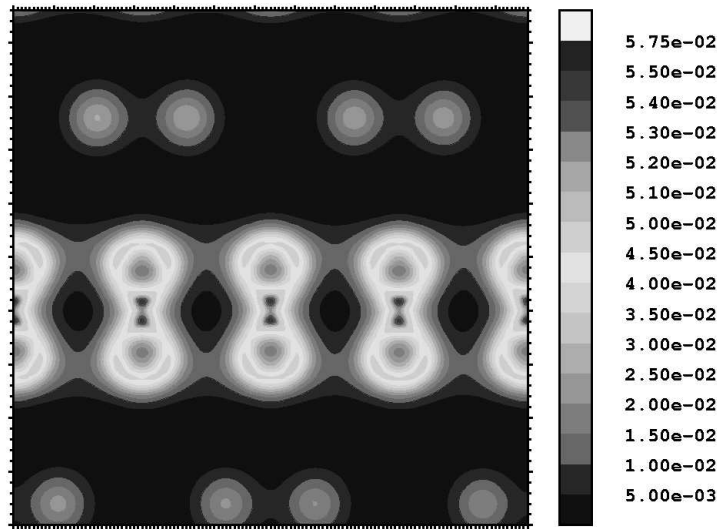


Figura 31: Densidade de carga total no plano da superfície, para o modelo de Sieger, vista de topo

Observa-se facilmente, pela análise da figura (31), que a densidade de carga ao redor dos dímeros Sb-Sb da superfície apresenta um comportamento altamente covalente.

Observa-se, ainda, uma contribuição da densidade de carga associada aos dímeros da camada sub-superficial, ocasionando uma pequena antissimetria da distribuição de cargas dos dímeros da superfície, provocada pela interação desses dímeros da superfície com os dímeros do plano sub-superficial.

Na Figura (32) está apresentada a densidade de carga total no plano sub-superficial, para o modelo de Sieger, que contém o dímero formado pelos átomos 6 e 7. mostrados na Figura (30).

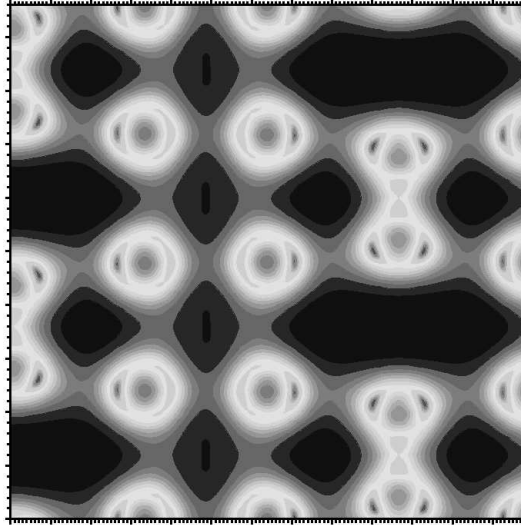


Figura 32: Densidade de carga total no plano sub-superficial, para o modelo de Sieger, vista de topo

Pela análise da distribuição de cargas na Figura (32), pode-se verificar que os dímeros da camada sub-superficial também apresentam uma ligação fortemente covalente. Porém, não se observa uma significativa contribuição da densidade de carga associada aos átomos de Ga do plano inferior, como no caso dos dímeros da superfície.

Na figura (33) está representada a densidade de carga das ligações Sb-Sb, contendo os átomos 1, 2, 3 e 4.

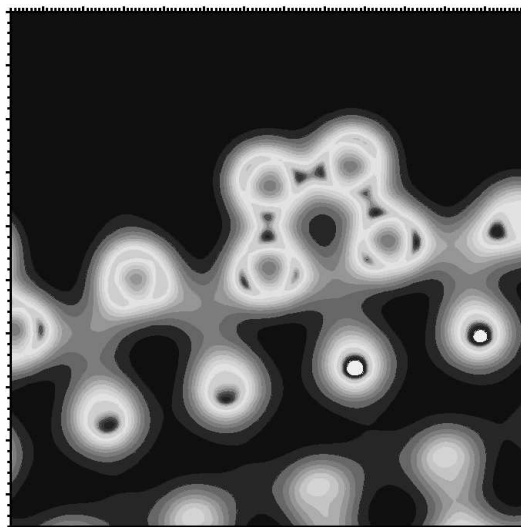


Figura 33: Densidade de carga total, mostrando as ligações Sb-Sb dos planos superficial e sub-superficial

A figura (33) mostra que os pontos nos quais os dímeros da superfície se conectam

com o plano inferior através de ligações Sb-Sb apresentam uma grande densidade de carga o que mostra que a dupla camada de Sb deve ocorrer devido a esta forte interação entre os átomos de Sb ser tão forte quanto a ligação Sb-Ga.

A figura (34) mostra algumas ligações Sb-Ga entre o segundo plano (Sb) e o terceiro plano (Ga), estas ligações ocorrem entre os átomos 6, 7, 9 e 10.

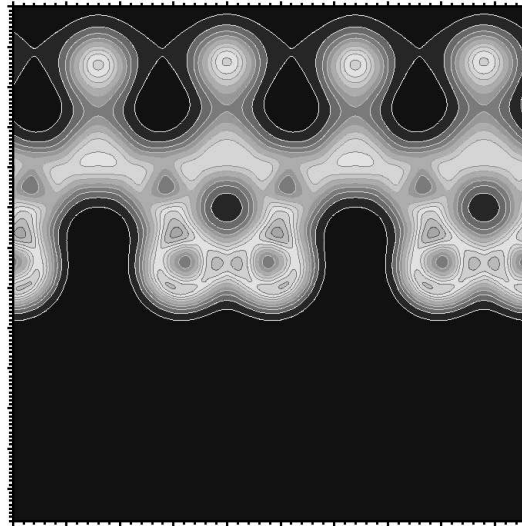


Figura 34: Densidade de carga total, mostrando as ligações Sb-Ga do 2º plano (Sb) e do 3º plano (Ga)

Na figura acima (34) observa-se que as ligações Sb-Ga, quando comparadas com as ligações Sb-Sb₃₃, apresentam densidades de carga muito parecidas o que reforça a idéia de que as ligações Sb-Sb sejam também altamente covalentes.

A próxima figura (35), mostra ligações Sb-Ga, dos planos mais distantes da superfície.

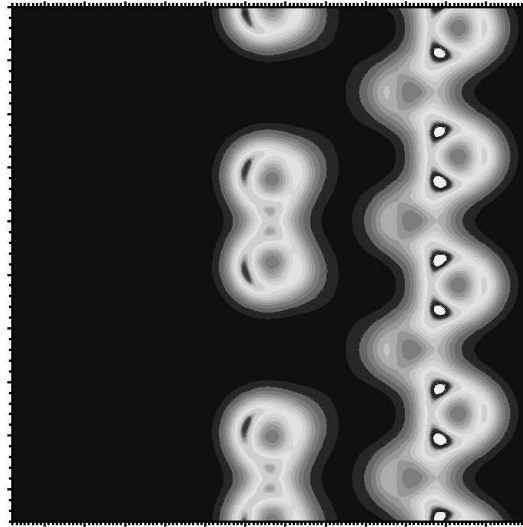


Figura 35: Densidade de carga total, mostrando ligações Sb-Ga dos planos mais internos, e ainda os dímeros do plano subsuperficial

A figura acima mostra que as ligações nos planos mais distantes da superfície apresentam a mesma densidade de carga apresentada nas ligações da superfície. Não havendo portanto uma predisposição para que a reconstrução em GaSb(001) apresente planos alternados de Ga-Sb.

12 Conclusões

Nossos resultados mostram que o modelo proposto por Sieger, é a configuração mais estável energeticamente dentre os modelos estudados apresentando uma diferença de energia de 0.86eV em relação ao modelo de excesso de buracos e uma diferença de 0,82eV em relação ao modelo de superfície neutra, logo pode-se concluir que para o GaSb a regra de contagem de elétrons não serve como parâmetro para se propor novos modelos de superfície uma vez que o modelo que satisfaz a este princípio é menos estável do que o modelo de Sieger que apresenta um excesso de dois elétrons. A análise dos plots de carga nos mostra que existe uma forte interação entre os átomos do primeiro plano e os átomos do segundo plano e esta forte interação pode ser a causa da presença de uma dupla camada de Sb, em superfícies de GaSb.

Acreditamos que quando a superfície está sendo crescida e coloca se camadas extras de Sb(caping) para protege-la durante o processo de formação a interação Sb-Sb é tão forte quanto a ligação covalente Ga-Sb desta forma mesmo quando se retira estas camadas extras(decaping) não se consegue quebrar estas ligações (Sb-Sb) e a superfície acaba se formando com uma dupla camada de Sb no topo.

Do ponto de vista estrutural o que se nota é uma ligeira variação nos comprimentos de ligação dos átomos do plano superior com os átomos da camada subsuperficial, sendo que lateralmente praticamente não se nota nenhuma alteração nas distâncias entre os átomos, isto demonstra que as principais alterações estruturais que ocorrem no momento em que se forma a superfície devem ser todas resultantes do processo de rehibridização, que leva á formação dos dímeros e conseqüentemente acaba por provocar alterações estruturais nos átomos da vizinhança.

Referências

- [1] M. T. Sieger, T. Miller, T. C. Chiang, *Phys. Rev. B* **52**, 8256 (1995)
- [2] Bockstedte, M., Kley, A., Neubauer, J. e Scheffler, *Comput. Phys. Comm.* **107**, 187-222 (1997)
- [3] L. J. Whitman et. al., *Phys. Rev. Lett.* **79**(4), 693 (1997).
- [4] D.K Biegelsen, et. al., *Phys. Rev. B* **41**, 5701 (1990)
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann.Phys.Leipzig* **84**, 457 (1927)
- [6] M.Born, K. Huang, *Dinamical Theory of Cristal Lattice* **Oxford Univ. Press.**, N.Y. (ap. VII)1954
- [7] D.R. Hartree, *Proc.Camb.Phil.Soc.* **24**, 89 (1928)
- [8] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929)
- [9] V.Fock, *Z.Phys.* **61**, 126 (1930) *Z.Phys.* **62**, 795 (1930)
- [10] L.H. Thomas, *Proc.Camb.Phil.Soc.* **23**, 542 (1927)
- [11] Robert G. Parr e Weitao Yang in:*Density-Funcional Theory of Atoms and Molecules, University of North Carolina, apêndice E,USA (1994)*
- [12] Dirac, P. A. M., *Proc.Camb.Phil.Soc.* **26**, 376 (1930)
- [13] E. Fermi, *Z.Phys.* **48**, 73 (1928)
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951)
- [15] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [16] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [17] Robert G. Parr e Weitao Yang in:*Density-Funcional Theory of Atoms and Molecules, University of North Carolina,USA (1994)*
- [18] D. M. Ceperley e D. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [19] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [21] J. White e D. Bird, *Phys. Rev. B* **50**, 4954 (1994)

- [22] C. Herring *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [23] J. C. Philips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [24] B. J. Austin, C. Heine e L. J. Sham *Phys. Rev.* **127**, 276 (1962).
- [25] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979)
- [26] G. Brachelet, D. R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [27] N. Troullier, e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [28] L. Kleinman, D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982)
- [29] G.P. Kerker, *Journ. of Phys. C* **13**, L189 (1980)
- [30] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985)
- [31] H. Hellmann, *Einführung in quantumchemie*, Deustsche, Leipzig(1937),
- [32] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939)
- [33] J. Ihm, A. Zunger e M. L. Cohen, *Journ. of Phys. C* **12**, 4409 (1979)
- [34] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo (SP) (2004).
- [35] C. B. Duke, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 1957 (1988) *Appl. Surf. Sci.* **65**, 543 (1993)
- [36] R.E. Schlier, H.E. Farnsworth, *J. Phys. Chem.* **30**, 917 (1959)
- [37] H.E. Farnsworth, R.E. Schlier, T.H. George, R.M. Burger, *Journ. of Appl. Phys.* **29**, 1150 (1958)
- [38] J.J. Lander, J. Morrison, *J. Phys. Chem.* **37**, 729 (1962)
- [39] A.Y. Cho, *Journ. of Appl. Phys.* **41**, 2780 (1970) *Journ. of Appl. Phys.* **42**, 1074 (1971)
- [40] J.R. Arthur, *Surf. Sci.* **43**, 449 (1974)
- [41] V.M. Goldschmidt, Skrifter Norshe Vide, Mat. Naturv. k1 **VIII**, 1926 (.)
- [42] P.S. Dutta, H.L. Bhat , Vikram Kumar, *Journ. of Appl. Phys.* **81**, 5821 (1997)
- [43] L. Esaki, *J. Crystal Growth* **52**, 227 (1981)
- [44] G. Motosugi e T. Kagawa, *Jap. Journ. of Appl. Phys.* **19**, 2303 (1980)
- [45] M.B.Z. et. al., *J. Quantum Electron* **QE-29**, 2103 (1993)
- [46] R. Ludeke, *J. Vac. Sci. Technol.* **22(3)**, 304 (1978).
- [47] R. Ludeke, *J. Vac. Sci. Technol.* **17(5)**, 1241 (1980).
- [48] R. Ludeke, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1042 (1977).

- [49] www.geocities.com/Vienna/choir/9201/ligacoes_quimicas3.html,
www.chemistrybrasil.com.br/datainorg/TOM,
www.mundoquimico.hpj.ig.com.br.
- [50] G.E. Franklin, et. al., *Phys. Rev. B* **41**, 12619 (1990)
- [51] M.Dumas, et. al., *Surf. Sci. Lett.* **262**, L91-L95 (1992)
- [52] J. Olde, et. al., *Phys. Rev. B* **44**, 6312 (1991)
- [53] C. Goletti, et. al., *Surf. Sci.* **352-354**, 771-775 (1996)
- [54] U. Resch-Esser, et. al., *Phys. Rev. B* **55**, 15401 (1997)
- [55] Ralph W. G. Wyckoff, **Crystal Structures** *University of Arizona, Tucson, Arizona, (1965)*