

Cláudio Pereira Lima

*Adsorção de Bifenil na Superfície de Si(001)
por um Método de Primeiros Princípios*

Uberlândia

27 de Fevereiro de 2007

Cláudio Pereira Lima

*Adsorção de Bifenil na Superfície de Si(001)
por um Método de Primeiros Princípios*

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade Federal de Uberlân-
dia para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Orientador:

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt

Co-orientador:

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Uberlândia

27 de Fevereiro de 2007

Resumo

Nesse trabalho fazemos um estudo da adsorção de moléculas de bifenil sobre a superfície de silício crescida na direção (001). Utilizamos cálculos de primeiros princípios (*ab initio*), dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Dentro do formalismo da DFT, utilizamos aproximação da densidade local (LDA) e aproximação de gradientes generalizados (GGA) para descrever o termo de troca e correlação. Representamos a superfície através de "supercélulas", cujas propriedades eletrônicas possuem a mesma representatividade de uma superfície periódica e infinita. Fizemos uso de pseudopotenciais de norma conservada e simulamos imagens de microscopia eletrônica (STM) para mapear eletronicamente detalhes da superfície em questão. O código utilizado foi o Siesta na versão 1.3, no qual os orbitais atômicos são descritos através de funções de bases localizadas, o que possibilita cálculos de supercélulas contendo centenas de átomos.

Nosso trabalho consiste em verificar teoricamente alguns dados experimentais, cujos resultados preliminares indicam a possibilidade de haver duas configurações estáveis, as quais chamaremos de Ba e Bb, para a adsorção de molécula de bifenil sobre a superfície de silício na direção (001). Segundo os resultados experimentais a configuração Ba é mais estável que a Bb. Também observa-se que a molécula de bifenil permanece fixa sobre a superfície de Si na configuração Ba, tanto a baixas temperaturas (cerca de 35 K), quanto a temperatura ambiente. Entretanto, a configuração Bb apresenta biestabilidade, pois a baixas temperaturas a molécula fica fixa sobre a superfície e a temperatura ambiente a molécula oscila sobre a mesma superfície, o que pode ocasionar numa mudança periódica nas propriedades eletrônicas do material, cuja principal característica é o fato de ser uma superfície semicondutora de muita aplicação tecnologia (chips, memórias, circuitos, etc). Uma mudança periódica nas características eletrônicas dessa superfície pode funcionar como uma nanomáquina, cuja aplicação pode ser um contador, clock, interruptor, circuito lógico em escala atômica, etc.

Fizemos o estudo das propriedades eletrônicas da superfície e da molécula de bifenil sobre a superfície, para várias configurações da molécula sobre tal superfície. Verificamos porém, que os estados da molécula sobre a superfície apresenta uma pequena influência na largura do "gap" desta, ou seja, a molécula não proporciona mudanças significativas na característica semicondutora da superfície de Si, de forma que os resultados experimentais não estão de acordo com os cálculos teóricos usando DFT, cuja credibilidade se deve aos bons resultados que essa teoria tem proporcionado na Física de Materiais e vem se expandindo a cada dia.

Palavras chaves: *ab initio*, funcional da densidade, troca e correlação, pseudopotencial.

Abstract

In this work we investigated the structural and electronic properties of the adsorption of biphenyl molecules on the Si(001) surface. We use the density functional theory with norm conserving pseudopotential formalism. For the exchange-correlation energy we test both the local density and the generalized gradient approximations, where the last approach have been showed to give better results to describe the adsorption of a molecule on the Si surface.

Our results show that the biphenyl molecule is adsorbed on the Si(001) surface in four different structures. This result is in agreement with experimental data where have been observed at least two different configurations for the biphenyl on the Si(001) surface. The binding energy for the most stable structure of the biphenyl is -2.48 eV. We observe that some of the molecule bonds with the Si surface are strong, while others one are not. By passivating alternating dimer rows of the Si(001) surface with hydrogen atoms, our results show that the structure of the biphenyl on the Si surface keeps almost the same as that of the non passivated surface. However there is a change of the stability: the most stable structure for the biphenyl on the saturated Si(001) surface is different from the structure of the biphenyl on the non saturated surface.

With the adsorption of the biphenyl molecule on the Si (001) surface, the energy band gap suffer small changes. The presence of the biphenyl on the surface introduce energy levels inside the valence band and inside the conduction band. For non passivated surfaces the band gap suffer very small reduction when the biphenyl is adsorbed. On the other hand for hydrogen passivated surfaces the band gap suffer an enlargement with the adsorption of the biphenyl molecule.

Palavras chaves: *ab initio*, density functional, exchange-correlation, pseudopotential.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 11
2	Cálculos de Primeiros Princípios	p. 13
2.1	Funções de Base	p. 13
2.1.1	Funções Tipo Slater	p. 14
2.1.2	Funções Tipo Gaussianas	p. 15
2.1.3	O Ajuste Variacional de Expoentes	p. 16
2.1.4	Adaptação de Funções Tipo Slater	p. 17
2.1.5	Orbitais Numéricos	p. 18
3	Metodologia	p. 19
3.1	Teoria do Funcional da Densidade	p. 19
3.1.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	p. 20
3.1.2	Equações de Kohn-Sham	p. 22
3.2	Aproximações Para o Termo de Troca e Correlação	p. 26
3.2.1	LDA (Aproximação da Densidade Local)	p. 26
3.2.2	GGA (Aproximação de Gradientes Generalizados)	p. 28
3.2.3	Correção de Base (BSSE)	p. 29
3.3	Teorema de Hellmann-Feynman	p. 31

3.3.1	Teorema de Hellmann-Feynman na DFT	p. 32
3.4	Teoria do Pseudopotencial	p. 35
3.4.1	Pseudopotenciais de Norma Conservada	p. 38
3.5	Microscopia de Tunelamento e Varredura - (Scanning Tunneling Microscopy - STM)	p. 41
4	Resultados e Discussões	p. 44
4.1	Superfície de Silício Si(001)	p. 44
4.2	Molécula de Bifenil	p. 49
4.3	Supercélula de Si(001)(4x3)	p. 52
4.4	Adsorção da Molécula de Bifenil sobre a Superfície Si(001)(4x3)	p. 55
4.5	Passivando a Superfície de Si com Hidrogênio	p. 69
5	Conclusão	p. 77
	Referências	p. 78

Lista de Figuras

1	Ciclo auto consistente, onde a dinâmica de convergência do sistema parte da densidade de carga inicial $n^I(\vec{r})$ e converge quando a densidade de carga final $n^{I+1}(\vec{r})$ não apresentar valores distintos da densidade inicial, obtendo dessa forma todas as observáveis do sistema.	p. 26
2	Comportamento da função da pseudofunção de onda e pseudopotencial quando comparados com a função de onda de valência e potencial coulombiano, respectivamente.	p. 40
3	Esquema do microscópio de tunelamento e varredura.	p. 41
4	Microscópio de tunelamento e varredura, onde D é a distância entre a ponta do STM (parte superior da figura) e a superfície (parte inferior da figura), V é a ddp aplicada e I é a corrente de tunelamento.	p. 42
5	Superfície de silício destacando alguns vetores direcionais, a estrutura de rede fcc do Si-bulk e o parâmetro de rede a	p. 45
6	Estrutura de banda do cristal de silício, usando aproximação LDA e GGA, restando o nível de Fermi (E_F) e alguns pontos $\mathbf{K}$'s da primeira zona de Brillouin da rede fcc	p. 46
7	Densidade total de carga em torno da ligação Si-Si em a e b para o Si "bulk" com aproximações LDA e GGA respectivamente e densidade total de carga em torno da ligação Si-C em c e d para Si-C "bulk" com as mesmas aproximações LDA e GGA respectivamente, no plano [110] da rede fcc	p. 47
8	Superfície de silício Si(001)(2x1), com uma vista de frente (figura da esquerda) e uma vista lateral (figura da direita), na sua configuração mais estável, com 6 monocamadas de silício sendo as duas primeiras fixas e uma monocamada de hidrogênio saturando as ligações do "bulk".	p. 48

9	Estrutura de banda da superfície e do "bulk" de Si numa supercélula de periodicidade (2x1), com a representação do nível de Fermi (E_F) e dos pontos $\mathbf{K}$'s, esquema da direita, arbitrários utilizados no mapeamento da zona.	p. 49
10	STM experimental [7] para as possíveis configurações da molécula de bifenil sobre a superfície Si(001), destacando a molécula de bifenil e a menor periodicidade da supercélula de Si na direção [001] capaz de adsorver tal molécula, uma supercélula Si(001)(4x3).	p. 50
11	Molécula de bifenil convergida, referenciando alguns átomos para uma análise de ligação e o ângulo de torção Φ	p. 50
12	Supercélula Si(001)(4x3) com 6 monocamadas de Si e uma monocamada inferior de H. Os dímeros de Si superficiais possuem inclinação alternada.	p. 52
13	Estrutura de banda e DOS da supercélula Si(001)(4x3) com aproximação LDA, onde E_F é o nível de Fermi.	p. 53
14	Estrutura de banda e DOS da supercélula Si(001)(4x3) com aproximação GGA, onde E_F é o nível de Fermi.	p. 54
15	Configuração Ba, onde a molécula de bifenil permanece fixa sobre a superfície de Si, destacando alguns átomos para verificar determinadas distâncias interatômicas.	p. 55
16	Configuração Bb, onde a molécula de bifenil oscila sobre a superfície de Si à temperatura ambiente, destacando alguns átomos para verificar determinadas distâncias interatômicas.	p. 56
17	Planos onde foram construídos os gráficos de densidade total de carga, que para melhor identificação seguem a mesma nomenclatura. Exemplo: o plano a dessa figura tem a sua densidade de cargas dada pela Figura 18a.	p. 58
18	Gráficos da densidade total de carga, cujos planos descritos pelos gráficos de densidade são identificados na Figura 17 para ambas as configurações (Ba e Bb) e aproximações (LDA e GGA).	p. 59
19	Banda e DOS da molécula de bifenil a uma distância de 4 Å da superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração Ba.	p. 60

20	Banda e DOS da molécula de bifenil ligada à superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração Ba.	p. 61
21	Banda e DOS da molécula de bifenil a uma distância de 4 Å da superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração Bb.	p. 62
22	Banda e DOS da molécula de bifenil ligada à superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração Bb.	p. 63
23	Imagens STM das configurações Ba e Bb numa supercélula Si(001)(4x3), insinuando uma possível ligação química entre as moléculas de bifenil de duas supercélulas vizinhas.	p. 64
24	Configuração TBl da adsorção da molécula de bifenil propostas teoricamente destacando alguns átomos cujas distâncias interatômicas estão expressas na Tabela 8.	p. 64
25	Configuração TBu da adsorção da molécula de bifenil propostas teoricamente destacando alguns átomos cujas distâncias interatômicas estão expressas na Tabela 8.	p. 65
26	Densidade total de carga segundo os planos AB e CD para as configurações TBl e TBu das Figuras 24 e 25, respectivamente.	p. 66
27	Banda e DOS da molécula de bifenil ligada à superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração TBl.	p. 67
28	Banda e DOS da molécula de bifenil ligada à superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração TBu.	p. 68
29	Imagens STM das configurações TBl e TBu numa supercélula Si(001)(4x3), insinuando uma possível ligação química entre as moléculas de bifenil de duas supercélulas vizinhas.	p. 69
30	Supercélula Si(001)(4x3) com uma trilha de dímeros de Si passivada com átomos de H.	p. 70
31	Imagens de STM. Em a , temos a superfície (4x3) de Si pura, com formação do ângulo de "buckling", determinados pela variação de tonalidade no brilho da imagem. Já em b , temos uma trilha de dímeros de Si passivada com átomos de H, representando uma região planar com brilho mais intenso e outra região não passivada com o ângulo de "buckling" alternado.	p. 70

32	Estrutura de banda e DOS da supercélula Si(001)(4x3) com uma trilha de dímeros de Si passivada com átomos de H.	p.71
33	Configuração BaP, destacando determinados átomos para analisar algumas distâncias interatômicas. A trilha passivada possui um átomo de H ligado a cada átomos dos dímero de Si dessa trilha.	p.72
34	Configuração BbP, destacando determinados átomos para analisar algumas distâncias interatômicas. A trilha passivada possui um átomo de H ligado a cada átomos dos dímero de Si dessa trilha.	p.73
35	Superfície de Si com a molécula de bifenil adsorvida nas configurações BaP e BbP, destacando os planos de ligação molécula-superfície onde determinamos a densidade total de carga na Figura 36.	p.73
36	Gráficos da densidade total de carga nos planos indicados pela Figura 35, devido às configurações BaP e BbP.	p.74
37	Imagens STM das configurações BaP e BbP, novamente dando a impressão de uma trilha de moléculas ligadas entre si sobre a superfície. .	p.75
38	Gráficos de estrutura de banda e DOS da configuração BaP nas direções ΓJ e $\Gamma J'$	p.75
39	Gráficos de enstrutura de banda e DOS da configuração BbP nas direções ΓJ e $\Gamma J'$	p.76

Lista de Tabelas

1	Parâmetros de rede experimentais e teóricos obtidos com aproximações LDA e GGA para os cristais de Si e SiC, destacando a distância de ligação entre os primeiros vizinhos da rede <i>fcc</i>	p. 46
2	Distância de ligação entre alguns átomos e deslocamentos atômicos referentes a Figura 8, com aproximações LDA e GGA.	p. 48
3	Distância de ligação entre alguns átomos e ângulo de torção da molécula de bifenil, com aproximações LDA e GGA. A referência [55] usa o código VASP (bases tipo ondas planas) e a referência [56] usa o código GAUSSIAN (bases tipo gaussianas).	p. 51
4	Gap direcional da superfície de Si, mapeado numa supercélula Si(001)(4x3).	p. 54
5	Distâncias entre alguns átomos da superfície Si(001)(4x3) com a molécula adsorvida, nas configurações Ba e Bb, usando aproximação LDA.	p. 57
6	Distâncias entre alguns átomos da superfície Si(001)(4x3) com a molécula adsorvida, nas configurações Ba e Bb, usando aproximação GGA.	p. 57
7	Energia de adsorção da molécula de bifenil sobre a superfície de silício Si(001)(4x3) nas configurações Ba e Bb com aproximações GGA, LDA e LDA-BSSE (LDA com correção de base).	p. 59
8	Distâncias entre alguns átomos da superfície Si(001)(4x3) com a molécula adsorvida, nas configurações TBl e TBu, usando aproximação GGA.	p. 66
9	Distâncias entre alguns átomos da superfície Si(001)(4x3) com uma trilha de dímeros superficiais passivada com H e a molécula de bifenil adsorvida nas configurações BaP e BbP.	p. 74

1 *Introdução*

O silício é um dos materiais mais estudados, principalmente devido às suas propriedades eletrônicas, as quais o tornam um componente essencial na micro e nanoeletrônica. Sem ele, não haveria computadores, telefones celulares e nem a maioria dos aparelhos eletrônicos. O Si cristalino puro é um semicondutor de "gap"¹ (banda proibida) pequeno, ou seja, pode facilmente conduzir corrente elétrica. Na física de materiais sempre estudamos um cristal como um conjunto de átomos ordenados infinitamente. Entretanto é importante ressaltar que em suas aplicações o cristal de Si é finito, possui dimensões bem definidas. Essa limitação do cristal faz com que os átomos superficiais desse material se rearranjem em busca de configurações estruturais que minimizem os efeitos devido a ausência de algumas ligações químicas. Ainda assim, algumas dessas superfícies prevalece com características semicondutoras. O material Si também pode ser dopado com outros elementos químicos variando dessa forma suas propriedades eletrônicas.

A superfície de Si apresenta ligações pendentes, onde preferencialmente pode ocorrer adsorção de outros elementos químicos [1, 2, 3, 4] ou até mesmo outras superfícies e moléculas [5, 6]. A adsorção de moléculas orgânicas em superfície de Si pode apresentar aplicações singulares. Recentemente grupos de pesquisadores experimentais [7, 8, 9], verificaram a adsorção de moléculas de bifenil em superfície de silício Si(001), através de imagens STM (microscopia de tunelamento e varredura). Segundo as imagens STM apresentadas, a molécula de bifenil possui duas configurações estáveis de adsorção sobre tal superfície. Numa das configurações a molécula de bifenil fica fixa sobre a superfície, tanto a baixas temperaturas quanto a temperatura ambiente. Já na outra configuração a molécula apresenta biestabilidade, ficando fixa sobre a superfície a baixas temperaturas, porém em temperatura ambiente a molécula oscila sobre a superfície. A configuração biestável é o nosso alvo de maior interesse, pois, na eventualidade da molécula oscilar sobre a superfície a temperatura ambiente as propriedades eletrônicas da superfície podem

¹Gap é uma lacuna de energia, proibidas para estados eletrônicos, que separa o topo da banda de valência do fundo da banda de condução.

mudar em sincronia com esta oscilação, de forma que a molécula comporta-se como uma nanomáquina (desempenha um trabalho modulado em escala atômica), que tem como possível aplicação: clock, rotor, contador, memórias ou circuito lógico, tudo em escala atômica.

Nos capítulos 2 e 3 apresentamos a revisão bibliográfica dos principais temas utilizados no trabalho, que é a teoria básica de cálculos de primeiros princípios. O capítulo 2 trata de funções de base. Já o capítulo 3 sintetiza DFT, aproximações LDA e GGA, pseudopotencial, STM etc. [10, 11, 12, 13].

O capítulo 4 é destinado à formulação do problema, cálculos realizados, resultados obtidos e discussão dos mesmos. Finalmente, no capítulo 5, resumimos as principais conclusões obtidas no decorrer do trabalho.

2 *Cálculos de Primeiros Princípios*

Cálculos *ab-initio* ou de primeiros princípios são métodos baseados na mecânica quântica, em particular na resolução da equação de Schrödinger para um determinado problema físico. Esses métodos são utilizados para determinar as propriedades eletrônicas e geométricas de sólidos e moléculas. Nesse tipo de cálculo não se utiliza dados experimentais (parametrizações), entretanto alguns resultados teóricos, tais como parâmetro de rede e propriedades eletrônicas devem estar de bom acordo com os obtidos experimentalmente. Essa técnica já tem sido utilizada por longa data e tem fornecido bons resultados.

Na resolução da equação de Schrödinger, os orbitais atômicos são expandidos em termos de funções de bases. Essas funções devem se adequar ao problema no sentido de descrever bem o sistema físico, além de serem facilmente ajustáveis aos cálculos computacionais.

2.1 Funções de Base

Funções de base são funções utilizadas para representar os orbitais atômicos, dentro de uma teoria inicialmente formalizada por J. J. Roothaan [14], que ficou conhecida como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Segundo a teoria proposta por Roothaan, os orbitais atômicos e moleculares podem ser descritos como combinação linear de funções de base, desde que essas funções conduzam a resultados físicos coerentes. O modelo de Roothaan foi bem aceito, principalmente por ser computacionalmente atrativo. Porém, ainda persistiam alguns problemas. Como saber quais funções matemáticas podem ser utilizadas como conjunto de bases? Quantas funções de base são necessárias para representar o sistema em estudo?

Na tentativa de responder as questões mencionadas foram realizados vários testes em busca de sugestões para a escolha do melhor conjunto de funções. Diante dos resultados encontrados foram propostos três critérios básicos para a escolha do tipo e do número de

funções de base:

- as funções de base devem ser facilmente ajustáveis em relação ao sistema no qual estão sendo utilizadas, também devem proporcionar propriedades físicas compatíveis com as obtidas experimentalmente.
- o número de funções de base a ser utilizadas deve corresponder ao de uma série completa, ou tão próximo desta quanto possível.
- a escolha do tipo e do número de funções de base também tem uma relação direta com os recursos computacionais. A determinação de todas as integrais necessárias ao cálculo de qualquer propriedade do sistema deve ser obtida sem grandes dificuldades.

Podemos citar dentro desses três critérios para a escolha de funções de base dois tipos de funções bem sucedidas, são elas: funções tipo Slater (STO-Slater Type Orbitals) [15] e funções tipo gaussianas (GTO-Gaussian Type Orbitals) [16, 17].

2.1.1 Funções Tipo Slater

Um dos primeiros casos de funções de base bem sucedidas, no sentido de simplificar a determinação das integrais de energia foram as funções de Slater. Sua representação matemática é dada por:

$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n(r, \zeta) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.1)$$

n, l e m são números inteiros denominados números quânticos ($n = 1, 2, 3, \dots$; $0 \leq l \leq n - 1$ e $-l \leq m \leq l$), sendo que a parte radial $R_n(r, \zeta)$ é dada por:

$$R_n(r, \zeta) = N(n, \zeta) r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0}, \quad (2.2)$$

onde $N(n, \zeta)$ é um fator de normalização que corresponde a:

$$N(n, \zeta) = \frac{[2\zeta/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}}, \quad (2.3)$$

e a_0 corresponde ao raio da primeira órbita do átomo de hidrogênio segundo a teoria de Bohr (comumente chamado de raio de Bohr), ζ é um parâmetro que deverá ser ajustado em função de algum critério predeterminado, geralmente utiliza-se o critério de mínima energia. $Y_l^m(\theta, \phi)$ corresponde aos harmônicos esféricos, dados por:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\theta) e^{im\phi}, \quad (2.4)$$

onde P_l^m são os polinômios associados de Legendre.

2.1.2 Funções Tipo Gaussianas

As funções do tipo Slater não permitem uma resolução analítica e rápida das integrais de dois elétrons centrados em coordenadas distintas e integrais de interação nuclear de três centros. Para contornar o problema da solução analítica de integrais de energia, funções do tipo gaussianas foram introduzidas. A parte radial das funções tipo gaussianas são representadas da seguinte forma:

$$R_n(r, \alpha) = N(n, \alpha) r^{n-1} e^{-\alpha r^2}, \quad (2.5)$$

sendo $N(n, \alpha)$ dado por:

$$N(n, \alpha) = 2^{n+1} \alpha^{(2n+1)/4} [(2n)!]^{1/2} (2\pi)^{-1/4}. \quad (2.6)$$

Assim como o parâmetro ζ nas funções de Slater, os parâmetros α são determinados em função de algum critério a ser definido. Podemos verificar que a diferença básica entre as funções tipo Slater e tipo gaussianas é meramente radial, equações (2.2) e (2.5), existe uma diferença no fator de normalização, onde a exponencial encontra-se elevada ao quadrado na função gaussiana. Esta pequena diferença introduz uma importante propriedade em favor das funções gaussianas, que pode ser enunciada como: *o produto de duas ou mais funções gaussianas será sempre uma função gaussiana*. Por exemplo, o produto de duas funções gaussianas $G(\alpha_i, r_A)$ e $G(\alpha_j, r_B)$, a primeira centrada na coordenada $A = (A_x, A_y, A_z)$ e a segunda centrada na coordenada $B = (B_x, B_y, B_z)$ será uma função gaussiana $G(\alpha_k, r_C)$ centrada em $C = (C_x, C_y, C_z)$. Matematicamente:

$$G(\alpha_i, r_A) \cdot G(\alpha_j, r_B) = K \cdot G(\alpha_k, r_C), \quad (2.7)$$

sendo

$$K = \exp\left(\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_k} \overline{AB}^2\right), \quad (2.8)$$

com

$$\alpha_k = \alpha_i + \alpha_j \quad (2.9)$$

e o centro C será definido em termos das coordenadas:

$$C_R = \frac{\alpha_i A_R + \alpha_j B_R}{\alpha_k}, \quad \text{com } R = x, y, z. \quad (2.10)$$

Desta forma, a principal razão para utilizar funções gaussianas em cálculos de estrutura eletrônica consiste na facilidade de se obter os produtos de integrais multidimensionais, que podem ser fatoradas e reescritas em termos de centros alternativos. Por exemplo, o cálculo da integral de superposição entre as funções $G(\alpha_i, r_A)$ e $G(\alpha_j, r_B)$ pode ser representado por:

$$\iiint G(\alpha_i, r_A) \cdot G(\alpha_j, r_B) dx dy dz = K \iiint G(\alpha_k, r_C) dx dy dz, \quad (2.11)$$

sendo que a grande vantagem deste tratamento é que a integral da direita pode ser fatorada em termos de:

$$\iiint G(\alpha_k, r_C) dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} G(\alpha_k, x_C) dx \int_{-\infty}^{\infty} G(\alpha_k, y_C) dy \int_{-\infty}^{\infty} G(\alpha_k, z_C) dz, \quad (2.12)$$

cada uma dessas integrais em suas respectivas coordenadas apresentam uma solução conhecida, ou seja, convertemos uma integral tripla no produto de três integrais unidimensionais. Esta propriedade possibilita o cálculo analítico de integrais de energia utilizadas em cálculos tipo Hartree-Fock [19, 20].

2.1.3 O Ajuste Variacional de Expoentes

Verificada quais as funções de base que irão representar os orbitais atômicos, determina-se a função de onda aproximada do sistema, construída através da combinação linear das funções de base:

$$\Psi_i = \sum_{k=1}^M C_{ik} \Phi_k, \quad (2.13)$$

onde Ψ_i é a função de onda do orbital i , M é número de funções de bases utilizadas para representar cada orbital e C_{ik} são os coeficientes da expansão. Todos os coeficientes desta combinação linear são parâmetros que podem ser modificados de tal maneira que a energia do sistema seja mínima. Por analogia com métodos de regressão, quanto maior o número de parâmetros a serem ajustado para representar uma função qualquer, melhor será a representação dessa função. Portanto, pode-se imaginar que quanto maior o número de funções de base, melhor a representação da função de onda e melhor a energia do sistema. Entretanto, quando utiliza-se um conjunto qualquer de funções de base, pode-se perguntar se apenas os coeficientes da combinação linear são ajustáveis variacionalmente. A resposta é não, analisando melhor a forma matemática das funções de base tipo Slater, equação (2.2), e tipo gaussiana, equação (2.5), observamos que existem outros parâmetros que podem ser ajustados de maneira que a energia seja minimizada. Funções de Slater

e gaussianas dependem por exemplo dos parâmetros ζ e α , respectivamente. Quando descrevemos os orbitais atômicos como um conjunto de funções do tipo Slater, qual deve ser o valor dos expoentes ζ de cada função? E se forem utilizadas funções gaussianas, qual deve ser o valor dos expoentes α ? A resposta é simples, podemos otimizar esses parâmetros de tal maneira que a energia do sistema onde foram otimizados seja mínima, ou seja, tanto ζ quanto α são parâmetros que podem ser tratados variacionalmente.

2.1.4 Adaptação de Funções Tipo Slater

Devido às características favoráveis das funções de base tipo gaussianas, podemos expandir os orbitais tipo Slater por gaussianas do tipo:

$$\Phi_{\mu}^{STO}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N C_{i\mu} \Phi_{\alpha i \mu}, \quad (2.14)$$

onde N é o número de gaussianas, μ é o índice de estado, $C_{i\mu}$ são os coeficientes da expansão e $\Phi_{\alpha i \mu}$ são gaussianas primitivas.

Conjunto de base Single-Zeta (SZ)

Esse conjunto de base representa cada orbital por uma única função tipo Slater. Geralmente essa função é formada por gaussianas primitivas.

Conjunto de base Double-Zeta (DZ)

Esse conjunto de base representa cada orbital por duas funções tipo Slater, cada uma com um valor de ζ próprio [21, 22]. Geralmente uma função é "contraída"¹ e a outra "difusa"².

Conjunto de base Split-Valence

Separa os orbitais de caroço dos orbitais de valência. Desta forma os orbitais de caroço são descritos por funções single-zeta, enquanto que os orbitais de valência são descritos por conjunto de base multiple-zeta (na prática double-zeta ou triple-zeta) [23, 24].

Funções de Polarização

São funções de números quânticos mais altos adicionadas ao conjunto de bases. As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular, importantes na descrição das ligações químicas, e correspondem a funções adicionais com momento angular diferente daquele apresentado pela base original. Por exemplo, para o átomo de carbono uma função de base convencional incluiria apenas funções de base do tipo s e p . A inclusão de funções de polarização corresponderia a

¹Uma função contraída apresenta um confinamento eletrônico mais rígido, denso.

²Uma função difusa apresenta maior liberdade no confinamento eletrônico.

inclusão de funções do tipo d, f, g , etc.

2.1.5 Orbitais Numéricos

Como já foi mencionado anteriormente, as funções Gaussianas apresentam maior facilidade para serem trabalhadas computacionalmente. Portanto, é comum descrever orbitais localizados como expansão em orbitais tipo gaussianos (GTO's) [16, 17]. Uma outra opção muito usada é a expansão em orbitais numéricos (NAO's) [25]. Os NAO's possuem características importantes, pois são mais flexíveis que GTO's e apresentam muita eficiência nos cálculos. Os NAO's são estritamente localizados, ou seja, as propriedades eletrônicas de uma determinada região do sistema sofre pouca ou nenhuma influência de fatores muito distantes dessa região. Isso se deve ao fato dos NAO's serem nulos além do raio de corte r_c adotado para que ocorra interação entre orbitais eletrônicos distintos, dessa forma são necessárias poucas funções de bases para descrever os orbitais. Para gerar os NAO's é necessário resolver o Hamiltoniano de Kohn-Sham que será detalhado no capítulo 3, seção 3.1.2, para pseudoátomos isolados, garantindo a estrita localização desses a partir da imposição de determinadas condições de contorno, adicionando potenciais de confinamento [26, 27, 28] ou modificando as autofunções dos átomos livres [29].

3 Metodologia

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

Na teoria de Hartree-Fock, para um sistema de muitos elétrons transforma-se um problema de N corpos em N problemas de um corpo, através de aproximações, onde a função de onda total Ψ que depende da coordenada dos N corpos é o objeto fundamental para o desenvolvimento dos cálculos. O esquema básico dessa teoria é um processo iterativo que consiste em dado o potencial total, obter a função de onda inicial Ψ_I aplicando a equação de Schrödinger. Definido o potencial $V(\vec{r})$, obtem-se a função de onda total Ψ que é a chave para verificar o valor esperado de todas as observáveis do sistema, inclusive da densidade de carga $n(\vec{r})$. Partindo do potencial $V(\vec{r})$ o esquema dessa teoria pode ser representado da seguinte forma:

$$V(\vec{r}) \longrightarrow \xrightarrow{\text{Eq. de Schrödinger}} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \longrightarrow \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \longrightarrow \text{Observáveis},$$

mais informações sobre a teoria de Hartree e Fock pode ser obtidas nas referências [19, 20], e ainda um aprimoramento dessa teoria, por Slater [30].

Apesar da grande importância dos cálculos tipo Hartree-Fock, existe uma outra maneira de resolver o problema de N partículas, que consiste em utilizar a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ como objeto principal. De acordo com essa teoria a densidade eletrônica é uma variável básica para a determinação de todas as observáveis do estado fundamental. Essa teoria é conhecida como teoria do funcional da densidade e foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn em 1964 [31] e por Kohn e Sham em 1965 [32]. Esse trabalho é de tão grande importância que rendeu a Walter Kohn o prêmio Nobel de Química em 1998 [33]. Um esquema básico para essa teoria pode ser representado por:

$$n(\vec{r}) \longrightarrow \xrightarrow{\text{Eq. de Poisson}} V(\vec{r}) \longrightarrow \xrightarrow{\text{Eq. de Schrödinger}} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \longrightarrow \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \longrightarrow \text{Observáveis}.$$

A aplicação da teoria do funcional da densidade em átomos, moléculas e sólidos vem

crecendo muito e tem se mostrado um método muito eficiente para calcular as propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas no estado fundamental.

3.1.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A teoria do funcional da densidade está alicerçada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [31] que podem ser provados analiticamente por absurdo.

Teorema I: Dado um sistema com N partículas, o potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, da mesma forma que a densidade eletrônica do sistema também é um funcional único do potencial externo.

Prova: Seja Ψ o estado fundamental do sistema, caracterizado pelo hamiltoniano $\hat{H}$ com um potencial externo $v(\vec{r})$, o hamiltoniano é dado por $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}$, onde $\hat{T}$ é o termo de energia cinética, $\hat{U}_{ee}$ energia de interação elétron-elétron e $\hat{V}$ energia potencial. Suponha que exista um outro potencial $v'(\vec{r})$, que resulte em um hamiltoniano $\hat{H}'$ e um estado fundamental Ψ' . Considere que os dois potenciais levem à mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Desta forma:

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

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}'. \quad (3.2)$$

Podemos observar a seguinte relação entre os dois hamiltonianos:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{V} + \hat{V}'. \quad (3.3)$$

Sendo $\Psi \neq \Psi'$, tratando-se de autoestados de diferentes hamiltonianos. Por definição a energia do estado fundamental é a energia mínima, daí:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.4)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle. \quad (3.5)$$

Então, temos que:

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V} | \Psi' \rangle. \quad (3.6)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}' | \Psi \rangle, \quad (3.7)$$

podemos escrever as equações (3.6) e (3.7) a partir da equação (3.3), da seguinte forma:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle. \quad (3.8)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (3.9)$$

mas

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle \quad \text{e} \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i). \quad (3.10)$$

Portanto

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r. \quad (3.11)$$

Utilizando as equações (3.8) e (3.9), temos:

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3r. \quad (3.12)$$

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3r. \quad (3.13)$$

Logo, somando as equações (3.12) e (3.13), tem-se: $E + E' < E' + E$, o que é um absurdo. Esse resultado absurdo se deve ao fato de supor para dois potenciais externos diferentes ($v(\vec{r}) \neq v'(\vec{r})$) a mesma densidade $n(\vec{r})$, podemos então concluir que $v(\vec{r})$ é um funcional único para a densidade $n(\vec{r})$. Como $v(\vec{r})$ define o hamiltoniano $\hat{H}$, podemos concluir que o estado fundamental Ψ é também um funcional único de $n(\vec{r})$. Desta forma, $n(\vec{r})$ define todas as observáveis do sistema para o estado fundamental Ψ .

Teorema II: A energia do estado fundamental do sistema $E_0[n]$, tem um valor mínimo para a densidade $n(\vec{r})$ exata:

$$E[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (3.14)$$

Prova: Seja $n(\vec{r})$ a densidade de um determinado estado Ψ , que não necessariamente a densidade proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ dada por n_0 . Temos que:

$$n \neq n_0 \Rightarrow \Psi \neq \Psi_0, \quad \text{ou seja,} \quad E > E_0. \quad (3.15)$$

$$n = n_0 \Rightarrow \Psi = \Psi_0, \quad \text{ou seja,} \quad E = E_0. \quad (3.16)$$

Esse teorema mostra que $E[n]$ é um funcional de $n(\vec{r})$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Podemos escrever a equação (3.14) da seguinte forma:

$$E[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (3.17)$$

ou ainda

$$E[n] = F[n] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (3.18)$$

onde $F[n]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ depende do sistema em questão. Para o estado fundamental, temos:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.19)$$

Como n_0 determina Ψ_0 e n determina Ψ , assumindo que n_0 e todos os n são determinados por algum potencial externo, podemos então aplicar o teorema variacional, isto é:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi]. \quad (3.20)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (3.21)$$

$$F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < F[n] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (3.22)$$

desta forma

$$E[n_0] < E[n]. \quad (3.23)$$

3.1.2 Equações de Kohn-Sham

Como já foi mencionado anteriormente, Kohn e Sham [32] tiveram grande participação no desenvolvimento e aplicação da teoria do funcional da densidade, apresentando um método de cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas utilizando a DFT.

Devido ao fato das interações coulombianas serem de longo alcance, é conveniente

separar a parte coulombiana clássica do funcional universal $F[n]$.

$$F[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[n], \quad (3.24)$$

onde $G[n]$ também é um funcional universal e o potencial externo na forma integral é dado por:

$$\int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r = \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (3.25)$$

Podemos então escrever a equação (3.18) da seguinte forma:

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[n]. \quad (3.26)$$

Esta equação descreve bem a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo interagindo com um potencial externo $v(\vec{r})$. Essa equação apresenta dificuldades de ser trabalhada, devido à grande quantidade de interação eletrônica do sistema. Um artifício é tratar o sistema como um gás de elétrons não interagentes incluindo ao funcional $G[n]$ um outro termo para corrigir essa aproximação, assim temos:

$$G[n] = T_0[n] + E_{xc}[n], \quad (3.27)$$

onde $T_0[n]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $n(\vec{r})$, o termo de correção devido à mudança no tratamento do sistema é o $E_{xc}[n]$ que é a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $n(\vec{r})$, que é dada por:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]d^3r, \quad (3.28)$$

ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons de densidade uniforme n . Substituindo as equações (3.27) e (3.28) na equação (3.26) temos:

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[n] + \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]d^3r. \quad (3.29)$$

Sendo assim, a energia do estado fundamental $E[n_0]$ é obtida para a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$, que permite encontrar todas as observáveis deste estado, cuja função de onda é $\Psi_0(\vec{r})$. O primeiro passo é determinar qual a densidade $n(\vec{r})$ que minimiza a energia na equação (3.29), de forma que $\delta E = 0$ onde a densidade irá variar obedecendo

um vínculo:

$$N = \int n(\vec{r}) d^3r = cte. \quad (3.30)$$

Este vínculo assegura que não haverá perda nem ganho de partículas no sistema durante o processo de minimização da energia. Adicionando um multiplicador de lagrange, ε , ao vínculo, conserva-se o número de partículas e aplica o método variacional, minimizando a energia do sistema:

$$\delta[E[n] - \varepsilon N] = 0, \quad (3.31)$$

assim:

$$\begin{aligned} \delta[E[n] - \varepsilon N] &= \delta\left[\int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[n] + \right. \\ &\quad \left. + \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]d^3r - \varepsilon \int n(\vec{r})d^3r\right] = 0, \end{aligned} \quad (3.32)$$

ou seja:

$$\int \delta n \left[v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta T_0}{\delta n} + v_{xc} - \varepsilon \right] d^3r = 0, \quad (3.33)$$

onde

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}. \quad (3.34)$$

A densidade eletrônica relaciona-se com as funções de onda da seguinte forma:

$$n = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 = \sum_{i=1}^N \Psi_i^* \Psi_i, \quad (3.35)$$

dessa forma,

$$\delta n = \sum_{i=1}^N \delta \Psi_i^* \Psi_i. \quad (3.36)$$

Escrevendo a energia cinética do gás de elétrons não interagente em unidades atômicas, temos:

$$T_0[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r. \quad (3.37)$$

Substituindo as equações (3.36) e (3.37) na equação (3.33), temos:

$$\sum_i \int \delta \Psi_i^* \left[v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - \frac{1}{2} \nabla^2 + v_{xc} - \varepsilon \right] \Psi_i d^3 r = 0. \quad (3.38)$$

Como a função de onda pode sofrer qualquer variação, a única forma de garantir que a equação (3.38) seja satisfeita é tomando a seguinte igualdade para cada função Ψ_i :

$$\left[v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - \frac{1}{2} \nabla^2 + v_{xc} - \varepsilon \right] \Psi_i = 0, \quad (3.39)$$

onde o potencial efetivo de Kohn-Sham (v_e^{KS}), o qual a partícula esta sujeita é definido por:

$$v_e^{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{xc}. \quad (3.40)$$

Substituindo a equação (3.40) na equação (3.39), finalmente temos o hamiltoniano de Kohn-Sham (KS) para uma partícula única $\hat{h}^{KS}$, escrito da seguinte forma:

$$\hat{h}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_e^{KS}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i. \quad (3.41)$$

As equações (3.36), (3.39) e (3.41) são as equações de Kohn-Shan de partícula única. Essas equações quando resolvidas de forma auto consistente fornece a função de onda do estado fundamental, a qual deverá ser substituída na equação (3.35) para obter a densidade eletrônica correta $n(\vec{r})$ do estado fundamental. Substituindo essa densidade na equação (3.29) determinamos a energia total do estado fundamental do sistema.

Verifica-se dessa forma, que a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes é determinada através das equações de KS, a partir de um problema auxiliar de um sistema de elétrons não interagentes. Podemos também, verificar que a simples somatória de todos os autovalores ε_i não representa a energia total do sistema para o estado fundamental, uma vez que esses autovalores só aparecem devido a adição do vínculo, o qual se utiliza para conservar o número de partículas, não carregando pois, nenhuma propriedade física do sistema. As informações relevantes são obtidas através do ciclo auto consistente exibido na Figura 1.

O formalismo de KS na forma que é escrito é exato, pois tudo que é desconhecido e todas as correções, são colocadas no termo de troca e correlação. Esse termo é descrito através de aproximações que serão discutidas na próxima seção.

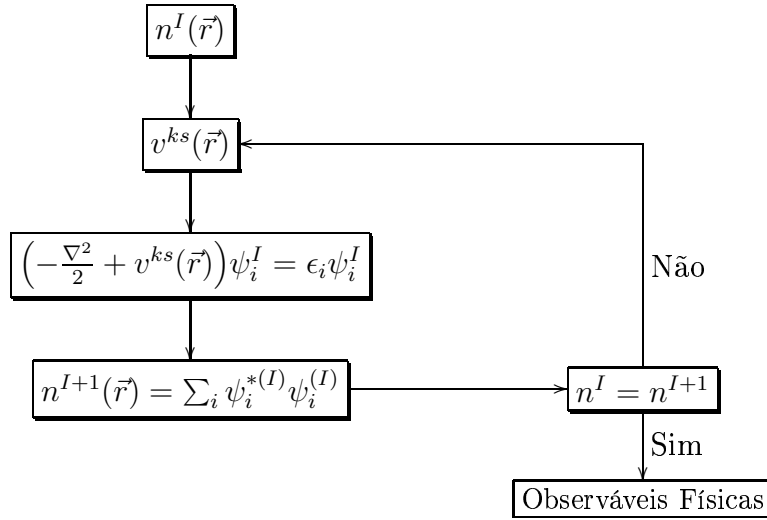


Figura 1: Ciclo auto consistente, onde a dinâmica de convergência do sistema parte da densidade de carga inicial $n^I(\vec{r})$ e converge quando a densidade de carga final $n^{I+1}(\vec{r})$ não apresentar valores distintos da densidade inicial, obtendo dessa forma todas as observáveis do sistema.

3.2 Aproximações Para o Termo de Troca e Correlação

Vimos anteriormente que a energia total do sistema no estado fundamental pode ser escrita como um funcional único da densidade eletrônica. Quando minimizamos a energia total determinamos um potencial efetivo, ao qual os elétrons estão submetidos. Considerando que estamos tratando um sistema de N elétrons interagentes como um sistema de elétrons não interagentes. Entretanto, o funcional da energia de troca e correlação para o sistema mencionado é um termo desconhecido. Várias tentativas têm sido feitas para determinar quais são as aproximações que, aplicadas a esse termo, apresentem resultados satisfatórios.

Geralmente as duas aproximações mais utilizadas para o termo de troca e correlação, são: LDA (*Local Density Approximation* - Aproximação da Densidade Local) e GGA (*Generalized Gradient Approximation* - Aproximação de Gradientes Generalizados).

3.2.1 LDA (Aproximação da Densidade Local)

Na aproximação LDA determina-se a energia de troca e correlação por partícula $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ de um gás de elétrons homogêneo, considerando que a densidade $n(\vec{r})$ de um ponto $\vec{r}$ qualquer é a própria densidade desse ponto e que a densidade $n(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto $\vec{r}$.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]d^3r, \quad (3.42)$$

onde $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação por elétrons de um gás de elétrons homogêneo de densidade $n(\vec{r})$. O potencial de troca e correlação é dado por:

$$v_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.43)$$

e a equação de Kohn-Sham fica da seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i. \quad (3.44)$$

Esta equação determina a aproximação da densidade local de Kohn-Sham (KS-LDA) quando resolvida de forma auto consistente. Podemos simplificar um pouco mais o termo de troca e correlação, separando o termo de troca do termo de correlação:

$$\epsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \epsilon_x[n(\vec{r})] + \epsilon_c[n(\vec{r})]. \quad (3.45)$$

A parte de troca ϵ_x pode ser obtida analiticamente pela solução da equação de Hartree-Fock, Apêndice I, Adalberto Fazio [12]. Já a parte de correlação ϵ_c é mais complexa e não pode ser determinada exatamente. Várias propostas têm sido apresentadas na tentativa de determiná-la. Dentre elas podemos destacar Ceperly e Alder [34], que através do método de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons interagentes, deram uma significativa contribuição para a determinação correta do termo de correlação para vários valores de densidade. Esta proposta foi mais tarde parametrizada por Perdew e Zunger [35], com o objetivo de tornar os procedimentos computacionais mais práticos e simples. Dessa forma escreve-se a densidade eletrônica em função do raio de Wigner (r_s), raio ocupado por um elétron:

$$n(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (3.46)$$

Na parametrização de Perdew e Zunger, escreve-se a energia em unidades de hartree, onde a carga elementar do elétron $e = 1$ e o raio da primeira órbita de Bohr $a_0 = 1$, obtendo $e^2/2a_0 = 0.5 \text{ hartree}$. Esta parametrização fornece ϵ_x e ϵ_c da seguinte forma:

$$\epsilon_x[n(\vec{r})] = \frac{-0.4582}{r_s}, \quad (3.47)$$

onde o raio de Wigner (r_s) é dado por:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}. \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned}
\epsilon_c[n(\vec{r})] &= \frac{-0.1423}{1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}, \quad r_s \geq 1; \\
&= -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln(r_s), \quad r_s < 1. \quad (3.49)
\end{aligned}$$

Quando a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ não apresentar uma distribuição uniforme em torno de um ponto $\vec{r}$, a aproximação LDA para a energia de troca e correlação não fornece bons resultados. Portanto, para distribuições eletrônicas não uniformes é necessário um outro tipo de aproximação. Um refinamento no método LDA muito utilizado no DFT consiste em expressar o funcional $E_{xc}[n(\vec{r})]$ em termos do gradiente da densidade, ou seja, considerar a variação da densidade total em torno de um ponto.

3.2.2 GGA (Aproximação de Gradientes Generalizados)

A aproximação GGA surge da necessidade de considerar os efeitos não locais da densidade de carga, ausentes na aproximação LDA. A energia de troca e correlação passa a depender não somente da densidade eletrônica do ponto $\vec{r}$, mas também do gradiente da densidade eletrônica em torno desse ponto.

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d^3r. \quad (3.50)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} , entretanto as mais utilizadas atualmente são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) [36], de Yong-Parr-Becke [37], de Perdew e Wang [38], de Perdew [39] e de Becke [40]. A proposta GGA-PBE possui uma implementação para o potencial de troca e correlação em uma versão discretizada de White e Bird [41]. Na versão PBE todas os parâmetros são constantes fundamentais e nos limites de densidade eletrônica uniforme ou com pouca variação em torno de um determinado ponto $\vec{r}$, a aproximação GGA-PBE deve apresentar os mesmos resultados obtidos com a aproximação LDA.

Os termos de troca e correlação podem ser escritos da seguinte forma:

$$E_x^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_x F(s) d^3r, \quad (3.51)$$

$$E_c^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) [\epsilon_c + H(t)] d^3r, \quad (3.52)$$

onde $F(s)$ e $H(t)$ são funções estabelecidas pelo funcional PBE,

$$s = \frac{|\nabla n(\vec{r})|}{2K_F n}, \quad (3.53)$$

e

$$t = \frac{|\nabla n(\vec{r})|}{2K_s n}, \quad (3.54)$$

sendo que K_F é o vetor de onda de Fermi. Podemos então escrever K_F e K_s como:

$$K_F = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (3.55)$$

$$K_s = \left(\frac{4K_F}{\pi}\right)^{1/2}. \quad (3.56)$$

Podemos verificar então, pelas equações (3.51) e (3.52) que, quando $F \rightarrow 1$ e $H \rightarrow 0$, os valores obtidos para as energias de troca e correlação usando a aproximação GGA devem corresponder aos mesmos valores obtidos usando a aproximação LDA.

3.2.3 Correção de Base (BSSE)

A energia de interação entre dois sub-sistemas A e B ligados, é extremamente importante para determinar o quanto é favorável a formação de um sistema AB. Quando a interação se tratar de sistemas fortemente ligados ou sistemas com bases completas que preenchem todo o espaço da supercélula¹ (tipo ondas planas), a energia de interação pode ser calculada simplesmente subtraindo da energia do sistema AB a energia de seus sub-sistemas. Isto é, dado dois sub-sistemas A e B, separados por uma distância R, a energia de interação entre esses dois sistemas pode ser definida como:

$$\Delta E_{int}(AB) = E_R(AB) - E(A) - E(B), \quad (3.57)$$

onde $\Delta E_{int}(AB)$ representa a energia de interação entre os sub-sistemas A e B, $E_R(AB)$ representa a energia total do sistema interagente AB, $E(A)$ e $E(B)$ representa a energia total dos sub-sistemas isolados A e B, respectivamente.

A proposta algébrica de Roothaan para estimar a energia de interação da equação (3.57), devido às bases utilizadas é dada por:

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{\alpha \cup \beta}(AB) - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B). \quad (3.58)$$

Dessa forma, $E_X^\sigma(Y)$ é a energia do sistema Y na geometria X computada com o conjunto de base σ (α , β e $\alpha \cup \beta$). Porém, para sistemas fracamente ligados com bases

¹Fração do material em estudo, cujas propriedades eletrônicas e estruturais devem representar o material como um todo, esse método é muito usado em cálculos de primeiros princípios.

localizadas (tipo Slater, gaussianas e orbitais numéricos), os cálculos *ab-initio* de energia de interação não apresentam bons resultados, devido ao truncamento do conjunto de bases relacionadas.

O truncamento da base contribui para diminuição da energia de interação por causa do efeito de superposição de base, cada sub-sistema individual fica melhor descrito, quando incluímos a ele as funções de base do outro sub-sistema, ou seja, para cada sub-sistema deve-se computar as base do sistema completo. Uma saída para esse tipo de cálculo foi proposta por Boys e Bernardi (em 1970) [42], na qual o procedimento baseia-se numa função de estado de equilíbrio ("counterpoise" CP), que utiliza para o cálculo das energias separadas de cada sub-sistema todo conjunto de funções de bases expandidas para o cálculo da energia do sistema, ou seja:

$$\Delta E^{CP}(AB) = E_{AB}^{\alpha \cup \beta}(AB) - E_A^{\alpha \cup \beta}(A) - E_B^{\alpha \cup \beta}(B), \quad (3.59)$$

onde todas as energias são computadas com o mesmo conjunto de base.

A correção BSSE (*Basis Set Superposition Error* - Erro de Superposição de Conjunto de Bases) proposta por Boys e Bernardi é dada pela diferença entre as equações (3.59) e (3.58).

$$\begin{aligned} BSSE &= \Delta E^{CP}(AB) - \Delta E_{AB}; \\ &= [E_A^{\alpha}(A) - E_A^{\alpha \cup \beta}(A)] + [E_B^{\beta}(B) - E_B^{\alpha \cup \beta}(B)]. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Podemos observar que $\Delta E^{CP}(AB)$ é uma aproximação consistente para a energia de interação $\Delta E_{int}(AB)$, devido ao balanceamento de bases $\alpha \cup \beta$ para os sub-sistema A e B e o sistema AB. Esta aproximação é importante, pois na equação (3.58) temos dois sub-sistemas computados com diferentes conjuntos de base. Porém como calcular as energias $E_A^{\alpha \cup \beta}(A)$ e $E_B^{\alpha \cup \beta}(B)$ separadamente com o conjunto de bases $\alpha \cup \beta$ para cada sub-sistema. A solução de Boys e Bernardi foi incluir átomos "fantasmas"² na geometria dos sub-sistemas isolados para os cálculos de energia de interação. De forma que os átomos do sub-sistema B não seriam computados no sub-sistema A mas suas bases sim e vice-versa.

Uma observação importante é que a correção BSSE aplicada em funções de base localizadas, fornece valores para a energia de interação próximos aos valores obtidos utilizando ondas planas, que são deslocalizadas e preenchem toda a supercélula, apresentando melho-

²A idéia de átomos fantasmas é a seguinte: quando um sistema AB é formado a partir de dois subsistemas isolados A e B, para verificar a energia de formação de AB a energia de cada subsistema isolado é melhor descrita utilizando a geometria do sistema AB, ocultando hora as coordenadas atômicas do subsistema A, hora as coordenadas atômicas do subsistema B

res resultados. Ainda sim, devemos ressaltar que esse método é aplicado somente quando se utiliza aproximação LDA para o termo de troca e correlação, uma vez que a aproximação GGA sub-estima a energia de ligação, aplicar correção para essa aproximação seria uma superposição de erros.

3.3 Teorema de Hellmann-Feynman

As forças interatômicas são de grande importância para a organização estrutural de sólidos e moléculas, pois, são responsáveis pelas distorções da geometria desses materiais, devido às repulsões e atrações entre átomos em busca de configurações de menor energia.

Hellmann [43] e Feynman [44], demonstraram que os problemas relacionados às forças interatômicas poderiam ser resolvidos através de uma aproximação clássica (Lei de Coulomb), para o tratamento das forças que atuam no núcleo atômico de sólidos e moléculas. Porém para esse tratamento é necessário o conhecimento da função de onda do sistema para cada configuração, a qual se deseja verificar todas forças envolvidas, portanto para cada conjunto de posições atômicas tem-se um conjunto de forças interatômicas envolvido, de forma que a posição de menor energia é aquela cujo conjunto de forças é "nulo", dentro do critério de convergência de forças adotados para o sistema.

O teorema de Hellmann-Feynman consiste em assumir que o hamiltoniano $\hat{H}$ e a função de onda Ψ sejam vinculados a um parâmetro λ qualquer, tal que $\hat{H} = \hat{H}(\lambda)$ e $\Psi = \Psi(\lambda)$. Dessa forma tem-se a seguinte equação de autovalor:

$$\hat{H}(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle, \quad (3.61)$$

onde $E(\lambda)$ é o valor médio do hamiltoniano $\hat{H}(\lambda)$ aplicado em $\Psi(\lambda)$, ou seja:

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle. \quad (3.62)$$

Podemos demonstrar a partir da equação (3.62), que a derivada da energia $E(\lambda)$ é dada simplesmente pelo valor médio da derivada do hamiltoniano $\hat{H}(\lambda)$.

Demonstração:

$$\begin{aligned} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \left\langle \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \hat{H}(\lambda) \right| \Psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \left| \hat{H}(\lambda) \right| \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle + \\ &+ \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Sendo o operador $\hat{H}(\lambda)$ hermitiano e levando em consideração a equação (3.61), podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= E(\lambda) \left\langle \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \frac{\partial \Psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle + \\ &+ \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.64)$$

o que é equivalente a

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle + \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle, \quad (3.65)$$

como $\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 1$, temos que $\frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 0$, portanto prova-se que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \middle| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \middle| \Psi(\lambda) \right\rangle. \quad (3.66)$$

3.3.1 Teorema de Hellmann-Feynman na DFT

Nesta seção aplicaremos o teorema de Hellmann-Feynman na DFT, onde o parâmetro ajustável λ refere-se coletivamente às coordenadas nucleares. A energia total do sistema é dada por:

$$\begin{aligned} E[n] &= \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \Psi_i(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \\ &- \sum_A \int \frac{Z_A n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} d^3r + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3r, \end{aligned} \quad (3.67)$$

onde Z_A , Z_B são pseudo-cargas nucleares e R_A , R_B suas respectivas posições espaciais,

$$v_{xc} = \frac{d}{dn} \{n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})]\} \quad \text{e} \quad n(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.68)$$

Considere o núcleo situado em um ponto $\vec{R}_C$ qualquer, sofrendo um deslocamento infinitesimal, $\delta \vec{R}_C$. A energia total do sistema irá variar de δE , de forma que:

$$\begin{aligned} \delta E &= \delta \vec{R}_C \left[-Z_C \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_C|} d^3r + Z_C \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_C|} \right] + \\ &+ \delta \vec{R}_C \sum_i \int d^3r \left[\left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \Psi_i^*(\vec{r}) \right) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Psi_i(\vec{r}) + \right. \\ &+ \left. \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \Psi_i(\vec{r}) \right) \right] + \\ &+ \delta \vec{R}_C \int d^3r' \left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} n(\vec{r}') \right) \left[\int d^3r \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + v_{xc} + v(\vec{r}) \right]. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Na equação acima, o último termo entre colchetes é o potencial efetivo de Kohn-Sham $v_e^{KS}(\vec{r})$, de forma que o hamiltoniano de Kohn-Sham é dado por:

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_e^{KS}(\vec{r}). \quad (3.70)$$

Sabendo que:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} n(\vec{r}) = \sum_i \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} [\Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r})] = \sum_i \left[\left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \Psi_i^*(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) + \Psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \Psi_i(\vec{r}) \right]. \quad (3.71)$$

Reescrevemos δE como:

$$\begin{aligned} \delta E &= Z_C \delta \vec{R}_C \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \left[\sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_C|} - \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_C|} d^3r \right] \right\} + \\ &+ \delta \vec{R}_C \sum_i \left\{ \int d^3r \left[\left(\frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i(\vec{r}) \right) + \left(\Psi_i^*(\vec{r}) \hat{h}^{KS} \frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \right) \right] \right\}; \\ &\equiv \delta \vec{R}_C Z_C B + \delta \vec{R}_C A, \end{aligned} \quad (3.72)$$

onde o primeiro termo entre chaves da equação corresponde a B e o segundo termo entre chaves corresponde a A. O termo A pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} A &= \int d^3r \left[\left(\frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i(\vec{r}) \right) + \left(\Psi_i^*(\vec{r}) \hat{h}^{KS} \frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \right) \right] \\ &= \int d^3r \left[\left(\frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i(\vec{r}) \right) + \left(\Psi_i^*(\vec{r}) \hat{h}^{KS} \frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \right) + \right. \\ &+ \left. \left(\frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i^*(\vec{r}) \right) - \left(\frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i^*(\vec{r}) \right) \right] \\ &= \int d^3r \left[\left(\frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i(\vec{r}) \right) + \left(\frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i^*(\vec{r}) \right) \right] + \\ &+ \int d^3r \left[\left(\Psi_i^*(\vec{r}) \hat{h}^{KS} \frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \right) - \left(\frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i^*(\vec{r}) \right) \right] \\ &= \int d^3r \left[\left(\frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i(\vec{r}) \right) + \left(\frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i^*(\vec{r}) \right) \right] + \\ &+ \int d^3r \left[\Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} - \frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \Psi_i^*(\vec{r}) \right]. \end{aligned} \quad (3.73)$$

A última integral da equação (3.73) pode ser transformada numa integral de superfície que, para estados ligados, se torna nula, portanto:

$$A = \int d^3r \left[\left(\frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i(\vec{r}) \right) + \left(\frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \hat{h}^{KS} \Psi_i^*(\vec{r}) \right) \right]. \quad (3.74)$$

Sabendo que:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \left[-\epsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3r + \epsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3r \right]; \\
&= -\epsilon_i \int \left[\frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \Psi_i(\vec{r}) + \Psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} \right] d^3r + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \epsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (3.75)
\end{aligned}$$

Adicionando esse resultado a equação (3.74), temos que:

$$\begin{aligned}
A &= \int d^3r \left[\left(\frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} (\hat{h}^{KS} - \epsilon_i) \Psi_i(\vec{r}) \right) + \left(\frac{\partial \Psi_i(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} (\hat{h}^{KS} - \epsilon_i) \Psi_i^*(\vec{r}) \right) \right] + \\
&+ \epsilon_i \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (3.76)
\end{aligned}$$

Como o último termo dessa expressão é nulo e $\hat{h}^{KS}$ é hermitiano, temos:

$$A = 2 \int \frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} (\hat{h}^{KS} - \epsilon_i) \Psi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (3.77)$$

Substituindo A na equação (3.72), tem-se:

$$\begin{aligned}
\delta E &= Z_C \delta \vec{R}_C \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \left[\sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_C|} - \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_C|} d^3r \right] + \\
&+ \delta \vec{R}_C 2 \sum_i \int \frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} (\hat{h}^{KS} - \epsilon_i) \Psi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (3.78)
\end{aligned}$$

Dessa forma a força que age sobre o núcleo C será dada por:

$$\begin{aligned}
F_C &= -\frac{\delta E}{\delta \vec{R}_C}; \\
&= -Z_C \frac{\partial}{\partial \vec{R}_C} \left[\sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_C|} - \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_C|} d^3r \right] + \\
&- 2 \sum_i \int \frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} (\hat{h}^{KS} - \epsilon_i) \Psi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (3.79)
\end{aligned}$$

O primeiro termo da equação (3.79) é a força de Hellmann-Feynman F^{HF} e o termo $2 \sum_i \int \frac{\partial \Psi_i^*(\vec{r})}{\partial \vec{R}_C} (\hat{h}^{KS} - \epsilon_i) \Psi_i(\vec{r}) d^3r$ é uma correção da força no caso de ϵ_i não ser um autovalor exato do hamiltoniano $\hat{h}^{KS}$, o que ocorre quando a base utilizada não formar um conjunto completo. No caso em que $\hat{h}^{KS} \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i$ temos:

$$F_C = Z_C \nabla_R U(\vec{R})|_{\vec{R}=\vec{R}_C}, \quad (3.80)$$

onde

$$U(\vec{R}) = - \left[\sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_C|} - \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_C|} d^3r \right]. \quad (3.81)$$

3.4 Teoria do Pseudopotencial

Apesar de todos os cálculos apresentados, resolver a equação de Schrödinger ainda apresenta certas dificuldades. Quando se utiliza todos os elétrons atômicos no cálculo, estes ficam muito pesados, pois são necessárias várias funções de onda para descrever todos os elétrons. Diante dessas dificuldades, surge algumas tentativas de encontrar soluções menos complicadas. A primeira aproximação na tentativa de facilitar a resolução da equação de Schrödinger, foi separar elétrons de caroço dos elétrons de valência. Os elétrons de caroço estão mais próximos do núcleo atômico e fortemente ligados a este (sentem um potencial fortemente atrativo devido ao núcleo), formando um íon, cujas funções de onda são pouco perturbadas em ambientes químicos diferentes, principalmente pelo fato de não participarem das ligações químicas. Já os elétrons de valência estão mais afastados do núcleo e fracamente ligados a este (sentem um potencial bem menos atrativo devido ao núcleo), pois há uma blindagem eletrônica devido aos elétrons de caroço. Os elétrons de valência participam intensamente das ligações químicas, portanto suas funções de onda são facilmente perturbadas em ambientes químicos diferentes. De acordo com essas condições é razoável considerar apenas os elétrons de valência para determinar as propriedades eletrônicas de sólidos e moléculas.

A primeira proposta de separação eletrônica foi de Herring [45], esta consistia em descrever a função de onda real da valência atômica $|\Psi\rangle$ como uma função de onda arbitrária suave $|\Phi\rangle$ mais uma combinação linear de estados de caroço $|\Phi_c\rangle$, de forma que $|\Psi\rangle$ fosse ortogonal aos estados de caroço. Assim:

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle. \quad (3.82)$$

A função de onda real $|\Psi\rangle$ apresenta muitos nós próximo à origem, entretanto, a função de onda suave $|\Phi\rangle$ apresenta como característica principal o fato de ser bem mais suave do que a função real.

A ortogonalidade entre a função de onda real e a combinação dos estados de caroço, garantem que:

$$\langle \Phi_c | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Phi_c \rangle = 0. \quad (3.83)$$

Os coeficientes b_c são determinados da seguinte forma:

$$\langle \Phi_{c'} | \Psi \rangle = \langle \Phi_{c'} | \Phi \rangle + \sum_c b_c \langle \Phi_{c'} | \Phi_c \rangle;$$

$$\begin{aligned}
0 &= \langle \Phi_{c'} | \Phi \rangle + \sum_c b_c \delta_{(c',c)}; \\
&= \langle \Phi_c | \Phi \rangle + b_c,
\end{aligned} \tag{3.84}$$

ou seja,

$$b_c = -\langle \Phi_c | \Phi \rangle. \tag{3.85}$$

Substituindo os coeficientes na equação (3.82), temos:

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle. \tag{3.86}$$

Entretanto o método de Herring apresentava alguns problemas. Tais como: dificuldade na convergência do sistema, os termos da ortogonalização apresentavam formas complicadas na equação e os cálculos eram muito trabalhosos. Diante dessas dificuldades em 1959 Phillips e Kleinman [46] e posteriormente Austin, Heine e Sham [47] mostraram que é possível, através de um método mais simples chamado de pseudopotencial, obter os mesmos autovalores da equação de KS proposto por Herring.

Phillips e Kleinman demonstraram que as funções de onda podiam ser obtidas a partir de um potencial repulsivo ($\hat{V}_R$), que cancela parcialmente o potencial atrativo ($\hat{V}_c$) dos caroços, originando um potencial efetivo ($\hat{V}_{ef}$), menos atrativo, denominado de pseudopotencial ($\hat{V}^{PS}$). O potencial repulsivo é obtido através da equação de KS,

$$\begin{aligned}
\hat{H}|\Psi\rangle &= \varepsilon|\Psi\rangle; \\
(\hat{T} + \hat{V})|\Psi\rangle &= \varepsilon|\Psi\rangle,
\end{aligned} \tag{3.87}$$

onde $\hat{T}$ é a energia cinética, $\hat{V}$ é o potencial efetivo sentido pelos elétrons e $|\Psi\rangle$ é a função de onda real. Aplicando a mesma equação na função de onda do caroço atômico tem-se:

$$\hat{H}|\Phi_c\rangle = \varepsilon_c|\Phi_c\rangle. \tag{3.88}$$

Trabalhando as equações (3.87) e (3.88) em cima da proposta de Herring, equação (3.86), tem-se:

$$\begin{aligned}
\hat{H}|\Psi\rangle &= \varepsilon|\Psi\rangle; \\
\hat{H}\left[|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle\right] &= \varepsilon\left[|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle\right]; \\
\hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c \hat{H}|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle - \sum_c \varepsilon|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle; \\
\hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c \varepsilon_c|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle - \sum_c \varepsilon|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Phi\rangle + \sum_c(\varepsilon - \varepsilon_c)|\Phi_c\rangle\langle\Phi_c|\Phi\rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle; \\ \left[\hat{H} + \sum_c(\varepsilon - \varepsilon_c)|\Phi_c\rangle\langle\Phi_c|\right]|\Phi\rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle.\end{aligned}\tag{3.89}$$

onde $|\Phi\rangle$ é uma pseudofunção de onda suave. Como $\varepsilon > \varepsilon_c$ o termo $\sum_c(\varepsilon - \varepsilon_c)|\Phi_c\rangle\langle\Phi_c|$ é um termo repulsivo de potencial ($\hat{V}_R$), de forma que $\hat{V} + \hat{V}_R = \hat{V}^{PS}$, sendo $\hat{V}^{PS}$ um pseudopotencial, portanto:

$$[\hat{T} + \hat{V}^{PS}]|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle,\tag{3.90}$$

o que implica em:

$$\hat{V}^{PS}|\Phi\rangle = (\hat{V} + \hat{V}_R)|\Phi\rangle.\tag{3.91}$$

A equação (3.90) mostra que um hamiltoniano do tipo $\hat{H}^{PS} = \hat{T} + \hat{V}^{PS}$ aplicado a uma pseudofunção de onda suave $|\Phi\rangle$, apresenta o mesmo autovalor do hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ aplicado à função de onda real $|\Psi\rangle$.

Austin, Heine e Sham demonstraram que a forma do pseudopotencial não é única. O termo repulsivo ($\hat{V}_R$) do pseudopotencial aplicado à pseudofunção de onda $|\Phi\rangle$ pode ser escrito como:

$$\hat{V}_R|\Phi\rangle = \sum_c \langle F_c|\Phi_c\rangle\langle\Phi_c|\Phi\rangle,\tag{3.92}$$

onde F_c é uma função arbitrária, tal que, expandindo a pseudofunção de onda de valência $|\Phi_v\rangle$ numa base formada por autoestados completos, para estados de valência $|\Psi_v\rangle$ e estados de condução $|\Psi_c\rangle$, ainda utilizando a forma geral de pseudopotencial da equação (3.92), tem-se a pseudofunção de onda $|\Phi_v\rangle$, dada por:

$$|\Phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c \alpha_c |\Phi_c\rangle,\tag{3.93}$$

de modo que

$$\hat{H}^{PS}|\Phi_v\rangle = \varepsilon_v|\Phi_v\rangle,\tag{3.94}$$

ou seja, apresenta o mesmo autovalor que $\hat{H}|\Psi_v\rangle = \varepsilon_v|\Psi_v\rangle$ o que confirma a não unicidade na forma do pseudopotencial. Porém, ainda era problemático ortogonalizar $|\Psi\rangle$ e $|\Phi\rangle$ simultaneamente, conseqüentemente havia dificuldade em fazer com que a pseudofunção de onda e a função de onda real fossem iguais na região de valência. Um outro problema estava no fato do pseudopotencial ser muito repulsivo próximo da origem, o que implica

numa singularidade na resolução da equação de Schrödinger.

3.4.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada

Em cálculos com DFT dá-se um enfoque especial para pseudopotenciais de norma conservada, cujas formulações são de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [48] e de Troullier-Martins (TM) [49]. A construção desses pseudopotenciais foi proposta por Zunger e Cohen [50] e consiste em resolver a equação de Kohn-Sham de forma autoconsistente, considerando uma blindagem eletrônica de simetria esférica. Em unidades atômicas, temos:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(n, r) \right] P_l(r) = \varepsilon_l P_l(r), \quad (3.95)$$

com $P_l(r) = rR_{nl}(r)$, onde $R_{nl}(r)$ é a pseudofunção de onda radial, obtida com todos os elétrons. O potencial efetivo é dado por $V(n, r) = V_{e-n} + V_H + V_{xc}$, onde $V_{e-n} = -Z/r$ é o potencial de interação elétron núcleo, V_H é o potencial de Hartree e V_{xc} é o potencial de troca e correlação. Fazendo V_{e-n} tender a $V^{PS}(r)$, tem-se o pseudopotencial blindado V_l^{PS} , dado por:

$$V_l^{PS}(r) = V^{PS}(r) + V_H^{PS}(r) + V_{xc}^{PS}(r). \quad (3.96)$$

Entretanto a construção do pseudopotencial requer algumas condições essenciais, tais como:

- o pseudopotencial deve ser suave, ao mesmo tempo que a pseudofunção de onda geradora do pseudopotencial não deve possuir nós.
- além de um determinado raio de corte (r_c) a pseudofunção de onda radial deve ser idêntica à função obtida a partir de cálculos atômicos, considerando todos os elétrons (TE):

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{TE}(r) \quad , r \geq r_c; \quad (3.97)$$

- a densidade de carga na região $r < r_c$, devido à pseudofunção de onda deve ser igual a densidade de carga da função real nessa região:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{TE}(r)|^2 r^2 dr; \quad (3.98)$$

- os autovalores obtidos através do pseudopotencial e através do cálculo atômico,

devem ser iguais para os estados de valência:

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l^{TE}. \quad (3.99)$$

Determinada a pseudofunção de onda que satisfaça as condições de construção de pseudopotencial citadas, é possível determinar o pseudopotencial blindado (V_l^{PS}), invertendo a equação (3.95) para a pseudofunção de onda $P_l(r)$, assim:

$$V_l^{PS} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2P_l(r)} \frac{d^2}{dr^2} P_l(r), \quad (3.100)$$

onde a singularidade na origem é removida fazendo com que V_l^{PS} se comporte como r^l próximo da origem.

Apesar do pseudopotencial ter sido determinado seguindo todos as condições essenciais, este apresenta dois termos que dependem do ambiente onde o pseudopotencial foi criado, são eles o potencial de Hartree V_H^{PS} e o potencial de troca e correlação V_{xc}^{PS} . Portanto esses potenciais devem ser desacoplados do pseudopotencial, para que este possa ser utilizado em outros ambientes. No desacoplamento tem-se o potencial iônico V_{ion}^{PS} que é válido para qualquer ambiente.

$$V_{ion}^{PS}(r) = V_l^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r). \quad (3.101)$$

O comportamento da pseudofunção de onda e do pseudopotencial em relação à função de onda real e potencial real pode ser observado na Figura 2.

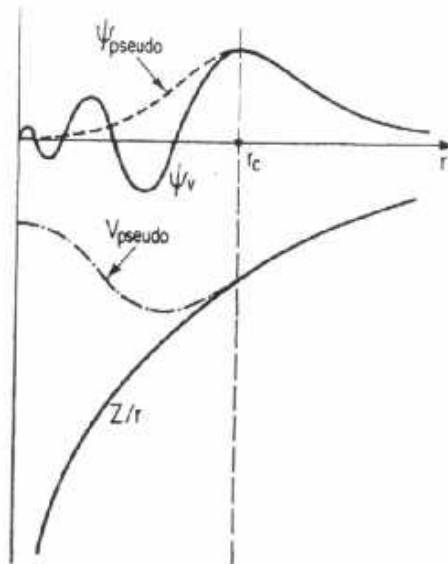


Figura 2: Comportamento da função da pseudofunção de onda e pseudopotencial quando comparados com a função de onda de valência e potencial coulombiano, respectivamente.

3.5 Microscopia de Tunelamento e Varredura - (Scanning Tunneling Microscopy - STM)

O compartilhamento eletrônico ou a transferência de elétrons permite aos átomos formar os diversos materiais que conhecemos, inclusive novas formas de matéria são sintetizadas para atender as necessidades da nossa sociedade. Mas como mapear a superfície desses materiais em busca de uma descrição eletrônica das mesmas? Atualmente com os microscópios de varredura é possível obter uma imagem direta dos átomos na superfície de um material. No STM experimental a superfície do material é percorrida com uma ponta muito fina como mostra a figura 3. Para trabalhar de modo eficiente em escala

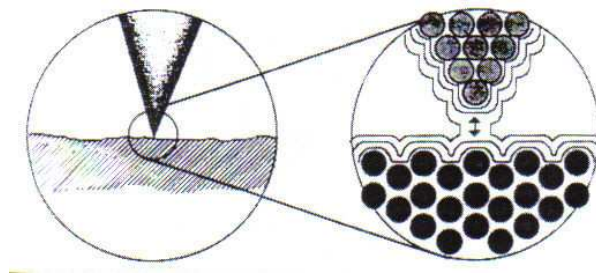


Figura 3: Esquema do microscópio de tunelamento e varredura.

atômica, necessita-se de uma ponta de prova muito fina e limpa. O ideal é que a ponta de prova seja pontual (termine em um único átomo). No STM a ponta deve ficar somente alguns ângstrons (10^{-8}cm) da superfície, por causa do fenômeno da mecânica quântica, chamado "tunelamento". Os elétrons ao redor do núcleo atômico não estão confinados numa camada fixa, e sim numa distribuição suave ao redor do núcleo, isso significa que o limite de um átomo não é bem definido. A probabilidade de encontrar o elétron a uma dada distância r do núcleo é dada pela equação:

$$P(r) = Ae^{-\frac{r}{r_0}}, \quad (3.102)$$

onde A é uma constante e r_0 é o raio de Bohr. Essa equação mostra que o elétron fica mais tempo próximo do núcleo do que afastado. A probabilidade de distribuição diminui exponencialmente com a distância do núcleo. Sendo os limites dos átomos não bem definidos, existe uma região entre dois átomos, distantes de alguns ângstrons, que se entrelaçam. O movimento dos elétrons de um átomo para outro é proibido pela física clássica, porque o elétron não tem energia suficiente para se transferir entre átomos. Entretanto, os elétrons comportam-se como descritos pela mecânica quântica, ou seja, um elétron pode passar (por tunelamento) de um átomo da ponta de prova para um

átomo na superfície que está sendo investigada, ou vice-versa. A Figura 4 ilustra esse fenômeno.

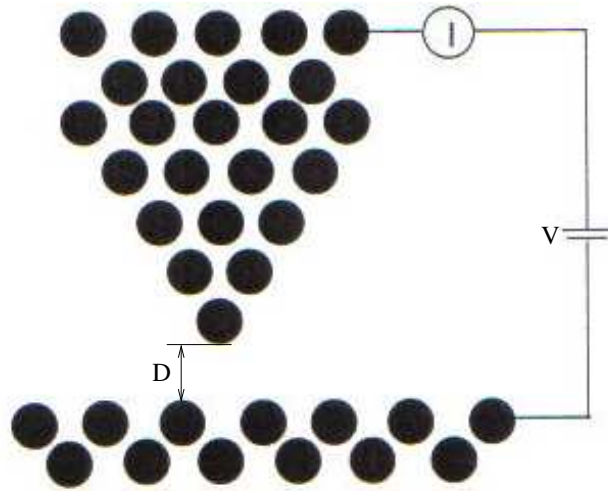


Figura 4: Microscópio de tunelamento e varredura, onde D é a distância entre a ponta do STM (parte superior da figura) e a superfície (parte inferior da figura), V é a ddp aplicada e I é a corrente de tunelamento.

A distribuição do elétron no átomo diminui exponencialmente com a distância. Assim, a corrente de tunelamento é uma medida da separação interatômica. Quando a ponta de prova move-se pela superfície a uma altura constante a corrente de tunelamento muda, pois o entrelaçamento entre o átomo da ponta e os átomos da superfície varia. Quando a ponta de prova estiver diretamente sobre a superfície de um átomo, a corrente de tunelamento será maior do que quando a ponta estiver entre dois átomos. Um problema em estudar a superfície desta maneira se deve à possibilidade de quebra da ponta de prova, por estar somente alguns ângstrons da superfície, a não ser que a superfície seja uniforme em escala atômica.

Para contornar o problema de quebra da ponta de prova, o STM é usualmente operado sob corrente constante. A ponta de prova afasta-se da superfície quando a corrente é mais alta do que a desejada, caso contrário ela se aproxima. Desta maneira, a corrente permanece constante num valor desejado. A mudança da posição da ponta é diretamente proporcional à voltagem aplicada, de modo que a mudança na voltagem produzida por um controlador é diretamente proporcional às mudanças na altura da superfície. Um computador é utilizado para controlar a posição da ponta sobre a superfície, o computador mede a altura baseada na voltagem aplicada para manter constante a corrente de tunelamento. Cria-se então, um arranjo bidimensional de números representando as alturas nas diferentes posições mapeadas da área investigada sobre a superfície, esse mapeamento é

frequentemente mostrado através de uma imagem de tonalidades variadas: locais com maior densidade de corrente são representados por cores mais brilhante, e os locais de menor densidade de corrente são escuros, resultando numa figura que é essencialmente o que seria uma fotografia da superfície. Teoricamente é possível simular um microscópio de tunelamento e varredura, baseado nas técnicas experimentais.

Teoricamente a distribuição de cargas em um cristal ou molécula é mapeada através de uma malha tridimensional, onde cada ponto da malha define a densidade de carga daquele ponto. O STM teórico consiste em varrer toda a superfície de estudo em busca de pontos da malha cujas densidades eletrônicas sejam constantes, adotando uma pequena variação de altura entre os pontos adjacentes da malha, dessa forma cria-se uma imagem referente a esse mapeamento de pontos, onde o pontos mais altos apresentam maior possibilidade de tunelamento de elétrons entre o microscópio eletrônico virtual e a superfície, caracterizados por regiões de maior brilho na imagem de STM. Já os pontos mais baixos representam elétrons com maior dificuldade de tunelamento, apresentando na imagem de STM regiões mais escuras. Tersoff e Hamman [51] apresentam um melhor esclarecimento sobre o STM teórico.

4 *Resultados e Discussões*

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos todos os passos do nosso trabalho, na descrição da superfície de silício Si(001), qual a célula primitiva do Si, seu parâmetro de rede e métodos de adsorção de moléculas orgânicas sobre essa superfície.

Nosso trabalho está formalizado dentro da DFT, utilizando cálculos de primeiros princípios (*ab-initio*). O código computacional utilizado foi o Siesta-1.3. O termo de troca e correlação foi descrito através dos seguintes funcionais: Ceperly e Alder para a aproximação LDA (LDA-CA) e Perdew-Burke-Erzenhof para a aproximação GGA (GGA-PBE) e os pseudopotenciais utilizados obedecem a conservação da norma.

4.1 Superfície de Silício Si(001)

O primeiro passo foi verificar qual a geometria estrutural do cristal de silício, sua célula primitiva e o seu parâmetro de rede, uma vez que estes dados são de grande importância para a caracterização desse material. Como a superfície de estudo possui a direção de crescimento [001], detalhamos uma figura dessa superfície, selecionando pois, a célula primitiva fcc^1 do Si, Figura 5, juntamente com alguns vetores direcionais relevantes para a descrição da superfície em estudo. É importante destacar o método de supercélula, no qual cada supercélula representa apenas uma parte de um cristal periódico e infinito (o "bulk"). Em cálculos *ab-initio* é necessário que se tenha bons pseudopotenciais dos elementos químicos em estudo. Esses pseudopotenciais podem ser gerados por pacotes computacionais, inclusive o próprio Siesta possui uma subrotina para a criação de pseudopotencial, ou pode-se utilizar pseudopotenciais pré-determinados. Porém, é necessário que estes pseudopotenciais sejam testados, para verificar se as propriedades eletrônicas e estruturais estão de bom acordo com medidas experimentais. Testamos então os pseudopotenciais do Si, com aproximações LDA e GGA para o termo de troca e correlação. Esse teste consiste em determinar a distância de ligação entre dois átomos de Si que

¹Rede cúbica de face centrada modificada, conhecida como ZincBlend.

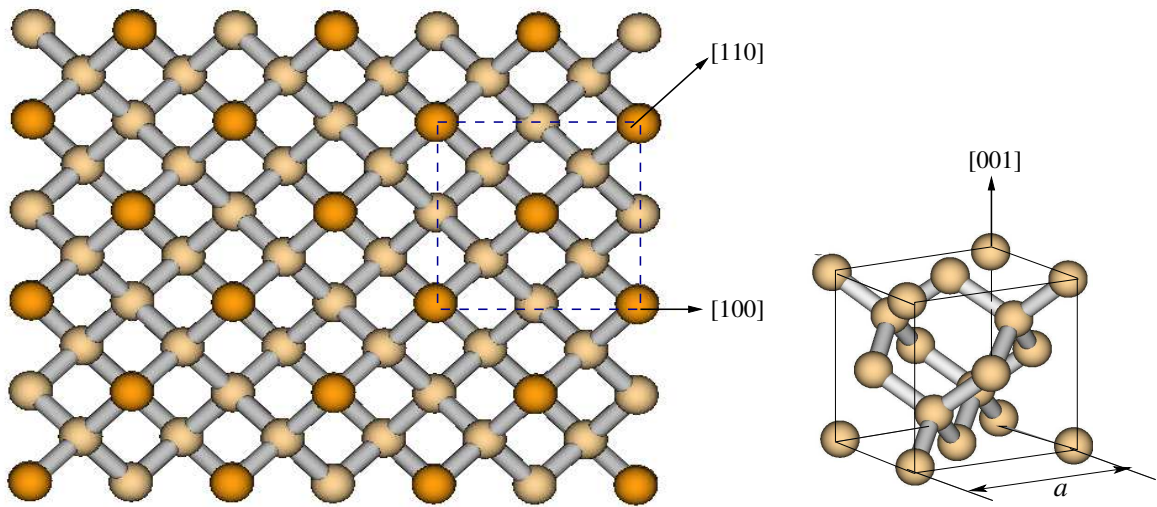


Figura 5: Superfície de silício destacando alguns vetores direcionais, a estrutura de rede *fcc* do Si-bulk e o parâmetro de rede a .

representem a célula primitiva *fcc*, através de um parâmetro de rede inicial dessa célula primitiva, claro que esse parâmetro de rede não deve resultar num valor muito longe do experimental. No teste, tanto a distância entre os átomos de Si, quanto o parâmetro de rede são variáveis, dentro da dinâmica de convergência. Ao final dessa dinâmica, obtemos a distância de ligação de menor energia e o parâmetro de rede correto para o pseudopotencial adotado. Podemos também, levantar um gráfico da estrutura de banda do "bulk" de Si, afim de verificar o tamanho da zona proibida ("gap") do material. Quando os valores obtidos estiverem coerentes com os valores experimentais, diz-se que o pseudopotencial é bom e então adota-se esse para a continuidade dos cálculos, caso contrário é necessário gerar outro pseudopotencial.

Tomada todas essas precauções, determinamos o parâmetro de rede do Si para ambas as aproximações LDA e GGA, levantamos o gráfico da estrutura de banda para o "bulk" de silício, mapeando os seguinte pontos $\mathbf{K}'\mathbf{s}^2$: L, Γ , X, Figura 6 [52].

O gráfico da estrutura de banda do "bulk" de silício mostra que, o "gap" é indireto no sentido Γ X, com um valor aproximado de 0,60 eV (elétrons-volt) para ambas as aproximações LDA e GGA, cujo valor experimental é de 1,17 eV a zero Kelvin e 1,14 a temperatura ambiente (300 Kelvin). De acordo com a literatura [53, 54] o valor do "gap" obtido teoricamente usando DFT fica em torno de 50% e 60% do valor experimental, isso mostra que nossos resultados estão dentro do esperado. Determinamos então, os parâmetros de rede teórico para o cristal de silício e a distância entre os primeiros vizinhos

²Pontos $\mathbf{K}'\mathbf{s}$ são pontos especiais da rede recíproca, usados para determinar a distribuição de carga num espaço que é o inverso do espaço real.

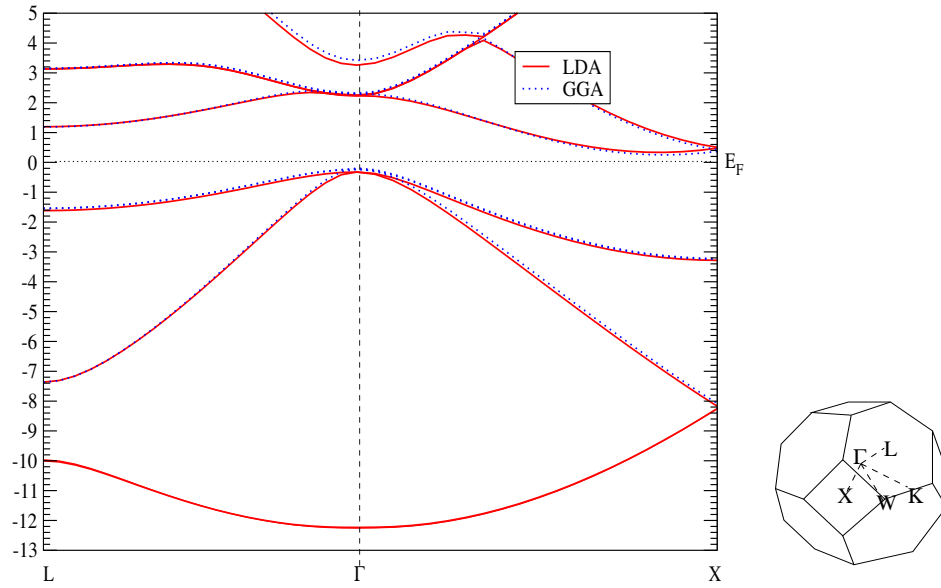


Figura 6: Estrutura de banda do cristal de silício, usando aproximação LDA e GGA, represtando o nível de Fermi (E_F) e alguns pontos $\mathbf{K}$'s da primeira zona de Brillouin da rede *fcc*.

da rede, já que essas distâncias serão importantes no decorrer de nosso trabalho.

Como o nosso objetivo consiste em adsorver moléculas orgânicas em superfície de silício, determinamos também o parâmetro de rede e a distância entre primeiros vizinhos do "bulk" de carbetto de silício (SiC), uma vez que ambos possuem a mesma reconstrução na direção de crescimento escolhida, Tabela 1.

Cristal	Parâmetro de rede experimental [52]	Aproximação utilizada	Parâmetro de rede obtido	Distância de ligação entre primeiros vizinhos obtido
Silício	5,43 Å	LDA	5,4088 Å	Si-Si $\approx$ 2,34 Å
		GGA	5,4859 Å	Si-Si $\approx$ 2,38 Å
Carbeto de Silício	4,35 Å	LDA	4,3511 Å	Si-C $\approx$ 1,88 Å
		GGA	4,4127 Å	Si-C $\approx$ 1,91 Å

Tabela 1: Parâmetros de rede experimentais e teóricos obtidos com aproximações LDA e GGA para os cristais de Si e SiC, destacando a distância de ligação entre os primeiros vizinhos da rede *fcc*.

É possível que na adsorção de moléculas orgânicas sobre a superfície de Si possa haver ou não transferência de carga, da molécula para a superfície ou vice-versa ao longo da ligação Si-C, portanto é interessante verificar a densidade total de cargas em torno da ligação Si-Si e Si-C do "bulk", sabendo que no "bulk" ocorre uma ligação química forte (ligação covalente), fizemos os gráficos da densidade total de cargas, Figura 7 no plano [110] da rede *fcc*, ambos com a mesma escala de densidade de carga, variando de tons mais claros para maiores densidades até o tons escuros na ausência de densidade de

carga. Podemos observar pela Figura 7, que existe maior concentração de carga em torno do átomo de carbono, isso decorre pelo fato do carbono ser mais eletronegativo do que o silício.

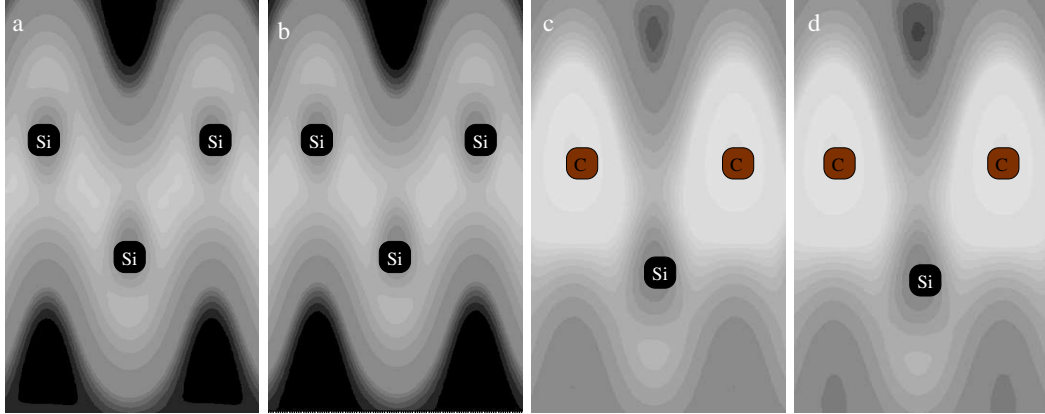


Figura 7: Densidade total de carga em torno da ligação Si-Si em **a** e **b** para o Si "bulk" com aproximações LDA e GGA respectivamente e densidade total de carga em torno da ligação Si-C em **c** e **d** para Si-C "bulk" com as mesmas aproximações LDA e GGA respectivamente, no plano [110] da rede *fcc*.

Posteriormente determinamos uma supercélula de silício (2x1), com 6 monocamadas de silício para simular uma superfície, adicionamos uma monocamada inferior de hidrogênio com o objetivo de saturar as ligações pendentes do "bulk". Para simular os efeitos de superfície, deixamos as duas primeiras monocamadas de silício inferiores congeladas (durante o processo de otimização de geometria as posições destes átomos são mantidas fixas) e acima da última monocamada de Si adicionamos uma região de vácuo de 10 Å, este vácuo impede que haja interação da última monocamada de Si com a monocamada de H inferior (átomos menores). Após esses procedimentos submetemos esta estrutura para convergir³, gerando os resultados como os exibidos na Figura 8. Após a convergência da estrutura ocorre um rearranjo atômico em busca de uma geometria mais estável (de menor energia). Algumas distâncias interatômicas e deslocamentos obtidos após a convergência do sistema, podem ser observados e comparados com outros trabalhos teóricos, Tabela 2.

O Si é um elemento da família IV-A, ou seja, necessita de 4 ligações simples para estabilizar. Porém os átomos da última monocamada de Si se ligam formando dímeros⁴ com apenas 3 ligações cada átomo, faltando uma ligação para estabilizar cada um deles sobre a superfície de Si. A menor energia do sistema é obtida quando os dois átomos com ligações pendentes se organizam de tal maneira que, um deles transfere sua ligação

³Aplicação do método variacional para minimizar a energia do sistema.

⁴Dímero é a ligação entre dois átomos em busca de uma configuração de menor energia, trímero três átomos, etc.

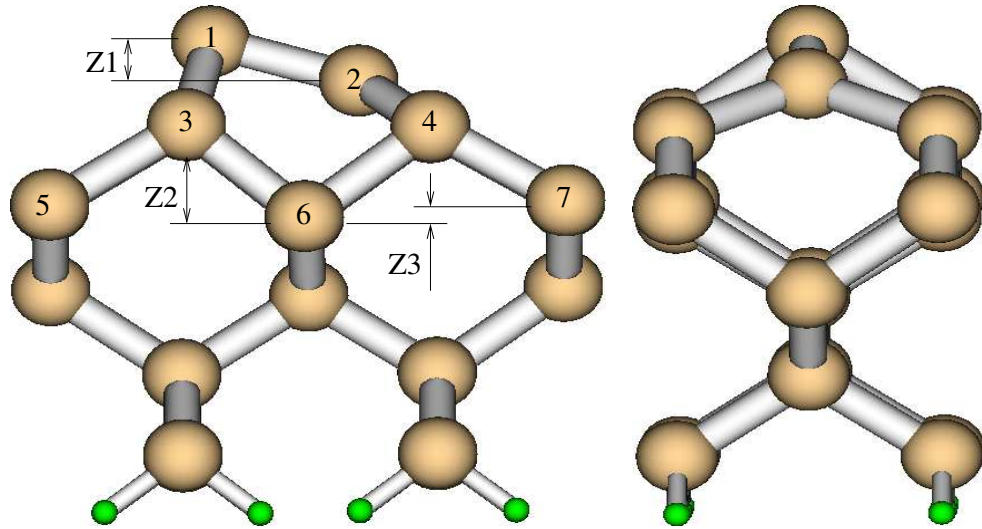


Figura 8: Superfície de silício $\text{Si}(001)(2 \times 1)$, com uma vista de frente (figura da esquerda) e uma vista lateral (figura da direita), na sua configuração mais estável, com 6 monocamadas de silício sendo as duas primeiras fixas e uma monocamada de hidrogênio saturando as ligações do "bulk".

Átomos	Distâncias em Å			
	LDA		GGA	
	Obtido	Referência [53]	Obtido	Referência
1-2	2,31	2,25	2,35	-
1-3	2,39	2,36	2,43	-
2-4	2,32	2,31	2,35	-
3-5	2,37	2,37	2,41	-
3-6	2,34	2,33	2,37	-
4-6	2,41	2,42	2,44	-
4-7	2,37	2,37	2,41	-
Z1	0,68	0,62	0,69	-
Z2	1,54	-	1,56	-
Z3	0,23	-	0,23	-

Tabela 2: Distância de ligação entre alguns átomos e deslocamentos atômicos referentes a Figura 8, com aproximações LDA e GGA.

pendente para o outro, o que faz com que haja uma diferença de alturas entre eles, formando um ângulo entre a superfície e o dímero, chamado ângulo de "buckling".

Obtivemos a estrutura de bandas para a superfície $\text{Si}(001)(2 \times 1)$, mapeando-a com alguns pontos K's arbitrários que, segundo a referência G. Brocks [54], são relevantes para a caracterização eletrônica dessa superfície, Figura 9. De acordo com o gráfico, podemos observar que as propriedades eletrônicas não são igualmente descritas por ambas aproximações, existe uma discrepância no valor do "gap" da superfície que para a aproximação LDA é em torno de 0,28 eV e com aproximação GGA é cerca de 0,30 eV, onde já é possível verificar a diferença de resultados entre esses dois funcionais (LDA e GGA).

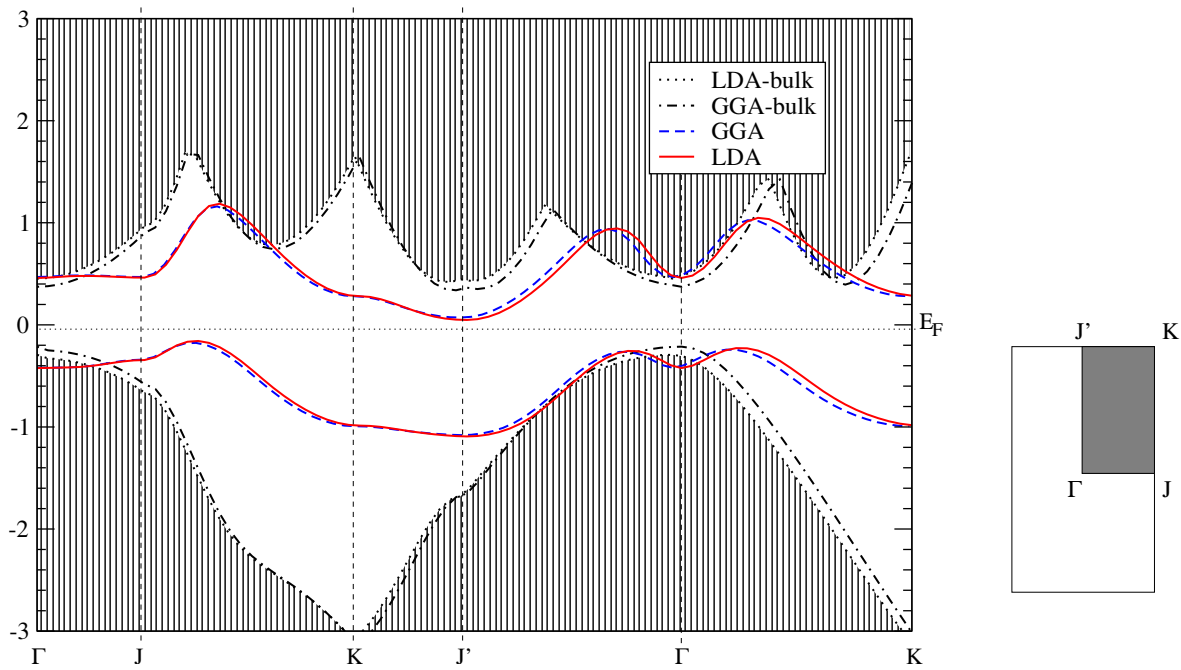


Figura 9: Estrutura de banda da superfície e do "bulk" de Si numa supercélula de periodicidade (2x1), com a representação do nível de Fermi (E_F) e dos pontos $\mathbf{K}$'s, esquema da direita, arbitrários utilizados no mapeamento da zona.

4.2 Molécula de Bifenil

Conhecendo as propriedades eletrônicas da superfície de Si, verificamos que alguns trabalhos experimentais tinham um interesse especial para a adsorção de moléculas de bifenil em superfície de Si(001) [7, 8, 9]. Esses trabalhos indicavam a possibilidade de haver mais de uma configuração possível para adsorção de bifenil na superfície de Si(001), tais configurações foram supostas a partir de imagens de STM experimentais, Figura 10. Direcionamos então, o nosso trabalho em busca de resultados teóricos que coincidissem com as observações experimentais. Verificamos também, pela Figura 10 qual a menor periodicidade de uma supercélula de uma supercélula de Si(001) capaz de adsorver tal molécula de forma a minimizar o custo computacional.

Uma molécula de bifenil é constituída por 2 anéis aromáticos (fenil), cada um contendo 6 átomos de carbono e 5 átomos de hidrogênio. O anel fenil apresenta uma ligação pendente em 1 átomo de carbono, onde ocorre a ligação química entre dois anéis para a formação da molécula de bifenil. Cada anel fenil apresenta uma configuração praticamente planar, entretanto algumas referências teóricas [55, 56, 57] afirmam que a configuração de menor energia da molécula de bifenil é obtida quando ocorre um ângulo de torção entre os dois anéis fenis da molécula. Diante desse impasse, determinamos a geometria de equilíbrio da molécula de bifenil, minimizando a energia da molécula pura, Figura 11,

e verificando que o ângulo de torção realmente reduz a energia de formação da molécula de bifenil.

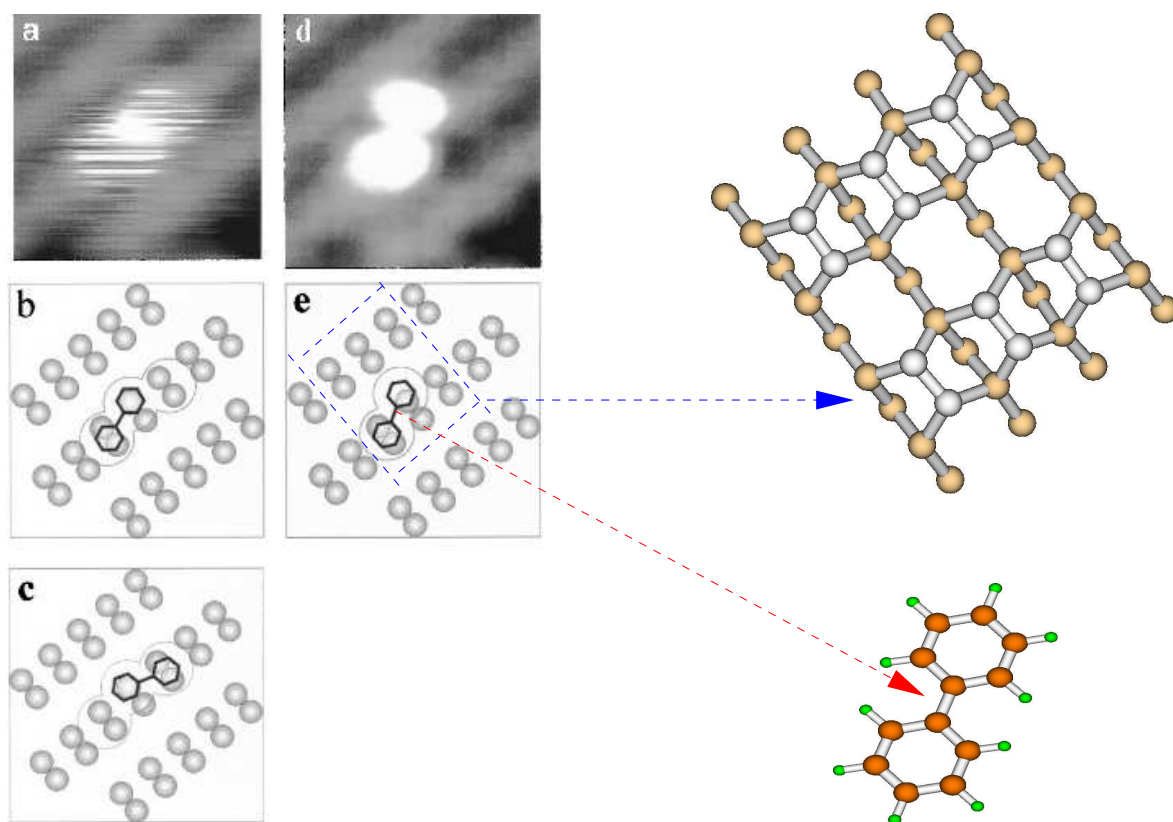


Figura 10: STM experimental [7] para as possíveis configurações da molécula de bifenil sobre a superfície Si(001), destacando a molécula de bifenil e a menor periodicidade da supercélula de Si na direção [001] capaz de adsorver tal molécula, uma supercélula Si(001)(4x3).

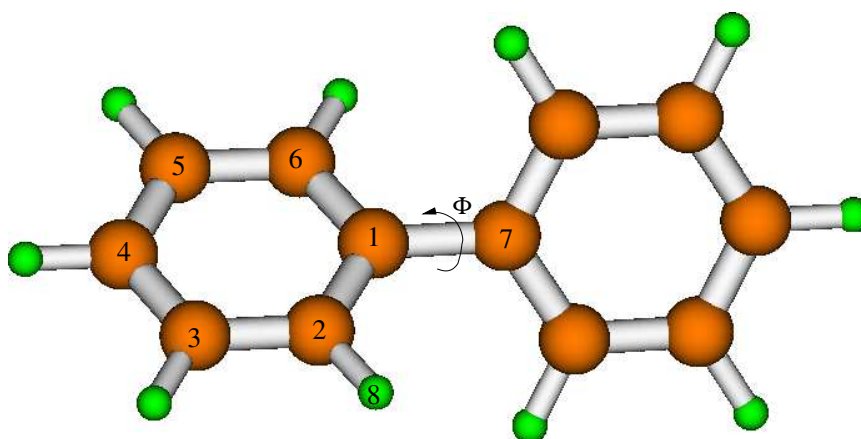


Figura 11: Molécula de bifenil convergida, referenciando alguns átomos para uma análise de ligação e o ângulo de torção Φ .

Algumas distâncias interatômicas da molécula de bifenil, o ângulo de torção entre

os anéis fenis do bifenil na configuração de menor energia e o quanto ela é mais estável em eV, devido ao ângulo de torção, podem ser verificados na Tabela 3, de acordo com a Figura 11.

		Valores Obtidos		Referências	
		LDA	GGA	[55]	[56]
Distâncias interatômicas	1-2	1,40 Å	1,42 Å	1,40 Å	1,40 Å
	2-3	1,40 Å	1,41 Å	1,39 Å	1,39 Å
	2-5	2,79 Å	2,81 Å	-	-
	3-4	1,40 Å	1,41 Å	1,39 Å	1,39 Å
	4-1	2,81 Å	2,84 Å	-	-
	1-7	1,47 Å	1,49 Å	1,48 Å	1,49 Å
	2-8	1,11 Å	1,11 Å	1,09 Å	1,08 Å
Ângulo de torção	Φ	44,61°	44,82°	37,3°	40,5°
Barreira de torção	ΔE	0,055 eV	0,086 eV	-	0,087 eV

Tabela 3: Distância de ligação entre alguns átomos e ângulo de torção da molécula de bifenil, com aproximações LDA e GGA. A referência [55] usa o código VASP (bases tipo ondas planas) e a referência [56] usa o código GAUSSIAN (bases tipo gaussianas).

De acordo com as referências já citadas [55, 56, 57], o ângulo de torção pode variar de 32° a 45°. Uma vez verificado que a barreira de energia, devido ao ângulo de torção e as distâncias interatômicas da molécula estão de bom acordo com as referências, podemos então fazer um estudo dessa molécula sobre a superfície de Si e obter bons resultados, utilizando o código Siesta.

Os trabalhos experimentais indicam que para as configurações observadas da molécula de bifenil sobre a superfície de Si, um dos anéis fenis da molécula esta sobre um dímero de Si da superfície e simetricamente ligado a este, provocando uma deformação da molécula, cujas referências titula como "butterfly". Já o outro anel fenil não esta ligado a superfície, este possui duas configurações possíveis: uma estável, com uma geometria pouco deslocada do outro dímero de Si seguinte ao do anel fixo na superfície, Figura 10(e). Esta configuração é estável, pois a molécula de bifenil permanece fixa sobre a superfície tanto a baixas temperaturas quanto a temperatura ambiente e a chamaremos de **Ba** ("butterfly" a). A outra configuração é biestável, o anel fenil desligado da superfície se encontra sobre um átomo de Si do dímero seguinte ao do anel ligado. De acordo com as referências [7, 8, 9] essa configuração da molécula sobre a superfície de silício (001) apresenta um movimento oscilatório a temperatura ambiente, Figuras 10(b) e 10(c) de forma que a molécula não permanece fixa nessa posição que chamaremos de **Bb** ("butterfly" b).

4.3 Supercélula de Si(001)(4x3)

Como já foi visto na Figura 10, a menor supercélula de Si crescida na direção (001), na qual pode-se adsorver a molécula de bifenil, possui uma periodicidade (4x3). Essa supercélula foi produzida a partir da supercélula de Si(001)(2x1) da Figura 8. Uma vez que essa célula já foi convergida é razoável supor que os átomos da monocamada de hidrogênio não precisam de ser novamente relaxados, já que essa relaxação foi otimizada na supercélula de Si(001)(2x1) e os efeitos que pretendemos analisar são superficiais.

Quando se trata de superfície de Si, é válido ressaltar que alguns fatores, como o ângulo de "buckling" influenciam para que se obtenha uma superfície de menor energia, pois, quando este ângulo formado pelos dímeros de Si da última monocamada são alternados sobre a superfície ocorre uma redução de aproximadamente 0,01 eV na energia do sistema por dímero, ou seja, para uma superfície (4x3) com seis dímeros a redução da energia é em torno de 0,06 eV. As propriedades eletrônicas também são afetadas com a formação do ângulo de "buckling", uma vez que a superfície sem o devido ângulo é condutora. Já com a formação do ângulo de "buckling" não há orbitais livres o que dá a característica de semicondutora à superfície, que é a propriedade mais utilizada do Si, principalmente em dispositivos eletrônicos. Porém é aconselhável dar uma ajuda inicial para a formação do "buckling", de forma a reduzir o custo computacional do cálculo. Podemos então, determinar a configuração de menor energia da supercélula Si(001)(4x3), Figura 12, e estudar algumas propriedades eletrônicas dessa supercélula.

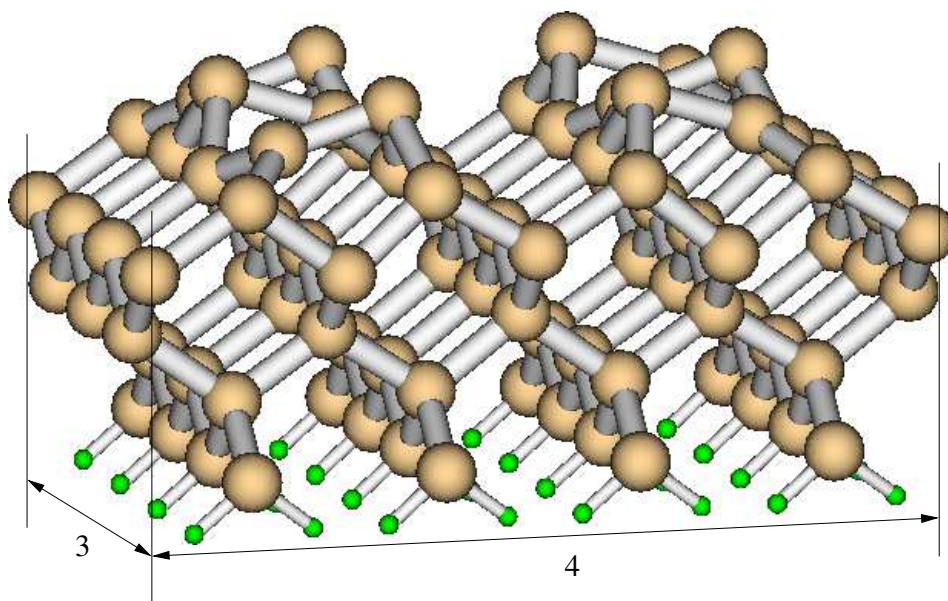


Figura 12: Supercélula Si(001)(4x3) com 6 monocamadas de Si e uma monocamada inferior de H. Os dímeros de Si superficiais possuem inclinação alternada.

Construímos os gráficos de estrutura de bandas e o DOS (densidade de estados) da supercélula Si(001)(4x3) com aproximações LDA (Figura 13) e GGA (Figura 14) para o termo de troca e correlação.

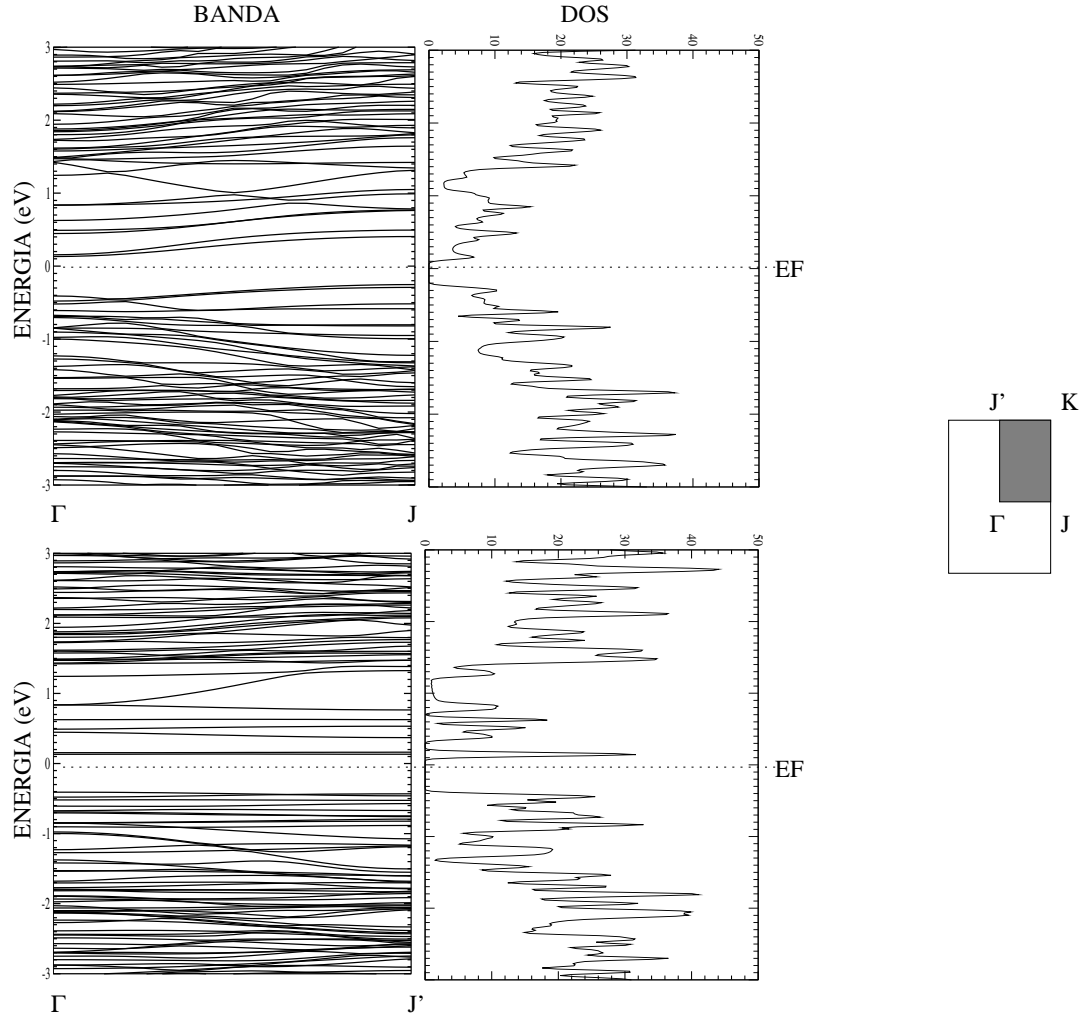


Figura 13: Estrutura de banda e DOS da supercélula Si(001)(4x3) com aproximação LDA, onde EF é o nível de Fermi.

O gráfico da estrutura de banda como já foi mencionado anteriormente, define a largura do "gap" do material em estudo, que nesse caso é a superfície de Si. Entende-se por "gap" a energia necessária para levar um elétron da banda de valência para a banda de condução, ou em outras palavras é a quantidade de energia que devemos fornecer ao material semiconductor, para que o mesmo passe a conduzir corrente elétrica. A banda de valência é formada por níveis de energia devido aos elétrons da camada de valência que se encontram quase livres. Esta banda tem energias menores que a banda de condução, onde ocorre o transporte dos elétrons. A banda de condução, uma vez ocupada por elétrons móveis, permite que seu movimento resulte numa direção particular que corresponde ao fluxo de eletricidade através do sólido, que no nosso caso é a superfície de Si. O DOS é a

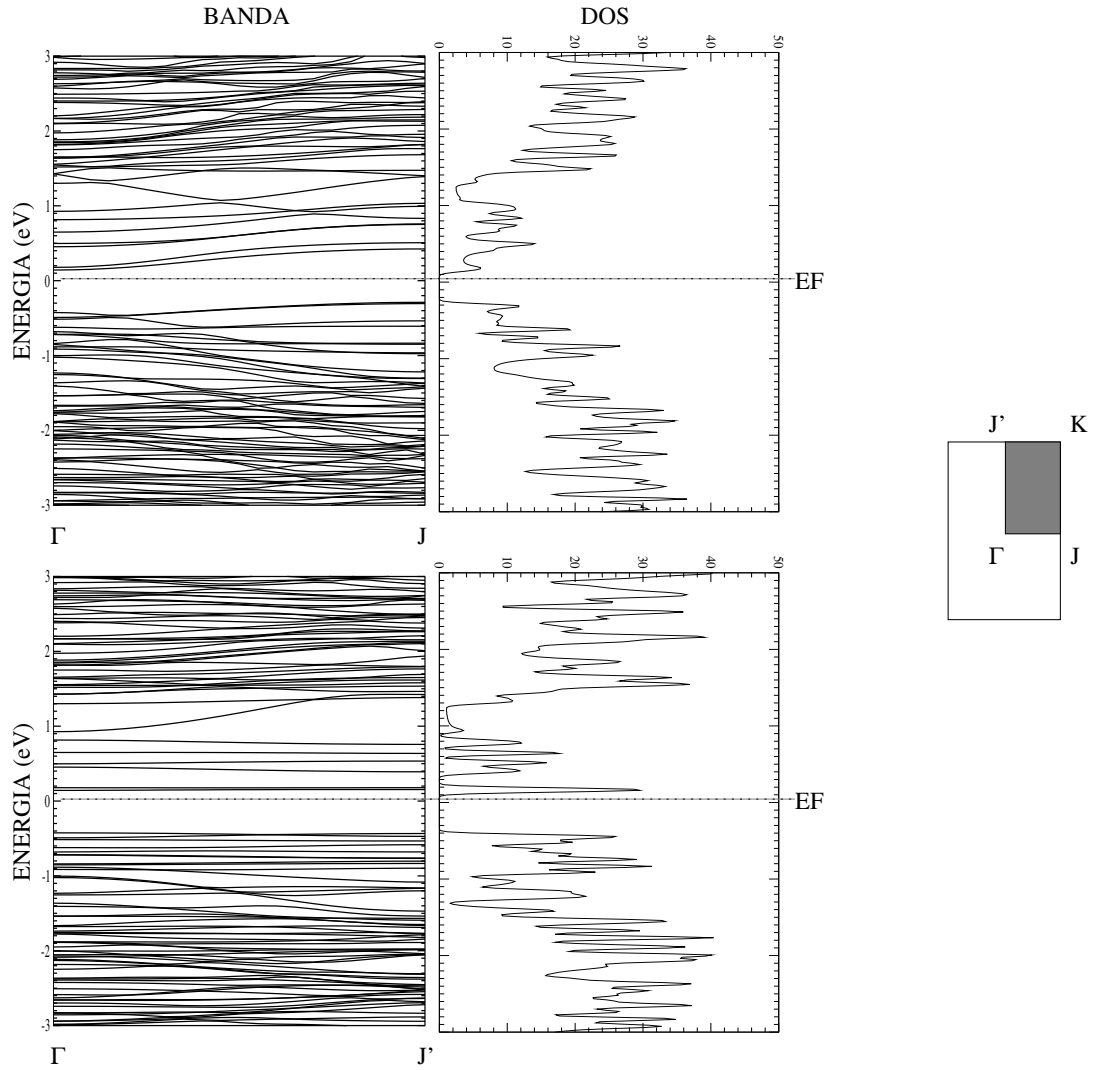


Figura 14: Estrutura de banda e DOS da supercélula Si(001)(4x3) com aproximação GGA, onde EF é o nível de Fermi.

medida do número de estados disponível com determinados valores de energia e o "gap" separa o último estado ocupado da banda de valência do primeiro estado desocupado da banda de condução.

Obtemos os "gaps" direcionais da superfície de Si, cujos valores estão na Tabela 4 de acordo com as Figuras 13 e 14. Estes dados são de grande importância para verificar se ocorre alguma mudança no "gap", devido a adsorção da molécula de bifenil e onde os estados da molécula se agrupam aos estados da superfície.

Aproximação	Gap da superfície devido à direção da banda	
	$\Gamma \rightarrow J$	$\Gamma \rightarrow J'$
LDA	0,42 eV	0,52 eV
GGA	0,46 eV	0,57 eV

Tabela 4: Gap direcional da superfície de Si, mapeado numa supercélula Si(001)(4x3).

4.4 Adsorção da Molécula de Bifenil sobre a Superfície Si(001)(4x3)

Para verificar a adsorção da molécula de bifenil sobre a supercélula Si(001)(4x3), determinamos as geometrias iniciais das duas configurações até então sugeridas (Ba e Bb). O método utilizado é o mesmo da superfície, ou seja, o método de supercélula novamente inserindo uma região de vácuo de 10 Å acima da molécula ligada à superfície. Inicialmente, considerando a distância da molécula à superfície baseada na distância de ligação Si-C do "bulk" de carbeto de silício, de forma que a molécula ligu totalmente à superfície. Porém, após a convergência do sistema um dos anéis fenis da molécula se afasta da superfície, ficando somente um deles ligado a esta, como proposto nos trabalhos experimentais. Podemos então, observar como ficam as duas supostas configurações após a convergência do sistema, Ba na Figura 15 e Bb na Figura 16, destacando nessas figuras alguns átomos para uma análise mais detalhada com aproximação LDA, Tabela 5 e aproximação GGA, Tabela 6.

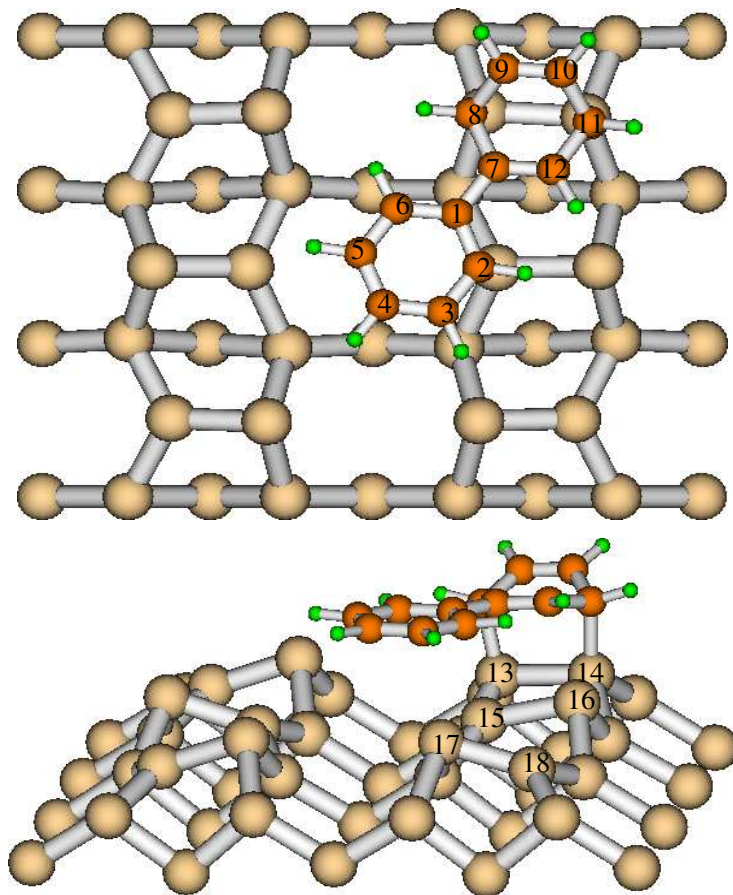


Figura 15: Configuração Ba, onde a molécula de bifenil permanece fixa sobre a superfície de Si, destacando alguns átomos para verificar determinadas distâncias interatômicas.

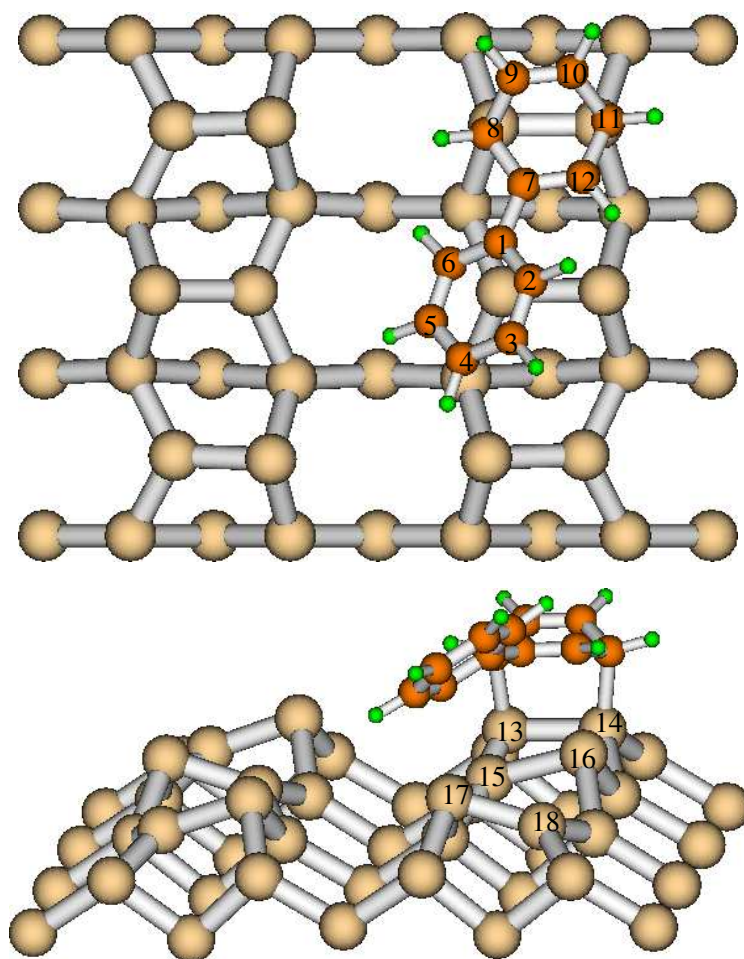


Figura 16: Configuração Bb, onde a molécula de bifenil oscila sobre a superfície de Si à temperatura ambiente, destacando alguns átomos para verificar determinadas distâncias interatômicas.

Adsorvida a molécula de bifenil sobre a superfície de Si, podemos determinar qual das configurações (Ba e Bb) é mais estável (possui menor energia de formação), verificando se a proposta experimental está coerente com os cálculos *ab initio*. Além do mais, podemos examinar como os estados da molécula se agrupam aos estados da superfície, influenciando ou não no tamanho do gap. Podemos também, fazer os gráficos de densidade de carga ao longo dos planos de ligação da molécula com a superfície, para determinar se há transferência de carga ao longo da ligação bifenil-superfície.

De acordo com os parâmetros de convergência adotados em nossos cálculos, os resultados indicam que a configuração Ba é mais estável que a Bb em 0,26 eV e 0,08 eV com aproximações LDA e GGA, respectivamente para o termo de troca e correlação. Indicando haver coerência entre os resultados teóricos e experimentais. Porém, os valores diferem muito de LDA para GGA. Nesse caso, qual a melhor aproximação? Uma forma de tentar responder essa questão está na análise da ligação bifenil-superfície, pois, de acordo

Átomos	Configuração Ba		Configuração Bb	
	Distâncias em Å	Deslocamento vertical em Å	Distâncias em Å	Deslocamento vertical em Å
1-2	1,44	0,00	1,41	0,80
2-3	1,42	0,07	1,40	0,13
2-5	2,79	0,30	2,80	1,38
2-15	-	2,22	-	3,44
3-4	1,39	-	1,40	-
1-4	2,88	-	2,86	-
1-7	1,46	0,03	1,46	0,21
7-8	1,50	0,35	1,50	0,41
7-10	2,85	0,31	2,83	0,05
8-9	1,49	0,58	1,50	0,48
8-11	2,79	0,18	2,81	0,01
8-13	1,94	-	1,95	-
11-14	1,97	-	1,96	-
13-14	2,38	0,12	2,38	0,00
15-16	2,42	0,45	2,42	0,55
17-18	2,35	0,69	2,35	0,72

Tabela 5: Distâncias entre alguns átomos da superfície Si(001)(4x3) com a molécula adsorvida, nas configurações Ba e Bb, usando aproximação LDA.

Átomos	Configuração Ba		Configuração Bb	
	Distâncias em Å	Deslocamento vertical em Å	Distâncias em Å	Deslocamento vertical em Å
1-2	1,44	0,04	1,42	0,84
2-3	1,42	0,12	1,41	0,18
2-5	2,81	0,10	2,82	1,32
2-15	-	2,53	-	3,71
3-4	1,41	-	1,41	-
1-4	2,89	-	2,88	-
1-7	1,48	0,10	1,48	0,28
7-8	1,52	0,37	1,52	0,40
7-10	2,88	0,28	2,85	0,07
8-9	1,51	0,59	-	0,51
8-11	2,82	0,14	2,83	0,03
8-13	1,97	-	1,99	-
11-14	2,00	-	1,99	-
13-14	2,41	0,10	2,41	0,02
15-16	2,44	0,50	2,45	0,59
17-18	2,38	0,71	2,38	0,74

Tabela 6: Distâncias entre alguns átomos da superfície Si(001)(4x3) com a molécula adsorvida, nas configurações Ba e Bb, usando aproximação GGA.

com a teoria de correção de base BSSE, quando a ligação for uma ligação fraca, tipo força de Vander-Walls a molécula ficará fisicamente adsorvida na superfície, não havendo pois, uma ligação química. Dessa forma o melhor resultado para os cálculos com bases

de orbitais localizados será obtido usando aproximação LDA com correção de base. Principalmente devido ao fato da aproximação GGA subestimar a energia de ligação e não havendo ligação corrigir bases GGA implica numa sobreposição de erros. Caso contrário a GGA é mais viável, por tratar melhor a variação da densidade de carga ao longo da ligação.

Outro dado relevante para verificar a ligação molécula-superfície é o gráfico da densidade total de carga ao longo de alguns planos onde a molécula supostamente liga à superfície, pois a densidade de carga em torno da suposta ligação apresenta maior intensidade para ligações forte (quimisorção, adsorção química), ao passo que ligações fracas (fisorção, adsorção física) apresentam pouca densidade de cargas. Essa intensidade se dá pela transferência ou compartilhamento de elétrons em torno da ligação, sendo que as ligações fortes apresentam figuras com maior brilho. Os planos estão indicados na Figura 17, para ambas as configurações (Ba e Bb) e as densidades de carga relativa a esses planos são observadas na Figura 18 com a mesma nomenclatura dos planos geradores.

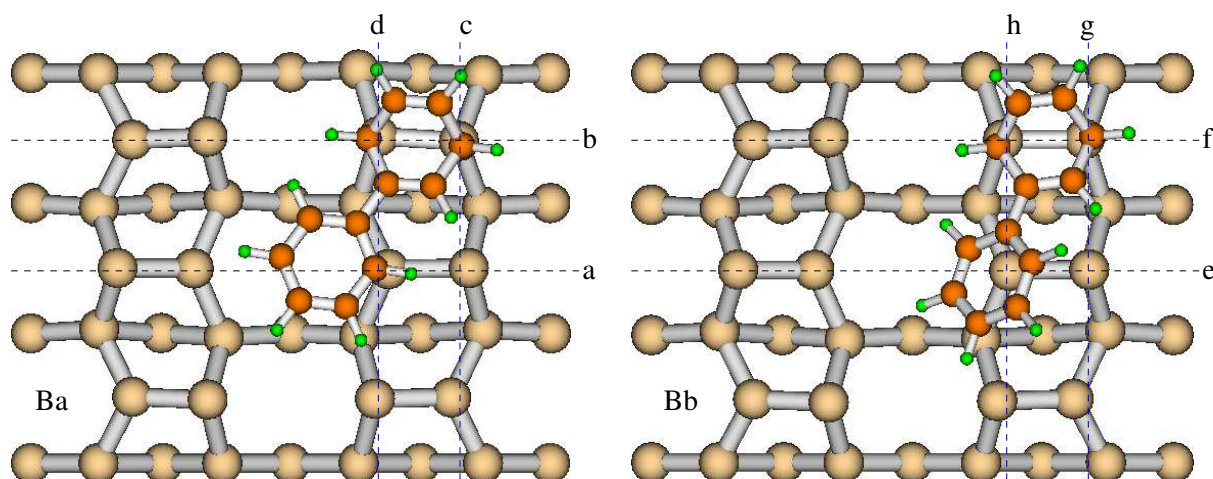


Figura 17: Planos onde foram construídos os gráficos de densidade total de carga, que para melhor identificação seguem a mesma nomenclatura. Exemplo: o plano **a** dessa figura tem a sua densidade de cargas dada pela Figura 18a.

Os gráficos de densidade total de carga indicam que, tanto com bases LDA quanto GGA, existe um anel da molécula que liga realmente à superfície, devido a deformação do mesmo e à grande densidade de carga observada em torno da suposta ligação anel-superfície (quimisorção), veja Figura 18 (**b, c, d, f, g, h**), já o outro anel fenil da molécula não apresenta uma ligação forte com superfície (fisorção), pois se afasta da mesma e possui pouca densidade de carga ao longo das possíveis ligações visualizadas pelos planos, veja Figura 18 (**a, d, e, h**). Portanto, a molécula de bifenil apresenta um tipo de adsorção para cada anel fenil, o que dificulta na qualificação da adsorção molecular, nesse caso como

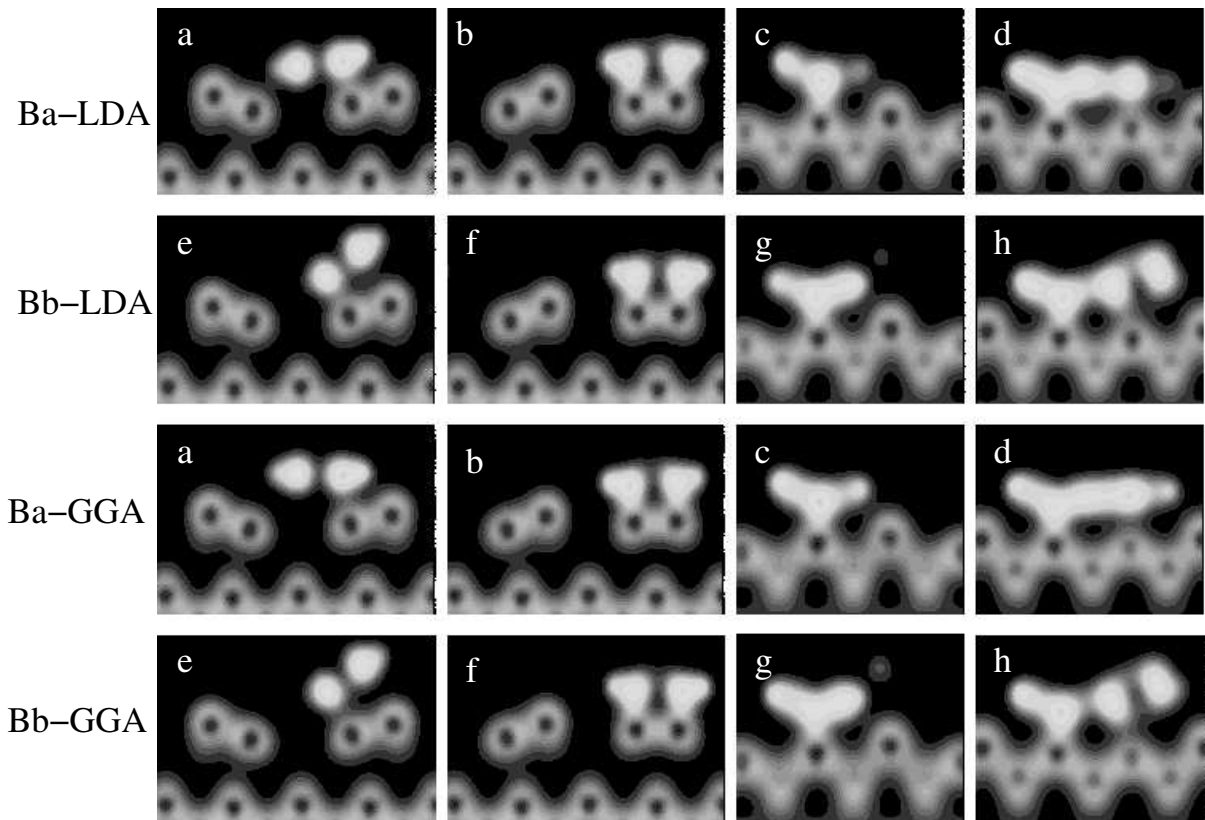


Figura 18: Gráficos da densidade total de carga, cujos planos descritos pelos gráficos de densidade são identificados na Figura 17 para ambas as configurações (Ba e Bb) e aproximações (LDA e GGA).

saber se a molécula é fisicamente ou quimicamente adsorvida sobre tal superfície, uma vez que podemos observar um anel fenil quimicamente adsorvido e o outro fisicamente adsorvido. Na busca de um resultado mais confiável, aplicamos a correção de base para o cálculo com aproximação LDA, afim de obter uma melhor apuração dos resultados, examinando a correção de energia nesse caso particular. Determinamos então, a energia de adsorção da molécula sobre a superfície em estudo com bases GGA, LDA e LDA com correção BSSE (Tabela 7).

Configuração	Energia de adsorção devido às bases utilizadas		
	GGA	LDA	LDA-BSSE
Ba	-2,48 eV	-4,09 eV	-2,64 eV
Bb	-2,40 eV	-3,83 eV	-2,35 eV

Tabela 7: Energia de adsorção da molécula de bifenil sobre a superfície de silício Si(001)(4x3) nas configurações Ba e Bb com aproximações GGA, LDA e LDA-BSSE (LDA com correção de base).

Com esses resultados observamos que ao aplicar a correção BSSE na aproximação LDA, a energia de adsorção da molécula de bifenil sobre a superfície de silício Si(001)(4x3)

aproxima do valor de energia obtido com aproximação GGA, o que nos leva a acreditar que os resultados com bases GGA estão coerentes. Como já mencionado, a aproximação GGA representa melhor a adsorção química, ou seja, nesse caso a molécula é quimicamente adsorvida sobre a superfície em ambas configurações e não precisamos mais detalhar nossos cálculos com as duas aproximações, portanto nossas análises serão tratadas apenas com aproximação GGA.

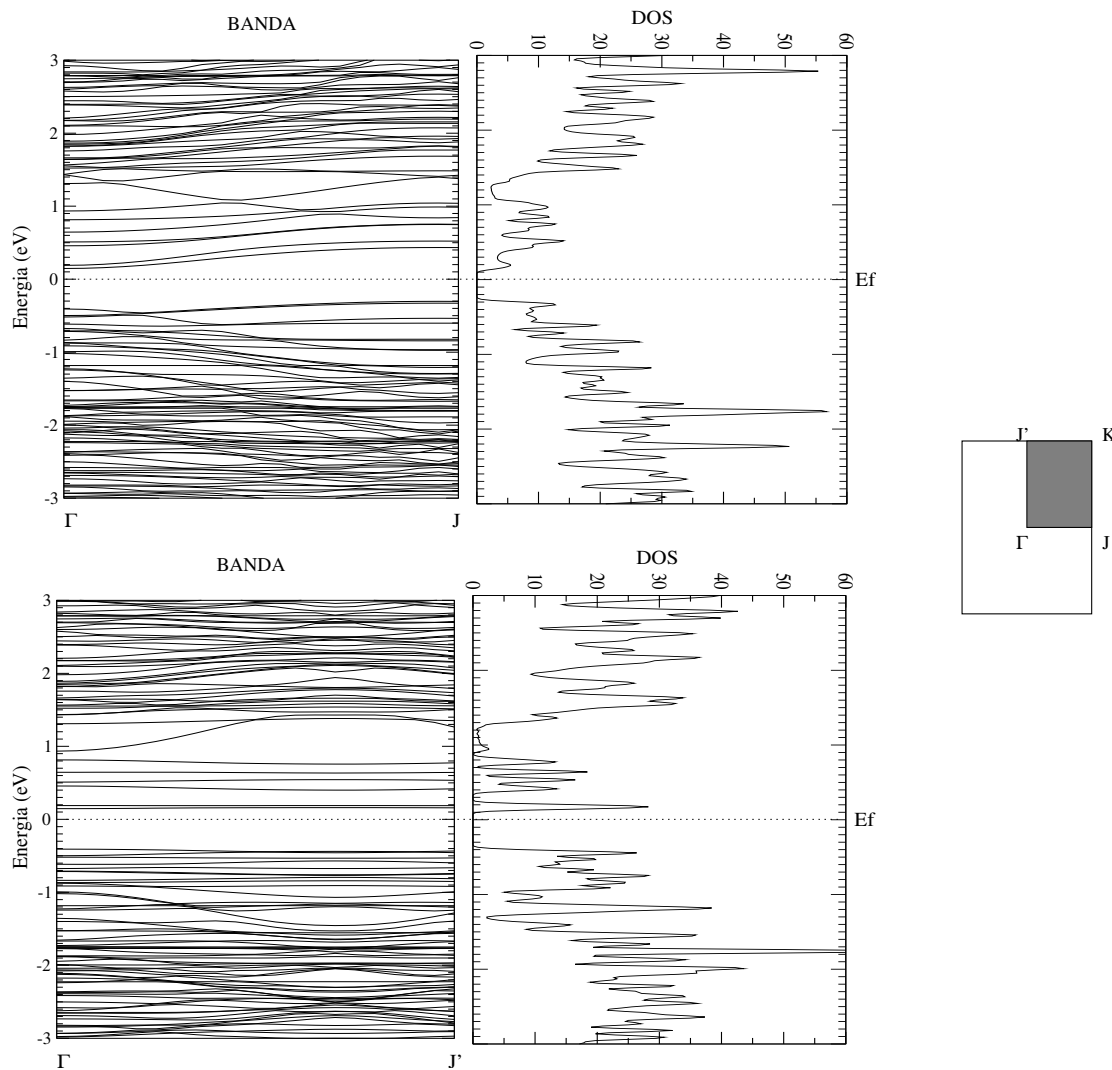


Figura 19: Banda e DOS da molécula de bifenil a uma distância de 4 Å da superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração Ba.

Determinamos então, os gráficos de estrutura de banda e densidade de estado, afim de investigar qual a influência da molécula de bifenil no "gap" da superfície, uma vez que estamos interessados em verificar se a superfície conduz ou não corrente elétrica com a molécula adsorvida em determinadas configurações. Fizemos então os gráficos com a molécula afastada da superfície a uma distância de 4 Å, para observar como os níveis de estados eletrônicos da molécula interagem com os níveis eletrônicos da superfície, na

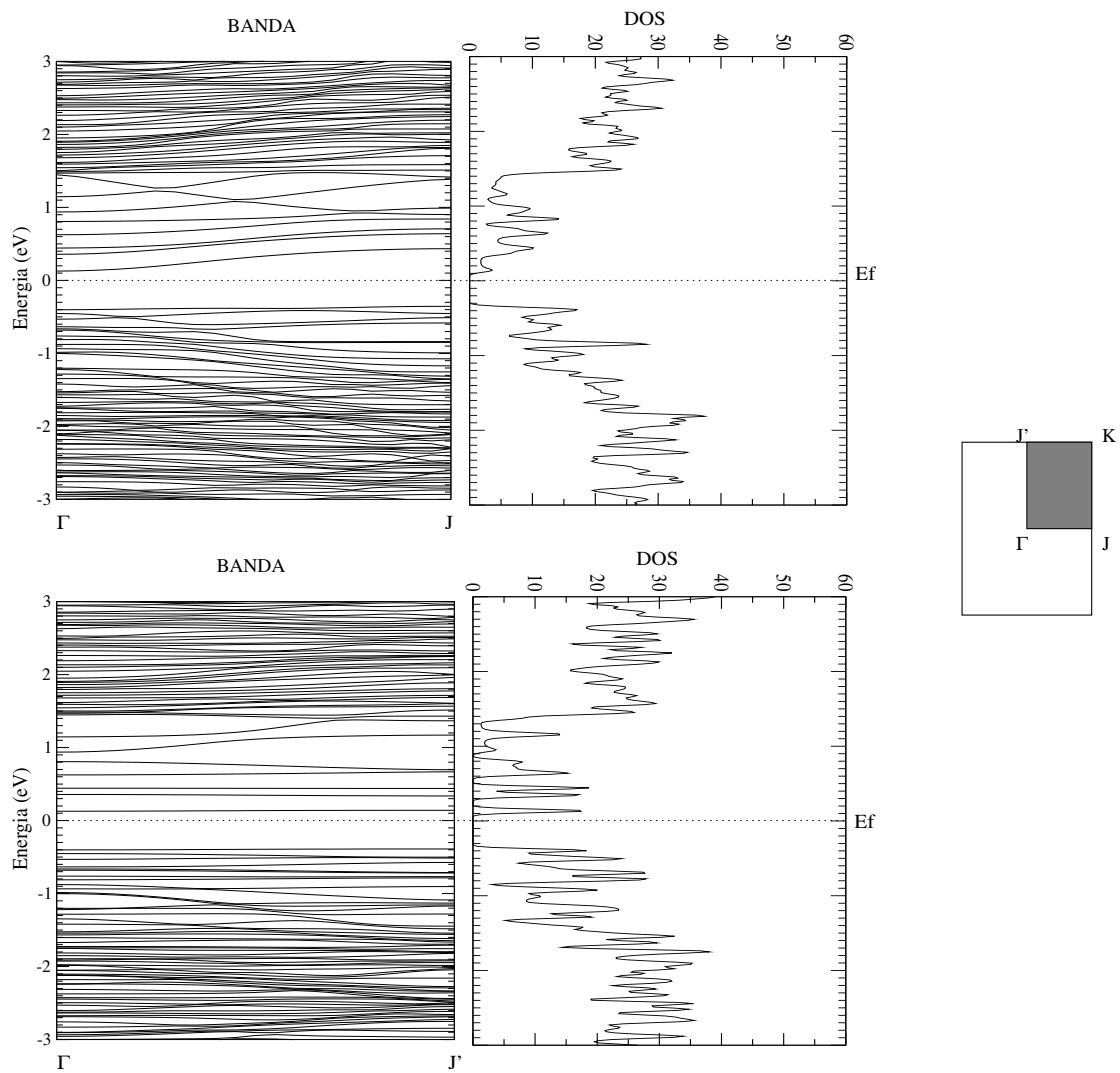


Figura 20: Banda e DOS da molécula de bifênil ligada à superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração Ba.

Figura 19 temos a estrutura de banda e a densidade de estados (DOS) da configuração Ba com a molécula afastada, posteriormente na Figura 20 temos os mesmos gráficos, na mesma configuração com a molécula adsorvida. Podemos observar que os estados da molécula não entram na região do "gap" da superfície e portanto não ocorre alterações significativas no valor do mesmo. Os estados de mais baixa energia da molécula entram no meio da banda de valência da superfície, já os estados excitados da molécula entram no meio da banda de condução, ainda assim, observa-se que não há nenhum deslocamento significativo desses estados para a região do "gap" da superfície com a molécula adsorvida, o que pode ser observado comparando os gráficos mencionados com os da superfície pura na Figura 14, percebe-se que a largura do "gap" permanece praticamente inalterado na direção ΓJ em torno de 0.46 eV e sofre uma pequena redução de 0.05 eV na direção $\Gamma J'$, passando de 0.57 eV para 0.52 eV, essa pequena redução não representa alterações

significativa nas propriedades eletrônicas da superfície. Fazendo a mesma análise para a configuração Bb, temos a molécula afastada da superfície por uma distância de 4 Å na Figura 21 e a molécula adsorvida na Figura 22, onde os resultados se repetem. Esses resultados indicam que nenhuma das configurações mencionadas transforma a superfície semicondutora de silício em condutora como propunham as referências experimentais [7, 9], cuja intenção é sugerir a possível utilização como uma nanomáquina de bifenil, capaz de monitorar a passagem de pulsos elétricos através da superfície de Si, permitindo a construção de interruptores, clocks, rotor, circuito lógico etc, em escala atômica.

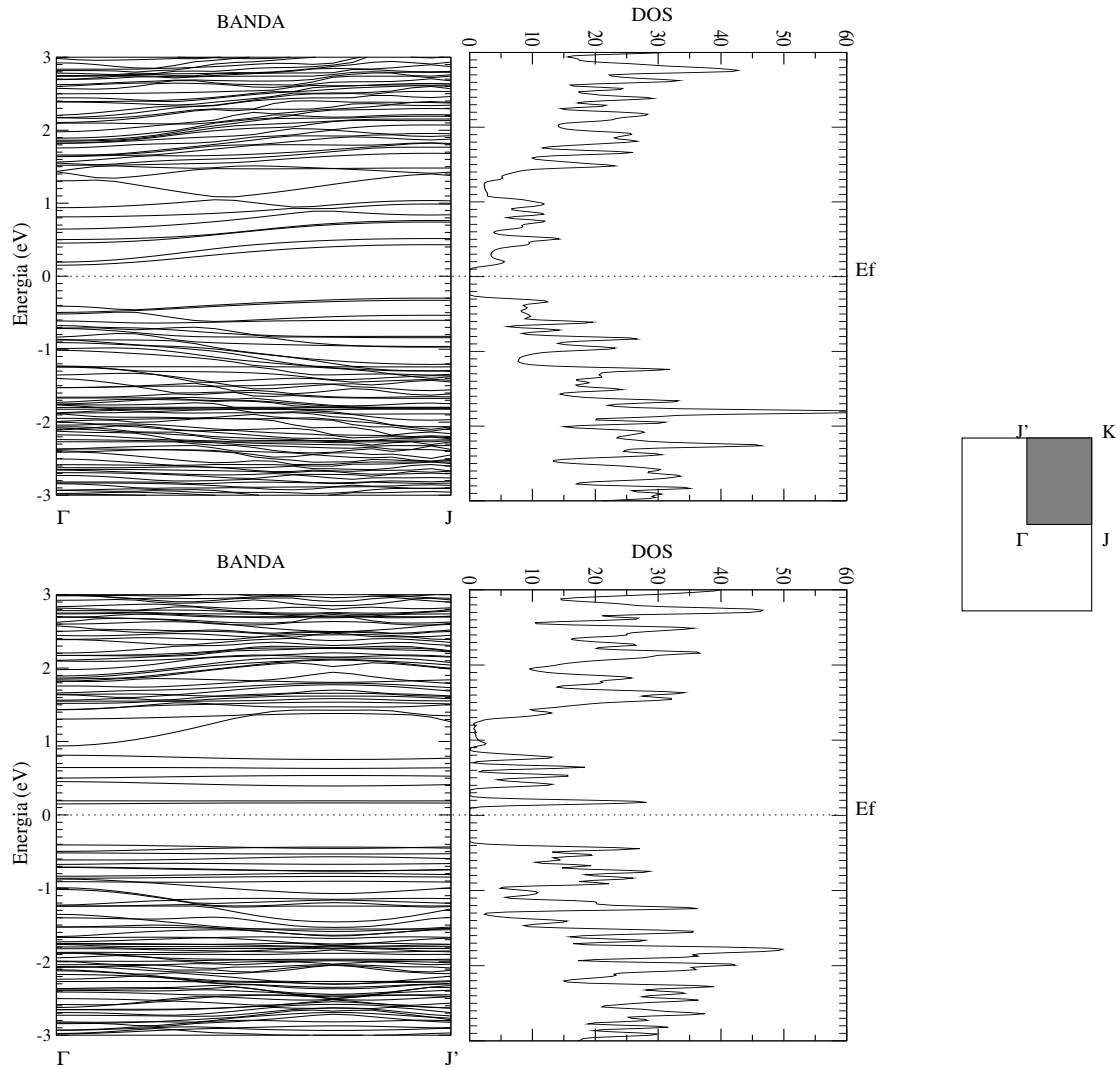


Figura 21: Banda e DOS da molécula de bifenil a uma distância de 4 Å da superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração Bb.

É plausível e bem verdade, que cálculos usando DFT estão próximos ao estado fundamental e que efeitos de temperatura são essenciais para caracterizar um material à temperatura ambiente. Entretanto, espera-se que a influência de temperatura não deva ser muito diferente para as configurações Ba e Bb, ou seja, se a configuração Ba não

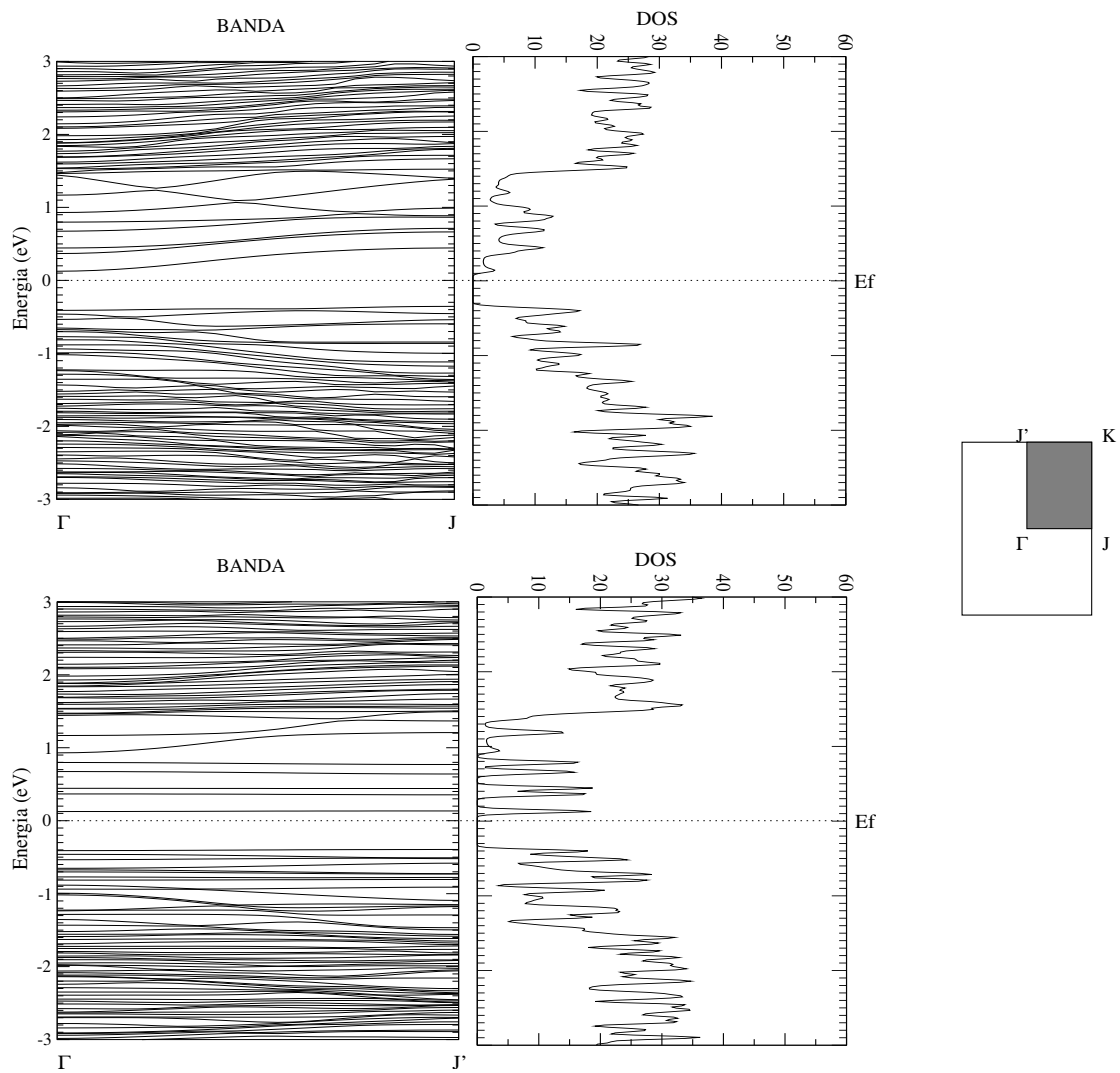


Figura 22: Banda e DOS da molécula de bifenil ligada à superfície de silício Si(001)(4x3) na configuração Bb.

conduzir corrente elétrica à temperatura ambiente, como propunham os experimentais a Bb também não deveria conduzir corrente elétrica de acordo com os cálculos até agora realizados. Simulamos então, as imagens STM das configurações Ba e Bb (Figura 23), para observar se estas coincidem com as experimentais, pois, o brilho característico das imagens experimentais pode levar a conclusões imprecisas do que venha a ser as características reais do material.

Observamos pelas imagens que a molécula de bifenil de uma supercélula Si(001)(4x3) interage com a molécula da célula vizinha criando uma trilha de molécula sobre a superfície de Si. Uma imagem com essas características nos leva a uma pré-conclusão em que as propriedades eletrônicas da superfície sejam realmente modificadas, principalmente ao longo dessa trilha de moléculas de bifenil. Porém, verificamos que as moléculas vizinhas não fazem nenhum tipo de ligação, um anel fenil da molécula de bifenil fica fixo sobre

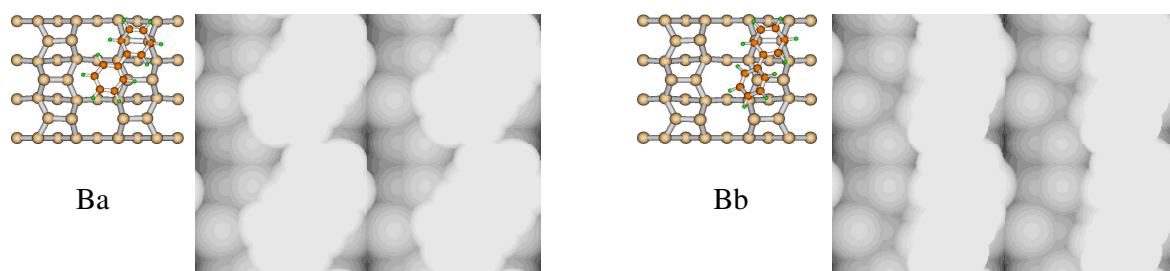


Figura 23: Imagens STM das configurações Ba e Bb numa supercélula $\text{Si}(001)(4 \times 3)$, insinuando uma possível ligação química entre as moléculas de bifenil de duas supercélulas vizinhas.

a superfície de Si enquanto o outro anel afasta da mesma e consequentemente afasta-se também do primeiro anel fixo da molécula vizinha, de forma que não há nenhuma ligação química entre os mesmos, o que explica o fato de não criar um canal condutor sobre a superfície, para nenhuma das configurações.

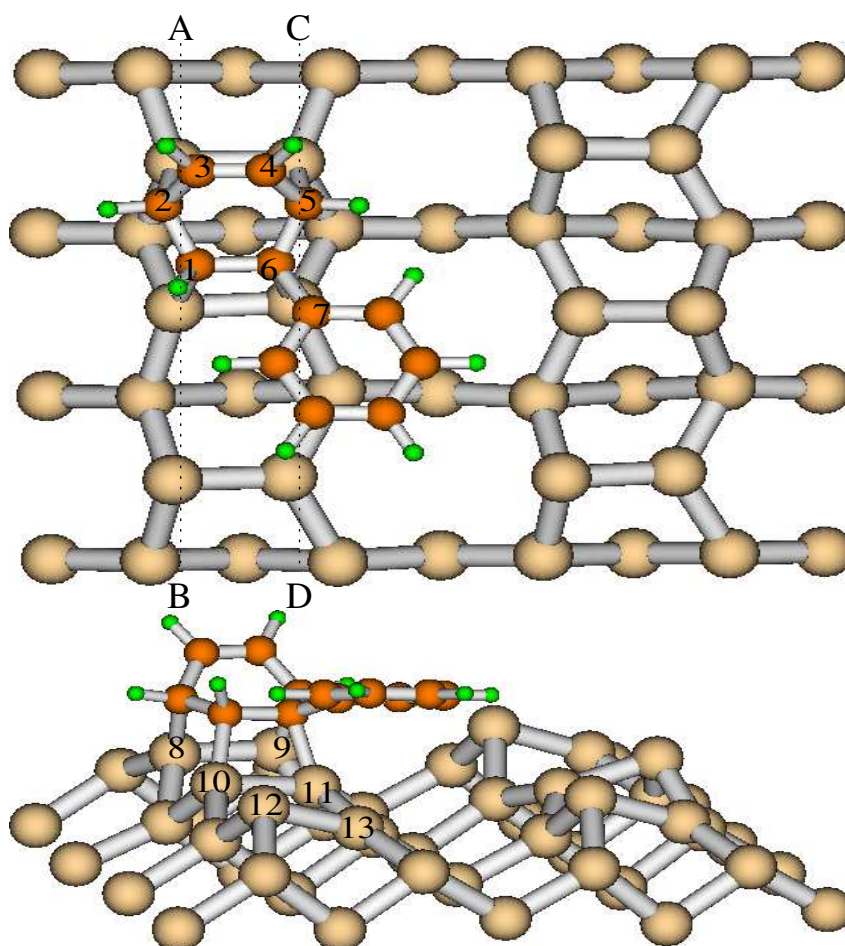


Figura 24: Configuração TBI da adsorção da molécula de bifenil propostas teoricamente destacando alguns átomos cujas distâncias interatômicas estão expressas na Tabela 8.

Mamatkulov [55], ainda cita outras duas configurações teóricas possíveis para a adsorção da molécula de bifenil sobre a superfície de Si, onde um anel fenil da molécula de bifenil