



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Análise Teórica da Superfície Si(111)-(7x7)

HANNA DEGANI MIKHAIL

ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO KOJY TAKAHASHI

UBERLÂNDIA

31 DE JULHO DE 2007

Hanna Degani Mikhail

Análise Teórica da Superfície Si(111)-(7x7)

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Kojy Takahashi

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Uberlândia
31 de Julho de 2007

HANNA DEGANI MIKHAIL

“ANÁLISE TEÓRICA DA SUPERFÍCIE DE SI(111)-(7X7)”

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

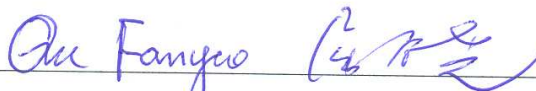
Uberlândia, 31 de Julho de 2007.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Eduardo Kojy Takahashi – Orientador

Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Qu Fanyao

Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Antônio Newton Borges

Departamento de Matemática e Física - Universidade Católica de Goiás

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M636a Mikhail, Hanna Degani, 1982-
Análise teórica da superfície Si(111)-(7x7) / Hanna Degani Mikhail. -
2007.
97 p. : il.

Orientador: Eduardo Kojy Takahashi
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. 1. Física - Teses. I. Takahashi, Eduardo Kojy. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

Resumo

Neste trabalho, realizamos o estudo teórico da reconstrução (7x7) da superfície de Silício crescida na direção [111], denotada por Si(111)–(7x7), utilizando para isto o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade, com a Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) para o termo de troca–correlação. A interação entre os elétrons de valência e o íon de caroço (núcleo mais os elétrons de caroço) foi descrita por meio da Teoria dos Pseudopotenciais não locais de norma conservada, compatível com a LDA. As equações de Kohn–Sham de um–elétron foram resolvidas autoconsistentemente, expandindo as funções de um–elétron em termos de combinação linear de orbitais atômico numéricos, com base *double- ζ* . Todos os cálculos foram realizados utilizando o código computacional SIESTA.

Utilizando o modelo de reconstrução da superfície livre de Si(111)–(7x7), proposto por Takayanagi *et al.*[1, 2], modelamos a superfície como um *slab*, cuja célula unitária (7x7) contém 200 átomos de Si distribuídos em uma camada de *adatoms* (átomos de Si adsorvidos sobre a superfície propriamente dita) e quatro outras camadas, além dos 49 átomos de H usados para saturar as ligações pendentes da camada mais interna ao material. A análise estrutural da superfície reconstruída Si(111)–(7x7) e a análise da estrutura eletrônica mostrou ótima concordância tanto com trabalhos experimentais quanto teóricos, reproduzindo corretamente a estrutura de bandas, os níveis de superfície e o caráter metálico desta superfície. A energia obtida em nosso cálculo por átomo da superfície, com relação à energia *bulk*, foi de 1,132 eV. Foi feito o estudo da energia de formação de vacâncias do tipo *adatom*. Encontramos um valor médio de 1,2 eV para a formação de uma única vacância do tipo *adatom* na superfície Si(111)–(7x7). A análise da estrutura de bandas do sistema com vacância possibilitou identificar os estados eletrônicos devido às ligações pendentes dos *adatoms*.

Como uma primeira aplicação dos resultados obtidos para a superfície livre de Si(111)–(7x7), investigamos possíveis estados de fisiossorção de moléculas de clorobenzeno sobre sítios específicos sobre a superfície de Si(111)–(7x7). Este estudo mostrou que as moléculas de clorobenzeno interagem com a superfície para distâncias de aproximadamente 3,0 Å dos *adatoms*. Também inferimos que sítios da subunidade triangular *faulted* são mais favoráveis à adsorção do que sítios correspondentes sobre a subunidade triangular *unfaulted*.

Levantamos a curva da energia de adsorção do clorobenzeno sobre o *adatom* de canto da subunidade triangular *faulted* da célula unitária (7x7). A distância de equilíbrio e a energia de adsorção obtidas foram 3,005 Å e 0,161 eV, respectivamente. A ordem de grandeza desta interação corresponde a uma adsorção física da molécula de clorobenzeno sobre a superfície Si(111)–(7x7).

Palavras–Chave: Teoria do Funcional da Densidade, Pseudopotenciais, Si(111)–(7x7), clorobenzeno, adsorção física.

Abstract

In this work, we carry out theoretical study of the silicon surface reconstruction (7x7) grown in the [111] direction, denoted by Si(111)-(7x7), using the Density Functional Theory formalism, within the Local Density Approximation (LDA) for the exchange-correlation term. The interaction with the valence electrons and the core ion (nucleus more core electrons) was described by norm conserving, non-local pseudopotential approach, compatible with the LDA. The one-electron Kohn-Sham equations was solved self-consistently, by expanding the one-electron functions in terms of linear combination of numerical atomic orbitals. All the calculations were realized using the SIESTA computational code.

Using the clean surface reconstruction model of Si(111)-(7x7), propose by Takayanagi *et al.*[1, 2], we modeled the surface as a slab, in which the (7x7) unitary cell contained 200 Si atoms distributed in one adatom layer (Si atoms on the topmost layer) and the other four layers, with 49 H atoms used for saturate the dangling-bonds of the most internal layer of the slab. The structural analysis of the Si(111)-(7x7) reconstructed surface and the electronic structure analysis showed a good agreement with both the experimental and theoretical results disposable, reproducing correctly the band structure, the surface levels and the metallic character of this surface. The obtained energy per surface atom was 1,132 eV with respect to the bulk energy. It was performed the study of the vacancy energy formation of adatoms on this surface. We find an average value of 1,2 eV of a single vacancy formation of adatom the Si(111)-(7x7) surface. The analysis of the energy bands made possible to identify the electronic states due to the adatoms dangling-bonds.

As a first application of the obtained results to the Si(111)-(7x7) clean surface, we investigated the possible states of the physisorption of the chlorobenzene molecules on specific sites on the Si(111)-(7x7) surface. This study showed that chlorobenzene molecules interact with the surface for distances around 3,0 Å from the adatoms. We also inferred that the triangular faulted subunit sites are energetically most favorable to the adsorption than the correspondent triangular unfaulted subunit sites.

We plotted the adsorption energy curve of the chlorobenzene on the corner adatom at the triangular faulted unitary cell (7x7). The equilibrium distance and the adsorption energy obtained was 3,005 Å and 0,161 eV, respectively. The magnitude of this interaction corresponds to a physics adsorption of the chlorobenzene molecule on the Si(111)-(7x7) surface.

Keys-Words: Density Functional Theory, pseudopotential, Si(111)-(7x7), chlorobenzene, physics adsorption.

Lista de Figuras

- 1 Diagrama para solução do problema eletrônico de forma autoconsistente (ciclo SCF). p.35
- 2 Diagrama para relaxação dos graus de liberdade eletrônico e iônico. . . p.56
- 3 Rede real: estrutura tipo diamante (rede c.f.c. com base de dois átomos)[38]. p.59
- 4 Rede recíproca: primeira Zona de Brillouin para a estrutura c.f.c., mostrando os pontos e as direções de alta simetria. p.59
- 5 Estrutura de bandas para o Silício *bulk*, nas aproximações LDA e GGA, utilizando base DZ e DZP. p.61
- 6 Vista superior e lateral da superfície ideal Si(111)–(7x7). p.64
- 7 (a) Vista superior do modelo DAS para a superfície Si(111)–(7x7) reconstruída. A célula unitária (7x7) está delimitada por linhas tracejadas. Átomos a distâncias crescentes a partir da superfície são indicados por círculos de tamanhos decrescentes. Os círculos sólidos grandes denotam os doze átomos adsorvidos. Os círculos sólidos pequenos representam os "rest" átomos. O defeito de empilhamento está na metade esquerda da célula unitária. Pequenos círculos abertos denotam os dímeros, círculos sólidos pequenos e pontos representam as camadas não reconstruídas. (b) Vista Lateral. Átomos sobre o plano da rede ao longo da diagonal maior da célula unitária da superfície são mostrados com círculos maiores do que os átomos que estão por detrás deles[5]. p.67
- 8 Geometria da superfície Si(111)–(7x7) relaxada, na aproximação LDA e base DZ. (a) Vista Superior e (b) Vista Lateral. p.69

Lista de Figuras

- 9 Geometria da supercélula utilizada para modelar a superfície de silício crescida na direção [111], na reconstrução (7x7). As linha tracejadas indicam as fronteiras da supercélula vista de cima em (a) e vista lateralmente em (b), onde pode ser vista também uma região de vácuo. . . p.70
- 10 Primeira Zona de Brillouin para a superfície Si(111)–(7x7). Os vetores $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ são os vetores primitivos da rede recíproca bidimensional. . . . p.73
- 11 Estrutura de bandas para Si(111)–(7x7) LDA–DZ: a figura da esquerda mostra os estados de superfície criados pelos 12 *adatoms* e a figura da direita os estados de superfície criados pelos 6 *rest adatoms* e pelo *corner atom*. p.73
- 12 Estrutura eletrônica da superfície Si(111)–(7x7). A Figura (a) mostra a geometria da superfície, a Figura (b) as ligações pendentes e a Figura (c) as estruturas do tipo dímeros e anéis do modelo de Ortega. Figura retirada de Losio *et al.*[58]. p.75
- 13 Densidade de estados para Si(111)–(7x7) LDA–DZ obtido em nosso trabalho. p.75
- 14 Estruturas de bandas para vacâncias em sítios localizados na subunidade que contém a falha na sequência de empilhamento (*faulted*). . . . p.78
- 15 Estrutura de bandas para vacâncias em sítios localizados na subunidade que não contém a falha na sequência de empilhamento (*unfaulted*). p.79
- 16 Geometria da molécula de clorobenzeno. p.83
- 17 Três moléculas de clorobenzeno sobre sítios da subunidade triangular *faulted*. Duas molélulas estão sobre sítios tipo *adatom* de meio e uma molécula sobre um sítio tipo *adatom* de canto. p.87
- 18 Três moléculas de clorobenzeno sobre sítios da subunidade triangular *unfaulted*. Duas molélulas estão sobre sítios tipo *adatom* de meio e uma molécula sobre um sítio tipo *adatom* de canto. p.88
- 19 Estrutura de bandas para os sistemas com 3 moléculas de clorobenzeno sobre sítios das subunidades triangulares *faulted* e *unfaulted*. p.89
- 20 Estado de fisiossorção sobre um *adatom* de canto, localizado na subunidade triangular *faulted*. p.90

Lista de Figuras

- 21 Gráfico da energia de adsorção do clorobenzeno sobre a superfície de Si(111) em função da distância entre o *adatom* e a molécula $z_{mol} - z_{ad}$. . . p. 90

Lista de Tabelas

- 1 Parâmetro de rede e distância de ligação Si–Si calculados nas aproximações LDA e GGA, com bases DZ e DZP, juntamente com o erro relativo aos respectivos valores experimentais. p. 60
- 2 Energias de *gap* calculados nas aproximações LDA e GGA, com bases DZ e DZP, e o erro relativo ao valor experimental de 1,12 eV. p. 60
- 3 Coordenadas atômicas completamente relaxadas em um sistema de coordenadas escalonado por $x = aX$, $y = aY/\sqrt{3}$ e $z = aZ/\sqrt{24}$, onde a é o parâmetro da rede da célula de superfície (1x1) hexagonal ($a \approx 3,85\text{\AA}$). A tabela mostra as coordenadas para a camada de *adatoms* e as três primeiras camadas superficiais para o cálculo *ab initio* da superfície Si(111)-(7x7). FC, FM, UM e UC correspondem aos sítios *faulted corner*, *faulted middle*, *unfaulted middle* e *unfaulted corner*, respectivamente. . . . p. 80
- 4 Alturas relativas dos *adatoms* 1, 5, 8 e 12, com relação ao *adatom* 8, além das respectivas alturas relativas, obtidas teoricamente por Brommer *et al*[5] e experimentalmente por Huang *et al.* [54]. p. 80
- 5 Comprimentos de ligação dos átomos da superfície Si(111)-(7x7) completamente relaxada obtidos em nosso trabalho, juntamente com os respectivos valores teóricos obtidos por Kim *et al.*[56]. p. 81
- 6 Resultados obtidos no nosso cálculo para a energia da superfície Si(111)-(7x7). Resultados obtidos por Stich *et al.*[6] e Brommer *et al*[5] também são mostrados. p. 81
- 7 Resultados obtidos no nosso cálculo para as energias associadas à formação de vacâncias tipo *adatom* na superfície Si(111)-(7x7), com geometria iônica fixa. p. 81
- 8 Principais distâncias entre os átomos constituintes da molécula cloro-benzeno, C_6H_5Cl , obtidos nas aproximações LDA e GGA, com bases DZ e DZP. As distâncias são dadas em $\text{\AA}$ p. 85

Lista de Tabelas

- 9 Energias totais para a molécula C_6H_5Cl (clorobenzeno), calculadas nas aproximações LDA e GGA, com bases DZ e DZP. p. 85

Sumário

1	Introdução	p. 14
	Parte A: Revisão Bibliográfica	p. 17
2	Problema Quântico de Muitos Corpos	p. 18
2.1	A Equação de Schrödinger	p. 18
2.2	O Princípio Variacional	p. 21
2.3	Aproximação de Born–Oppenheimer	p. 22
2.4	Antissimetria da Função de Onda Eletrônica	p. 25
2.5	Densidade de Elétrons	p. 27
3	Teoria do Funcional da Densidade	p. 28
3.1	Teoremas de Hohenberg–Kohn	p. 28
3.1.1	A Densidade de Elétrons como Variável Básica	p. 28
3.1.2	Princípio Variacional para a Energia	p. 29
3.2	Método de Kohn–Sham	p. 30
3.3	Solução do Problema Eletrônico	p. 33
3.4	Aproximações para o Funcional de Troca–Correlação	p. 34
3.4.1	Aproximação da Densidade Local	p. 36
3.4.2	Aproximação da Correção dos Gradientes	p. 37
3.4.3	Aproximação do Gradiente Generalizado	p. 38
4	Pseudopotenciais	p. 39

Sumário

4.1	Formulação Geral	p.40
4.2	Pseudopotenciais <i>ab-initio</i>	p.42
4.3	Pseudopotenciais de Troullier–Martins	p.45
4.4	Grupos de Base	p.46
4.4.1	Orbitais Atômicos Analíticos	p.46
4.4.2	Orbitais Atômicos Numéricos	p.48
5	Otimização Geométrica e Relaxação Molecular	p.50
5.1	Minimização da Energia	p.50
5.2	Teorema de Hellmann–Feynman	p.52
5.3	Método dos Gradientes Conjugados	p.54
	Parte B: Resultados e Discussões	p.57
6	Silício	p.58
6.1	Silício Cristalino (<i>bulk</i>)	p.58
6.2	Conceitos Gerais sobre Superfícies	p.62
6.3	Superfície de Silício (111)–(7x7) Ideal	p.64
6.4	Superfície de Silício (111)–(7x7) Reconstruída	p.65
6.4.1	O Modelo DAS de Takayanagi	p.66
6.4.2	Resultados LDA–DZ para Si(111)–(7x7)	p.68
6.4.3	Estudo das Vacâncias na Camada de <i>Adatoms</i>	p.77
7	Si(111)–(7x7)–C₆H₅Cl	p.82
7.1	Clorobenzeno (C ₆ H ₅ Cl)	p.83
7.2	Si(111)–(7x7)–C ₆ H ₅ Cl	p.85
7.2.1	Estados de Fisiossorção	p.85
8	Conclusões	p.91

Sumário

Referências

p. 95

1 Introdução

A superfície de silício é de fundamental importância para a física de superfícies semicondutores, para a indústria de semicondutores, para a fabricação de dispositivos eletrônicos, sensores optoeletrônicos, etc. Esta superfície também tem despertado grande interesse no que diz respeito a adsorção de moléculas, em especial moléculas aromáticas, como o benzeno, e hidrocarbonetos contendo halogênios, como o cloro.

A reconstrução (7x7) da superfície Si(111) foi observada pela primeira vez em 1959, por meio da análise da difração de elétrons de baixa energia, por Schlier e Farnsworth [3]. Devido à dificuldade em inferir um modelo estrutural a partir dos dados daquele experimento, vários modelos foram propostos para a reconstrução (7x7) do silício crescido na direção (111). O estudo da superfície Si(111)–(7x7) é muito importante devido a sua extensa reconstrução subsuperficial com *adatoms*, falha na sequência de empilhamento, dímeros e buracos de canto. Essa superfície dispõe de diferentes sítios para estudo de adsorção de átomos e moléculas; sua extensa área superficial permite estudo de adsorção de moléculas grandes na célula unitária (7x7). O grande problema de se trabalhar com a célula unitária (7x7) é o grande esforço computacional necessário para os cálculos *ab initio*.

O primeiro modelo satisfatório para a reconstrução da superfície Si(111)–(7x7) foi proposto por Takayanagi *et al.* em 1984[1], a partir da análise de dados obtidos por difração de elétrons e de imagens no espaço real fornecidas por microscopia eletrônica.

Com o desenvolvimento das teorias *ab initio*, aliada à rápida evolução da capacidade de processamento de dados dos computadores, foi possível realizar cálculos teóricos com a superfície Si(111)–(7x7). O cálculo de minimização da energia da superfície Si(111)–(7x7) foi realizado por Guo-Xin Qian e D. J. Chadi em 1986[4], utilizando o método do elétron fortemente ligado, na forma semiempírica. Cálculos *ab initio* realizados por Brommer *et al.* em 1991[5], mostraram que a reconstrução Si(111)–(7x7) é mais estável energeticamente do que a reconstrução metaestável Si(111)–(2x1) por 60

meV por célula unitária (1x1).

No mesmo volume do periódico *Physical Review Letters* no qual aparece o trabalho de Brommer *et al.* foi publicado o trabalho realizado por Stich *et al.*[6], relativo a um estudo *ab initio* sobre a energia total e a estrutura das reconstruções (3x3), (5x5) e (7x7) da superfície de silício crescida na direção (111). Seus resultados mostraram que a estrutura (7x7) é a estrutura que minimiza a energia da superfície de silício (111).

O presente estudo da reconstrução (7x7) da superfície de silício crescida na direção [111] tem como objetivo principal possibilitar que o grupo de Estrutura Eletrônica de Moléculas e Sólidos da UFU possa dispor de um cálculo *ab initio* da superfície Si(111)–(7x7) para estudar adsorções, defeitos, etc. nessa superfície. Assim, realizamos a análise estrutural e eletrônica da superfície Si(111)–(7x7), utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT–*Density Functional Theory*) na Aproximação da Densidade Local (LDA–*Local Density Approximation*) para representar a interação elétron–elétron, a Teoria dos Pseudopotenciais para representar a interação entre os elétrons de valência e o íon de caroço e o Método do Gradiente Conjugado (juntamente com o Teorema de Hellmann–Feynman) para minimização simultânea dos graus de liberdade eletrônico e nuclear.

Realizamos o cálculo para obter a superfície de silício completamente relaxada, a partir do modelo estrutural obtido por Takayanagi *et al.*, além do estudo de sua estrutura eletrônica. Este trabalho será utilizado como base para um projeto maior do grupo, onde uma série de sistemas que envolve a superfície Si(111)–(7x7), será investigada. Entre as várias possibilidades, estão o estudo de estados de adsorção de moléculas sobre esta superfície, mecanismos de dessorção das mesmas, manipulação molecular com microscópio de tunelamento e defeitos do tipo substitucional.

A dissertação está organizada em duas partes: a primeira, "Revisão Bibliográfica", trata dos principais conceitos e teorias que fundamentam o trabalho, que basicamente refere-se à mecânica quântica de sistemas de muitas partículas interagentes, conceitos relacionados e aproximações necessárias para qualquer avanço significativo na resolução da equação de Schrödinger. A segunda parte, intitulada "Resultados e Discussões", trata de algumas aplicações iniciais utilizando a referida superfície.

No capítulo 2, discutimos conceitos gerais, partindo da equação de Schrödinger não relativística para o tratamento de sistemas com muitas partículas e sua versão variacional para o estado fundamental. Abordamos a aproximação de Born–Oppenheimer, o princípio de exclusão de Pauli e o importante conceito de densidade de elétrons, variável básica da Teoria do Funcional da Densidade.

O capítulo 3 discorre sobre a Teoria do Funcional da Densidade, iniciando por sua base formal (teoremas de Hohenberg–Kohn[7]), passando pelas equações de um-elétron de Kohn–Sham[8] e finalizando com as principais aproximações para o termo de troca–correlação, presentes no funcional da densidade da energia do estado fundamental do sistema.

A Teoria dos Pseudopotenciais é abordada no capítulo 4, no qual introduzimos a idéia dos pseudopotenciais e pseudofunções de onda suave utilizando a proposta de Phillips–Kleinman[9], seguindo a formulação geral de Austin–Heine–Sham[10] dos pseudopotenciais *ab initio*. Tratamos somente do esquema de geração de pseudopotenciais *ab initio* devido a Troullier–Martins[11], que foi o esquema utilizado ao longo de todo o trabalho apresentado nesta dissertação. Aqui, também discutimos um pouco sobre as várias formas explícitas de expandir as funções de onda de um-elétron, em relação a determinados grupos específicos de base.

Os teoremas de Hellmann–Feynman[12, 13] e o esquema do gradiente conjugado para otimização geométrica são descritos no capítulo 5.

Na segunda parte do trabalho, apresentamos os resultados e discussões, juntamente com alguns conceitos que serão abordados na medida do necessário. No capítulo 6 apresentamos resultados dos cálculos do silício *bulk*, e que tem como principal objetivo verificar a acurácia do pseudopotencial e das bases utilizadas ao comparar os valores do parâmetro de rede e energia de *gap* com cálculos encontrados na literatura, além de obter o parâmetro de rede de equilíbrio para cada aproximação (LDA e GGA), nas bases DZ e DZP, que serão usados como dados de entrada nos modelos da superfície Si(111)–(7x7), ideal e reconstruída. Apresentamos os resultados estruturais e eletrônicos da superfície reconstruída, sendo que as energias são sempre calculadas relativamente à energia do cristal *bulk*.

No capítulo 7 apresentamos os resultados dos cálculos da molécula clorobenzeno e resultados preliminares sobre estados de fisiossorção do clorobenzeno sobre a superfície Si(111)–(7x7). As principais conclusões obtidas em nosso trabalho estão condensadas no capítulo 8.

Parte A: Revisão Bibliográfica

2 *Problema Quântico de Muitos Corpos*

Para compreender a estrutura eletrônica de átomos, moléculas, sólidos etc., devemos analisar o problema de muitos corpos quânticos interagentes. Em geral, estão presentes interações coulombianas entre pares de elétrons, pares de núcleos e entre elétrons e núcleos. A solução geral é dada pela solução aproximada da equação de Schrödinger para o sistema.

Discutimos brevemente o método variacional, em que tomamos uma função de onda normalizada aproximada $\tilde{\psi}$, que depende de certos parâmetros, e variamos estes parâmetros até que o valor esperado $\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle$ atinja um mínimo. Este valor é a estimativa variacional da energia exata do estado fundamental.

Utilizando a aproximação de Born–Oppenheimer[14], pode-se desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear. Como os núcleos são muito mais massivos do que os elétrons, podem ser considerados como partículas clássicas fixas. Assim, o problema eletrônico torna-se o do movimento dos elétrons no campo "externo" gerado pelos núcleos fixos.

Conceitos importantes, como a antissimetria da função de onda eletrônica e a densidade de elétrons (fundamental na Teoria do Funcional da Densidade) são abordados.

2.1 A Equação de Schrödinger

A solução do problema quântico de muitas partículas pode ser obtida a partir da equação completa de Schrödinger para o sistema constituído de elétrons e núcleos. Os núcleos, que são mais massivos do que os elétrons, permanecem praticamente em repouso. Os elétrons de valência da maioria dos elementos, que são responsáveis por suas propriedades químicas, movem-se com velocidades muito menores do que

a velocidade da luz e, por tanto, são não-relativísticos. A equação de Schrödinger não-relativística dependente do tempo é [14]

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}, t), \quad (2.1)$$

onde $\{\mathbf{x}_i\}$ representa o conjunto de coordenadas eletrônicas (com $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ sendo $\mathbf{r}_i$ as coordenadas espaciais e σ_i as coordenadas de spin do i -ésimo elétron), $\{\mathbf{R}_A\}$ representa o conjunto de coordenadas espaciais nucleares. $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador energia total ou hamiltoniano do sistema, construído como a soma do operador energia cinética, $\hat{\mathcal{T}}$, com o operador energia potencial, $\hat{\mathcal{V}}$, ambos totais. Tanto o operador energia cinética como o operador energia potencial coulombiano de interação elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo, são supostos independentes do tempo. Campos externos podem estar presentes, e sendo estes também independentes do tempo, o hamiltoniano não poderá ser dependente do tempo, $\hat{\mathcal{H}}(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})$, e a função de onda completa $\Psi(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}, t)$ pode ser escrita como o produto de uma função das coordenadas, $\psi(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})$, por uma função do tempo, $\zeta(t)$,

$$\Psi(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}, t) = \psi(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})\zeta(t). \quad (2.2)$$

Substituindo a equação (2.2) na equação (2.1) e utilizando a técnica de separação de variáveis com constante de separação E , obtém-se

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = E\psi(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.3)$$

$$\zeta(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}. \quad (2.4)$$

A equação (2.3) é a equação de Schrödinger independente do tempo, e a equação (2.4) fornece a parte temporal (a menos de uma constante multiplicativa) da função de onda original, equação (2.2).

Para um sistema constituído de N elétrons localizados pelos N vetores $\{\mathbf{x}_i\}$, com $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, e M núcleos localizados pelos vetores $\{\mathbf{R}_A\}$, o hamiltoniano, na ausência de campos externos e desconsiderando a interação spin-órbita, é dado, em unidades atômicas, por [15]

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.5)$$

onde os termos do segundo membro da equação (2.5) também são todos operadores. São eles: o operador energia cinética para os elétrons, $\hat{\mathcal{T}}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$; o operador energia cinética para os núcleos, $\hat{\mathcal{T}}_n = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A}$, onde M_A é a massa do núcleo A em

unidades atômicas; o operador energia de atração entre pares distintos núcleo-elétron, $\hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}$; operador energia de repulsão entre pares distintos elétron-elétron, $\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ e finalmente o operador energia de repulsão entre pares distintos núcleo-núcleo, $\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$. Com esta notação, o hamiltoniano do sistema de elétrons e núcleos se torna

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.6)$$

A equação (2.3) é uma equação (diferencial) de autovalor, e portanto possui soluções tais que

$$\hat{H}\psi_k(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = E_k\psi_k(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.7)$$

onde $\psi_k(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})$ representa a função de onda do k -ésimo estado do sistema, sendo k um conjunto completo de números quânticos que especificam completamente o estado do sistema. E_k é o autovalor correspondente ao autoestado $\psi_k(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})$. A função de onda $\psi_k(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})$ contém toda informação que é possível conhecer sobre o sistema (com exceção da evolução temporal, dada pela equação (2.4)).

Em geral, é de grande importância o conhecimento da energia total do estado fundamental ou de menor energia, denotado por E_0 e o autoestado fundamental, $\psi_0(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})$. De posse da função de onda ψ , pode-se calcular o valor esperado de qualquer operador $\hat{O}$ correspondente à grandeza física O por meio da média espaço-temporal

$$O[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{\sigma_i} \int \psi^* \hat{O} \psi d\Omega}{\sum_{\sigma_i} \int \psi^* \psi d\Omega} \quad (2.8)$$

onde a integral se estende sobre todo volume de configuração (contínuo) $d\Omega$, que representa o produto $d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_M$ e a soma se estende sobre todos os spins (discreto). Se a função de onda está normalizada, então o denominador da equação (2.8) se torna unitário. Além disso, como o conjunto de autofunções forma um grupo completo, no sentido que qualquer estado do sistema pode ser expandido como combinação linear dos elementos de $\{\psi_k\}$, estas autofunções podem sempre ser tomadas como ortogonais. As condições de ortogonalidade e normalização podem ser condensadas na forma

$$\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \sum_{\sigma_i} \int \psi_k^* \psi_l d\Omega = \delta_{kl} \quad (2.9)$$

onde δ_{kl} é o delta de Kronecker, que é igual a 1 se $k = l$ (normalização de um dado autoestado) e igual a 0 se $k \neq l$ (ortogonalidade entre autoestados distintos).

2.2 O Princípio Variacional

A equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_k(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = E_k\psi_k(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.10)$$

com $E_0 \leq E_1 \leq \dots$, é equivalente a um princípio variacional para a função de onda. Em princípio, pode-se obter o valor mínimo exato da energia do sistema, E_0 , e a função de onda exata do estado fundamental, ψ_0 , realizando a primeira variação do funcional $\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle$ e igualando a zero (condição de extremo do funcional, análoga à familiar condição da primeira derivada, $dy(x)/dx = 0$, para extremo da função $y = y(x)$), ou seja,

$$\delta E[\psi] = \delta\{\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle\} = 0 \quad (2.11)$$

sob o vínculo – ou restrição – de que a função de onda seja normalizada, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Este problema pode ser colocado na forma de variação livre por meio dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Assim,

$$\delta E[\psi] = \delta\{\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle - E\langle\psi|\psi\rangle\} = 0 \quad (2.12)$$

onde E faz o papel do multiplicador de Lagrange e a variação deve contemplar as infinitas soluções possíveis da equação de Schrödinger (grupo completo infinito). Como é impossível levar em consideração todas as soluções possíveis, aproxima-se a função de onda exata desconhecida ψ , por uma função de onda aproximada $\tilde{\psi}$, que satisfaça as mesmas condições de contorno que as funções do grupo infinito e represente a natureza física do problema. Assim, a minimização do funcional da energia aproximada $\tilde{E}[\tilde{\psi}]$ é obtida através da variação

$$\delta \tilde{E}[\tilde{\psi}] = \delta\{\langle\tilde{\psi}|\hat{\mathcal{H}}|\tilde{\psi}\rangle - \tilde{E}\langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle\} = 0. \quad (2.13)$$

Pode ser provado que o valor esperado aproximado para o estado fundamental é sempre maior ou igual ao valor exato do estado fundamental, sendo que a igualdade ocorre somente quando a função de onda aproximada for idêntica à função de onda exata, ou seja,

$$\langle\tilde{\psi}|\hat{\mathcal{H}}|\tilde{\psi}\rangle \geq E_0 \quad (2.14)$$

onde a igualdade ocorre para $\tilde{\psi}_0$ idêntico a ψ_0 . Assim, o princípio variacional para o estado fundamental diz que a energia do estado fundamental, obtida a partir de uma função de onda aproximada, é sempre maior do que seu valor verdadeiro.

2.3 Aproximação de Born–Oppenheimer

A equação de Schrödinger, equação (2.10), que representa o sistema constituído de N elétrons e M núcleos interagentes não pode ser resolvida de forma exata, a não ser no caso simples em que M e N são iguais a 1. A partir da observação de que a massa de repouso do próton ou do nêutron é cerca de 1800 vezes maior do que a massa de repouso do elétron, espera-se que os últimos movam-se com velocidades muito maiores do que os primeiros, de forma que os elétrons entram em equilíbrio numa escala de tempo muito menor que o tempo característico do movimento dos núcleos, que são constituídos por prótons e neutrons, muito mais massivos do que os elétrons. O tratamento de átomos, moléculas e sólidos, nos quais os núcleos oscilam em torno de posições médias, que por sua vez se mantêm aproximadamente fixas em relação ao centro de massa do sistema, pode ser feito de forma perturbativa. Numa primeira aproximação, podemos desprezar completamente o movimento dos núcleos, de tal forma que o problema de N elétrons e M núcleos interagentes possa ser separado em um problema eletrônico e um problema nuclear, mas mantendo o acoplamento, pois cada um dos sistemas está imerso no campo coulombiano médio criado pelo outro sistema.

Esta análise simplificada leva a uma energia nuclear constante para cada configuração dos núcleos, vista como fixa no problema eletrônico, igual ao valor esperado do operador $\hat{V}_{nn}$, mas impossibilita qualquer estudo sobre vibração e rotação de moléculas e sua contribuição para a energia total. Apesar do fato que, em geral, nos estudos sobre estado sólido somente vibração pode ocorrer (rotação e translação só podem ocorrer para o sólido como um todo, ou seja, num movimento de corpo rígido, que colabora com 6 graus de liberdade para a função de partição, e pode ser desprezado em vista dos $3N$ graus de liberdade vibracionais [16]) é portanto interessante utilizar o método perturbativo de primeira ordem, que fornece a primeira correção para o modelo de núcleos estacionários.

Assim, supomos que a função de onda do sistema de elétrons e núcleos, $\psi_k(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})$, possa ser escrita como o produto de duas funções de onda: a função de onda eletrônica, $\psi_k^e(\{\mathbf{x}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$, que como veremos depende explicitamente somente das coordenadas eletrônicas (espaciais e de spin), $\{\mathbf{x}_i\}$, mas também depende de forma paramétrica das coordenadas fixas dos núcleos, $\{\mathbf{R}_A\}$; e a função de onda nuclear, $\psi_k^n(\{\mathbf{R}_A\})$, que depende

unicamente das coordenadas espaciais nucleares,

$$\psi_k(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \psi_k^e(\{\mathbf{x}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \psi_k^n(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (2.15)$$

Substituindo a equação (2.15) na equação (2.3), com $\hat{\mathcal{T}}_n \psi_n(\{\mathbf{R}_A\}) = 0$ ($\{\mathbf{R}_A\}$ fixos), temos

$$\hat{\mathcal{H}}_e \psi_e(\{\mathbf{x}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \mathcal{E}_e(\{\mathbf{R}_A\}) \psi_e(\{\mathbf{x}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.16)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(\{\mathbf{R}_A\}) = \mathcal{E}_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.17)$$

onde o índice k das autofunções e dos autovalores foi omitido por simplicidade. Os índices superiores entre parêntesis referem-se à ordem do termo perturbativo. Assim, "(0)" refere-se aos termos não perturbados, "(1)" à primeira correção perturbativa, e assim por diante. A equação (2.16) é a equação de Schrödinger eletrônica e a equação (2.17) é a equação de Schrödinger nuclear. O hamiltoniano eletrônico e o hamiltoniano nuclear não perturbado são

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{ne} + \hat{\mathcal{V}}_{ee} \quad (2.18)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_n^{(0)} = \hat{\mathcal{V}}_{nn}. \quad (2.19)$$

O hamiltoniano total e a energia total não perturbados são dados por

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{\mathcal{H}}_n^{(0)} \quad (2.20)$$

$$E^{(0)} = \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_n^{(0)}. \quad (2.21)$$

Agora, podemos supor que a solução da equação (2.10), que leva em conta a energia cinética dos núcleos, pode ser escrita como combinação linear dos autoestados $\psi_k = \psi_k^e \psi_k^{n(0)}$, onde as funções de onda eletrônica e nuclear são as soluções das equações (2.16) e (2.17), respectivamente. Assim,

$$\psi = \sum_k a_k \psi_k^e \psi_k^{n(0)} \quad (2.22)$$

que, quando substituída na equação (2.3) e usando as equações (2.16)–(2.17), leva a

$$\sum_k a_k \psi_k^e \left\{ \mathcal{E}_k^e + \mathcal{E}_k^{n(0)} \right\} \psi_k^n + \sum_k a_k \hat{\mathcal{T}}_n \psi_k^e \psi_k^n = E \sum_k a_k \psi_k^e \psi_k^n. \quad (2.23)$$

Pelo método perturbativo de primeira ordem, obtemos a primeira correção ao termo $\hat{\mathcal{T}}_n$ escrevendo

$$\hat{\mathcal{T}}_n \psi_k^n \psi_k^e = \left(\hat{\mathcal{T}}_n \psi_k^n \psi_k^e \right)^{(0)} + \left(\hat{\mathcal{T}}_n \psi_k^n \psi_k^e \right)^{(1)} \quad (2.24)$$

onde o primeiro termo do segundo membro é nulo, pois o hamiltoniano não perturbado

$\hat{\mathcal{H}}_n^{(0)}$ despreza a energia cinética nuclear ($\{\mathbf{R}_A\}$ fixos), equação (2.21). Utilizando a forma explícita do operador $\hat{\mathcal{T}}_n = -\frac{1}{2} \frac{\nabla_A^2}{M_A}$ e $\nabla^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$

$$\left(\hat{\mathcal{T}}_n \psi_k^n \psi_k^e\right)^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \psi_k^n \frac{\nabla_A^2}{M_A} \psi_k^e - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \psi_k^e \frac{\nabla_A^2}{M_A} \psi_k^n - \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \left(\vec{\nabla}_A \psi_k^e\right) \cdot \left(\vec{\nabla}_A \psi_k^n\right). \quad (2.25)$$

Considerando que ψ_k^e varie pouco quando as coordenadas nucleares variam, tanto o primeiro, quanto o terceiro termo da equação (2.25) podem ser desprezados, restando simplesmente $\psi_k^e \hat{\mathcal{T}}_n \psi_k^n$, então a equação (2.23) toma a forma

$$\sum_k a_k \psi_k^e \left[\mathcal{E}_k^e + \mathcal{E}_k^{n(0)} + \hat{\mathcal{T}}_n \right] \psi_k^n = E \sum_k a_k \psi_k^e \psi_k^n \quad (2.26)$$

que, quando multiplicada por ψ_l^{e*} e integrada sobre todas as coordenadas eletrônicas leva a

$$\left[\mathcal{E}_l^e + \mathcal{E}_l^{n(0)} + \hat{\mathcal{T}}_n \right] \psi_l^n = E \psi_l^n, \quad (2.27)$$

pois o único operador derivativo, $\hat{\mathcal{T}}_n$, presente na equação (2.26) só depende das coordenadas nucleares e assim, a integral sobre todas as coordenadas eletrônicas leva a uma equação final independente da parte eletrônica, que é a equação de Schrödinger nuclear. O termo entre colchetes é o hamiltoniano nuclear perturbado (de primeira ordem) ¹ $\hat{\mathcal{H}}_n$. A energia total vale $E = \mathcal{E}_l^n + \mathcal{E}_l^e$. O resultado final são as equações de Schrödinger eletrônica e nuclear,

$$\hat{\mathcal{H}}_e \psi_e(\{\mathbf{x}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \mathcal{E}_e(\{\mathbf{R}_A\}) \psi_e(\{\mathbf{x}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \text{ com } \hat{\mathcal{H}}_e = \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{ne} + \hat{\mathcal{V}}_{ee} \quad (2.28)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_n \psi_n(\{\mathbf{R}_A\}) = \mathcal{E}_n(\{\mathbf{R}_A\}) \psi_n(\{\mathbf{R}_A\}) \text{ com } \hat{\mathcal{H}}_n = \hat{\mathcal{H}}_n^{(0)} + \hat{\mathcal{T}}_n = \hat{\mathcal{V}}_{nn} + \hat{\mathcal{T}}_n. \quad (2.29)$$

Portanto, a energia eletrônica depende parametricamente do conjunto de coordenadas nucleares, $\mathcal{E}_e(\{\mathbf{R}_A\})$, de tal forma que para cada configuração nuclear obtém-se uma energia para a parte eletrônica, que será usada como potencial no hamiltoniano nuclear não perturbado, equação (2.21), e perturbado, equação (2.27). Apesar do termo em $\hat{\mathcal{T}}_n$ (que surge como uma primeira correção do negligenciamento do movimento nuclear) ser importante para estudos de moléculas, para sólidos é geralmente desprezado, já que o interesse primeiro é o cálculo da energia do estado fundamental (a zero kelvin).

A equação de Schrödinger nuclear não apresenta dificuldade, a não ser pelo número de coordenadas nucleares quando aplicada a sólidos e grandes moléculas. Assim, deste ponto em diante, consideraremos somente o problema eletrônico, e deixaremos de

¹o índice "(1)" foi omitido.

escrever o índice "e" para a função de onda eletrônica $\psi^e(\{\mathbf{x}_i\})$, escrevendo simplesmente $\psi(\{\mathbf{x}_i\})$.

2.4 Antissimetria da Função de Onda Eletrônica

Utilizando a aproximação de Born–Oppenheimer obtivemos uma equação eletrônica e outra nuclear. O hamiltoniano eletrônico só depende das coordenadas espaciais dos N elétrons, mas não de seus spins. Entretanto, para descrever completamente os elétrons, devemos incluir o spin do elétron em sua função de onda. Isto foi feito utilizando $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ como o conjunto de coordenadas espaciais e de spin dos elétrons. Como o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_e$ depende somente das coordenadas espaciais dos elétrons, nenhuma alteração ocorre na solução da equação (2.28).

Para levar em conta o spin eletrônico no caso de um sistema com um só elétron, pode-se criar um spin–orbital, $\chi_j(\mathbf{x})$, dado pelo produto entre a função de onda espacial para o mesmo estado j , $\phi_j(\mathbf{r})$, e uma função de spin, $\alpha(\sigma)$ para spin *up* ou $\beta(\sigma)$ para spin *down*, ou seja

$$\chi_j(\mathbf{x}) = \phi_j(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \text{ ou } \chi_j(\mathbf{x}) = \phi_j(\mathbf{r})\beta(\sigma). \quad (2.30)$$

As funções $\alpha(\sigma)$ e $\beta(\sigma)$ são tais que $\alpha(+\frac{1}{2}) = \beta(-\frac{1}{2}) = 1$ e $\beta(+\frac{1}{2}) = \alpha(-\frac{1}{2}) = 0$.

Agora, para sistemas de muitos elétrons, deve-se impor o princípio de exclusão de Pauli: *não mais do que dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital espacial $\phi_j(\mathbf{r})$ ou, de forma equivalente, só um elétron pode ocupar um spin–orbital $\chi_j(\mathbf{x})$* [17]. Isto equivale a dizer que a troca de coordenadas (espaciais e de spin) de quaisquer dois elétrons acarreta uma mudança de sinal da função de onda,

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.31)$$

O princípio de exclusão de Pauli é independente da mecânica quântica, e assim a função de onda do sistema de N –elétrons deve satisfazer simultaneamente à equação de Schrödinger eletrônica e ao princípio de antissimetria (Pauli).

Na aproximação do elétron independente (interação elétron–elétron desprezada) ou do potencial médio efetivo (interação elétron–elétron tratada de forma média) a função de onda de N –elétrons, $\psi(\{\mathbf{x}\})$, pode ser escrita como o produto de N funções de onda de um–elétron, $\chi(\{\mathbf{x}\})$, na qual o elétron $\mathbf{x}_i$ é designado para o spin–orbital χ_j e

assim por diante, tratando os elétrons como se fossem distinguíveis,

$$\psi(\{\mathbf{x}\}) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_N(\mathbf{x}_N), \quad (2.32)$$

que é chamado de *produto de Hartree*[18]. Os produtos de Hartree não satisfazem o princípio de antissimetria e portanto representam um sistema completamente não correlacionado de N -elétrons, e por isso insatisfatório para cálculos acurados em matéria condensada.

Uma forma de antissimetrizar os produtos de Hartree foi proposta por Slater [19], que, levando em conta a indistinguibilidade dos elétrons, escreveu a função de onda de N -elétrons como uma combinação linear de todos os $N!$ produtos de Hartree, que distingue-se no modo de ocupar cada spin-orbital com um elétron em um conjunto de N spin-orbitais. Esta combinação linear pode ser colocada na forma de um determinante, conhecido por *determinante de Slater* do sistema de N elétrons,

$$\psi(\{\mathbf{x}\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

ou, simplificadamente, por $\psi(\{\mathbf{x}\}) = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\chi_3(\mathbf{x}_3)\cdots\chi_N(\mathbf{x}_N)\rangle$, onde a constante de normalização $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ é suprimida e são mostrados somente os termos da diagonal principal. Cada linha representa um elétron, e cada coluna um spin-orbital. A troca de duas linhas quaisquer do determinante de Slater representa a troca das coordenadas (espaciais e de spin) de dois elétrons e, de acordo com a conhecida regra dos determinantes, inverte o sinal do mesmo, satisfazendo o princípio de antissimetria. Além disso, se dois elétrons ocupam spin-orbitais iguais, implica em duas colunas iguais no determinante, que zera o mesmo. Novamente em acordo com o princípio de exclusão de Pauli, que diz que somente um elétron pode ocupar um spin-orbital.

Uma outra regra de determinantes, que diz que o determinante se mantém o mesmo quando somamos a uma dada coluna o múltiplo escalar (não nulo) de uma outra coluna, pode ser usado para mostrar que uma combinação linear de determinantes de Slater também satisfaz o princípio de antissimetria.

2.5 Densidade de Elétrons

Num sistema eletrônico, a densidade de elétrons é definida como a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons num volume elementar $d\mathbf{r}_1$ em torno do ponto $\mathbf{r}_1$,

$$n(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\psi(\{\mathbf{x}\})|^2 d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.34)$$

onde o fator N leva em conta a indistinguibilidade dos elétrons, já que a integral somente representa a probabilidade de encontrar um dado elétron no elemento de volume $d\mathbf{r}_1$. A densidade de elétrons pode ser vista como o número de elétrons por unidade de volume e, no sistema atômico de unidades, como o módulo da densidade de carga. A densidade de elétrons é uma função não negativa, que tende a zero quando $|\mathbf{r}|$ tende a infinito e, quando integrada sobre todo espaço, resulta o número total de elétrons,

$$n(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (2.35)$$

$$\lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} n(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.36)$$

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.37)$$

A equação (2.37) é um funcional da densidade, $N[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Este conceito pode ser estendido para levar em conta o spin do elétron, sendo $n(\mathbf{x}_1) = N \int \cdots \int |\psi(\{\mathbf{x}\})|^2 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N$ a densidade de elétrons com spin σ_1 .

Outra quantidade de importância é a densidade de par de elétrons, $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, definida como a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons dentro do volume elementar $d\mathbf{r}_1$, em torno do ponto $\mathbf{r}_1$ e, simultaneamente, outro elétron dentro do volume elementar $d\mathbf{r}_2$, em torno do ponto $\mathbf{r}_2$, mantidas arbitrárias as coordenadas dos $N - 2$ elétrons restantes,

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N - 1) \int \cdots \int |\psi(\{\mathbf{x}\})|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.38)$$

onde o fator $N(N - 1)$ é novamente devido a indistinguibilidade dos elétrons. Da mesma forma que para a densidade de elétrons, podemos utilizar a densidade de par dependente do spin, $n_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N - 1) \int \cdots \int |\psi(\{\mathbf{x}\})|^2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N$.

3 Teoria do Funcional da Densidade

3.1 Teoremas de Hohenberg–Kohn

A fundamentação rigorosa da DFT tem origem nos artigos de Hohenberg–Kohn[7] e Kohn–Sham[8]. No primeiro artigo, os autores estabelecem dois teoremas fundamentais: o primeiro legitima como variável básica a densidade eletrônica do estado fundamental, $n(\mathbf{r})$, ao invés da função de onda do estado fundamental do sistema de N -elétrons, $\psi_o(\{\mathbf{x}\})$, de tal forma que qualquer observável possa ser escrita como um funcional único da densidade do estado fundamental; o segundo teorema garante a existência de um princípio variacional para o funcional da energia do estado fundamental, tal que a energia E_o deste estado assume um mínimo para a exata densidade do estado fundamental, $n(\mathbf{r})$.

3.1.1 A Densidade de Elétrons como Variável Básica

O único potencial não universal na equação (2.28) é o potencial externo $\hat{V}_{ne}$, devido aos núcleos (se campos externo estiverem presentes, devem ser somados a este termo). Assim, dado o potencial externo, o hamiltoniano eletrônico fica completamente definido e, pela solução da equação de Schrödinger, podemos obter (em princípio) as autofunções e as autoenergias do sistema, com particular interesse pelo estado fundamental. Considere dois potenciais externos, que por hipótese são distintos, $\hat{V}_{ext} \neq \hat{V}'_{ext} + cte$. Estes potenciais fixam os respectivos hamiltonianos $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ e, para o estado fundamental, tem como solução da equação de Schrödinger as funções de onda distintas ψ_o e $\tilde{\psi}_o$, com energias $E_o = \langle \psi_o | \hat{H} | \psi_o \rangle$ e $E'_o = \langle \tilde{\psi}_o | \hat{H}' | \tilde{\psi}_o \rangle$, respectivamente. Vamos supor que os dois problemas levam à mesma densidade de elétrons, $n(\mathbf{r})$ (o que é plausível, já que a densidade é definida como a integral do módulo quadrado de $\psi(\{\mathbf{x}\})$, equação (2.34)). Podemos utilizar $\tilde{\psi}_o$ como função tentativa para o problema determinado pelo hamiltoniano $\hat{H}$ que, juntamente com o princípio da mínima energia para o estado

fundamental fornece

$$\begin{aligned} E_o &= \langle \psi_o | \hat{\mathcal{H}} | \psi_o \rangle < \langle \tilde{\psi}_o | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi}_o \rangle = \langle \tilde{\psi}_o | \hat{\mathcal{H}}' | \tilde{\psi}_o \rangle + \langle \tilde{\psi}_o | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \tilde{\psi}_o \rangle \\ &< E'_o + \int n(\mathbf{r}) [\hat{\mathcal{V}}_{ext} - \hat{\mathcal{V}}'_{ext}] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Utilizando agora ψ_o como função tentativa para o problema determinado por $\hat{\mathcal{H}}'$, novamente com o princípio da mínima energia para o estado fundamental, obtemos

$$\begin{aligned} E'_o &= \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{\mathcal{H}}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \psi \rangle \\ &< E_o - \int n(\mathbf{r}) [\hat{\mathcal{V}}_{ext} - \hat{\mathcal{V}}'_{ext}] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Somando as eq.s (3.1) e (3.2) membro a membro, chegamos a relação contraditória $E_o + E'_o < E'_o + E_o$. Assim, dois potenciais diferentes não podem levar à mesma densidade. O conhecimento da densidade do estado fundamental determina o potencial externo $\hat{\mathcal{V}}_{ext}$ e portanto o hamiltoniano, já que a energia cinética e potencial de interação elétron–elétron são iguais nas duas situações, apesar de formas exatas permanecerem desconhecidas. De maneira geral, o primeiro teorema de Hohenberg–Kohn (HK) mostra que a função de onda de N –elétrons é um funcional único da densidade do estado fundamental, implicando que o valor esperado de qualquer operador $\hat{O}$, no estado fundamental, também é um funcional único da densidade eletrônica deste estado,

$$O[n(\mathbf{r})] = \langle \psi_o[n(\mathbf{r})] | \hat{O} | \psi_o[n(\mathbf{r})] \rangle. \quad (3.3)$$

Podemos então escrever a energia total como um funcional da densidade do estado fundamental,

$$E_o[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] + E_{ne}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.4)$$

onde, para o estado fundamental do sistema de N –elétrons, os funcionais são: energia eletrônica total, $E_o[n(\mathbf{r})]$; energia cinética do sistema interagente real, $T[n(\mathbf{r})]$; contribuições clássica (coulombiana) e quântica (troca, correlação) para a energia de interação elétron–elétron, $E_{ee}[n(\mathbf{r})]$; e energia potencial externa, $E_{ne}[n(\mathbf{r})]$.

3.1.2 Princípio Variacional para a Energia

O primeiro teorema de HK garante que a função de onda do estado fundamental, e assim o valor esperado de todas as observáveis no mesmo estado, são funcionais únicos da densidade do estado fundamental. A questão é como saber se uma determinada

densidade é a densidade do estado fundamental. A resposta é dada pelo segundo teorema de HK, que garante a existência de um princípio variacional para a energia eletrônica total. Assim, o funcional dado pela equação (3.4) assume um mínimo somente para a densidade de elétrons exata do estado fundamental. Para provar este teorema, basta escolher qualquer densidade tentativa $\tilde{n}(\mathbf{r})$, atendidas as condições das equações (2.35, 2.36 e 2.37). Esta densidade tentativa fixa um potencial externo $\hat{\mathcal{V}}'_{ne}$, uma função de onda do estado fundamental $\tilde{\psi}_o$ e o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}'$. Se esta função de onda for usada para o problema do hamiltoniano do sistema real $\hat{\mathcal{H}}$, gerado pelo potencial externo verdadeiro $\hat{\mathcal{V}}_{ne}$, teremos

$$\langle \tilde{\psi}_o | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi}_o \rangle = \int \tilde{n}(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{V}}'_{ext} d\mathbf{r} + F[\tilde{n}(\mathbf{r})] = E[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E_o[n(\mathbf{r})] = \langle \psi_o | \hat{\mathcal{H}} | \psi_o \rangle \quad (3.5)$$

que prova o segundo teorema de KS.

3.2 Método de Kohn–Sham

Tanto o funcional energia cinética (interagente) quanto o funcional energia de interação elétron–elétron (clássico + quântico) são desconhecidos. No entanto, eles são universais, no sentido de que se aplicam igualmente para todos os sistemas de muitos elétrons sob um dado campo externo, e assim a soma destes dois funcionais também é um funcional universal (da densidade do estado fundamental), denotado por $F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})]$. A equação (3.4) toma a forma

$$E_o[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{V}}_{ext} d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (3.6)$$

onde foi utilizado o termo explícito para $E_{ne}[n(\mathbf{r})]$. Mesmo não conhecendo a forma explícita exata do funcional da densidade $T[n(\mathbf{r})]$, podemos obter uma forma equivalente em termos da função de onda do estado fundamental, que pode ser obtida a partir da verdadeira densidade $n(\mathbf{r})$ (primeiro teorema de HK) que, juntamente com o termo de repulsão elétron–elétron, define o funcional universal da densidade $F[n(\mathbf{r})]$ como

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_{ne}[n(\mathbf{r})] \quad (3.7)$$

$$= \langle \psi_o[n(\mathbf{r})] | (\hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{ee}) | \psi_o[n(\mathbf{r})] \rangle. \quad (3.8)$$

O funcional $T[n(\mathbf{r})]$ pode ser escrito como a soma de dois termos: $T_s[n(\mathbf{r})]$, a energia cinética exata de um sistema de N -elétrons não–interagentes imerso no potencial externo $\hat{\mathcal{V}}_{ne}$, com densidade de elétron igual à densidade do sistema real; e $T_{\tilde{n}.class}[n(\mathbf{r})]$

a energia cinética não-clássica, que inclui os efeitos de correlação. O funcional $E_{ee}[n(\mathbf{r})]$ também pode ser dividido em duas partes: $H_{ee}[n(\mathbf{r})]$ a energia de interação eletrostática clássica (energia de Hartree); e a parte não-clássica, $E_{\tilde{n}.class}[n(\mathbf{r})]$. Então, podemos escrever $F[n(\mathbf{r})]$ como

$$\begin{aligned} F[n(\mathbf{r})] &= T_S[n(\mathbf{r})] + H_{ee}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \\ &= H_{ee}[n(\mathbf{r})] + G[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde $G[n(\mathbf{r})] \equiv T_S[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é um funcional universal da densidade e $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de *troca–correlação*, definida como

$$\begin{aligned} E_{xc}[n(\mathbf{r})] &= T_{\tilde{n}.class}[n(\mathbf{r})] + E_{\tilde{n}.class}[n(\mathbf{r})] \\ &= \{T[n(\mathbf{r})] - T_S[n(\mathbf{r})]\} + \{E_{ee}[n(\mathbf{r})] - H_{ee}[n(\mathbf{r})]\}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Tudo o que não se sabe como calcular está dentro do funcional de troca–correlação, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, de tal forma que, se soubéssemos sua forma exata, teríamos em princípio, a solução exata do problema eletrônico.

A solução do sistema não interagente (elétrons independentes, onde o termo $H_{ee}[n(\mathbf{r})]$ é desprezado) imerso num potencial efetivo $V_S(\mathbf{r})$, pode ser escrita como um produto antissimetrizado de funções de onda de um-elétron. Este é um único determinante de Slater, resultando na solução exata do sistema não interagente. O hamiltoniano do sistema não interagente, $\hat{\mathcal{H}}_S$, é

$$\hat{\mathcal{H}}_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_S(\mathbf{r}_i). \quad (3.11)$$

O determinante de Slater do sistema não interagente, Φ_S , construído a partir dos N spin-orbitais de um-elétron $\{\varphi\}$, é dado por (veja eq.(2.33))

$$\Phi_S(\{\mathbf{x}\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \varphi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.12)$$

Agora, o potencial efetivo $V_S(\mathbf{r})$ deve ser escolhido de tal maneira que a densidade de elétrons do sistema não interagente no estado fundamental seja igual à densidade

do estado fundamental do sistema real (interagente), ou seja,

$$n_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\text{todos } \sigma} |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 = n(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

com $\varphi_i(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ ortonormais, ou seja, $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Estes orbitais são chamados de *orbitais de Kohn–Sham*.

A energia cinética do sistema não interagente pode ser obtida por meio de

$$T_S[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(\mathbf{x}) | \nabla_i^2 | \varphi_i(\mathbf{x}) \rangle \quad (3.14)$$

e assim o funcional energia total eletrônica fica, em termos dos orbitais de um-elétron

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Substituindo a densidade dada pela equação (3.13) na equação (3.15), temos

$$\begin{aligned} E[\varphi(\mathbf{r})] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + \sum_{i=1}^N \int |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \hat{\mathcal{V}}_{xc} d\mathbf{r} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_A |\varphi_i(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde $\hat{\mathcal{V}}_{xc}$ representa o operador associado à energia de troca-correlação, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Agora, realizando uma variação em relação aos orbitais $\{\varphi\}$, sujeita à restrição de manter fixo o número de elétrons no sistema igual a N , obtemos a mínima energia do sistema. Ao invés de utilizar a variação em termos da densidade, fazemos a condição de vínculo em termos das funções de onda de um-elétron:

$$\delta \left\{ E - \epsilon_k \int \sum_{i=1}^N \varphi_i^* \varphi_i d\mathbf{r} \right\} = 0 \quad (3.17)$$

onde ϵ_k é o multiplicador de Lagrange associado ao orbital de um-elétron φ_k . Obtemos assim N equações de um-elétron

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_k^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right] \varphi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

com $k = 1, 2, \dots, N$ e V_{xc} representando o potencial de troca-correlação, que se iguala

ao operador correspondente, pois este operador atua simplesmente de forma multiplicativa sobre os orbitais φ , e é definido como

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (3.19)$$

As equações (3.18) são as *equações de Kohn–Sham*, onde os três últimos termos dentro dos colchetes podem ser identificados como o potencial efetivo de Kohn–Sham (KS) do sistema não interagente com mesma densidade, equação (3.11), ou seja,

$$V_S(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}. \quad (3.20)$$

Notando que $\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \epsilon_i | \varphi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_S \right) | \varphi_i \rangle$, temos

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle + \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})V_{xc} d\mathbf{r} - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} \quad (3.21)$$

e assim a equação (3.16) pode ser reescrita na seguinte forma

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int n(\mathbf{r})V_{xc} d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

As equações (3.20), (3.18) e (3.13) devem ser resolvidas de forma autoconsistente, já que o problema é não linear (o potencial V_S depende da densidade $n(\mathbf{r})$). Uma densidade deve ser assumida de início, utilizada em (3.20) para obter o potencial efetivo V_S que, inserido nas equações de KS, (3.18), resulta nos conjuntos $\{\varphi\}$ e $\{\epsilon\}$ e achamos a nova densidade a partir de (3.13), que será usada como densidade de entrada para a próxima iteração, até que a autoconsistência seja atingida. Vários critérios podem ser usados como critério de convergência, como por exemplo, exigir que a diferença entre as duas últimas densidades seja menor que um valor previamente estipulado, usualmente da ordem de 10^{-4} . A energia total eletrônica pode então ser obtida por meio de (3.16) ou (3.22).

3.3 Solução do Problema Eletrônico

A FIGURA 1 representa de forma esquemática o método do campo autoconsistente aplicado a uma geometria iônica fixa. A densidade inicial $n^{(0)}$ deve atender as condição de contorno do problema e pode ser obtida, por exemplo, pelo funcional de Thomas–

Fermi[28] ou combinação de orbitais atômicos para formar a densidade inicial. Esta densidade fixa um potencial externo $V_S(\mathbf{r})$ e portanto define o hamiltoniano do sistema de N elétrons que, na formulação da DFT, equivale a N equações de Kohn–Sham.

A solução das equações de Kohn–Sham, representada pelo conjunto de orbitais de KS, $\{\varphi\}$, e autovalores de KS, $\{\epsilon\}$, pode ser utilizada para obter a nova densidade eletrônica $n^{(1)}$. O laço do campo autoconsistente pode ser executado um número pré-determinado de vezes ou até que um critério de parada ou convergência seja atingido, como a comparação entre a densidade de entrada e a densidade de saída do laço. Se o critério não for atingido, uma nova densidade de entrada é construída por meio da mistura entre a densidade de entrada e densidade de saída do ciclo anterior. Isto deve ser feito para evitar fortes oscilações devido ao fato do potencial externo ser definido pela densidade de elétrons quando no estado fundamental. Quando o critério for atingido, o cálculo da energia pode ser realizado, assim como várias outras propriedades que podem ser derivadas da relação da energia.

3.4 Aproximações para o Funcional de Troca–Correlação

O funcional da densidade para a energia de troca–correlação contém todas as contribuições que não podem ser calculadas exatamente para a energia do estado fundamental do sistema real não homogêneo de elétrons. A utilização do termo de troca exato a partir da aproximação de Hartree–Fock–Slater não leva a grandes vantagens, pois quando se utiliza o mesmo esquema de funcionais da densidade para descrever os efeitos de troca e de correlação, seus erros tendem a se cancelar.

Todos os funcionais da densidade na equação (3.16) são formalmente *não locais*, no sentido de não depender explicitamente da coordenada espacial $\mathbf{r}$ ¹. A dependência funcional sobre a densidade faz com que variações na densidade n em qualquer ponto do espaço implique em variações nos respectivos funcionais. Para alguns sistemas reais, nos quais a densidade varia de forma suave sobre todo espaço, podemos considerar uma forma *semi-local*, de tal maneira que seja possível realizar cálculos numéricos sobre uma malha de pontos do espaço real (ou recíproco). Isto pode ser feito, definindo-se a grandeza semi-local $\epsilon_{xc}([n]; \mathbf{r})$ como a energia de troca–correlação por elétron do sistema real com densidade n . A notação indica que ϵ_{xc} é uma função da densidade

¹a dependência é sobre a distância entre elétrons, $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, ou a distância elétron–núcleo, $|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$

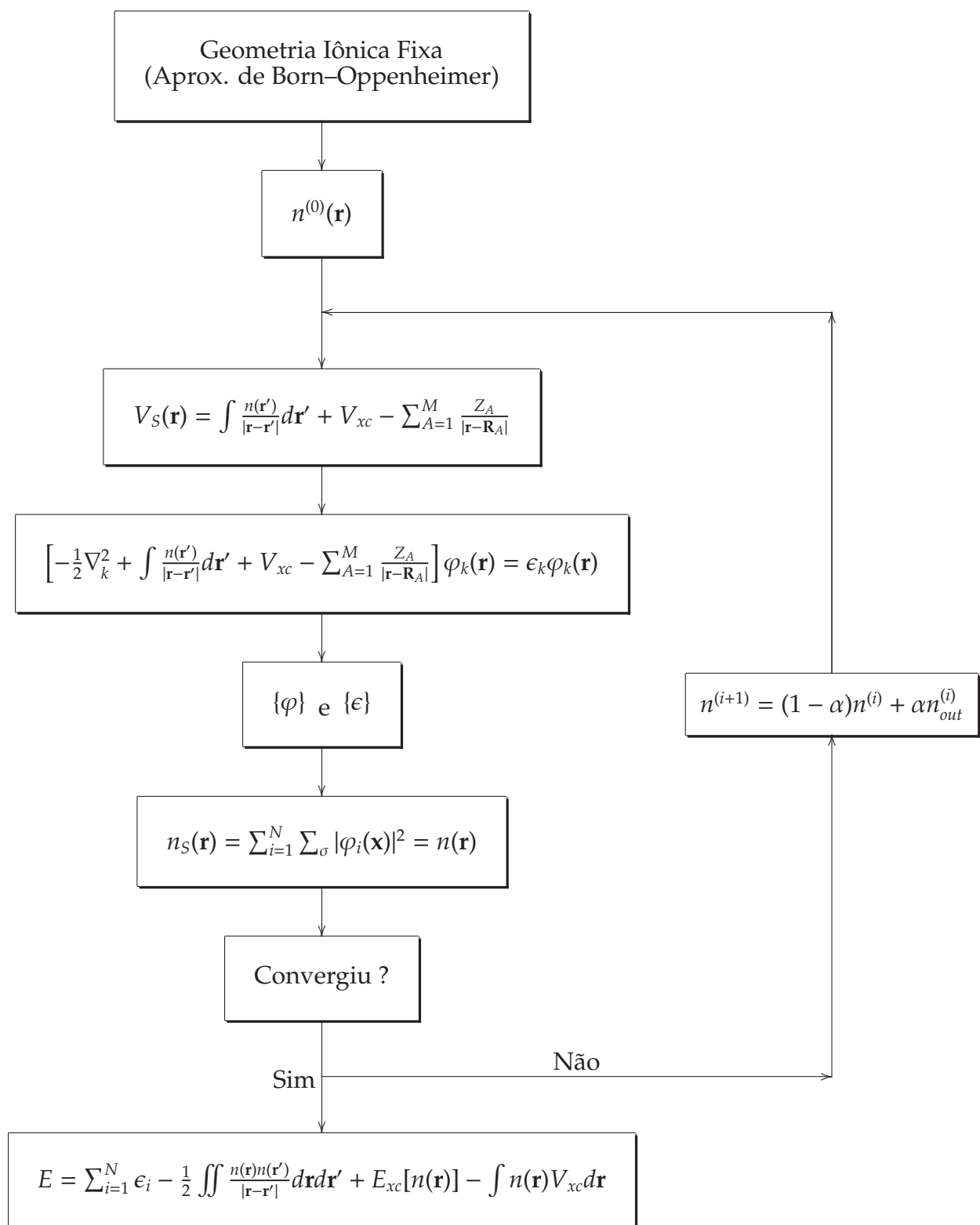


Figura 1: Diagrama para solução do problema eletrônico de forma autoconsistente (ciclo SCF).

próxima ao ponto $\mathbf{r}$. Podemos escrever a energia de troca–correlação total como

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}([n]; \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.23)$$

O funcional $E_{xc}[n]$ pode ser escrito como a soma das contribuições de troca $E_x[n]$ e de correlação $E_c[n]$ separadas, ou seja

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})] \quad (3.24)$$

onde, definindo as energias de troca $\varepsilon_x([n]; \mathbf{r})$ e correlação $\varepsilon_c([n]; \mathbf{r})$ por elétron do sistema não homogêneo com densidade n , temos

$$E_x[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_x([n]; \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.25)$$

$$E_c[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_c([n]; \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.26)$$

As energias ε_{xc} , ε_x e ε_c são utilizadas nas aproximações da densidade local, expansão do gradiente e gradiente generalizado. Na primeira destas aproximações, as energias por elétron são consideradas como funções unicamente da densidade no ponto $\mathbf{r}$, e calculadas a partir do modelo de gás homogêneo de elétrons. A aproximação da expansão em gradientes considera uma série de potências, com respeito à variação da densidade em relação às coordenadas espaciais, para descrever a energia de troca–correlação por elétron, na qual o primeiro termo se iguala a energia de troca–correlação na aproximação da densidade local. Já a aproximação do gradiente generalizado considera as energias por elétron como dependentes não só da densidade em torno do ponto $\mathbf{r}$ mas também de suas derivadas (gradientes) nas proximidades do mesmo ponto.

3.4.1 Aproximação da Densidade Local

A *aproximação da densidade local* (LDA) consiste em aproximar a energia de troca–correlação do sistema não homogêneo em termos da energia de troca–correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons, ε_{xc} , com densidade $n(\mathbf{r})$ igual à densidade do sistema interagente no ponto $\mathbf{r}$. Desta forma, para cada ponto $\mathbf{r}$ do sistema não homogêneo, com densidade $n(\mathbf{r})$, associamos um sistema com mesma densidade $n(\mathbf{r})$ tratada no modelo do gás homogêneo de elétrons. A energia total de troca–correlação para o sistema real não homogêneo pode ser obtida na LDA pela soma sobre todo o

espaço das energias de troca–correlação por unidade de volume, $n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$, ou seja

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \approx E_{xc}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.27)$$

e o potencial de troca–correlação, dado por (3.19), fica

$$V_{xc}[\mathbf{r}] \approx V_{xc}^{\text{LDA}}[\mathbf{r}] = \frac{d}{dn(\mathbf{r})} [n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))] = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r})\frac{d\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))}{dn(\mathbf{r})}. \quad (3.28)$$

Expressando a densidade em termos da distância média entre elétrons, r_s (em unidades atômicas, a_0), temos

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3}. \quad (3.29)$$

Como a LDA assume que a densidade varia suavemente através do espaço, podemos considerar n como o seu valor médio e assim o potencial de troca–correlação (3.28) se torna

$$\begin{aligned} V_{xc}^{\text{LDA}}[\mathbf{r}] &= \varepsilon_{xc}(r_s) + \frac{3}{4\pi r_s^3} \left(-\frac{4\pi r_s^4}{9} \right) \frac{d\varepsilon_{xc}(r_s)}{dr_s} \\ &= \varepsilon_{xc}(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{xc}(r_s)}{dr_s} \end{aligned} \quad (3.30)$$

O termo de troca por elétron do gás homogêneo de elétrons de densidade n , $\varepsilon_x(r_s)$, pode ser calculado exatamente através do método de Hartree–Fock [20, 21], mas o termo de correlação $\varepsilon_c(r_s)$ só tem solução exata em situações limites (alta densidade com fraca correlação e baixa densidade com forte correlação). Dados calculados a partir do método de Monte Carlo quântico entre estes limites foram realizados por Ceperley–Alder [22] para o gás de elétrons homogêneo em várias densidades (vários potenciais externos). Estes dados podem ser utilizados na construção de formas analíticas por meio de ajustes, como as parametrizações de Vosko–Wilk–Nusair [23], Perdew–Zunger [24] e Perdew–Wang [25].

3.4.2 Aproximação da Correção dos Gradientes

Uma melhora na descrição do funcional de troca–correlação pode ser obtida por meio de uma expansão da energia de troca–correlação por elétron em termos das derivadas direcionais da densidade com respeito às coordenadas espaciais. De forma geral, o funcional da densidade $E_{xc}[n]$ pode ser escrito como uma série de potências em

gradientes de n [26]

$$E_{xc}[n] = \int \left\{ \varepsilon_{xc}(n)n + a_1(n)|\nabla n|^2 + a_2(n)(\nabla^2 n)^2 + a_3(n)\nabla^2 n|\nabla n|^2 + a_4(n)|\nabla n|^4 + \cdots + O(\nabla^6) \right\} d\mathbf{r} \quad (3.31)$$

onde $a_i(n)$ são os coeficientes da expansão em gradientes (e laplacianos) da densidade de elétrons. A primeira correção, com $a_1(n) = -\beta n^{-4/3}$ e β constante, fica

$$E_{xc}^{\text{GEA}}[n] = E_{xc}^{\text{LDA}}[n] - \beta \int \frac{(\nabla n)^2}{n^{4/3}} d\mathbf{r}. \quad (3.32)$$

3.4.3 Aproximação do Gradiente Generalizado

Uma forma generalizada da energia de troca–correlação por elétron como uma função do valor local da densidade n e do laplaciano $\nabla^2 n$ pode ser escrita como,

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla^2 n) d\mathbf{r}. \quad (3.33)$$

onde $\varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}$ é a energia de troca–correlação por elétron na aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximations*). Várias são as parametrizações propostas para o termo $\varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}$, a mais utilizada sendo devido a Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)[27].

4 *Pseudopotenciais*

A idéia motivadora para o desenvolvimento da teoria dos pseudopotenciais repousa no fato de que os elétrons de caroço, que ocupam as camadas atômicas internas completamente cheias, não participam efetivamente nas ligações químicas, mantendo seus orbitais atômicos praticamente inalterados quando colocados em diferentes ambientes (moléculas, sólidos etc.). Os elétrons de valência, que ocupam as camadas mais externas incompletamente cheias, apresentam comportamentos completamente distintos em função do ambiente no qual estão inseridos, e são os responsáveis pelas principais propriedades físicas e químicas da matéria. A teoria dos pseudopotenciais fornece um método para evitar a utilização de todos os elétrons de um sistema, fornecendo a solução para os estados de caroço a partir do cálculo atômico, previamente realizado. Assim, resta resolver o problema dos elétrons de valência imersos num pseudopotencial, mais fraco do que o potencial efetivo de Kohn–Sham. Os íons de caroço, ou simplesmente íons (núcleo mais os elétrons de caroço e portanto com carga de módulo igual à carga dos elétrons de valência) são considerados como "congelados", de tal forma que a interação íon–íon é computada como uma interação puramente eletrostática. Assim, o átomo passa a ser descrito como um íon de caroço interagindo com os elétrons de valência através do pseudopotencial, e estes últimos interagindo entre si.

Neste capítulo, todos os operadores são representados por letras minúsculas, de forma a manter em mente que estamos trabalhando com a aplicação da DFT para um único átomo livre com N elétrons, na construção dos pseudopotenciais, que posteriormente são usados em conjunto com a DFT em estudos de sistemas mais complexos.

4.1 Formulação Geral

Para formular a teoria dos pseudopotenciais, partimos da solução do problema eletrônico de um átomo livre, dentro do formalismo da DFT. A teoria dos pseudopotenciais é independente da teoria que se utiliza para resolver o problema quântico de muitos elétrons interagentes, restringindo-se somente a teorias baseadas em termos de funções de onda de um-elétron (orbitais). Os conjuntos de autoestados das funções eletrônicas de um-elétron (orbitais) $\{\varphi_i\}$, solução das equações de Kohn-Sham, pode ser separado em dois grupos, um dos quais corresponde aos estados (orbitais) de um-elétron de caroço, $\{\varphi_c\}$, o outro aos estados (orbitais) de um-elétron de valência, $\{\varphi_v\}$, com autovalores ϵ_c e ϵ_v , respectivamente. Cada um destes estados satisfaz a equação (3.18), com $i = c, v$. Para um só átomo ($M = 1$) consideramos a origem do sistema de referência no núcleo ($\mathbf{R} = 0$), e a equação (3.18) para o v -ésimo estado de valência, torna-se

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{v}_{xc} - \frac{Z}{|\mathbf{r}|} \right] |\varphi_v(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_v |\varphi_v(\mathbf{r})\rangle$$

$$\left[\hat{t}_S[n] + \hat{v}_{KS}[n] \right] |\varphi_v(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_v |\varphi_v(\mathbf{r})\rangle \quad (4.1)$$

com $\hat{t}_S[n] = -\frac{1}{2}\nabla^2$ representando o operador energia cinética de um-elétron e

$$\hat{h}[n] = \hat{t}_S[n] + \hat{v}_{KS}[n] \quad (4.2)$$

é o hamiltoniano de um-elétron do sistema não homogêneo (sistema real interagente).

Supondo que a função de onda exata de cada estado de valência $|\varphi_v\rangle$ do átomo livre, com uma configuração eletrônica dada, possa ser escrita como uma pseudofunção de onda suave para o mesmo estado v , $|\varphi_v^{PS}\rangle$, corrigida para garantir a ortogonalidade entre os estados exatos de caroço $|\varphi_c\rangle$ (supondo conhecido a partir do cálculo de um átomo livre do elemento químico cujo pseudopotencial é desejado). Tem-se

$$|\varphi_v\rangle = |\varphi_v^{PS}\rangle + \sum_c \alpha_{vc} |\varphi_c\rangle \quad (4.3)$$

onde $\alpha_{vc} = -\langle \varphi_c | \varphi_v^{PS} \rangle$ é determinado fazendo-se o produto interno de $\langle \varphi_c |$ com a equação (4.3) e representa o negativo da componente (ou projeção) do orbital de valência $|\varphi_v^{PS}\rangle$ sobre o orbital de caroço $|\varphi_c\rangle$. Notando que $\langle \varphi_{c'} | \varphi_v \rangle = 0$ e $\langle \varphi_{c'} | \varphi_c \rangle = \delta_{c'c}$, obtemos

$$|\varphi_v\rangle = |\varphi_v^{PS}\rangle - \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \varphi_v^{PS} \rangle \quad (4.4)$$

onde o conjunto $\{\varphi_i\}$, $i = v, c$, é conhecido. Substituindo a função de onda (4.4) na equação de Kohn–Sham (de um átomo) (4.1) obtemos

$$\left[\hat{t}_S[n] + \hat{v}_{KS}[n] + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right] |\varphi_v^{PS}\rangle = \epsilon_v |\varphi_v^{PS}\rangle \quad (4.5)$$

com exatamente o mesmo autovalor de valência da equação (4.1). Como os autovalores dos estados de valência são maiores do que os autovalores de caroço, $\epsilon_v - \epsilon_c > 0$, e assim o terceiro operador em (4.5) representa um potencial repulsivo

$$\hat{v}_R |\varphi_v^{PS}\rangle = \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \varphi_v^{PS}\rangle \quad (4.6)$$

que cancela parcialmente o potencial atrativo $\hat{v}_{KS}$. Isto dá origem a um potencial atrativo mais fraco que o potencial efetivo de KS¹, chamado de pseudopotencial $\hat{v}_{PS}$, resultante da soma de $\hat{v}_{KS}$ com $\hat{v}_R$,

$$\hat{v}_{PS} = \hat{v}_{KS} + \hat{v}_R. \quad (4.7)$$

O operador entre colchetes na equação (4.5) é o pseudo–hamiltoniano $\hat{h}^{PS}$,

$$\hat{h}^{PS} = \hat{h} + \hat{v}_R = \hat{t}_s + \hat{v}_{KS} + \hat{v}_R = \hat{t}_s + \hat{v}_{PS}, \quad (4.8)$$

que quando aplicado à pseudofunção de valência $|\varphi_v^{PS}\rangle$ resulta na correta autoenergia ϵ_v . O potencial repulsivo $\hat{v}_R$ na forma (4.6) foi obtido por Phillips e Kleinman[9]. Esta não é a única forma possível para $\hat{v}_R$, e para tornar isto claro, costuma-se escrever um sobrescrito "PK", e a equação (4.6) fica

$$\hat{v}_R^{PK} = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c|, \quad (4.9)$$

onde o autovalor ϵ corresponde ao orbital $|\varphi\rangle$, e assim $\hat{v}_R$ é um operador dependente da energia. De forma mais geral, este operador energia potencial repulsiva também é espacialmente não local, sendo então escrito como

$$\hat{v}_R^{PK}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\varphi_c(\mathbf{r})\rangle \langle \varphi_c(\mathbf{r}')|. \quad (4.10)$$

Austin *et al.*[10] mostraram que o potencial repulsivo $\hat{v}_R$ pode ser definido de uma

¹como os estados são ligados e $\hat{h}[n] = \hat{t}_S[n] + \hat{v}_{KS}[n]$, $\hat{v}_{KS} = -\frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \hat{v}_{\text{hartree}} + \hat{v}_{xc} < 0$, com o núcleo na origem $\mathbf{R} = 0$

forma mais geral,

$$\hat{v}_R = \sum_c |\varphi_c\rangle \langle F_c| \quad (4.11)$$

onde F_c são funções arbitrárias. Este potencial repulsivo, quando substituído na equação de Schrödinger com o pseudo-hamiltoniano (4.8), e usando a mesma forma de escrever a função de onda dos estados (orbitais) de valência $|\varphi_v\rangle$ como uma pseudo-função de onda suave $|\varphi_v^{PS}\rangle$ corrigida para ser ortogonal aos estados de caroço, como em (4.3), tem-se

$$\sum_{c'} \{(\epsilon_v - \epsilon_c) \delta_{cc'} + \langle F_c | \varphi_{c'} \rangle\} \alpha_{c'} = -\langle F_c | \varphi_v^{PS} \rangle. \quad (4.12)$$

Para F_c escolhido ortogonal ao grupo $\{\varphi_c\}$, a equação (4.12) fica

$$\alpha_c = -\frac{\langle F_c | \varphi_v^{PS} \rangle}{(\epsilon_v - \epsilon_c)} \quad (4.13)$$

novamente para um orbital com autoenergia ϵ_v . A formulação de Phillips–Kleinman pode ser retomada escolhendo

$$|F_c\rangle = (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle. \quad (4.14)$$

Outras formulações, como as de Cohen–Heine[31] e Phillips–Kleinman[9] podem ser obtidas de modo análogo, por meio de uma escolha adequada de F_c .

Vários esquemas para obter pseudopotenciais têm sido desenvolvidos, tanto empíricos como *ab-initio*. Abordamos somente os últimos, mais especificamente sobre os pseudopotenciais de Troullier–Martins.

4.2 Pseudopotenciais *ab-initio*

Assumindo que o potencial efetivo de KS seja esfericamente simétrico², podemos escrever os orbitais de KS como

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{m_s} \quad (4.15)$$

onde $R_{nl}(r)$ é a parte radial do orbital $\varphi_i(\mathbf{r})$, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são as harmônicas esféricas, χ_{m_s} é a função de spin ($\alpha(\sigma)$ ou $\beta(\sigma)$, com $m_s = \sigma$), n é o número quântico principal³, l o

²obtido trabalhando com a média esférica da densidade

³como n aparece como índice, não há confusão com a densidade, também representada por n

momento angular, m_l a componente z do momento angular l e m_s a componente z do spin. Note que, como antes, i representa o conjunto completo de números quânticos, e nesse caso $i = nlm_l m_s$. A parte radial das equações de KS, obtida pelo método da separação de variáveis, é

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{v}_{KS}[n](r) \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (4.16)$$

que, notando a igualdade $\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right] R_{nl}(r) = \frac{1}{r} \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \right] r R_{nl}(r)$ e que os operadores $\frac{l(l+1)}{2r^2}$ e $\hat{v}_{KS}$ são operadores meramente multiplicativos, pode também ser escrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{v}_{KS}[n](r) \right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r). \quad (4.17)$$

O potencial $\hat{v}_{KS}$ para o átomo livre é local, pois o centro de massa do sistema praticamente coincide com o núcleo, e assim $\hat{v}_{KS}$ só depende de $\mathbf{r}$, e pode ser expresso como

$$\hat{v}_{KS}[n](r) = -\frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \hat{v}_{\text{hartree}}[n](r) + \hat{v}_{xc}[n](r), \quad (4.18)$$

onde $-\frac{Z}{|\mathbf{r}|}$ representa a interação eletrostática elétron-núcleo, $\hat{v}_{\text{hartree}}$ a interação eletrostática elétron-elétron e $\hat{v}_{xc}$ a interação de troca-correlação.

Pseudopotenciais suaves, sem nós na região de caroço e que descreva a correta densidade de elétrons de valência, podem ser obtidos utilizando as seguintes condições[32, 33, 11]:

1. os autovalores da pseudofunção de onda de valência, ε_l^{PS} , deve ser igual aos verdadeiros autovalores ε_{nl}^{AE} , para uma dada configuração eletrônica, ou seja,

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_{nl}^{AE} \quad (4.19)$$

onde os primeiros são obtidos com o pseudo-hamiltoniano e os últimos pelos hamiltoniano de KS, e já foram verificadas em (4.5);

2. as pseudofunções de onda de valência não devem conter superfícies nodais;

3. as pseudofunções de onda (radial) de valência, $R_l^{PS}(r)$, devem coincidir com as verdadeiras ⁴ funções de onda de valência, $R_{nl}^{AE}(r)$, além de um dado raio de caroço r_l ,

⁴obtidas a partir do cálculo atômico de todos os elétrons (AE-sigla em inglês para *all-electron*). $R_{nl}^{AE}(r)$ corresponde a $R_{nl}(r)$ em todas as equações antes deste item.

em geral diferente para cada momento angular l , ou seja,

$$R_l^{PS}(r) = R_{nl}^{AE}(r) \quad r > r_l; \quad (4.20)$$

4. as integrais das pseudodensidades de elétrons e da verdadeira densidade na região do caroço, de 0 a r_l , devem se igualar para cada estado de valência. Levando em conta (4.15), isto equivale a

$$\int_0^{r_l} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_l} |R_{nl}^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad r < r_l. \quad (4.21)$$

Note que o índice " n " que ocorre na verdadeira função de valência R_{nl}^{AE} não aparece na pseudofunção de valência, R_l^{PS} , pois faz referência explícita a um nível atômico. Os pseudopotenciais obtidos nestas condições concordam na descrição dos elétrons de valência considerando elétrons de caroço e núcleo como uma só entidade, o íon de caroço. Este pseudopotencial é então utilizado como potencial devido ao íon (de caroço) em questão colocado em outro ambiente, por exemplo, num cristal, e então realizado o cálculo somente sobre os elétrons de valência. Assim, em geral, as pseudofunções de valência não têm caráter atômico, sendo entretanto muitas vezes referenciadas pelo nível do qual se originou, como dizer que os elétrons $3s^1$ do átomo de Sódio, quando num cristal, dão origem aos elétrons livres. As duas últimas condições asseguram a conservação da norma, e assim à correta densidade de valência, um dos grandes problemas no início da teoria dos pseudopotenciais. A forma de $R_{nl}^{PS}(r)$ deve ser predefinida e é o que diferencia os principais modelos de pseudopotenciais *ab initio*. Uma destas formas, sugerida por Troullier–Martins, será vista na próxima seção.

As pseudofunções R_l^{PS} são obtidas através da solução das equações de KS para o átomo livre, (4.17), e das quatro condições dadas acima. Podemos obter a pseudodensidade de elétrons (de valência), n^{PS} , por meio de (3.13). O pseudopotencial é então obtido a partir da inversão das equações radiais de KS para as pseudofunções de onda de valência,

$$\hat{v}_{PS}^{\text{blindado}} = \epsilon_l^{PS} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)], \quad (4.22)$$

o que não leva a singularidades, já que não há mais nós na pseudofunção de onda (para $r \neq 0$). O pseudopotencial descrito em (4.22) se refere ao chamado pseudopotencial *atômico* ou *blindado*, pois contém as interações $\hat{v}_{\text{hartree}}$ e $\hat{v}_{\text{xc}}$ devido aos elétrons de valência. Para obter o pseudopotencial *iônico* ou não-blindado, devemos subtrair do pseudopotencial blindado $\hat{v}_{PS}^{\text{blindado}}$ os termos de hartree e troca–correlação devido aos

elétrons de valência, de tal forma que

$$\hat{v}_{PS}^{\text{iônico}}(r) = \hat{v}_{PS}^{\text{blindado}}(r) - \hat{v}_{\text{hartree}}[n^{PS}](r) - \hat{v}_{xc}[n^{PS}](r). \quad (4.23)$$

Estes pseudopotenciais são ditos transferíveis, no sentido de levar a bons resultados quando utilizados em ambientes diferentes dos quais foram gerados.

4.3 Pseudopotenciais de Troullier–Martins

Pseudopotenciais propostos por Troullier–Martins[11], gerados com base na formulação geral exposta na seção anterior, utiliza a seguinte definição da parte radial da pseudofunção de onda

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & \text{para } r \geq r_l \\ r^l e^{p(r)} & \text{para } r \leq r_l \end{cases} \quad (4.24)$$

onde $p(r)$ é um polinômio em r^2 , dado por

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (4.25)$$

O coeficiente de r , c_1 , é feito igual a zero para evitar singularidade do pseudopotencial gerado em $r = 0$. Os outros coeficientes ímpares, também feitos igual a zero, facilita a obtenção de pseudopotenciais suaves, mas não é a única possibilidade. Os sete coeficientes c_j são determinados por sete condições:

1. conservação da norma na região interna ao caroço r_l ;
2. continuidade da pseudofunção de onda em r_l ;
- 3–6. continuidade das quatro primeiras derivadas da pseudofunção de onda em r_l ;
7. curvatura nula do pseudopotencial blindado (atômico) na origem, garantindo a suavidade do pseudopotencial.

Com estas condições, a pseudofunção de onda de valência fica determinada em toda região do espaço. Agora, podemos obter o pseudopotencial blindado por meio da inversão da equação radial de KS, equação (4.22), resultando em

$$\hat{v}_l^{PS, \text{blindado}}(r) = \begin{cases} \hat{v}_l^{AE}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)] & \text{para } r \leq r_l \\ \varepsilon_l + \frac{(l+1)}{r} p'(r) + \frac{1}{2} \{ [p'(r)]^2 + p''(r) \} & \text{para } r \geq r_l \end{cases} \quad (4.26)$$

onde $p'(r) = \frac{dp(r)}{dr}$.

O pseudopotencial iônico é então obtido subtraindo o efeito de blindagem devido aos elétrons de valência, equação (4.23). Estes pseudopotenciais iônicos são agora utilizados para representar o efeito do caroço (núcleo mais os elétrons de caroço) sobre os elétrons de valência em ambientes químicos diferentes, diminuindo o esforço computacional nos cálculos de estrutura eletrônica.

4.4 Grupos de Base

Os orbitais de Kohn–Sham são escritos como combinação linear de orbitais atômicos, que formam um grupo de funções de base. Funções analíticas aproximadas ou funções numéricas devem ser utilizadas para descrever as funções do grupo de base. Assim, os orbitais de KS são escritos como combinação linear de orbitais atômicos aproximados por função analíticas (tais como os orbitais de Slater ou como combinações lineares de gaussianas) ou funções numéricas. Então, $\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^P c_{kv} \xi_v$, onde $\varphi_k(\mathbf{r})$ é um dos N orbitais de KS do sistema, $\xi_v(\mathbf{r})$ é uma das funções de base (orbitais atômicos) que constitui o grupo de base usado para descrever os orbitais φ_k , c_{kv} é o coeficiente da função de base ξ_v para o orbital de KS φ_k e P é o número de orbitais atômicos usado para aproximar o orbital de KS.

4.4.1 Orbitais Atômicos Analíticos

Funções de base $\xi_k(r, \theta, \phi)$, aproximadas como separáveis em termos do produto de uma função radial $R_{nl}(r)$ pelas harmônicas esféricas $Y_{lm}(\theta, \phi)$, podem ser escritas como

$$\xi_k(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.27)$$

onde o conjunto de números quânticos é representado pelo índice $k = nlm$. A parte radial de (4.27) deve ser especificada para cada orbital. Slater considerou a seguinte forma para $R_{nl}(r)$:

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (4.28)$$

que são denominadas de *Orbitais Tipo Slater* (STOs – *Slater Type Orbitals*). O expoente orbital zeta, ζ , na proposta de Slater, é dado por $\zeta = \frac{Z-\sigma}{n^*}$, onde σ é a constante de blindagem e n^* é um número quântico principal efetivo. Esta forma analítica aproximada

para os orbitais atômicos resulta em resultados muito bons quando aplicada a átomos, moléculas e sólidos, mas leva a grandes dificuldades na resolução das integrais que surgem durante o cálculo de campo autoconsistente.

A dificuldade em resolver as integrais de sobreposição entre orbitais faz com que as funções radiais de Slater sejam substituídas por outras funções, como as gaussianas. Funções gaussianas têm a forma $e^{-\alpha r^2}$ e a propriedade de que o produto de duas gaussianas é uma outra gaussiana. Isso facilita a resolução das integrais de sobreposição. Ao contrário dos orbitais do tipo Slater, que representam bem o comportamento dos orbitais atômicos com um único parâmetro ζ , várias (no mínimo três) gaussianas devem ser combinadas para ajustar a um orbital do tipo Slater. Neste caso, cada orbital atômico (cada função de base) $\xi_k(\mathbf{r})$ deve ser escrita como combinação linear de gaussianas primitivas, $\varsigma(\mathbf{r}) = f(r)e^{-\alpha r^2}$,

$$\xi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^Q d_{k\mu} \varsigma_{\mu}(\mathbf{r}; \alpha_{\mu k}) \quad (4.29)$$

onde $f(r)$ é uma função das coordenadas espaciais⁵ e Q é o número de gaussianas primitivas utilizadas para descrever cada orbital atômico. $\alpha_{\mu k}$ é o expoente da gaussiana primitiva ς_{μ} e $d_{k\mu}$ é o coeficiente da mesma gaussiana primitiva usado para construir a função de base ξ_k . Desta forma, φ_k fica

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^P c_{kv} \xi_v(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^P c_{kv} \left[\sum_{\mu=1}^Q d_{v\mu} \varsigma_{\mu}(\mathbf{r}; \alpha_{\mu v}) \right]. \quad (4.30)$$

Cada orbital de Kohn–Sham pode ser representado por uma única função do tipo Slater, especificada pelo número quântico principal correspondente à camada do orbital em questão e por um único expoente orbital ζ .

Quando se utilizam gaussianas para as funções de base, orbitais do tipo Slater (STOs) são construídos por combinação linear de gaussianas primitivas. A base mínima neste caso, possui n gaussianas primitivas por função de base (orbitais atômicos), com $n > 2$ e é representada como STO–nG.

O conjunto de funções de base com o número mínimo de funções para descrever o sistema fisicamente é chamado de *base mínima* (SZ–*Single* ζ). Se forem utilizadas duas, três, etc. vezes este número de funções, a base é dita DZ (*Double* ζ), TZ (*Triple* ζ), etc.

⁵por exemplo, em coordenadas cartesianas, $f(r) = x^a y^b z^c$ é frequentemente utilizado, com a , b e c inteiros positivos.

O simples aumento sucessivo do número de funções de base, a partir da base DZ, não melhora apreciavelmente a concordância dos resultados teóricos com os experimentais. Uma solução é a inclusão de funções de polarização no grupo de base. Estas funções de polarização possuem o número quântico de momento angular uma unidade maior do que o mesmo número do orbital atômico em questão, e portanto introduz uma assimetria ao orbital atômico. Estes orbitais assimétricos ou distorcidos são melhores na representação dos elétrons, principalmente para os elétrons de valência, pois estes mudam sua simetria, hibridizam, etc. quando considerados como parte de uma molécula ou sólido. O grupo de base SZ, DZ, TZ, etc, com funções de polarização são representadas por SZP, DZP, TZP, etc., respectivamente.

4.4.2 Orbitais Atômicos Numéricos

A procura por um método no qual o esforço computacional relaciona-se com o número de átomos de forma linear está fortemente relacionada ao pseudopotencial utilizado e ao grupo de base escolhido para expandir os orbitais de KS. O esforço computacional requerido durante uma simulação *ab initio* depende fortemente do número de funções que constitui o grupo de base e da extensão radial destas funções de base. Verifica-se que, quanto menor a extensão radial das funções de base e menor o número de tais funções, maior é a eficiência computacional[29].

Orbitais atômicos numéricos (NAOs—*Numerical Atomic Orbitals*) estritamente localizados fornecem uma possibilidade interessante para minimizar o esforço computacional requerido no estudo de sistemas de muitos átomos. Os orbitais atômicos numéricos são obtidos a partir da solução das equações de Kohn–Sham para os pseudo-átomos isolados (átomos descritos na aproximação do pseudopotencial), com o mesmo funcional de troca–correlação e pseudopotenciais. Utilizando potenciais de confinamento, condições de contorno apropriadas ou funções de corte, as funções de base (orbitais atômicos numéricos) podem ser feitas estritamente localizadas.

Os orbitais atômicos numéricos, apesar de não serem definidos em termos de expoentes zetas, também seguem a nomenclatura estabelecida pela química quântica. Um grupo de base mínima para representar fisicamente um orbital atômico é chamado de *single zeta* (SZ) e possui uma única função radial por momento angular l , para orbitais ocupados. A base SZ pode ser utilizada para testes rápidos e para uma primeira análise qualitativa do sistema em estudo, mas não leva a resultados acurados quantitativamente. Isso ocorre devido à utilização de uma única função radial por momento

angular, fazendo com que a base SZ seja muito rígida (pouca possibilidade de ajuste dos orbitais atômicos para se adequarem melhor aos orbitais de KS dos elétrons quando imersos em uma molécula ou sólido).

O modelo pode ser flexibilizado pelo uso de uma segunda função radial de base por momento angular l , formando assim a base *double zeta* (DZ). O método usado para gerar a segunda função zeta é adicionar à primeira função zeta (obtida pela solução das equações de KS para o pseudo-átomo isolado) uma segunda função zeta, obtida de tal forma que reproduza a calda ou extremidade da primeira função zeta além de um dado raio de casamento $r_{2\zeta}$ e comporta-se como $r^l(a - br^2)$ do raio $r_{2\zeta}$ até a origem. As constantes a e b são parâmetros escolhidos de tal forma a garantir que tanto a função de base gerada quanto sua primeira derivada sejam contínuas no raio de casamento $r_{2\zeta}$. Este esquema de obter uma nova função de base pode ser utilizado de forma sistemática, levando a um processo geral para obter funções de base *multiple zeta*.

A flexibilização dos orbitais atômicos numéricos também pode ser obtida por meio da flexibilização angular. Isso é feito adicionando-se funções de polarização ao grupo de base, de momento angular $l+1$ ou maior, para descrever orbitais de momento angular l . Isso leva a uma maior liberdade angular na função de base e melhor representação dos orbitais deformados dos elétrons de valência devido ao campo criado por átomos vizinhos. A desvantagem deste procedimento é que a inclusão de orbitais de estados excitados são muito estendidos. Um esquema mais interessante de incluir efeitos de polarização é resolver as equações de KS para o pseudo-átomo na presença de um campo elétrico de baixa intensidade, resultando em orbitais atômicos numéricos polarizados. Com isso, é possível construir bases tais como *single zeta polarized* (SZP), *double zeta polarized* (DZP) etc.

Outra característica importante para diminuir o esforço computacional é a extensão radial dos orbitais atômicos. Orbitais atômicos estritamente localizados são feitos nulos além de um certo raio de corte r_c e implica em hamiltonianos esparsos e reduz apreciavelmente o número de integrais de sobreposição não nulas. O raio de corte depende do momento angular do orbital em questão e da espécie química do átomo estudado. Vários processos de otimização na escolha do raio de corte têm sido propostos, destacando-se os métodos variacionais[29, 30].

Além destas características, deve ser observada a consistência entre a forma dos orbitais atômicos numéricos e o pseudopotencial utilizado na descrição do pseudo-átomo.

5 *Otimização Geométrica e Relaxação Molecular*

5.1 Minimização da Energia

Para obter a melhor configuração geométrica de um sistema, devemos realizar a minimização da energia potencial do sistema em relação às coordenadas nucleares, pois a estrutura mais estável está associada a uma energia potencial mínima¹. A superfície de energia potencial representa o modo como a energia de um sistema varia quando variam suas coordenadas nucleares. A energia potencial de um sistema constituído de M átomos é uma função das $3M$ coordenadas cartesianas destes átomos, ou das $3M-6$ coordenadas internas e é especificada pela função $E = E(\{q\})$, onde $\{q\}$ representa o conjunto das $3M$ coordenadas cartesianas $\{q\}$ que caracteriza a geometria do sistema, com $q_1 = x_1, q_2 = y_1, q_3 = z_1, q_4 = x_2$ etc.

Em geral, existem muitos mínimos sobre uma superfície de energia potencial. O mínimo de mais baixa energia entre todos os mínimos é chamado de mínimo de energia global, enquanto que os outros mínimos são denominados simplesmente de mínimos de energia locais. Assim, os métodos correntes de minimização molecular determinam, em geral, o mínimo local mais próximo à estrutura geométrica inicial, nada garantindo que este mínimo seja o mínimo global de energia, associado ao estado mais estável do sistema.

Devido à grande complexidade da função energia potencial, o cálculo de derivadas analíticas é possível somente quando bases analíticas são utilizadas para descrever os orbitais, como as funções gaussianas. No caso de orbitais numéricos, derivadas numéricas são necessárias. Para determinar as coordenadas nucleares que minimizam a energia potencial, por processos derivativos (também existem métodos não derivativos,

¹a energia potencial é uma função paramétrica das coordenadas nucleares, como expresso na equação (2.29)

como por exemplo o método univariante sequencial), devemos calcular a derivada da energia potencial $E(\{q\})$ em relação a cada coordenada nuclear q_i e igualar a zero, ou seja,

$$\frac{\partial E(\{q\})}{\partial q_i} = 0 \quad (5.1)$$

com $i = 1, 2, \dots, 3M$. Os mínimos estão associados aos pontos estacionários com derivadas de segunda ordem positivas para cada q_i ,

$$\frac{\partial^2 E(\{q\})}{\partial q_i^2} > 0. \quad (5.2)$$

Derivadas analíticas são obtidas pelos métodos correntes do cálculo diferencial, enquanto que derivadas numéricas são obtidas pela razão entre uma variação infinitesimal na energia potencial, δE , ocorrida devido à variação δq_i da coordenada q_i , e a variação δq_i .

A primeira derivada da energia potencial em relação a cada coordenada corresponde à componente do gradiente da energia potencial na direção especificada por q_i , e assim representa o negativo da componente da força atuando em um determinado átomo na direção de q_i . A direção desta componente de força indica a direção na qual a energia diminui (a força aponta para um mínimo, local ou global) e seu módulo é tanto maior quanto maior for a distância da posição atual do núcleo em questão até a posição na qual a energia se torna mínima.

Com o intuito de expandir a energia potencial do sistema em série de Taylor nas coordenadas nucleares, vamos utilizar a notação matricial, onde $\mathbf{q}$ representa o vetor coordenadas (um conjunto de coordenadas nucleares que determina a configuração do sistema) de dimensão $3M$ e cujas componentes são as $3M$ coordenadas q_i , ou seja, $\mathbf{q}^T = [q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_{3M}]$. Agora $E(\{q\})$ se torna uma função $E(\mathbf{q})$, de uma só coordenada vetorial no espaço de $3M$ dimensões. Supondo que a energia potencial varie entre os pontos $E(\mathbf{q})$ e $E(\mathbf{q})_k$ quando o vetor coordenadas varia entre $\mathbf{q}$ e $\mathbf{q}_k$, a expansão em série de Taylor fica

$$E(\mathbf{q}_k) = E(\mathbf{q}) + \sum_{i=1}^{3M} (q_k - q_i) \frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial q_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} (q_k - q_i) \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j} (q_k - q_j) + \dots \quad (5.3)$$

ou

$$E(\mathbf{q}_k) = E(\mathbf{q}) + (\mathbf{q} - \mathbf{q}_k)^T \mathbf{f} + \frac{1}{2} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_k)^T \mathbf{H} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_k) + \dots \quad (5.4)$$

onde $\mathbf{f}^\dagger = -[\frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial q_1}, \frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial q_i}, \dots, \frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial q_{3M}}]$ é o vetor força, cujas componentes se igualam ao negativo das derivadas parciais $\frac{\partial E(\mathbf{q})}{\partial q_i}$. A matriz $\mathbf{H}$, construída com as derivadas parciais de segunda ordem $\frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}$, é chamada de matriz hessiana do sistema, ou matriz de constantes de força (por analogia à lei de Hooke generalizada). O hessiano é dado por

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_1 \partial q_{3M}} \\ \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_2 \partial q_{3M}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_{3M} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_{3M} \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_{3M}^2} \end{bmatrix}. \quad (5.5)$$

Os métodos de relaxação iônica são classificados de acordo com a derivada de maior ordem utilizada. Neste trabalho utilizamos o Método do Gradiente Conjugado, que é um método de primeira ordem e portanto não faz o cálculo do hessiano do sistema.

5.2 Teorema de Hellmann–Feynman

Podemos calcular as derivadas de primeira ordem da energia potencial em relação às coordenadas nucleares utilizando o teorema de Hellmann–Feynman[12, 13]. Este teorema afirma que a derivada da energia potencial em relação a um parâmetro λ qualquer (por exemplo, as coordenadas nucleares) pode ser obtida por derivação da energia $E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | \hat{\mathcal{H}}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle$ em relação ao parâmetro λ_i , ou seja,

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda_i} = \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda_i} \left| \hat{\mathcal{H}}(\lambda) \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}(\lambda)}{\partial \lambda_i} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \hat{\mathcal{H}}(\lambda) \right| \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda_i} \right\rangle. \quad (5.6)$$

Considerando que o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$ do sistema seja hermitiano e que $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$, podemos escrever a equação (5.6) na forma

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda_i} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}(\lambda)}{\partial \lambda_i} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\{ \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda_i} \left| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda_i} \right\rangle \right\}. \quad (5.7)$$

O termo entre chaves da equação (5.7) é igual a $\frac{\partial \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle}{\partial \lambda_i}$. Para a função de onda exata $\psi(\lambda)$ do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$ e com $\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1$, temos

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda_i} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}(\lambda)}{\partial \lambda_i} \right| \psi(\lambda) \right\rangle. \quad (5.8)$$

Assim, se conhecermos a solução exata do problema definido pelo hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$,

podemos calcular as derivadas de primeira ordem da energia potencial em relação aos parâmetros $\{\lambda\}$ por meio da equação (5.8), que representa o teorema de Hellmann–Feynman.

Quando relaxamos o sistema iônico, devemos trabalhar com a energia total, eletrônica mais interação entre os núcleos. A energia total é então a soma das energias cinética não interagente, energia de Hartree, energia de troca–correlação, energia de interação elétron–núcleo e a energia de interação núcleo–núcleo, ou seja, a soma da energia eletrônica, dada pela equação (3.15) com a energia potencial de interação núcleo–núcleo, dada por

$$E_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} d\mathbf{r}. \quad (5.9)$$

Assim, a energia total pode ser escrita como

$$\begin{aligned} E_{tot} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Para a função de onda exata do problema definido por $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$, e com parâmetro $\lambda = \mathbf{R}_C$, podemos obter a força clássica sobre o núcleo localizado por $\mathbf{R}_C$. Neste caso (solução exata com grupo de base completo), somente os dois últimos termos da equação (5.10) dependem explicitamente das coordenadas cartesianas nucleares. Então,

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_C} = Z_C \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_C} \left\{ - \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|} d\mathbf{r} + \sum_{\substack{A=1 \\ A \neq C}}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_C|} \right\}. \quad (5.11)$$

Como a força pode ser escrita como o negativo do gradiente da energia potencial total, temos que a força de Hellmann–Feynman, $\mathbf{f}_{HF}$, é dada, no caso de solução exata para ψ , por

$$\mathbf{f}_{HF} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_C} = -Z_C \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_C} \left\{ - \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|} d\mathbf{r} + \sum_{\substack{A=1 \\ A \neq C}}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_C|} \right\}. \quad (5.12)$$

Note que esta equação representa a força clássica atuando no núcleo localizado em $\mathbf{R}_C$ devido à sua interação com os $M - 1$ núcleos restantes, localizados por $\{\mathbf{R}_A\}$, e com o potencial devidos aos N elétrons, localizados por $\{\mathbf{r}\}$.

Quando a solução exata do problema não é conhecida, o teorema de Hellmann–Feynman só é válido de forma aproximada, sendo necessário acrescentar um termo à equação (5.12) para representar a correção devido ao uso de um grupo de base incompleto.

Um método simples, mas não muito acurado, de se obter a configuração que minimiza a energia potencial do sistema é mover os íons na direção das forças de Hellmann–Feynman. A partir da configuração fixa² inicial $\mathbf{q}_1$ (ponto inicial no espaço de $3M$ dimensões), calculamos as forças de Hellmann–Feynman e deslocamos os átomos na direção destas por pequenas distâncias, levando o sistema a uma nova configuração fixa $\mathbf{q}_2$. Esta nova configuração gera um novo potencial de interação elétron–núcleo e portanto um novo hamiltoniano eletrônico. O cálculo do problema eletrônico deve ser refeito para esta nova configuração fixa, obtendo a nova densidade, que será utilizada para calcular as forças de Hellmann–Feynman correspondentes e mover os íons para outra configuração. O processo iterativo continua por um número de vezes previamente determinado ou até que um critério de convergência seja atingido, por exemplo, quando a força máxima (de maior módulo entre todas as forças que atuam nos íons do sistema) for menor do que um valor previamente definido. Desta forma, podemos conseguir minimizar "simultaneamente" os graus de liberdade eletrônico e iônico.

5.3 Método dos Gradientes Conjugados

O método dos Gradientes Conjugados (CG – *Conjugate-Gradients*) é um algoritmo mais eficiente para relaxação iônica do que simplesmente mover, em pequenas distâncias, os íons na direção das forças de Hellmann–Feynman em cada iteração, até que o sistema atinja um mínimo local de energia[34].

Na k -ésima iteração do método dos CG, os gradientes da energia potencial em cada ponto $-\mathbf{f}_j$ são escolhidos ortogonais aos gradientes da energia potencial $-\mathbf{f}_i$ em cada ponto da configuração relativa à iteração anterior, $k - 1$, ou seja,

$$\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j = 0. \quad (5.13)$$

Já o grupo de direção $\mathbf{d}_k$ nas quais os íons serão movidos no passo k é escolhido

²aproximação de Born–Oppenheimer

conjugado, atendendo às propriedades

$$\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{H}_{ij} \cdot \mathbf{d}_j = \delta_{ij} \quad (5.14)$$

$$\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{d}_j = 0. \quad (5.15)$$

Assim, o método dos CG move os íons na direção $\mathbf{d}_k$, a partir da configuração determinada por $\mathbf{q}_k$, obtida como combinação linear do negativo do gradiente (ou a força) no ponto $3M$ -dimensional $\mathbf{q}_k$ e a direção no passo anterior, $\mathbf{d}_{k-1}$, ou seja,

$$\mathbf{d}_k = \mathbf{f}_k + \gamma_k \mathbf{d}_{k-1}. \quad (5.16)$$

A equação (5.16) só pode ser utilizada a partir da segunda iteração, para que dispnhamos do conjunto de direção num passo prévio $\mathbf{d}_{k-1}$. Portanto, no primeiro passo do método dos Gradientes Conjugados, os íons são movidos na direção da força atuante.

A constante escalar γ_k , que representa o quanto a direção de movimento dos íons na iteração anterior $\mathbf{d}_{k-1}$ contribui para a direção na qual os íons se moverão na iteração $\mathbf{d}_k$ é escrita como

$$\gamma_k = \frac{\mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_k}{\mathbf{f}_{k-1} \cdot \mathbf{f}_{k-1}} \quad (5.17)$$

no algoritmo de Fletcher–Reeves, ou como

$$\gamma_k = \frac{(\mathbf{f}_k - \mathbf{f}_{k-1}) \cdot \mathbf{f}_k}{\mathbf{f}_{k-1} \cdot \mathbf{f}_{k-1}} \quad (5.18)$$

no algoritmo devido a Polak–Ribiere.

Como a expansão em série de Taylor, aproximada ao segundo termo, só tem validade para as regiões da superfície de energia potencial próximas de mínimos (forma aproximadamente parabólica), devemos utilizar uma geometria inicial $\mathbf{q}_1$ próxima do mínimo. Esta geometria inicial pode ser obtida por meio de medidas experimentais, como por exemplo difração de raios-X e/ou difração de elétrons de baixa energia, ou por meios de algoritmos de procura da geometria mais estável de um sistema iônico, baseado em modelos teóricos.

A relaxação dos graus de liberdade iônico e eletrônico podem ser atingidos "simultaneamente", como visto no final da seção anterior. A FIGURA 2 mostra o esquema de solução dos sistemas eletrônico e iônico.

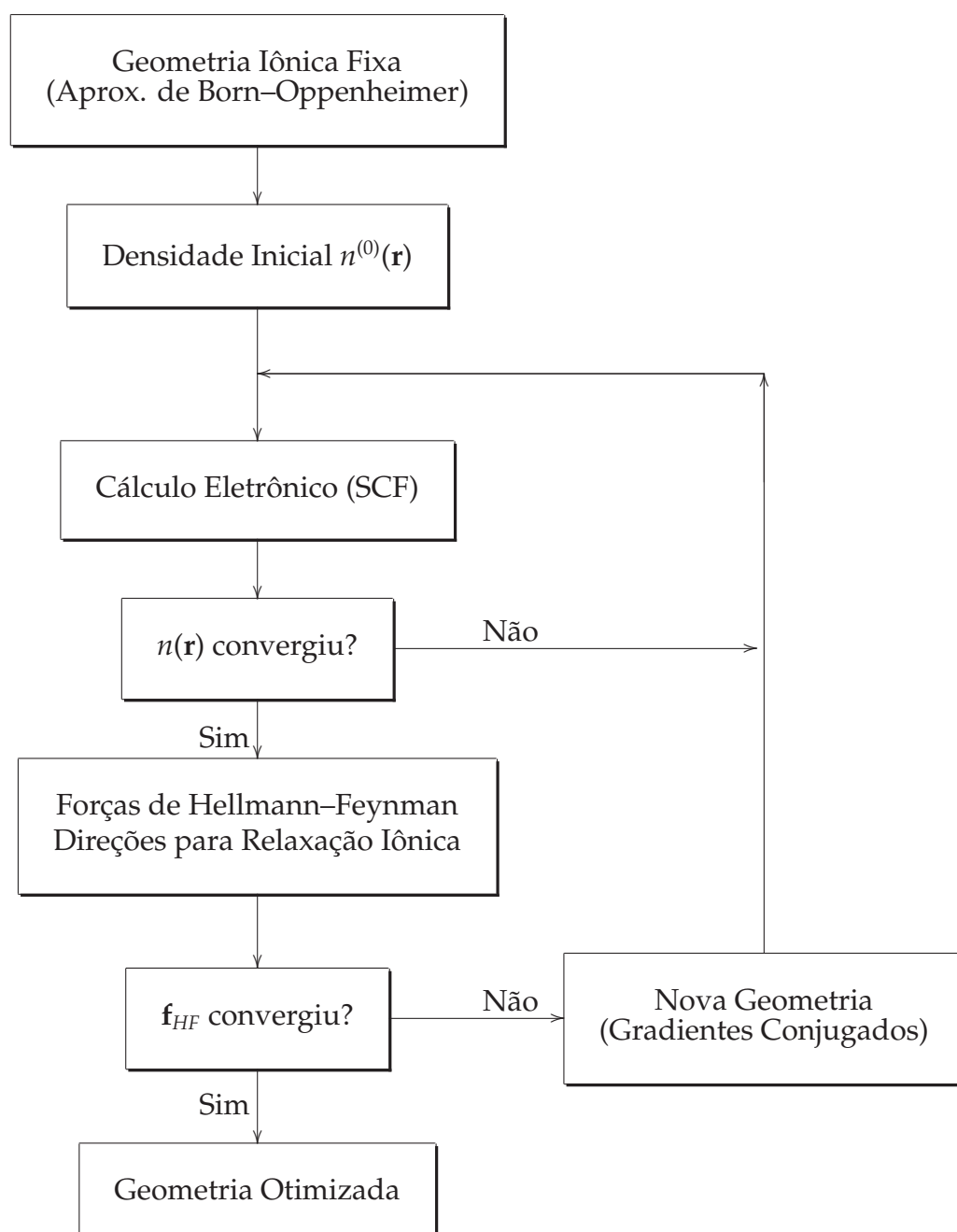


Figura 2: Diagrama para relaxação dos graus de liberdade eletrônico e iônico.

Parte B: Resultados e Discussões

6 Silício

6.1 Silício Cristalino (*bulk*)

O átomo de silício tem número atômico igual a 14, e quando isolado possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, com quatro elétrons de valência em sua camada externa ($n = 3$), dos quais dois ocupam estados s e dois ocupam estados p . Num sólido, os átomos de Si se arranjam nos sítios de uma rede tridimensional cúbica formando um cristal. Uma amostra de cristal é dito *bulk* quando possui periodicidade infinita, que fisicamente significa um elemento de volume macroscópico tomado suficientemente distante da superfície física da amostra. Isto possibilita tirar máximo proveito da simetria dos cristais na obtenção da função de onda.

Devido à estrutura eletrônica do silício, quando num cristal, o orbital $3s$ e os três orbitais $3p$ se hibridizam, formando quatro estados híbridos (construídos como combinação linear dos orbitais atômicos). Os quatro orbitais sp^3 são equivalentes no que diz respeito a energia e densidade eletrônica. Estes orbitais formam ângulos de $\approx 109^\circ$, levando a uma disposição geométrica que favorece a formação de ligações tetraédricas entre os átomos de silício que constituem o cristal. As ligações tetraédricas são fortes devido à grande sobreposição dos orbitais híbridos sp^3 , e são responsáveis pela cristalização do silício na estrutura tipo *diamante*, FIGURA 3. Esta estrutura consiste de duas redes de Bravais cúbicas de face centrada (C.F.C.) interpenetradas, deslocadas por $1/4$ do comprimento da diagonal principal e na direção desta. A estrutura tipo diamante também pode ser vista como uma rede cúbica de face centrada com base primitiva de dois átomos, localizados em $(0, 0, 0)$ e $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$, coordenadas estas referidas aos vetores primitivos da rede, onde a é o parâmetro de rede (aresta da célula convencional). A rede tipo diamante não é uma rede de Bravais, pois o ambiente em torno de qualquer ponto da rede possui orientação diferente de qualquer de seus vizinhos próximos [35].

O parâmetro de rede experimental da célula cúbica convencional do silício vale $a = 5,43 \text{ \AA}$ [36, 37]. Cada átomo possui quatro vizinhos próximos (primeiros vizinhos),

sendo a separação ao vizinho mais próximo igual a $a\sqrt{3}/4 = 2,35\text{\AA}$, levando a um número de coordenação igual a 4. Em cada célula unitária convencional existem, efetivamente, 8 átomos e a estrutura tipo diamante resulta da ligação covalente direcional formada pelos átomos de silício[37].

A rede tipo diamante (c.f.c. convencional) tem como rede recíproca uma rede c.c.c., de tal forma que sua primeira Zona de Brillouin (1ª ZB) é o octaedro truncado mostrado na FIGURA 4, onde estão mostrados os pontos de alta simetria (L, Γ , X etc.) e as direções de alta simetria ($L - \Gamma$, $\Gamma - X$, etc.).

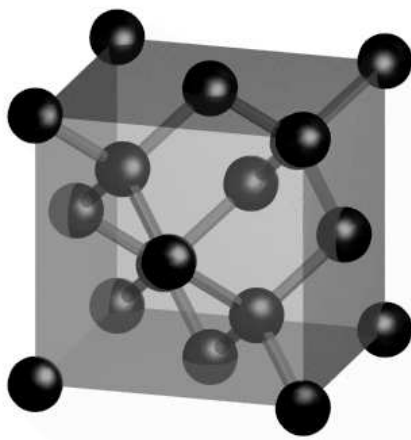


Figura 3: Rede real: estrutura tipo diamante (rede c.f.c. com base de dois átomos)[38].

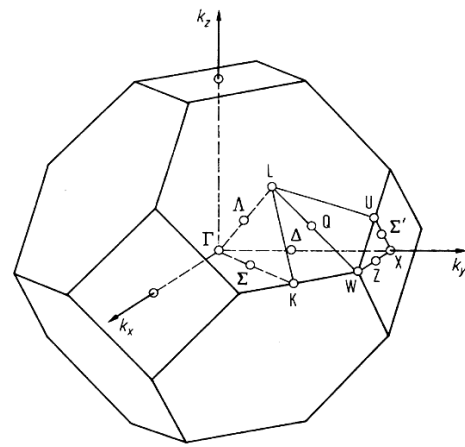


Figura 4: Rede recíproca: primeira Zona de Brillouin para a estrutura c.f.c., mostrando os pontos e as direções de alta simetria.

Realizamos cálculos *ab initio*, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT—sigla em inglês), para o silício *bulk*, nas aproximações LDA (com correlação de Ceperley–Alder [22] parametrizado por Perdew–Zunger[39]) e GGA (com correlação de Perdew–Burke–Ernzerhof [40]), usando pseudopotenciais de Troullier–Martins[11], com bases DZ e DZP. O valor inicial do parâmetro de rede utilizado foi obtido através da distância de ligação Si–Si, assumida como igual ao dobro do raio covalente do átomo de Si. As principais etapas do cálculo são as iterações de campo autoconsistente (SCF–*Self Consistent Field*) e de gradiente conjugado (CG–*Conjugate Gradient*), que são realizadas de forma seqüencial: primeiro, para uma dada disposição geométrica fixa dos íons, o passo de SCF é realizado até atingir a autoconsistência para a equação eletrônica, seguindo-se o cálculo das forças de Hellmann–Feynman para o passo CG de relaxação da estrutura. Este processo se repete até que a força máxima atuante sobre os íons seja menor que um valor previamente determinado, por exemplo, $0,05 \text{ eV/\AA}$ (veja FIGURAS 1 e 2). A estrutura assim obtida é dita completamente relaxada.

Tabela 1: Parâmetro de rede e distância de ligação Si–Si calculados nas aproximações LDA e GGA, com bases DZ e DZP, juntamente com o erro relativo aos respectivos valores experimentais.

	LDA		GGA	
	DZ	DZP	DZ	DZP
Parâmetro de rede (Å)	5,47	5,41	5,56	5,49
Erro relativo no parâmetro de rede	0,74%	0,37%	2,39%	1,10%
Distância de ligação Si–Si (Å)	2,37	2,34	2,41	2,38
Erro relativo na distância de ligação Si–Si	0,85%	0,43%	2,55%	1,28%

Os resultados obtidos em nossos cálculos estão dispostos na TABELA 1, juntamente com o erro relativo em relação aos valores de referência experimentais do parâmetro de rede (5,43 Å) e da distância de ligação Si–Si (2,35 Å). Os erros relativos são menores que 1% e 3%, utilizando correlação LDA e GGA, respectivamente. Isto mostra que os pseudopotenciais são de boa qualidade e representam bem as propriedades estruturais do Si *bulk*. O parâmetro de rede calculado com LDA-DZP é menor que o experimental, sendo esta uma característica da aplicação da LDA, que subestima o parâmetro de rede em torno de 1% a 2%. Já o parâmetro de rede GGA é maior que o valor experimental, como esperado também[41].

Cálculo da estrutura de bandas eletrônica, no formalismo de Kohn–Sham, também foi realizado utilizando as duas aproximações para o termo de troca–correlação, LDA e GGA, nas bases DZ e DZP. A estrutura de bandas, calculada ao longo da direção [111] de L a Γ , e [100] de Γ a X, pode ser vista na FIGURA 5. Pela análise destas estruturas de bandas podemos ver que o silício é um semiconductor de *gap* indireto, pois o máximo da última banda ocupada ocorre no ponto Γ , enquanto que o mínimo da primeira banda não ocupada ocorre num ponto entre Γ e X, a 0,85 da distância Γ –X.

Valores calculados das energias de *gap*, E_g , estão dispostos na TABELA 2, juntamente com o erro relativo ao valor experimental de 1,12 eV[37]. O valor da energia de *gap*

Tabela 2: Energias de *gap* calculados nas aproximações LDA e GGA, com bases DZ e DZP, e o erro relativo ao valor experimental de 1,12 eV.

	LDA		GGA	
	DZ	DZP	DZ	DZP
Energia de <i>gap</i> (eV)	1,30	0,45	1,50	0,65
Erro relativo na energia de <i>gap</i>	16,07%	59,82%	33,93%	41,96%

obtido com base DZ, independente da aproximação de correlação utilizada, é maior que o valor experimental. O sistema descrito nesta base se comporta como se fosse

mais "isolante", implicando em distâncias de ligação maiores e, portanto, parâmetro de rede maior que o experimental, como visto na TABELA 1.

Os resultados com base DZP subestima o valor do *gap* em $\approx 60\%$ para LDA e $\approx 42\%$ para GGA, em completa concordância com cálculos *ab initio* precisos do *gap* de diversos materiais, sempre subestimando esta energia em aproximadamente 50%. Este aparente erro enorme não traz muita dificuldade: primeiro, não são os autovalores reais que estão sendo utilizados para determinação da energia de *gap*, mas sim os autovalores de Kohn–Sham; segundo, a correção no valor da energia entre a banda de valência e a banda de condução, para todo ponto k no interior da 1ª ZB, é sempre a mesma, e representa um deslocamento das bandas por uma mesma quantidade. Esta é chamada de correção de autoenergia, e seu efeito é baixar a banda de condução (energia de referência no topo da banda de valência) por uma quantidade que, calculada por meio da comparação dos resultados do cálculo DFT com teorias sofisticadas de tratamento de correção de autoenergia, se encontra em torno de 0,8 eV [41] para o Si *bulk*. Os funcionais aproximados LDA e GGA corrigem somente parte da autointeração. No

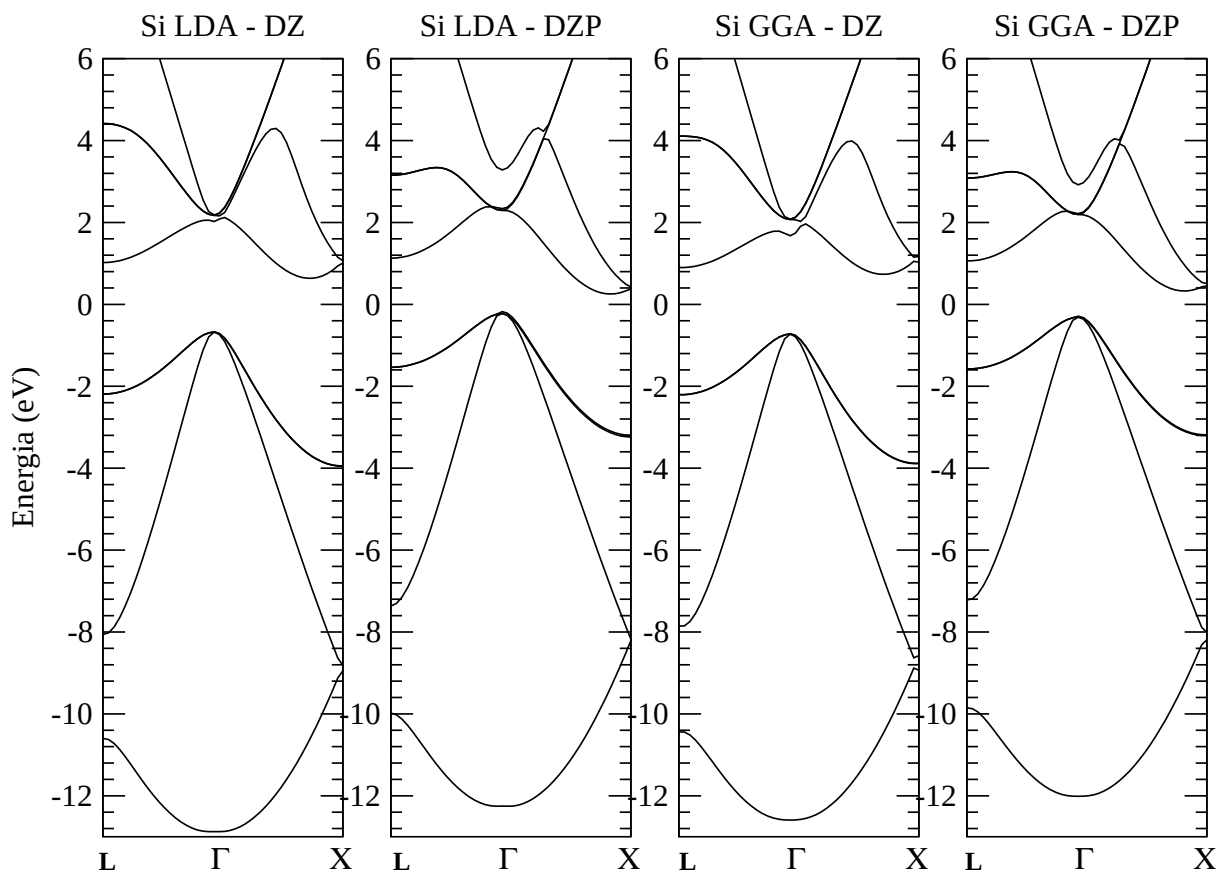


Figura 5: Estrutura de bandas para o Silício *bulk*, nas aproximações LDA e GGA, utilizando base DZ e DZP.

nosso cálculo, a diferença entre o *gap* calculado e o experimental é de +0,18, -0,67, +0,38 e -0,47 eV, para LDA-DZ, LDA-DZP, GGA-DZ e GGA-DZP, respectivamente.

De posse desses resultados, e considerando que os cálculos para a superfície Si(111)-(7x7) exigem grande esforço computacional, os cálculos iniciais para essa superfície serão realizados com as aproximações LDA e DZ. Esse fato produz um aumento de cerca de 1% nas distâncias de ligação Si-Si em relação a um cálculo LDA-DZP, mas produz resultados da geometria desse sistema comparáveis a cálculos GGA-DZP, sendo, portanto, apropriado para a descrição da geometria da superfície a ser estudada. O grande problema dessa simplificação no conjunto de base está na descrição das energias envolvidas, conforme mostra a TABELA 2.

6.2 Conceitos Gerais sobre Superfícies

Uma superfície pode ser formada por clivagem¹ diretamente a partir de tarugos do substrato desejado, por exemplo o Si, ou por deposição atômica, como no método Epitaxia por Feixe Molecular MBE (do inglês *Molecular Beam Epitaxy*). No último método, a deposição costuma ser feita sobre um substrato previamente orientado na direção desejada de crescimento da superfície.

Durante a formação da superfície, pode ocorrer relaxação e reconstrução das camadas externas. Na relaxação ocorrem pequenos deslocamentos dos átomos em relação à camada *bulk* de referência, sem mudança na simetria da célula unitária. Já na reconstrução ocorrem deslocamentos atômicos maiores, levando à formação de novas ligações, mudança de simetria, da própria célula unitária e até a mudança no empilhamento dos planos atômicos. A superfície obtida por meio da separação do material *bulk* ao longo do plano (*hkl*), normal à direção [*hkl*], sem considerar que relaxações e reconstruções possam ocorrer, é dita ideal. Note que este *ideal* não se refere à configuração de menor energia, mas sim a uma situação idealizada, na qual o plano terminal da superfície formada não difere em nada de um plano *bulk* correspondente.

A célula primitiva ou convencional reconstruída pode ser definida em termos dos vetores primitivos da célula ideal. Da mesma forma como no caso de cristais, podemos definir uma célula bidimensional primitiva (contendo um átomo) ou convencional (contendo vários átomos) que descreve completamente a superfície quando repetida na direção dos vetores primitivos da célula superficial, ideal ou reconstruída. Condições

¹separação mecânica entre planos cristalinos

de contorno periódicas se aplicam ao longo de duas direções normais à direção de crescimento da superfície, mas não se aplica para a direção de crescimento. Para fazer uso das condições periódicas tridimensionais, utilizamos o método da supercélula, na qual a superfície é modelada por uma lâmina (*slab*) da superfície, constituída de algumas camadas atômicas (no mínimo até chegar a um plano *bulk*) e cujas dimensões superficiais sejam as mínimas necessárias para se representar a superfície completa. A célula contém ainda uma região de vácuo acima da superfície para garantir que células colocadas umas sob as outras, na direção de crescimento, não interajam entre si.

Uma notação específica para trabalhar com supercélulas é fornecida por Wood[42]. De forma geral, define-se os vetores primitivos da rede superficial, $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$, em função dos vetores primitivos de um plano *bulk*, $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$, através da matriz m , que caracteriza a reconstrução, de forma que

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Para muitos materiais, os vetores da rede superficial mantém-se paralelos aos vetores da rede *bulk*, sendo m_{12} e m_{21} nulos. Fazendo $m_{11} = p$ e $m_{22} = q$, a notação simplifica-se, e é dita notação de Wood,

$$X(hkl) - a(pxq)R\theta^\circ - A \quad (6.2)$$

onde X é o elemento ou composto químico do substrato (Si, Ge, etc.), (hkl) são os índices de Miller do plano de crescimento da superfície², a é utilizado para descrever possíveis simetrias da célula (c=centrada, p=primitiva, etc.), p e q são as componentes dos vetores primitivos da superfície em relação aos vetores primitivos de um plano *bulk*. $R\theta^\circ$ é o ângulo de rotação em graus, sendo comum omitir o "R" e A representa o adsorbato (átomo ou molécula adsorvida na superfície). Quando não existe adsorbato algum na superfície, diz-se que a superfície está livre. Dessa forma a reconstrução (7x7) da superfície silício crescida na direção [111] pode ser representada por Si(111)-(7x7), com vetores primitivos da rede superficial 7 vezes maiores do que os respectivos vetores primitivos da rede bidimensional do plano (111) *bulk*. A reconstrução Si(111)-(7x7), com o modelo de Takayanagi, corresponde à estrutura mais estável já observada para essa superfície.

²para o sistema cúbico, o plano (hkl) é normal à direção $[hkl]$.

6.3 Superfície de Silício (111)–(7x7) Ideal

A superfície ideal é representada pela terminação *ideal* da rede *bulk*, em que os átomos da superfície resultante têm as mesmas posições relativas aos outros átomos, na superfície e no *bulk* do cristal, que tinham antes da formação da superfície, FIGURE 6. Não são consideradas possíveis relaxações e/ou reconstruções na superfície obtida. A estrutura das superfícies são sempre descritas com relação à estrutura *bulk* abaixo da superfície, que é tomada como referência. A superfície ideal deve sempre ser indexada como (1x1), mas geralmente se utiliza uma superfície ideal de mesmo tamanho da reconstrução com o objetivo de comparação entre o número de ligações pendentes por célula unitária, de uma superfície ideal e de uma superfície real (reconstruída e relaxada).

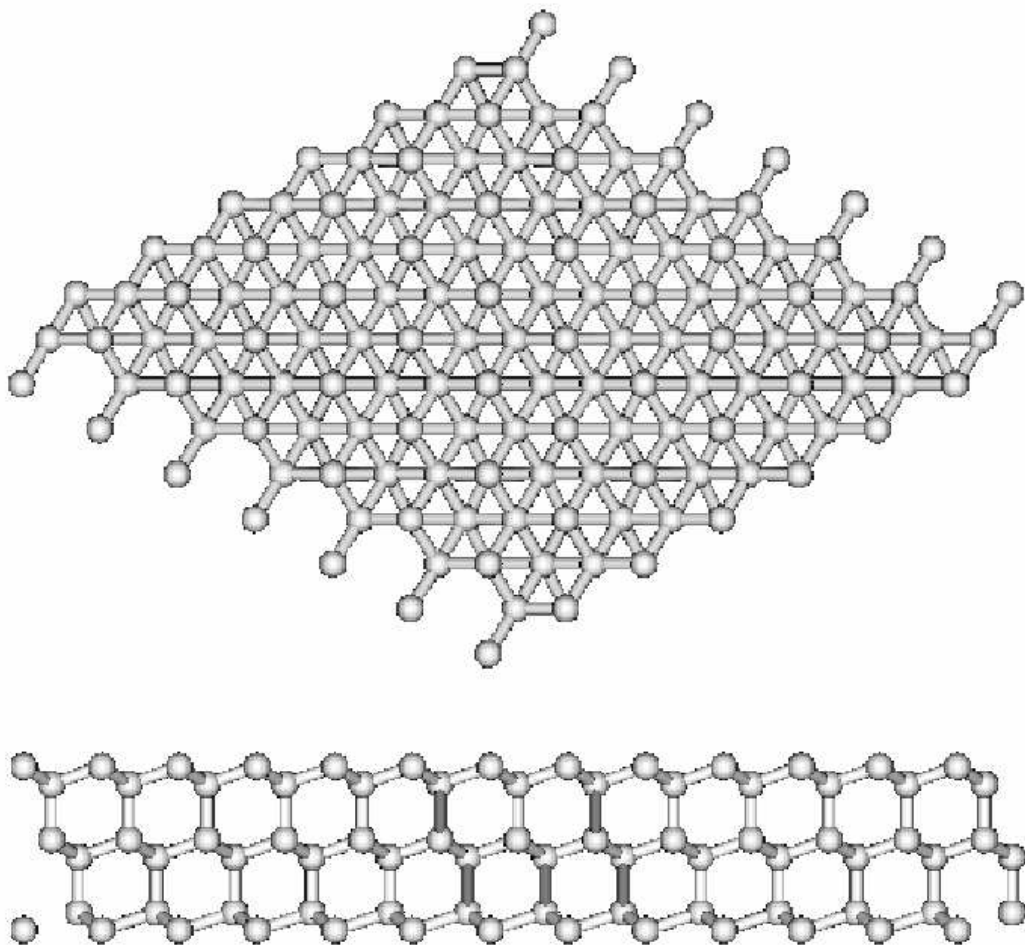


Figura 6: Vista superior e lateral da superfície ideal Si(111)–(7x7).

A superfície de silício crescida na direção [111] ideal é a superfície obtida a partir do

silício *bulk* sem reconstrução ou relaxação, mantendo assim suas 49 ligações pendentes e, por isso, elevada energia livre.

6.4 Superfície de Silício (111)–(7x7) Reconstruída

Vários modelos de reconstrução foram propostos para a superfície de silício crescida na direção [111], entre elas as reconstruções (2x1), c(2x8), (3x3), (5x5), (7x7) e (9x9). Dentre todas, as reconstruções que mais se adequam aos dados experimentais são as (2x1) e (7x7). Durante o crescimento da superfície por deposição de vapor forma-se a superfície com estrutura com célula superficial unitária³ (2x1). Durante o processo de aquecimento para "limpar" a superfície, ocorre uma mudança de reconstrução. A estrutura Si(111)–(2x1) se transforma, sob aquecimento, na reconstrução Si(111)–(7x7). Esta última permanece como a estrutura mais estável mesmo quando o sistema volta à temperatura ambiente. Assim, a reconstrução Si(111)–(2x1) é uma configuração metaestável da superfície Si(111). Cálculos semiempíricos realizados com o método do elétron fortemente ligado por Brommer *et al.* [5], mostraram que a reconstrução Si(111)–(7x7) é favorável energeticamente por 60 meV quando comparado com a reconstrução Si(111)–(2x1), por célula unitária (1x1).

Após a primeira observação da reconstrução (7x7) da superfície de Si(111) por Schlier e Farnsworth através de difração de elétrons de baixa-energia (LEED–*Low-Energy Electron Diffraction*) em 1959 [53], uma grande variedade de modelos têm sido propostos. Alguns dos modelos que mais influenciaram no estudo da superfície Si(111) foram: modelo de vacância [43], modelo de átomos adsorvidos [44, 45], modelo "rippled-surface" [46, 47], modelo "milk-stool" [48, 49], modelo "buckled" [50] e modelo "pyramidal-cluster" [51, 52].

O primeiro modelo a fornecer bons resultados com os dados experimentais disponíveis foi o modelo devido a Takayanagi *et al.* [1]. O modelo DAS (do inglês *Dimer-Adatoms-Staking fault*) consiste basicamente de doze átomos adsorvidos sobre a superfície de Si(111) arranjos localmente em uma estrutura tipo (2x2), nove dímeros sobre os lados de duas subunidades triangulares da célula unitária (7x7) e uma camada com defeito de empilhamento. Este modelo estrutural apresenta 19 ligações pendentes, sendo portanto favorável energeticamente em relação à superfície ideal Si(111)–(7x7). Também possui energia total menor do que os demais tipos de reconstruções (por uni-

³menor célula que, quando repetida na direção dos vetores primitivos da rede superficial, reproduz a superfície inteira.

dade de área), como por exemplo as reconstruções Si(111)–c(2x8),(3x3), (5x5) etc.. Além disso, é o único modelo estrutural da reconstrução da superfície Si(111)–(7x7) com boa concordância com os dados experimentais.

O modelo DAS será considerado em maior detalhe na próxima seção, já que é o modelo normalmente aceito para a reconstrução da superfície Si(111)–(7x7) e que será analisado neste trabalho.

6.4.1 O Modelo DAS de Takayanagi

A superfície de Si(111)–(7x7) tem sido exaustivamente estudada desde sua primeira observação em 1959 por difração de elétrons de baixa energia (LEED)[53]. Vários modelos estruturais foram propostos para a reconstrução (7x7) da superfície de silício crescida na direção [111], como visto resumidamente acima, porém sem sucesso. A análise estrutural desta reconstrução, a partir de investigações por microscopia eletrônica de transmissão (TEM – do inglês *Transmission Electron Microscopy*) e difração eletrônica de transmissão (TED – *Transmission Electron Diffraction*), foi realizada por Takayanagi *et al.*[1], que propuseram um novo modelo para reconstrução da superfície Si(111)–(7x7), descrito em detalhe a seguir.

O modelo, FIGURA 7, consiste no seguinte: 12 átomos de Si adsorvidos (*adatoms*) sobre a camada de topo da reconstrução, que formam uma estrutura local tipo (2x2); 42 átomos de Si na primeira camada superficial, sendo 6 ditos *rest atoms*, por não estarem ligados aos *adatoms* e possuírem ligações pendentes (a falha na sequência de empilhamento ocorre nesta camada, numa das subunidades triangulares da célula (7x7)); 48 átomos efetivos (descontados os átomos equivalentes na mesma célula unitária) de Si na segunda camada superficial, na qual formam-se 9 dímeros (por célula unitária) ao longo dos lados das duas subunidades triangulares, espaçados por $\frac{2}{3}|a|$, onde $|a|$ é o módulo do vetor primitivo da rede hexagonal; 49 átomos efetivos de Si na terceira camada em posições equivalentes às da superfície ideal. Todas as camadas inferiores seguem o empilhamento normal do Si *bulk* nesta direção.

Na reconstrução (7x7) da superfície Si(111), vários mecanismos colaboram para diminuir a energia do sistema, por meio da diminuição de ligações pendentes da estrutura reconstruída, quando comparada às 49 ligações pendentes da superfície de Si(111)–(7x7) não-reconstruída. A diminuição predominante na energia da superfície reconstruída é devida aos *adatoms*, que se ligam à superfície por três ligações que, na superfície ideal,

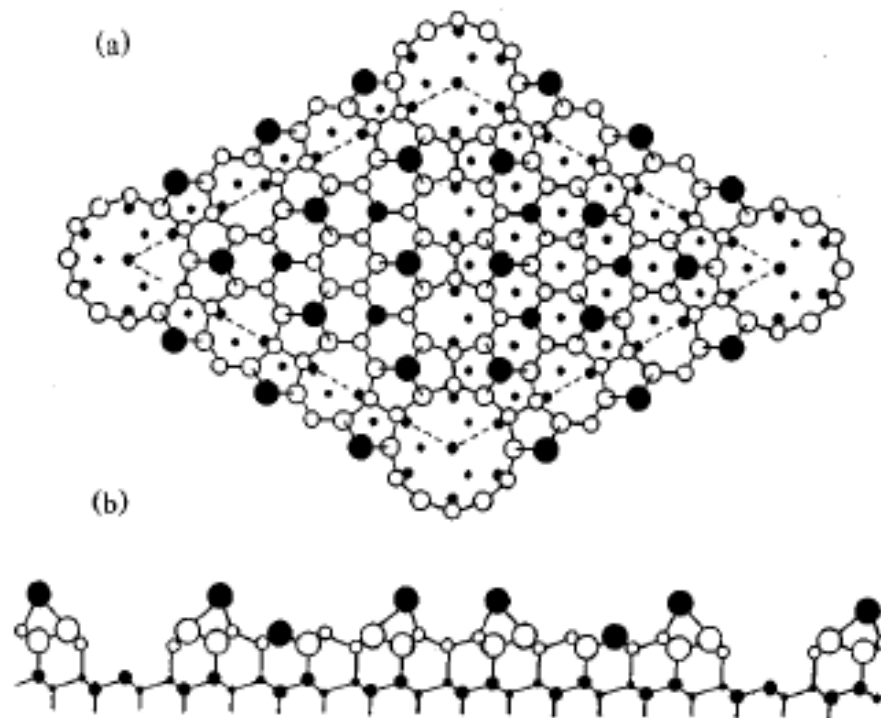


Figura 7: (a) Vista superior do modelo DAS para a superfície Si(111)–(7x7) reconstruída. A célula unitária (7x7) está delimitada por linhas tracejadas. Átomos a distâncias crescentes a partir da superfície são indicados por círculos de tamanhos decrescentes. Os círculos sólidos grandes denotam os doze átomos adsorvidos. Os círculos sólidos pequenos representam os "rest" átomos. O defeito de empilhamento está na metade esquerda da célula unitária. Pequenos círculos abertos denotam os dímeros, círculos sólidos pequenos e pontos representam as camadas não reconstruídas. (b) Vista Lateral. Átomos sobre o plano da rede ao longo da diagonal maior da célula unitária da superfície são mostrados com círculos maiores do que os átomos que estão por detrás deles[5].

eram pendentes. Cada *adatom* reduz três ligações pendentes a uma única ligação pendente. Portanto, os 12 átomos adsorvidos (*adatoms*) na célula unitária (7x7) removem 24 ligações pendentes de um total de 49 existentes na superfície não-reconstruída. Outras 7 ligações pendentes são removidas pela mudança no empilhamento da célula unitária (7x7), levando a uma falha de empilhamento (*stacking-fault*) em uma subunidade triangular da célula unitária Si(111)–(7x7). Essa falha de empilhamento leva a uma estrutura com um "buraco" no canto (*corner-hole*) da célula (7x7), e portanto cria uma ligação pendente por célula unitária. A falha na sequência de empilhamento também leva à dimerização da segunda camada superficial (abaixo da camada de *rest atoms* ou camada com falha de empilhamento) nos contornos das subunidades triangulares. Assim, a superfície reconstruída Si(111)–(7x7) possui 12 (devido ao *adatoms*)+ 6 (devido

aos *rest atoms*) + 1 (devido ao *corner atom*) = 19 ligações pendentes, contra as 49 ligações pendentes da superfície (7x7) não reconstruída.

6.4.2 Resultados LDA–DZ para Si(111)–(7x7)

A superfície Si(111) foi representada por uma célula unitária (7x7) construída a partir do modelo estrutural DAS, com aplicação do método da supercélula. A supercélula é a menor parte da superfície que, quando repetida na direção dos vetores primitivos da rede real, reproduz a superfície completa. A FIGURA 9 mostra a célula unitária (7x7), juntamente com uma região de vácuo, compondo assim a caixa da supercélula (*slab*). O *slab* utilizado em nossa simulação consiste nas seguintes camadas, por célula unitária (7x7): [camada de topo] 12 átomos de Si na camada de topo, arrançados localmente numa estrutura tipo (2x2); [1ªcamada] 42 átomos de Si (dita superfície livre, contém a falha na sequência de empilhamento); [2ªcamada] 48 átomos de Si (onde se encontram os dímeros); [3ªcamada] 49 átomos de Si; [4ªcamada] 49 átomos de Si e por último, [camada de hidrogênio] 49 átomos de H, que são utilizados para saturar as ligações da 4ªcamada de Si. Uma região de aproximadamente 10 Å foi adicionada acima da camada de topo, para evitar a interação com células colocadas umas sobre as outras no método da supercélula.

O número de *adatoms*, *rest atoms*, dímeros, *stacking fault*⁴ e *corner-hole atom*, por célula unitária (7x7) do modelo DAS, são 12, 6, 9, $\frac{1}{2}$ e 1, respectivamente, levando a um total de 200 átomos de Si e 49 átomos de H. Os átomos da 4ªcamada permaneceram fixos, enquanto que todos os outros átomos puderam relaxar por completo. A estrutura obtida pode ser vista na FIGURA 8. A grande extensão superficial da célula unitária (7x7) torna o cálculo extremamente dispendioso computacionalmente, mesmo realizando cálculos com base mínima e um único ponto k do espaço recíproco, como no modelo *tight-binding*[5]. A utilização do modelo descrito acima, com 4 camadas de Si mais a camada de *adatoms*, é uma tentativa de equilibrar o custo computacional entre os requerimentos devido ao tamanho da estrutura, a base utilizada (DZ), aos recursos computacionais e ao tempo disponíveis. Resultados obtidos utilizando o mesmo número de camadas para modelar o *slab*[4] mostraram boa concordância com trabalhos que utilizam cerca de 700 átomos[5].

O cálculo foi realizado utilizando a LDA com correlação de Ceperley–Alder, como parametrizado por Perdew e Zunger, para o funcional de troca–correlação, com base

⁴falha de empilhamento em uma subunidade triangular, metade da célula unitária (7x7)

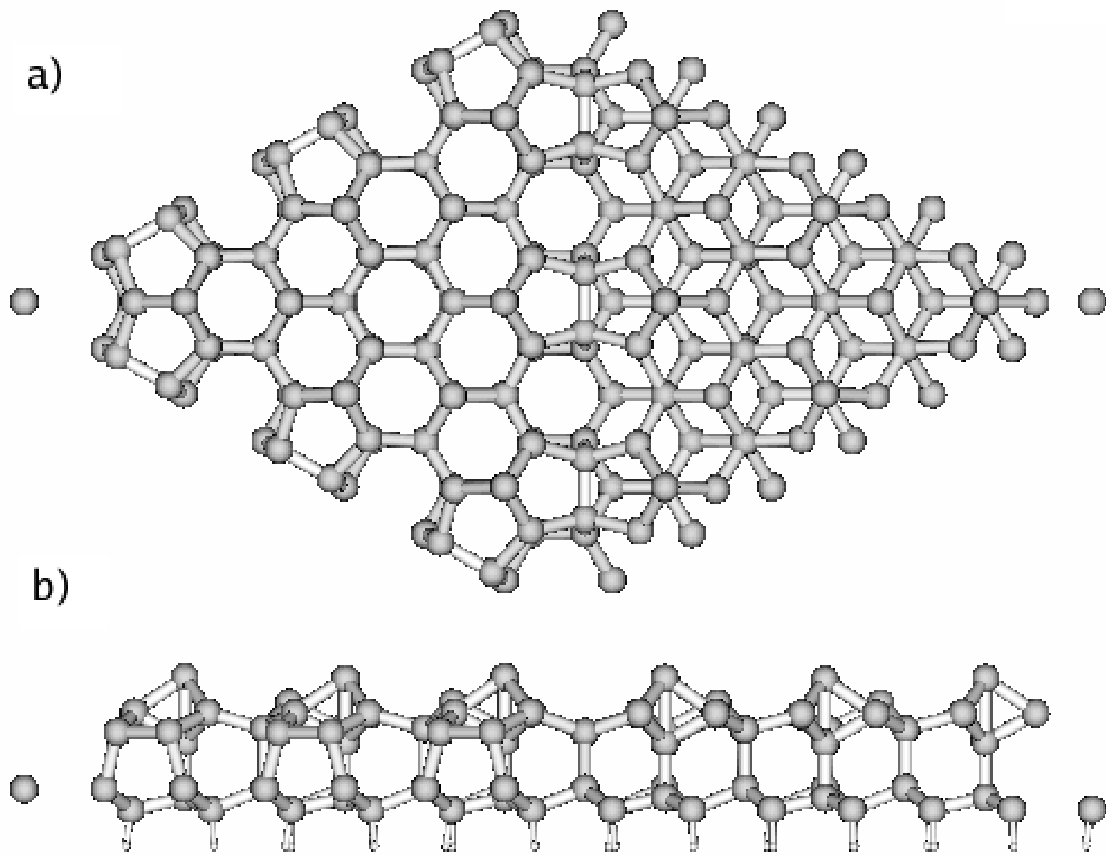


Figura 8: Geometria da superfície Si(111)–(7x7) relaxada, na aproximação LDA e base DZ. (a) Vista Superior e (b) Vista Lateral.

DZ e pseudopotenciais Troullier–Martins. A minimização eletrônica foi calculada com parâmetro de convergência das interações autoconsistente de 10^{-4} para a diferença máxima entre a densidade de saída e de entrada. O parâmetro de convergência para a relaxação foi de $0,05 \text{ eV/\AA}$ como a força máxima que atua sobre os íons.

As posições iônicas relaxadas⁵ estão dispostas na TABELA 3, e mostra boa concordância com trabalhos teóricos, como os trabalhos reportados por Brommer *et al.*[5], (baseado na DFT, com LDA para o funcional troca–correlação e ondas planas) e por G. X. Qian e D. J. Chadi[4] (baseado no método *tight-binding* semi–empírico).

O sistema cartesiano de referência foi escolhido como na referência [4], onde o eixo x é paralelo à direção cúbica $[\bar{1}10]$, o eixo y à direção $[\bar{1}\bar{1}2]$ e o eixo z à direção $[111]$, normal à superfície e orientado para fora (na direção do vácuo). As coordenadas reais (xyz) são relacionadas a um sistema reduzido, (XYZ) pelas relações de escala $x = aX$, $y = aY/\sqrt{3}$, $z = aZ/\sqrt{24}$, onde a representa a constante de rede da célula de superfície

⁵outros átomos estão relacionados aos átomos da TABELA 3 por operações de simetria[4]

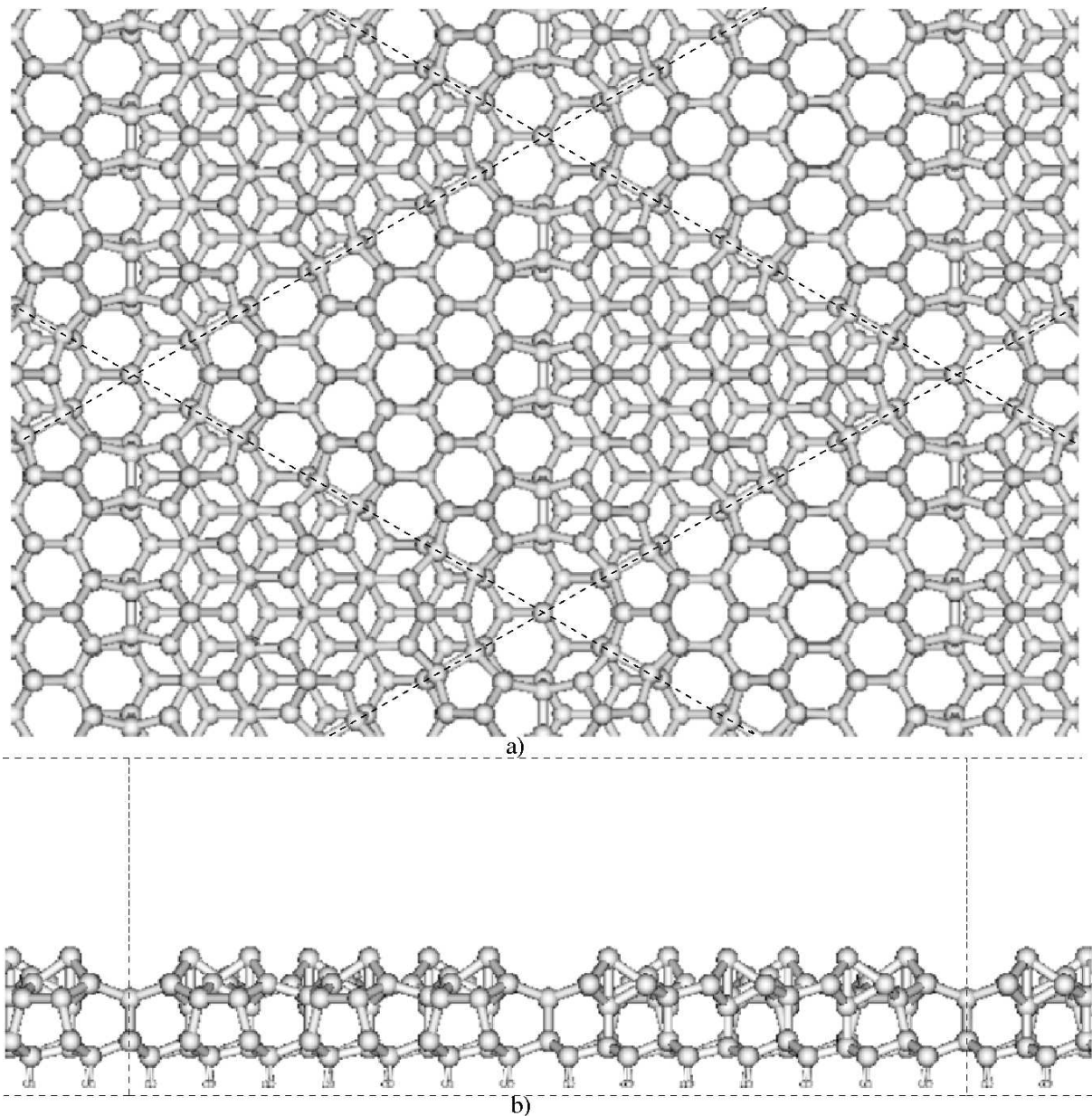


Figura 9: Geometria da supercélula utilizada para modelar a superfície de silício crescida na direção [111], na reconstrução (7x7). As linha tracejadas indicam as fronteiras da supercélula vista de cima em (a) e vista lateralmente em (b), onde pode ser vista também uma região de vácuo.

(1x1) hexagonal, cujo valor é de $\approx 3,85 \text{ \AA}$.

Nas coordenadas z , que não são determinadas de forma exata no modelo DAS, obtivemos as maiores discrepâncias em relação aos trabalhos anteriormente citados. As alturas médias, em relação à camada *bulk* (4ª camada fixa) são: $\approx 5,427 \text{ \AA}$ para os *adatoms*, $\approx 4,400 \text{ \AA}$ para os *rest atoms*, $\approx 3,980 \text{ \AA}$ para os átomos restantes da 1ª camada (que não são *rest atoms*), $\approx 2,790 \text{ \AA}$ para os átomos diretamente abaixo dos *adatoms* (2ª camada), $\approx 3,268 \text{ \AA}$ para a 2ª camada (a menos dos átomos diretamente abaixo dos

adatoms), $\approx 0,497\text{\AA}$ para os átomos abaixo dos *adatoms* (localizados na 3ªcamada) e $\approx 0,875\text{\AA}$ para a 3ªcamada (a menos dos átomos abaixo dos *adatoms*, nesta camada). Nosso cálculo levou a uma geometria com maior expansão das camadas reconstruídas a partir da camada *bulk*, quando comparada com os resultados obtidos por Brommer *et al.*[5] e Qian–Chadi [4]. Como as distâncias na região do *bulk* estão em bom acordo com os dados experimentais, então a discrepância nas alturas dos átomos da camada de topo pode estar relacionada à transferência de carga entre os átomos localizados naquela região, devido à uma descrição não muito apurada como a fornecida pela base DZP. Marcando o *adatom* 8, TABELA 3, como referência, as alturas relativas (em $\text{\AA}$, e não nas coordenadas reduzidas da TABELA 3) dos *adatoms* 1, 5, 8 e 12 são dadas na TABELA 4. O comprimento das ligações entre *adatoms* e átomos da 1ªcamada são alongadas, em relação ao comprimento normal da ligação Si–Si de $2,35\text{\AA}$. A ligação menos alongada é de $2,53\text{\AA}$ e a mais alongada de $2,55\text{\AA}$, que representa 7,66–8,51% do comprimento normal (Qian–Chadi reportam 5,0–5,7% para a mesma grandeza).

A distância de ligação entre cada átomo do dímero ao longo dos contornos da subunidade triangular também é alongada, sendo os valores mínimo e máximo $2,46\text{\AA}$ e $2,49\text{\AA}$, respectivamente, que corresponde a 1,2–0,0% do comprimento experimental de $2,49\text{\AA}$ [55] (Qian–Chadi reportam 2–3% para a mesma grandeza). O valor médio da distância entre átomos de um dímero, de $\approx 2,48\text{\AA}$, concorda muito bem com resultados teóricos obtidos por Stich *et al.*[6] (valor médio de $2,442\text{\AA}$), e com o valor medido por Robinson *et al.* de $2,49\text{\AA}$, através da técnica de raios-X[55].

As principais distâncias (médias) de ligação entre os átomos da superfície estão dispostas na TABELA 5, na qual também se encontram os respectivos valores obtidos a partir do trabalho teórico (*tight-binding*) de Kim *et al.*[56]. Os erros relativos mostrados nesta tabela são em relação à distância de ligação normal do silício *bulk*, calculado pelo mesmo modelo ($2,38\text{\AA}$ para o cálculo de Kim *et al.* e $2,37\text{\AA}$ para o nosso cálculo, TABELA 1).

As distâncias de ligação médias foram calculadas como a média das distâncias de ligação equivalentes na célula unitária (7x7): 36 ligações entre *adatoms* e *backbone atoms* (átomos pertencentes à primeira camada superficial, diretamente abaixo dos *adatoms*), 12 ligações entre *adatoms* e átomos da 2ªcamada, 18 ligações entre *rest atoms* e átomos da 2ªcamada, 9 ligações referentes aos dímeros, 18 ligações entre átomos constituintes dos dímeros e átomos da 3ªcamada e, finalmente, 3 ligações entre o único *corner atom* e átomos da 4ªcamada (na verdade, o *corner atom* não faz nenhuma ligação com átomos

na mesma célula unitária (7x7), por isto, utilizamos uma célula 14x14, com o intuito de verificar a distância de ligação deste átomo com três células (7x7) vizinhas). Estas médias são, 2,54, 2,64, 2,42, 2,48, 2,42 e 2,37 Å.

A análise da geometria de reconstrução mostrou boa concordância com as referências, tanto teóricas como experimentais. A maior diferença ocorre nas coordenadas- z , levando a uma maior expansão das camadas da superfície em relação à camada *bulk*. Os *adatoms* são deslocados na direção do vácuo, mantendo sua distância de ligação em torno de 7,2% maior do que o valor da distância de ligação Si–Si *bulk*, sendo que os *adatoms* de canto movem-se ligeiramente mais na direção do vácuo do que os *adatoms* do meio das subunidades triangulares da célula unitária (7x7). Os átomos da 2ª camada que se encontram diretamente abaixo dos *adatoms* estão deslocados no sentido oposto, em direção à camada *bulk*. Os *rest atoms* também movem-se na direção do vácuo, com um alongamento relativo em torno de 2,9% em relação à distância de ligação Si–Si *bulk*, mas sua estrutura permanece tetraédrica, com menos distorção que os *adatoms*. Os *corner-hole atom* se deslocam em direção ao vácuo, com uma distância de ligação de 2,37 Å.

Vale notar que todos os trabalhos teóricos referidos, que utilizam a formulação em termos de orbitais localizados (ao invés de ondas planas), utilizam a LDA com grupo de base mínimo, SZ, enquanto nossos cálculos foram realizados com LDA e grupo de base DZ.

A estrutura eletrônica da superfície Si(111)–(7x7) foi calculada ao longo das direções Γ – Q , Q – P e P – Γ da 1ª ZB bidimensional mostrada na FIGURA 10, utilizando 41 pontos k no percurso total e marcando como zero a energia de Fermi, ϵ_F , que, em nosso cálculo, vale $\epsilon_F = -4,187$ eV. Ortega *et al.* reporta $\approx -4,05$ eV para a energia de Fermi a partir de seu trabalho teórico[57].

Segmentamos a estrutura de bandas em diferentes regiões de energia para simplificar a análise de acordo com a origem dos estados de superfície criados e suas influências sobre as propriedades eletrônicas apresentadas pela superfície Si(111)–(7x7). A FIGURA 11(a) mostra a estrutura de bandas na região de energia entre aproximadamente -0,1 e 0,28 eV, onde se encontram os estados de superfície criados a partir das ligações pendentes dos *adatoms*. Pequenas diferenças entre a estrutura de banda mostrada na FIGURA 11(a) e a estrutura de bandas calculada por Ortega *et al.* são atribuídas à utilização da base DZ ao invés da base SZ. São 12 bandas no total, cada uma originada por um dos 12 *adatoms* que constituem o modelo de reconstrução DAS. A estrutura de bandas

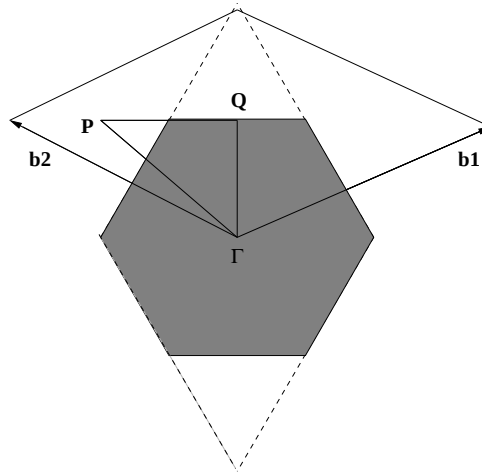


Figura 10: Primeira Zona de Brillouin para a superfície Si(111)–(7x7). Os vetores $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ são os vetores primitivos da rede recíproca bidimensional.

mostrada na FIGURA 11(b), na qual aparecem os estados de superfície provenientes dos 6 *rest atoms* e do único *corner-hole atom* por célula unitária (7x7), leva a um total de 7 bandas na região de energias entre aproximadamente -1,20 e -0,59 eV.

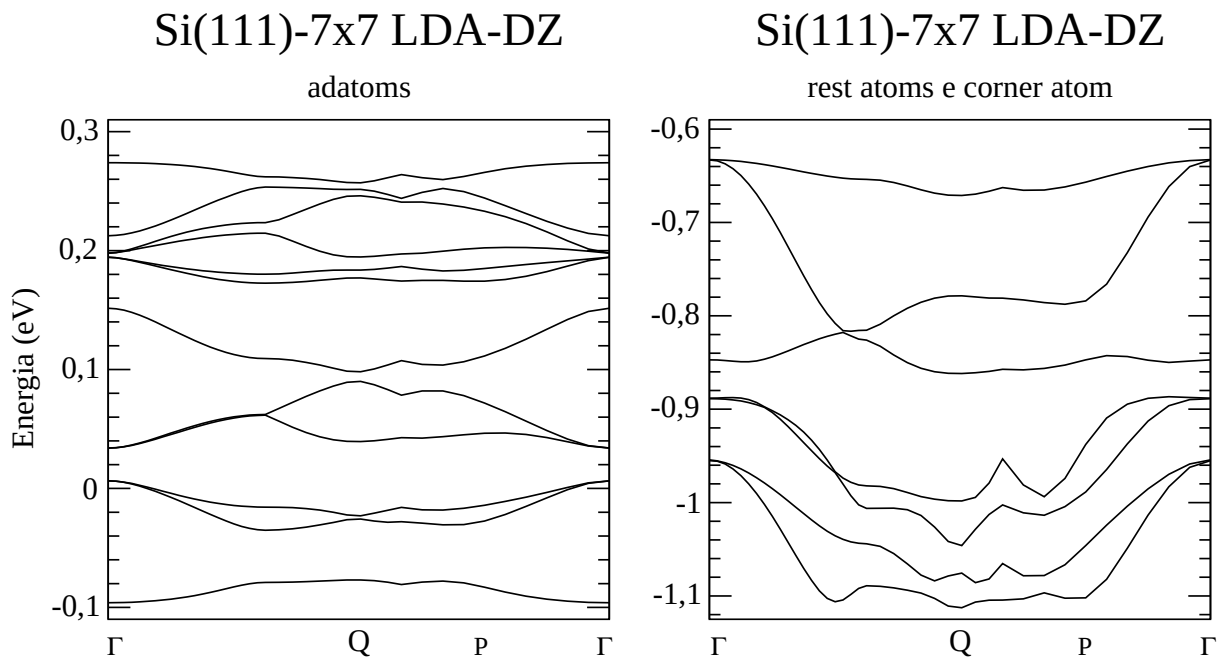


Figura 11: Estrutura de bandas para Si(111)–(7x7) LDA-DZ: a figura da esquerda mostra os estados de superfície criados pelos 12 *adatoms* e a figura da direita os estados de superfície criados pelos 6 *rest atoms* e pelo *corner atom*.

O estado de superfície localizado em torno de 0,62 eV abaixo do nível de Fermi (origem das energias) e os estados de superfície entre 0,82–1,11 eV são originados pelas ligações pendentes do *corner atom* e dos 6 *rest atoms*. Estes valores estão de bom acordo tanto com os resultados teóricos obtidos por Ortega *et al.*[57], que reporta 0,55 eV e

0,8–0,95 eV, respectivamente, quanto com resultados experimentais, de 0,9 eV para os estados originados por *rest atoms*[58].

As 19 ligações pendentes do modelo de reconstrução DAS (12 devido aos *adatoms*, 6 devido aos *rest atoms* e 1 devido ao *corner-hole atom*) levam a 19 bandas, cada uma podendo ser ocupada por no máximo dois elétrons. Como os estados de superfície que surgem a partir dos *rest atoms* estão localizados em energias menores do que os estados de superfície originados pelos *adatoms*, ocorre transferência de carga dos últimos (*adatoms*) para os primeiros (*rest atoms*), uma vez que o sistema busca a configuração eletrônica que minimiza a energia total do sistema. O modelo mais simples, devido a Ortega *et al.*[57], considera que cada *adatom* transfere $\frac{1}{2}$ elétron para cada *rest atom* (enchendo estes estados completamente, com 2 elétrons emparelhados por banda), e o conjunto de *adatoms* fornece 1 elétron para completar a banda devido ao *corner atom*. Assim, dos 12 elétrons não ligados devido aos *adatoms*, sobram somente 5, que permanecem distribuídos nos orbitais dos mesmos, levando a um número médio de ocupação⁶ igual a $\frac{5}{24}$. O número ímpar de elétrons por célula unitária (7x7) favorece o caráter metálico, apresentado pela superfície Si(111)–(7x7) [59].

O modelo proposto por Ortega *et al.* para os estados de superfície está esquematizado na FIGURA 12. Ligações pendentes relativas aos átomos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 (*adatoms* de canto da célula unitária (7x7)) estão associadas aos anéis hexagonais, enquanto que ligações pendentes devido aos átomos 7, 8, 9, 10, 11 e 12 (*adatoms* centrais) formam dímeros.

Por meio de um modelo simplificado utilizando um hamiltoniano 2D, Ortega *et al.* mostraram que o estado fundamental desta estrutura têm três elétrons localizados nas ligações pendentes que formam os anéis hexagonais e dois elétrons localizados nas ligações pendentes que dão origem aos dímeros. Esta configuração é triplamente degenerada, devido às diferentes possibilidades de ocupação dos dímeros, e esta degenerescência é apontada como responsável pelo caráter metálico apresentado pela superfície Si(111)–(7x7).

No modelo sugerido por Ortega *et al.*, os elétrons tendem a se localizar nas estruturas hexagonais ou nas estruturas tipo dímeros (formados pelas ligações pendentes dos *adatoms*, e não nos dímeros que ocorrem na 3ª camada do modelo de reconstrução DAS). Assim, dois elétrons por célula unitária (7x7) possuem liberdade de se moverem ao longo dos dímeros, enquanto que os anéis comportam-se como impurezas periódicas

⁶5 elétrons para 12 orbitais, onde cada orbital pode acomodar no máximo dois elétrons

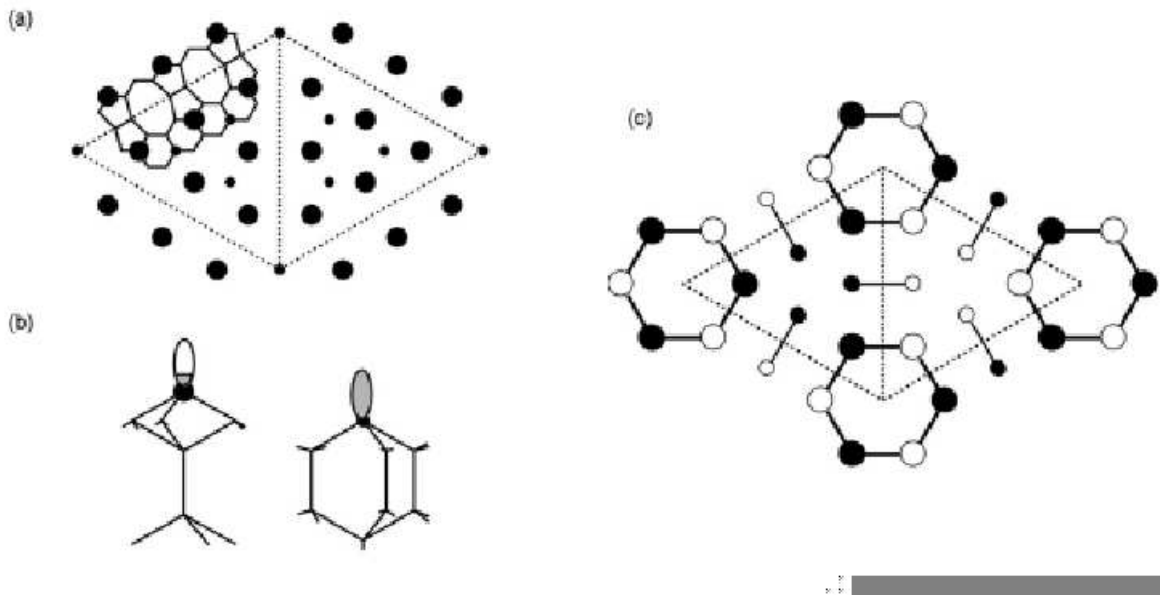


Figura 12: Estrutura eletrônica da superfície Si(111)–(7x7). A Figura (a) mostra a geometria da superfície, a Figura (b) as ligações pendentes e a Figura (c) as estruturas do tipo dímeros e anéis do modelo de Ortega. Figura retirada de Losio *et al.*[58].

com um nível doador localizado a $\approx 0,1$ eV abaixo do nível de Fermi e um nível aceitador localizado em $\approx 0,15$ eV acima do nível de Fermi (Ortega *et al.* reportam 0,095 e 0,125 eV para os mesmos níveis, respectivamente). A densidade de estados total é mostrada na FIGURA 13, onde a energia de Fermi é usada como referência. A densidade de estados total evidencia o caráter metálico da superfície limpa Si(111)–(7x7), confirmando medidas experimentais realizadas por Chadi *et al.*[60].

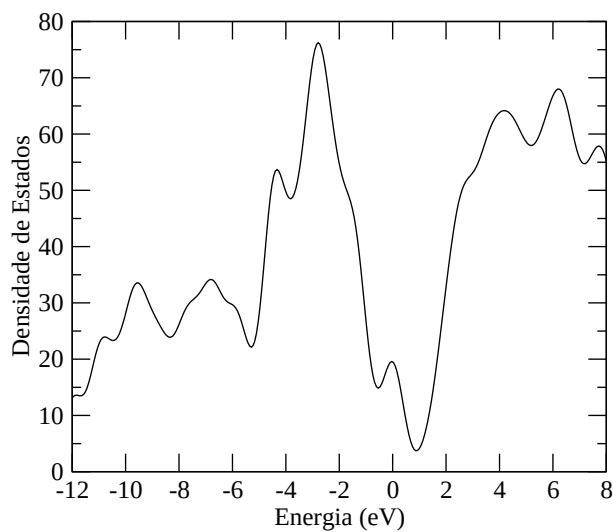


Figura 13: Densidade de estados para Si(111)–(7x7) LDA–DZ obtido em nosso trabalho.

A energia de superfície foi calculada com referência à energia do Si *bulk*, deter-

minada com os mesmos funcionais, grupo de base e pseudopotenciais utilizados na simulação da superfície. A energia devido aos 49 átomos de Hidrogênio utilizados para saturar as ligações pendentes da camada mais interna do *slab* de Si deve ser retirada do cálculo. Para obter esta energia, sem cometer erros de sobreposição de grupos de base, calculamos a energia do *slab* (sistema) completo, utilizando 49 átomos de H e 200 átomos de Si fantasmas (átomos *ghost*). A inclusão de átomos fantasmas é uma forma de incluir no cálculo os orbitais (funções de base) de um átomo que não está realmente presente no sistema, de tal maneira a manter sempre o mesmo grupo de base para realizar os cálculos de cada parte do sistema e do sistema completo. Assim, calculamos cada subsistema e o sistema completo com o mesmo grupo de base, evitando assim o erro de precisão de grupo de base.

Os seguintes valores para as energias foram obtidos em nossos cálculos: energia total do *slab* constituído de 200 átomos de Si e 49 átomos de H igual a -22135,598 eV; energia total dos 49 átomos de H, na presença dos orbitais dos 200 átomos de Si *ghost* igual a -598,529 eV; e a energia total de 200 átomos de Si *bulk* igual a $200(-107,408 \text{ eV}) = -21481,600 \text{ eV}$. A energia da superfície Si(111)–(7x7) pode então ser calculada como

$$E_{\text{sup}} = E_{\text{bulk}} - (E_{\text{slab}} - E_{\text{hid.sat}}) \quad (6.3)$$

resultando no valor de 55,469 eV por célula (7x7) superficial. Considerando este valor como resultante apenas da última camada superficial, quando comparamos com uma superfície ideal (7x7), com 49 átomos, obtemos um valor para a energia por átomo da superfície igual a 1,132 eV.

A TABELA 6 mostra os resultados obtidos neste trabalho para a energia da superfície Si(111)–(7x7), com o formalismo DFT–LDA, pseudopotenciais de Trolhier–Martins, grupo de base DZ e modelo de reconstrução DAS. Também estão dispostos na tabela os respectivos valores obtidos no cálculo DFT–LDA com base de ondas planas, obtidos nas referências [6] e [5].

Vimos no CAPÍTULO 3 que a energia do estado fundamental de um sistema, obtido com a Teoria do Funcional da Densidade, fornece um valor exato somente quando utilizamos uma forma funcional exata para o termo de troca–correlação. Como não se conhece uma forma exata para este termo, um funcional aproximado deve ser utilizado para resolver as equações de Kohn–Sham. Este funcional aproximado (LDA, GGA) leva a uma energia do estado fundamental maior ou igual ao valor verdadeiro (exato), onde a igualdade só ocorre quando a solução exata for conhecida (implica em conhecer

o funcional E_{xc} de forma exata). Assim, o resultado aproximado para a energia do estado fundamental corresponde a um limite superior para a energia exata do estado fundamental (desconhecida). Comparando os valores da energia de superfície obtidos em nosso cálculo com resultados da literatura (veja TABELA 6), verificamos que nossos resultados diminuí a incerteza no valor da energia aproximada do estado fundamental, desde que reduz o limite superior da mesma.

6.4.3 Estudo das Vacâncias na Camada de *Adatoms*

O estudo de vacâncias na camada de topo da superfície Si(111)–(7x7) pode ser utilizado para obter informações sobre os estados criados pelas ligações pendentes, transferência de carga entre as ligações não saturadas, da maior ou menor reatividade dos vários sítios à adsorção de átomos ou moléculas, etc. A região de energia onde se encontram os estados de superfície originados pelas ligação pendentes dos *adatoms* pode ser encontrada por meio da comparação entre o conjunto de bandas da superfície Si(111)–(7x7) e as bandas da superfície que contém uma vacância no sítio correspondente a um *adatom* de silício.

Considerando vacância de apenas um átomo na superfície Si(111)–(7x7), realizamos o cálculo *ab initio* de energia total, com a Teoria do Funcional da Densidade na Aproximação da Densidade Local, utilizando pseudopotenciais de Troullier–Martins e grupo de base DZ numérica. A célula unitária contém quatro sítios de *adatoms* diferentes: dois *adatoms* (de canto e de meio) localizados na subunidade triangular da célula (7x7) com falha de empilhamento e dois *adatoms* (de canto e de meio) localizados na subunidade triangular sem falha na sequência de empilhamento. Assim, realizamos quatro simulações, uma para cada sítio de vacância distinto na camada de átomos de Si adsorvidos. Foram utilizados os mesmos parâmetros de cálculo usados para a superfície Si(111)–(7x7) e para o estudo de vacância na superfície Si(111)–(7x7). A estrutura foi mantida fixa durante o cálculo e foram utilizados orbitais *ghost* para o *adatom* fantasma, de tal forma que se evita o erro de sobreposição de base.

A FIGURA 14 mostra a estrutura de bandas obtida para as duas configurações de vacância na subunidade que contém a falha de empilhamento. A estrutura de bandas, calculada para vacância do tipo *adatom*, para sítios localizados na subunidade sem falha de empilhamento, está mostrada na FIGURA 15. Note que a retirada de qualquer um dos átomo de Si adsorvido (*adatom*) aumenta o número de ligações pendentes em duas unidades: cada *adatom* presente na estrutura satura três ligação em relação à superfície

ideal e origina uma ligação pendente, colaborando então com uma ligação pendente no modelo DAS; cada possível vacância existente na estrutura, colabora com três ligações pendentes, já que as três ligações antes realizada entre o *adatom* e três átomos de Si da primeira camada do *slab* são quebradas. Assim, o efeito líquido de se retirar um átomo de Si adsorvido (uma ligação pendente) e criar uma vacância (três ligações pendentes) é originar mais duas bandas na região de energia correspondente aos *adatoms*.

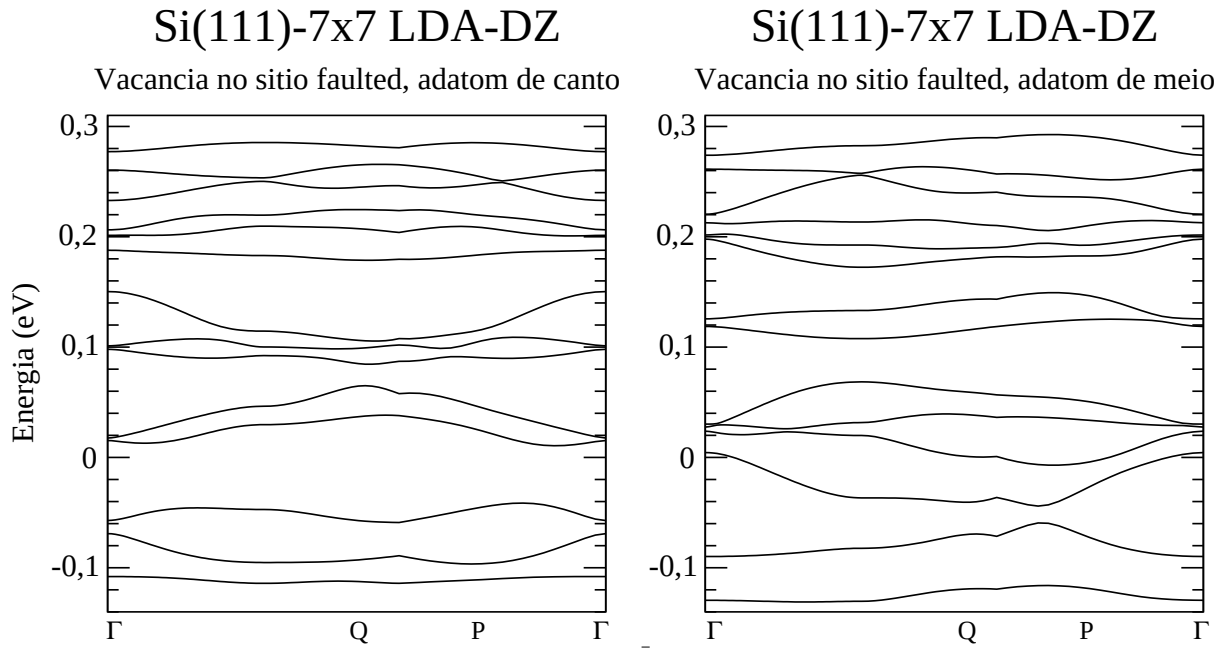


Figura 14: Estruturas de bandas para vacâncias em sítios localizados na subunidade que contém a falha na sequência de empilhamento (*faulted*).

A energia associada á formação de uma vacância do tipo *adatom* pode ser determinada como a diferença entre a energia da superfície com defeito tipo vacância mais a energia de um átomo de Si *bulk* e a energia da superfície (7x7) completa, ou seja,

$$E_{vac} = [E_{(7x7)+vac} + E_{bulk}] - E_{(7x7)}, \quad (6.4)$$

onde $E_{(7x7)+vac}$ é a energia da superfície (7x7) com vacância de um *adatom*, $E_{(7x7)}$ é a energia da superfície (7x7) completa e E_{bulk} é a energia de um átomo de silício *bulk*.

A energia associada às vacâncias foram determinadas para os quatro sítios, e estão dispostos na TABELA 7.

Quanto maior a energia associada á formação de um dado sítio, mais estável é este sítio. Para uma dada subunidade da célula unitária (7x7) (*faulted* e *unfaulted*), o sítio de meio (ou de centro) é mais fácil de ser removido do que o sítio de canto, como obtido por Lim *et al.* [61]. Da mesma forma, sítios da subunidade triangular *faulted* dão indícios de

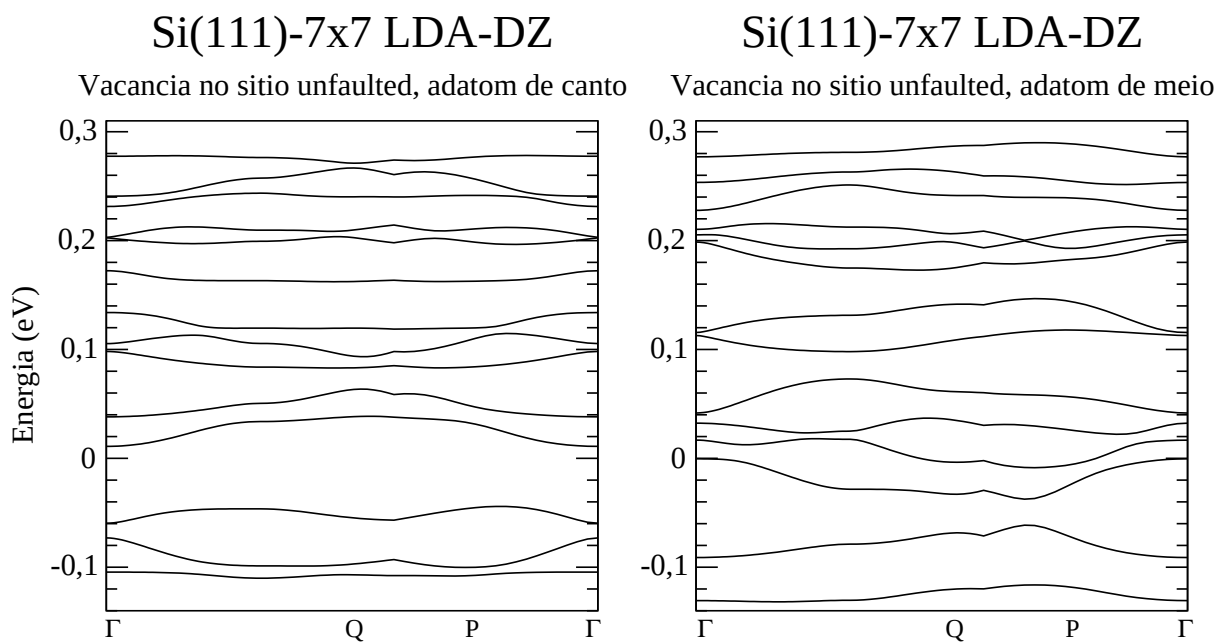


Figura 15: Estrutura de bandas para vacâncias em sítios localizados na subunidade que não contém a falha na sequência de empilhamento (*unfaulted*).

ser, em média, mais reativos do que os sítios correspondentes na subunidade *unfaulted*.

Cálculos de energia de formação de vacâncias tipo *adatom* foram realizadas deixando os demais *adatoms* e a primeira camada superficial livres para relaxar. As energias calculadas foram exatamente as mesmas obtidas para o sistema fixo, apesar do esforço computacional ter sido maior. Para caracterizar de forma mais detalhada os efeitos estruturais da formação de uma vacância do tipo *adatom*, pelo menos as três camadas de silício abaixo da camada de *adatoms* devem ser deixadas livres para relaxar. Assim, poderíamos verificar os efeitos de uma vacância tipo *adatom* sobre a distância de ligação entre os átomos da primeira e segunda camadas superficiais e sobre o comprimento de ligação dos dímeros. Além disso, estudo de vacância de outros sítios, como *rest atoms*, *corner-hole atom*, átomos que fazem parte de dímeros entre outros, pode fornecer informações valiosas sobre a contribuição destes átomos para a estabilização da reconstrução (7x7) para a superfície Si(111). Vacâncias múltiplas também são de grande interesse, desde que quanto maior o número de vacâncias na célula unitária, mais próximos estará o sistema de uma fase intermediária da transformação estrutural ocorrida durante a reconstrução da superfície. Esses cálculos devem ser objeto de análises futuras de nossa parte.

Tabela 3: Coordenadas atômicas completamente relaxadas em um sistema de coordenadas escalonado por $x = aX$, $y = aY/\sqrt{3}$ e $z = aZ/\sqrt{24}$, onde a é o parâmetro da rede da célula de superfície (1x1) hexagonal ($a \approx 3,85\text{\AA}$). A tabela mostra as coordenadas para a camada de *adatoms* e as três primeiras camadas superficiais para o cálculo *ab initio* da superfície Si(111)–(7x7). FC, FM, UM e UC correspondem aos sítios *faulted corner*, *faulted middle*, *unfaulted middle* e *unfaulted corner*, respectivamente.

	Átomos	Átomos [4]	X	Y	Z	
<i>Adatoms</i>	1	1	1,502	1,502	1,957	adatom FC
	5	2	4,493	4,493	1,871	adatom FM
	8	3	6,007	6,006	1,823	adatom UM
	12	4	8,999	8,998	1,885	adatom UC
<i>Primeira Camada</i>	13	5	1,032	1,031	0,096	
	15	6	1,961	0,996	0,081	
	17	7	2,483	2,483	0,579	rest atom F
	25	8	4,022	4,023	-0,017	
	31	9	4,977	4,052	0,042	
	37	10	5,983	5,057	0,000	
	42	11	6,479	6,478	-0,055	
	50	12	8,019	8,018	0,559	rest atom U
	53	13	9,025	8,053	0,035	
	54	14	9,472	9,472	0,045	
<i>Segunda Camada</i>	58	15	1,507	1,506	-1,466	abaixo do adatom FC
	56	16	1,160	0,005	-0,967	dímero (átomo 1 do par)
	59	17	1,809	0,006	-0,958	dímero (átomo 2 do par)
	62	18	2,495	1,496	-0,771	
	66	19	2,971	2,971	-0,781	
	78	20	4,494	4,494	-1,504	abaixo do adatom FM
	85	21	5,407	4,765	-0,975	
	90	22	6,006	6,004	-1,519	abaixo do adatom UM
	98	23	7,531	7,530	-0,810	
	101	24	8,506	7,505	-0,808	
	102	25	8,996	8,995	-1,472	abaixo do adatom UC
<i>Terceira Camada</i>	103	26	0,000	0,000	-3,983	
	107	27	1,500	1,501	-4,416	abaixo do adatom FC
	105	28	1,005	-0,003	-3,958	
	108	29	1,991	0,001	-3,947	
	111	30	2,499	1,499	-3,911	
	115	31	2,997	2,997	-3,925	
	127	32	4,500	4,500	-4,447	abaixo do adatom FM
	134	33	5,496	4,511	-3,961	
	139	34	5,999	5,999	-4,436	abaixo do adatom UM
	147	35	7,498	7,498	-3,927	
	150	36	8,504	7,497	-3,930	
	151	37	9,001	9,001	-4,397	abaixo do adatom UC

Tabela 4: Alturas relativas dos *adatoms* 1, 5, 8 e 12, com relação ao *adatom* 8, além das respectivas alturas relativas, obtidas teoricamente por Brommer *et al*[5] e experimentalmente por Huang *et al.* [54].

	Alturas relativas dos <i>adatoms</i> , em Å			
	adatom 1	adatom 5	adatom 8*	adatom 12
Nosso Trabalho	0,104	0,037	0,000	0,048
Brommer <i>et al</i>	0,085	0,031	0,000	0,038
Huang <i>et al</i>	0,120	0,080	0,000	0,040

* o adatom 8 é a referência para as alturas relativas.

Tabela 5: Comprimentos de ligação dos átomos da superfície Si(111)–(7x7) completamente relaxada obtidos em nosso trabalho, juntamente com os respectivos valores teóricos obtidos por Kim *et al.*[56].

Ligação	Comprimento da Ligação (Å)		Comprimento da Ligação (Å)	
	(Nosso Cálculo)	Erro %	(Kim <i>et al.</i>) [56]	Erro % [56]
Adatom–Backbone (átomo da 1ªcamada)	2,54	+7,2%	2,58	+8%
Adatom–Átomo da 2ªcamada	2,64	+11,4%	2,57	+8%
Rest atom–Átomo da 2ªcamada	2,42	+2,9%	2,43	+2%
Dímero	2,48	+4,6%	2,45	+3%
Dímero–Átomo da 3ªcamada	2,42	+2,1%	2,39	+0,4%
Corner atom–Átomo da 4ªcamada	2,37	0,0%	2,40	+1%
* referência: 2,38Å para o cálculo de Kim <i>et al.</i> e 2,37Å para o nosso cálculo.				

Tabela 6: Resultados obtidos no nosso cálculo para a energia da superfície Si(111)–(7x7). Resultados obtidos por Stich *et al.*[6] e Brommer *et al.*[5] também são mostrados.

	Nosso Cálculo	Stich <i>et al.</i>	Brommer <i>et al.</i>
Energia por célula (7x7) (eV)	55,469	56,509	57,771
Energia por átomo da superfície (eV)	1,132	1,153	1,179

Tabela 7: Resultados obtidos no nosso cálculo para as energias associadas à formação de vacâncias tipo *adatom* na superfície Si(111)–(7x7), com geometria iônica fixa.

	Sítio com Vacância			
	Faulted		Unfaulted	
	de canto	de meio	de canto	de meio
Energia por vacância na célula (7x7) (eV)	1,180	1,222	1,200	1,207

7 $Si(111)-(7\times 7)-C_6H_5Cl$

O estudo das interações entre superfícies e átomos e/ou moléculas é de grande importância para o entendimento da relação entre os estados de adsorção de uma dada molécula sobre a superfície e as mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas apresentada pelo sistema molécula-superfície. A indústria de dispositivos eletrônicos se beneficia deste conhecimento, já que muitos dos dispositivos eletrônicos são modelados com base em algum tipo de mudança seletiva de propriedades físicas. Alguns exemplos de adsorção sobre a superfície $Si(111)-(7\times 7)$ são: deslocamento dos *adatoms* entre sítios específicos[62], auto-difusão dos *adatoms* durante o processo de crescimento epitaxial [63], desorção do Cl^+ estimulada por elétrons de baixa energia[64], estado de adsorção química do benzeno[65], relação entre tensão e estrutura eletrônica de nanofitas de Germânio [66] e estados de quimiossorção do clorobenzeno[67, 68, 69, 70, 71, 72].

Quando átomos ou moléculas são depositadas sobre superfícies sólidas, pode ocorrer adsorção. Os átomos ou moléculas são denominados adsorbatos, enquanto que a superfície é dita adsorvente. Dois tipos principais de adsorção são conhecidos: a adsorção física e a adsorção química.

Na adsorção física, também conhecida como fisiossorção, as forças atrativas entre a molécula e a superfície são forças intermoleculares dispersivas semelhantes às forças de Van der Waals. Neste tipo de adsorção, não há mudança significativa na forma dos orbitais moleculares das espécies envolvidas. Os estados de adsorção física possuem alta mobilidade lateral nas direções paralelas à superfície, devido à fraca interação característica de forças de Van der Waals.

Na adsorção química, dita quimiossorção, ocorrem forças fortes de atração entre o adsorbato e o adsorvente, formando uma ligação química específica, como a ligação covalente. Os estados de quimiossorção não possuem mobilidade apreciável sobre a superfície. A adsorção química na qual o adsorbato mantém suas ligações inalteradas é chamada de quimiossorção não-dissociativa, enquanto que a adsorção química na qual

ligações são quebradas antes da adsorção é chamada de quimiossorção dissociativa. A quimiossorção pode ser direta ou mediada por um estado de fisiossorção precursor. Este caso de quimiossorção é mais seletivo, já que as moléculas são inicialmente "aprisionadas" em um poço de potencial, que faz com que a velocidade de reação seja menor, possibilitando uma adsorção seletiva dos sítios de mais baixa energia.

Neste trabalho, realizamos um estudo preliminar da fisiossorção do clorobenzeno na superfície Si(111)–(7x7). A adsorção física de moléculas de clorobenzeno sobre a superfície de Si(111)–(7x7) pode ser utilizado para construir um dispositivo tipo liga-desliga (*switch* molecular), fundamentado na mudança configuracional entre estados de fisiossorção. Isto é possível devido a alta mobilidade lateral que as moléculas possuem, dado o caráter fraco da interação molécula-superfície no estado de adsorção física. A migração molecular, observada experimentalmente[74] quando se aplica uma diferença de potencial no sistema, leva de uma configuração onde o sistema comporta-se como condutor para uma configuração não condutora de cargas elétricas.

7.1 Clorobenzeno (C_6H_5Cl)

O estudo da adsorção de moléculas de clorobenzeno sobre a superfície Si(111)–(7x7) tem despertado muito interesse em pesquisas teóricas[68, 69, 72, 73] e experimentais[65, 67, 70, 71, 74, 75].

O clorobenzeno, C_6H_5Cl , pode ser visto como uma molécula de benzeno (C_6H_6) na qual um dos átomos de hidrogênio foi substituído por um átomo de cloro, como mostra a FIGURA 16, onde os carbonos são numerados a partir do C ligado ao cloro, e

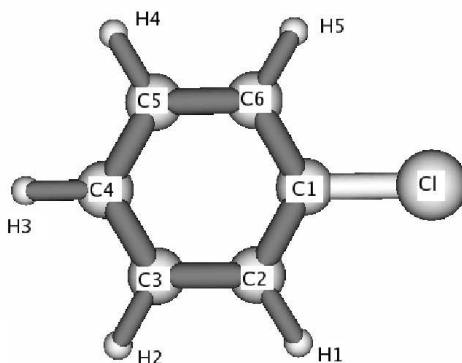


Figura 16: Geometria da molécula de clorobenzeno.

seguindo o sentido horário. Uma forma equivalente segue a numeração para os átomos

de hidrogênio ligados aos átomos de carbono correspondentes.

Realizamos o cálculo de energia total para o clorobenzeno, no esquema da DFT com pseudopotenciais, funcionais de troca–correlação LDA e GGA e com grupos de bases DZ e DZP. Os pseudopotenciais foram gerados com o mesmo esquema utilizado para descrever a superfície Si(111)–(7x7) e Si *bulk*. O parâmetro de convergência para o cálculo autoconsistente foi de 10^{-4} para a diferença máxima entre a densidade de elétrons na interação inicial e final. Para as forças máximas entre os íons, o critério utilizado foi 0,05 eV/Å.

O método da supercélula também se aplica a uma única molécula dentro de uma caixa, desde que as dimensões desta caixa seja grande o suficiente para que a interação entre as moléculas situadas em células vizinhas seja desprezível. Assim, uma supercélula foi construída como um cubo de lado 15 Å com uma molécula de clorobenzeno em seu interior. Após completa relaxação do grau de liberdade iônico, obtivemos a estrutura de equilíbrio de uma molécula de clorobenzeno isolada. As principais distâncias relativas entre átomos da molécula C_6H_5Cl estão mostradas na TABELA 8. Note novamente que os resultados estruturais obtidos com a aproximação da densidade local levam a distâncias de ligação menores do que as obtidas com a aproximação do gradiente generalizado, para um mesmo grupo de base. As distâncias mostradas na TABELA 8 que não correspondem a comprimentos de ligações são: $C_1 - C_4$, $C_3 - C_6$, $C_2 - C_5$ e $C_4 - Cl$.

Resultados das energias totais obtidos com LDA e GGA, com bases DZ e DZP, são mostrados na TABELA 9. Novamente, a aplicação da aproximação da densidade local resulta em valores de energia total um pouco menor (módulo maior) do que as energias obtidas com a aproximação do gradiente generalizado.

Os resultados estruturais obtidos para uma molécula de clorobenzeno isolada fornece dados para a escolha da configuração inicial da molécula quando em cálculos de adsorção sobre a superfície Si(111)–(7x7). Assim, como a distância entre carbonos opostos ($C_1 - C_4$) é de aproximadamente 2,8 Å, o comprimento de uma ligação C–Si é de aproximadamente 2,0 Å, a distância média entre *adatoms* próximos na superfície Si(111)–(7x7) é de 7,7 Å e a distância média entre um *adatom* e um *rest atom* próximo é de 4,5 Å, podemos esperar que átomos de Carbono opostos no anel da molécula se liguem a um par de *adatom–rest atom* ao invés de um par de *adatoms* numa adsorção química na superfície Si(111)–(7x7).

Tabela 8: Principais distâncias entre os átomos constituintes da molécula clorobenzeno, C₆H₅Cl, obtidos nas aproximações LDA e GGA, com bases DZ e DZP. As distâncias são dadas em Å.

	LDA		GGA	
	DZ	DZP	DZ	DZP
C ₁ – C ₂	1,397	1,398	1,409	1,411
C ₂ – C ₃	1,398	1,397	1,410	1,409
C ₃ – C ₄	1,399	1,398	1,410	1,410
C ₄ – C ₅	1,399	1,398	1,410	1,410
C ₅ – C ₆	1,398	1,397	1,410	1,409
C ₆ – C ₁	1,397	1,398	1,409	1,411
C ₁ – C ₄	2,782	2,787	2,803	2,810
C ₃ – C ₆	2,803	2,799	2,827	2,824
C ₂ – C ₅	2,804	2,800	2,828	2,824
C ₁ – Cl	1,771	1,720	1,791	1,742
C ₄ – Cl	4,554	4,507	4,594	4,552
C ₂ – H ₂	1,104	1,106	1,102	1,104
C ₃ – H ₃	1,106	1,108	1,105	1,106
C ₄ – H ₄	1,105	1,108	1,102	1,106
C ₅ – H ₅	1,106	1,108	1,105	1,106
C ₆ – H ₆	1,104	1,106	1,102	1,104

Tabela 9: Energias totais para a molécula C₆H₅Cl (clorobenzeno), calculadas nas aproximações LDA e GGA, com bases DZ e DZP.

	LDA		GGA	
	DZ	DZP	DZ	DZP
Energia Total (eV)	-1412,860	-1414,779	-1412,337	-1414,171

7.2 Si(111)-(7x7)-C₆H₅Cl

7.2.1 Estados de Fisiossorção

A FIGURA 17 mostra um possível estado de fisiossorção de três molécula de clorobenzeno sobre dois sítios de meio e um sítio de canto, localizados na subunidade triangular *unfaulted* da célula unitária (7x7). Somente configurações nas quais as moléculas de clorobenzeno permanecem planas e paralelas à superfície Si(111)-(7x7) foram investigadas para verificar se possíveis estados de adsorção física podem ocorrer entre o clorobenzeno e a superfície de Si(111)-(7x7). A posição da molécula até a superfície foi medida com relação à primeira camada superficial da configuração inicial (onde

$z = 0$ é a mesma referência de todas as coordenadas "absolutas" da superfície relaxada), localizada diretamente abaixo da camada de *adatoms*. Portanto, a distância entre uma molécula localizada por z_{mol} sobre um dado *adatom* de cota z_{ad} é a diferença $z_{mol} - z_{ad}$.

Realizamos um cálculo *ab initio* preliminar, visando obter resultados qualitativos sobre um sistema de moléculas de clorobenzeno localizadas sobre *adatoms* da superfície de Si(111)-(7x7). Como no estudo da superfície livre, usamos a aproximação da densidade local, pseudopotenciais de Troullier-Martins e grupo de base DZ. A geometria convergida da superfície, obtida em nosso estudo prévio da reconstrução (7x7) da superfície Si(111), foi combinada com a geometria obtida a partir dos resultados LDA-DZ para a molécula de clorobenzeno isolada.

Duas configurações foram testadas: utilizamos $z_{mol} = 4,2 \text{ \AA}$ para simular configurações com três moléculas de clorobenzeno sobre alguns dos sítios da superfície Si(111)-(7x7), tanto na subunidade triangular *faulted*, FIGURA 17, quanto na *unfaulted*, FIGURA 18. Em cada configuração, existem duas moléculas C₆H₅Cl sobre *adatoms* de meio e uma molécula sobre um *adatom* de canto. Note que, na estrutura relaxada obtida, a cota (z) dos *adatoms* varia de um *adatom* de canto para um de centro, e de uma subunidade triangular para a outra. Os valores destas cotas z_{ad} são: 1,58 Å para o *adatom* de canto da metade *faulted*; 1,51 Å para o *adatom* do meio da metade *faulted*; 1,52 Å para o *adatom* de canto da metade *unfaulted* e 1,47 Å para o *adatom* do meio da metade *unfaulted* da célula unitária (7x7). Assim, as moléculas de clorobenzeno das duas configurações testadas se situam a uma distância aproximada de 2,62 a 2,73 Å dos *adatoms*.

Os cálculos mostraram uma diferença entre as energias totais das duas configurações em torno de 0,1 eV (0,089 eV), sendo que a estrutura mais estável é a com moléculas sobre sítios da subunidade triangular *unfaulted*. Esta diferença entre a energia das duas configurações, que são semelhantes, mas com as moléculas dispostas nos sítios de subunidades triangulares distintas da célula (7x7), é um indício de sítios preferenciais sobre esta superfície.

Realizamos o cálculo da estrutura de bandas, utilizando os mesmos pontos de simetria, mesmas direções e mesmo número de pontos k 's que utilizado no estudo da superfície Si(111)-(7x7), para verificar a relação entre as bandas da superfície livre e bandas da superfície + moléculas adsorvidas. A FIGURA 19 mostra a estrutura de banda obtida para cada configuração simulada com três moléculas de clorobenzeno sobre a superfície.

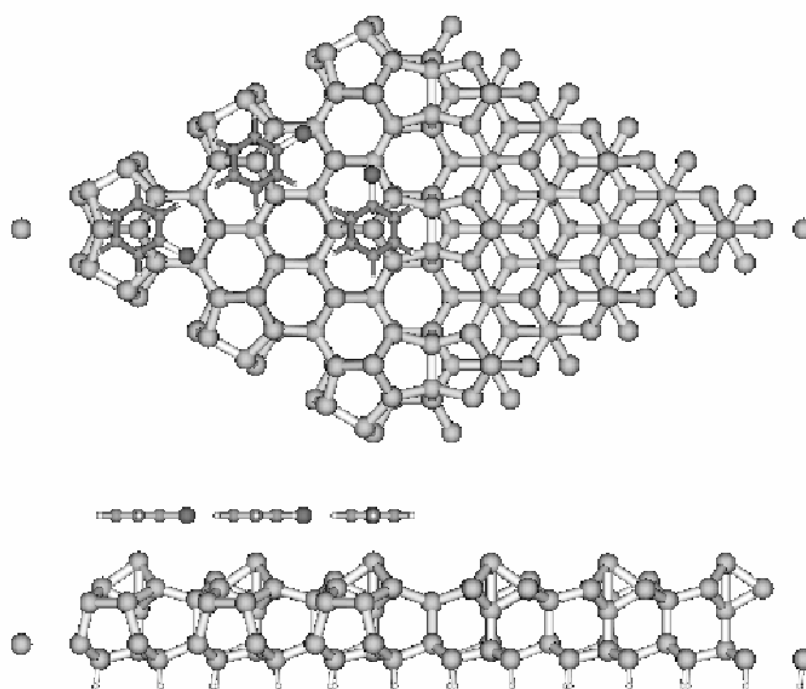


Figura 17: Três moléculas de clorobenzeno sobre sítios da subunidade triangular *faulted*. Duas moléculas estão sobre sítios tipo *adatom* de meio e uma molécula sobre um sítio tipo *adatom* de canto.

Como os *adatoms* são os átomos da superfície que se encontram mais próximos das moléculas, é de se esperar que ocorra modificações na estrutura eletrônica na mesma região de energia onde se encontram os estados originados pelas ligações pendentes destes átomos. Comparando estas bandas com a estrutura de bandas da superfície livre, FIGURA 11, verificamos que a presença das moléculas modifica ligeiramente a estrutura de bandas do sistema, na região de energia na qual se encontram os estados originados pelos *adatoms*.

Assim, estas duas configurações mostram que ocorre interação entre a superfície e as moléculas, já que observamos pequenas mudanças na estrutura eletrônica da superfície quando moléculas de clorobenzeno foram colocadas próximas dos *adatoms*, quando comparada com a estrutura eletrônica da superfície livre. Como a distância entre *adatoms* e moléculas é maior do que a distância de ligação normalmente encontrada para a respectiva ligação covalente, identificamos esta interação como um estado de fisiossorção não equilibrado, pois utilizamos uma distância que não é necessariamente a distância de equilíbrio para adsorção física do clorobenzeno sobre a superfície Si(111)-(7x7).

Com o intuito de obter esta distância de equilíbrio para a interação adsorção física,

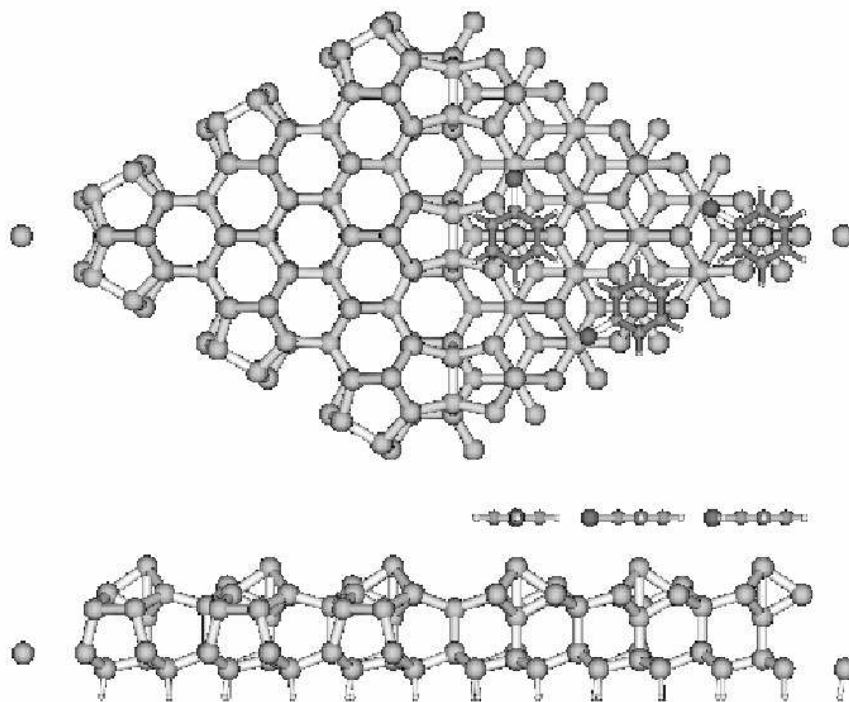


Figura 18: Três moléculas de clorobenzeno sobre sítios da subunidade triangular *unfaulted*. Duas moléculas estão sobre sítios tipo *adatom* de meio e uma molécula sobre um sítio tipo *adatom* de canto.

realizamos um cálculo com apenas uma molécula de clorobenzeno sobre a superfície de Si(111). Utilizamos o sítio de canto da subunidade triangular que contém a falha de empilhamento. Novamente, tanto a geometria da superfície quanto a da molécula permaneceu fixa durante todo o cálculo. Foram usados os mesmos funcionais e parâmetros das outras simulações. A FIGURA 20 mostra uma molécula de clorobenzeno sobre um dos *adatoms* de canto da subunidade *faulted*.

Com o intuito de determinar o mínimo referente ao estado de fisiossorção, várias configurações foram calculadas, nas quais variamos somente a altura da molécula em relação à superfície, onde a distância z_{mol} é a altura da molécula a partir da origem do sistema de coordenadas, em Å. O *adatom* em questão está localizado por $z_{ad} = 1,576$ Å, no mesmo sistema de coordenadas z . Para cada altura, três cálculos devem ser realizados: cálculo da energia do sistema completo, superfície Si(111)-(7x7) mais molécula de -C₆H₅Cl; cálculo da energia da molécula isolada, na presença da superfície fantasma Si(111)-(7x7); e cálculo da energia da superfície livre, na presença da molécula C₆H₅Cl fantasma. Desta forma, levantamos a curva de energia de adsorção do clorobenzeno sobre o *adatom* de canto da subunidade triangular *faulted* da célula unitária (7x7). As

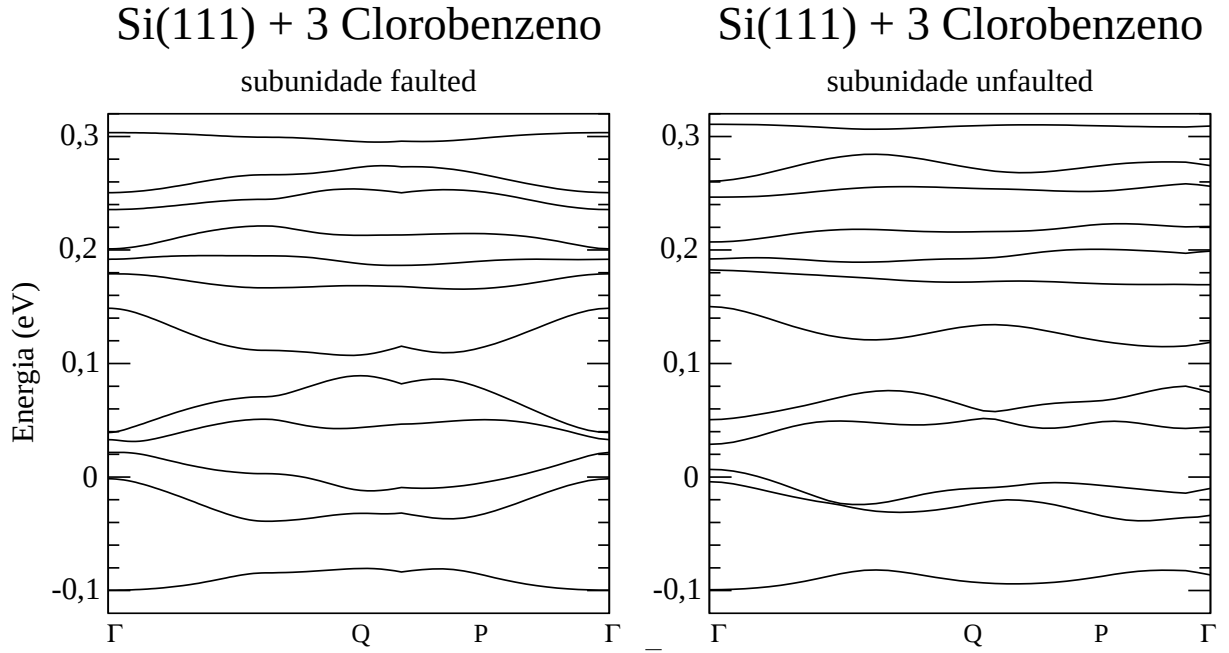


Figura 19: Estrutura de bandas para os sistemas com 3 moléculas de clorobenzeno sobre sítios das subunidades triangulares *faulted* e *unfaulted*.

energias de adsorção foram calculadas de forma a evitar erros de sobreposição de base. Assim, a energia de adsorção, para cada altura z_{mol} , é dada por

$$E_{adsor} = E_{(7 \times 7) + mol} - [E_{(7 \times 7) + mol.ghost} + E_{mol + (7 \times 7).ghost}], \quad (7.1)$$

onde E_{adsor} é a energia de adsorção do clorobenzeno sobre o *adatom* de canto da subunidade *faulted*, $E_{(7 \times 7) + mol}$ é a energia do sistema completo constituído da superfície Si(111)-(7x7) mais uma molécula C₆H₅Cl, $E_{(7 \times 7) + mol.ghost}$ é a energia da superfície calculada com mesmo grupo de base do sistema completo, e $E_{mol + (7 \times 7).ghost}$ é a energia da molécula calculada também com mesmo grupo de base do sistema completo.

Cálculos para várias distâncias entre a molécula de clorobenzeno e o *adatom* de canto da subunidade triangular *faulted* foram realizados. A energia de adsorção em função da distância entre o *adatom* e o plano da molécula está representada graficamente na FIGURA 21.

Obtivemos uma distância de equilíbrio de 3,005 Å e uma energia mínima (energia de adsorção) de -0,161 eV, compatível com a ordem de grandeza observada em estados de adsorção física.

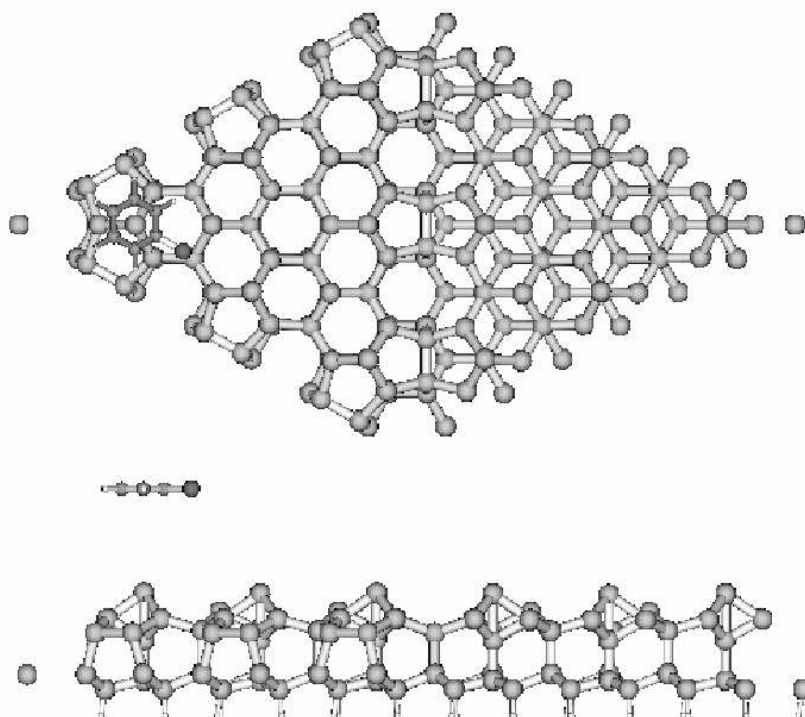


Figura 20: Estado de fisiossorção sobre um *adatom* de canto, localizado na subunidade triangular *faulted*.

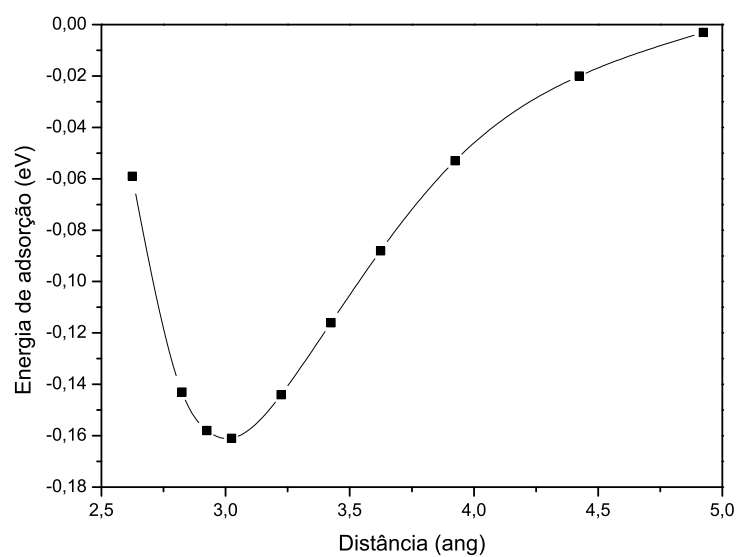


Figura 21: Gráfico da energia de adsorção do clorobenzeno sobre a superfície de Si(111) em função da distância entre o *adatom* e a molécula $z_{mol} - z_{ad}$.

8 Conclusões

Neste trabalho, revisitamos o estudo da superfície de Silício crescida na direção [111]. A reconstrução Si(111)–(7x7) DAS (dímero, *adatoms*, falha na sequência de empilhamento), proposto por Takayanagi *et al*, foi utilizada para modelar a geometria inicial da superfície Si(111).

Todos os cálculos *ab initio* foram realizados utilizando o código computacional SIESTA, que faz uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Trabalhamos com a aproximação da densidade local, LDA, com correlação de Ceperley–Alder [22] parametrizado por Perdew–Zunger[39], pseudopotenciais de Troullier–Martins[11] e grupo de base DZ numérica.

Realizamos o cálculo da superfície de Si(111), representada por uma célula unitária (7x7) construída a partir do modelo estrutural DAS, com aplicação do método da supercélula. O *slab* utilizado em nossa simulação consiste nas seguintes camadas, por célula unitária (7x7): **camada de topo**: 12 átomos de Si na camada de topo, arranados localmente numa estrutura tipo (2x2); **1ªcamada** 42 átomos de Si (dita superfície livre, contém a falha na sequência de empilhamento); **2ªcamada** 48 átomos de Si (onde se encontram os dímeros); **3ªcamada** 49 átomos de Si; **4ªcamada** 49 átomos de Si e por último, **camada de hidrogênio** 49 átomos de H. Uma região de aproximadamente 10 Å foi adicionada acima da camada de topo, para evitar a interação com células colocadas umas sobre as outras no método da supercélula.

As principais etapas do cálculo são as iterações de campo auto-consistente (SCF) e de gradiente conjugado (CG), que são realizadas de forma sequencial: primeiro, para uma dada disposição geométrica fixa dos íons, o passo de SCF é realizado até atingir a auto-consistência para a equação eletrônica, seguindo o cálculo das forças de Hellmann–Feynman para o passo CG de relaxação da estrutura. Este processo se repete até que a força máxima atuante sobre os íons seja menor que um valor previamente determinado.

A análise da geometria de reconstrução mostrou boa concordância dos nossos resultados com as referências, tanto teóricas como experimentais. A maior diferença ocorre nas coordenadas- z , levando a uma maior expansão das camadas da superfície em relação à camada *bulk*, possivelmente devido às diferentes bases utilizadas nos diferentes cálculos. Os *adatoms* são deslocados na direção do vácuo, mantendo sua distância de ligação em torno de 7,2% maior do que o valor da distância de ligação Si-Si *bulk*, sendo que os *adatoms* de canto movem-se ligeiramente mais na direção do vácuo do que os *adatoms* do meio da subunidade triangular da célula unitária (7x7). Os átomos da 2ª camada que se encontram diretamente abaixo dos *adatoms* estão deslocados no sentido oposto, em direção à camada *bulk*. Os *rest atoms* também se movem na direção do vácuo, com um alongamento relativo em torno de 2,9% em relação à distância de ligação Si-Si *bulk*, mas sua estrutura permanece tetraédrica, com menos distorção que os *adatoms*. Os átomos dos buracos dos cantos (*corner-hole atom*) se deslocam em direção ao vácuo, com uma distância de ligação de 2,37 Å.

A estrutura eletrônica da superfície Si(111)-(7x7) foi calculada ao longo das direções Γ -Q, Q-P e P- Γ da 1ª ZB bidimensional. O zero é marcado na energia de Fermi, ϵ_F , que, em nosso cálculo, vale $\epsilon_F = -4.187$ eV. Ortega *et al.* reporta $\approx -4,05$ eV para a energia de Fermi a partir de seu trabalho teórico[57]. A estrutura de bandas mostra que os estados de superfície criados a partir das ligações pendentes dos *adatoms* se encontram na região de energias entre aproximadamente -0,1 e 0,28 eV. Os estados de superfície provenientes dos 6 *rest atoms* e do único *corner-hole atom* por célula unitária (7x7), levando a um total de 7 bandas, se localizam na região de energias entre aproximadamente -1,20 e -0,59 eV. O estado de superfície localizado em torno de 0,62 eV abaixo do nível de Fermi (origem das energias) e os estados de superfície entre 0,82–1,11 eV são originados pelas ligações pendentes do *corner atom* e dos 6 *rest atoms*. Estes valores estão de bom acordo tanto com os resultados teóricos obtidos por Ortega *et al.*[57], que reporta 0,55 eV e 0,8–0,95 eV, respectivamente, quanto com resultados experimentais, de 0,9 eV para os estados originados por *rest atoms*[58].

A energia de superfície foi calculada com referência à energia do Si *bulk*, determinada com os mesmos funcionais, grupo de base e pseudopotenciais utilizados na simulação da superfície. A energia da superfície Si(111)-(7x7) resultou no valor de 55,469 eV por célula (7x7) superficial. Considerando este valor como resultante apenas da última camada superficial, quando comparamos com uma superfície ideal (7x7), com 49 átomos, obtemos um valor para a energia por átomo da superfície igual a 1,132 eV. Como energia do estado fundamental aproximado de um sistema, obtido com a

Teoria do Funcional da Densidade, fornece um limite superior para a energia exata do estado fundamental, um valor menor para esta energia significa reduzir a diferença entre a energia aproximada e a energia exata do estado fundamental do sistema. Comparando os valores da energia de superfície obtidos em nosso cálculo com resultados da literatura (veja TABELA 6), verificamos a natureza condutora da superfície e que nossos resultados diminuí a incerteza no valor da energia aproximada do estado fundamental, desde que reduz o limite superior da mesma.

Considerando vacância de apenas um átomo na superfície Si(111)–(7x7), realizamos o cálculo *ab initio* de energia total, com a Teoria do Funcional da Densidade na Aproximação da Densidade Local, utilizando pseudopotenciais de Troullier–Martins e grupo de base DZ numérica. A célula unitária contém quatro sítios de *adatoms* diferentes: dois *adatoms* (de canto e de meio) localizados na subunidade triangular da célula (7x7) com falha de empilhamento e dois *adatoms* (de canto e de meio) localizados na subunidade triangular sem falha na sequência de empilhamento. Assim, realizamos quatro simulações, uma para cada sítio de vacância distinto na camada de átomos de Si adsorvidos. Foram utilizados os mesmos parâmetros de cálculo usados para a superfície Si(111)–(7x7) e para o estudo de vacância na superfície Si(111)–(7x7). A estrutura foi mantida fixa durante o cálculo e foi utilizado orbitais *ghost* para o *adatom* fantasma, de tal forma que se evita o erro de sobreposição de base. Energia de formação média da vacância obtida foi de 1,2 eV, em boa concordância com o valor de 0,9 eV, obtido por Lim *et al.* Obtivemos que, para uma dada subunidade da célula unitária (7x7) (*faulted* e *unfaulted*), o sítio de meio é mais fácil de ser removido do que o sítio de canto. Da mesma forma, sítios da subunidade triangular *faulted* são, em média, mais reativos do que os sítios correspondentes na subunidade *unfaulted*. Nossos resultados concordam com os obtidos por Lim *et al.*[61].

Como um primeiro estudo de interação molécula–superfície envolvendo a superfície Si(111)–(7x7), estudamos a adsorção física do clorobenzeno sobre esta superfície. Duas configurações foram testadas: utilizamos $z_{mol} = 4,2 \text{ \AA}$ para simular configurações com três moléculas de clorobenzeno sobre alguns dos sítios da superfície Si(111)–(7x7), tanto na subunidade triangular *faulted*, FIGURA 17, quanto na *unfaulted*, FIGURA 18. Em cada configuração, existem duas moléculas C_6H_5Cl sobre *adatoms* de meio e uma molécula sobre um *adatom* de canto. Como os *adatoms* são os átomos da superfície que se encontram mais próximos das moléculas, é de se esperar que ocorram modificações na estrutura eletrônica na mesma região de energia onde se encontram os estados originados pelas ligações pendentes destes átomos. Comparando estas bandas com a estrutura de

bandas da superfície livre, FIGURE 11, verificamos que a presença das moléculas modifica levemente a estrutura de bandas do sistema, principalmente na região de energia na qual se encontram os estados originados pelos *adatoms*.

Os cálculos mostraram uma diferença entre as energias totais das duas configurações em torno de 0,1 eV (0,089 eV), favoravelmente à adsorção do clorobenzeno sobre sítios da subunidade triangular *unfaulted*. Esta diferença entre a energia das duas configurações, que são semelhantes, mas com as moléculas dispostas nos sítios de subunidades triangulares distintas da célula (7x7), é um indício de sítios preferenciais sobre esta superfície.

Com o intuito de determinar o mínimo referente ao estado de fisiossorção, várias configurações foram calculadas, nas quais variamos somente a altura da molécula em relação à superfície, onde a distância z_{mol} é a altura da molécula a partir da origem do sistema de coordenadas, em Å. O *adatom* em questão está localizado por $z_{ad} = 1,576$ Å, no mesmo sistema de coordenadas z .

Desta forma, determinamos a distância de equilíbrio para o estado de fisiossorção de uma molécula de clorobenzeno sobre o *adatom* do canto da subunidade triangular *faulted*. Nossos resultados fornecem uma distância de equilíbrio em torno de 3,005 Å e uma energia de adsorção referente a esta distância de -0,161 eV. Estes valores estão dentro da ordem de grandeza de adsorção física.

Referências

- [1] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi e S. J. Takahashi. *Vac. Sci. Technol. A* **3** (3), May/Jun 1985.
- [2] K. Takayanagi e Y. Tanishiro. *PRB* vol. 34, n. 2 july 1986.
- [3] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).
- [4] Guo-Xin Qian and D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **35**, 1288 (1987).
- [5] K. D. Brommer, M. Needels, B. E. Larson, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1355 (1991).
- [6] I. Štich, M. C. Payne, R. D. King-Smith, J-S. Lin e L. J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **68** 1351 (1992).
- [7] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [8] W. Konh e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [9] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [10] B. J. Austin, V. Heine e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **127**, 276 (1962).
- [11] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [12] H. Hellmann, *Einführung in quantumchemie*, Deustsche, Leipizig (1937).
- [13] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [14] L. de La Peña, *Introducción a la mecánica cuántica*, Ediciones Científicas Universitarias, México, 1991.
- [15] J. P. Perdew and S. Kurth *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century*, C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques (Eds.): pp. 1–55, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [16] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* Harper Collins Publishers (1976).
- [17] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Ed. Dover Publications, Mineola, New York, 1996.
- [18] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [19] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [20] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).

- [21] V. Fock, *Z. Phys* **61**, 126 (1930) e *Z. Phys* **61**, 795 (1930).
- [22] D. M. Ceperley e D. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **136**, 566 (1980).
- [23] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [24] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [25] J. P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [26] G. P. Srivastava, *Theoretical Modelling of Semiconductor Surfaces: Microscopic Studies of Electrons and Phonons*, Ed. World Scientific, Singapore, 1999.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [28] R. G. Parr e W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Ed. Oxford University Press, New York, (1994).
- [29] J. Junquera, O. Paz, D. S. Portal e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [30] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **66**, 205101 (2002).
- [31] M. H. Cohen e V. Heine, *Phys. Rev.* **122**, 1821 (1961).
- [32] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, 189 (1978).
- [33] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [34] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [35] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. *Solid State Physics*, pag. 76.
- [36] Ziman, J. M. *Principles of the Theory of Solids*, pag. 124.
- [37] Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*, 2ª Ed., Vol.1, Interscience Publishers, pag. 25, 26 (1965).
- [38] www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/gifsemic/sicell.gif
- [39] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [40] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [41] G. P. Srivastava, *Theoretical Modelling of Semiconductor Surfaces*, (1999).
- [42] J. B. Hudson, *Surface Science: An Introduction*, Ed. John Wiley & Sons, New York (1998).
- [43] J. J. Lander e J. Morrison, *J. Appl. Phys* **34**, 1403 (1963).
- [44] W. A. Harrison, *Surf. Sci* **55**, 1 (1976).
- [45] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber e E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [46] J. D. Levine, S. H. McFarlane e P. Mark, *Phys. Rev. B* **16**, 5415 (1977).

- [47] D. J. Miller e D. Haneman, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1270 (1979).
- [48] L. C. Snyder, Z. Wasserman e J. W. Moskowitz, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 1266 (1979).
- [49] L. C. Snyder, *Surf. Sci* **140**, 101 (1984).
- [50] D. J. Chadi, R. S. Bauer, R. H. Williams, G. V. Harrison, R. Z. Bachrach, J. C. Mikkelsen Jr., F. Houzay, G. M. Guichar, R. Pinchaux e Y. Pétroff, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 799 (1980).
- [51] M. Aono, R. Souda, C. Oshima e Y. Ishizawa, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 801 (1983).
- [52] M. Tsukada e C. Satoko, *Surf. Sci.* **161**, 289 (1985).
- [53] R. E. Schlier e H. E. Farnsworth, *J. Phys. Chem.* **30**, 917 (1959).
- [54] H. Huang, S. Y. Tong, W. E. Packard e M. B. Webb, *Phys. Lett. A* **130**, 166 (1988).
- [55] I.K.Robinson, W.K.Waskiewics, P. H. Fuoss e L. J. Norton, *Phys. Rev. B* **37**, 4325 (1988).
- [56] J. Kim, M–L. Yeh, F. S. Khan e J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **52**, 14709 (1995).
- [57] J. Ortega, F. Flores e A. L. Yeyati, *Phys. Rev. B* **58**, 4584 (1998).
- [58] R. Losio, K. N. Altmann e F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **61**, 10845 (2000).
- [59] J. E. Rowe e H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 421 (1974).
- [60] D. J. Chadi, R. S. Bauer, R. H. Williams, G. V. Hansson, R. Z. Bachrach, J. C. Mikkelsen Jr., F. Houzay, G. M. Guichar, R. Pinchaux e Y. Pétroff, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 799 (1980).
- [61] H. Lim, K. Cho, R. B. Capaz, J. D. Joannopoulos, K. D. Brommer e B. E. Larson, *Phys. Rev. B* **53** 15421 (1996).
- [62] B. C. Stipe, M. A. Rezaei e W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4397 (1997).
- [63] A. V. Latyshev, A. B. Krasilnikov e A. L. Aseev, *Phys. Rev. B* **54**, 2586 (1996).
- [64] D. Oh, M. T. Sieger, T. M. Orlando, *Surf. Sci. Lett.* **600**, L245-L249 (2006).
- [65] Y. Cao, M. Wei, W. S. Chin, Y. H. Lai, J. F. Deng, S. L. Bernasek e G. Q. Xu, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5698 (1999).
- [66] M. Suzuki, R. Negishi e Y. Shigeta, *Phys. Rev. B* **72**, 235325–1 (2005).
- [67] X. H. Chen, Q. Kong, J. C. Polanyi, D. Rogers e S. So, *Surf. Sci.* **340**, 224 (1995).
- [68] Y. Cao, J. F. Deng e G. Q. Xu, *J. Chem. Phys.* **112**, 4759 (2000).
- [69] Z. H. Li, Y. C. Li, W. N. Wang, Y. Cao e K. N. Fan, *J. Chem. B*, 14049 (2004).
- [70] P. A. Sloan e R. E. Palmer, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** S1873 (2006).
- [71] P. A. Sloan, M. F. G. Hedouin e R. E. Palmer, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 118301–1 (2003).

- [72] G. Jiang, J. C. Polanyi e D. Rogers *Surf. Sci.* **544**, 147 (2003).
- [73] P. H. Lu, J. C. Polanyi e D. Rogers, *J. Chem. Phys.* **111**, 9905 (1999).
- [74] X. Lu, J. C. Polanyi e J. S. Y. Yang, *Nano Lett.* **6**, 809 (2006).
- [75] D. E. Brown, D. J. Moffatt e R. A. Wolkow, *Science* **279**, 542 (1998).