

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE FÍSICA

Willian Reis Moura do Couto

Nanoestruturas de CdS: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Oxidação

Uberlândia

2012

Willian Reis Moura do Couto

Nanoestruturas de CdS: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Oxidação

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia para obtenção do Título de Mestre.

Orientador:

Professor Dr. Tomé Mauro Schmidt

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Uberlândia
2012

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

C871n 2012

Couto, Willian Reis Moura do, 1988-
Nanoestrutura de CdS : propriedades estruturais, eletrônicas e oxidação / Willian Reis Moura do Couto. - 2012.
82 f. : il.

Orientador: Tomé Mauro Schmidt.

Dissertação (mestrado) ï Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Funcionais de densidade - Teses. I. Schmidt, Tomé Mauro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

Willian Reis Moura do Couto

Nanoestruturas de CdS: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Oxidação

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, 01 de agosto de 2012.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt – Orientador
(Instituto de Física/UFU)

Prof. Dr. Adamo Ferreira G. do Monte
(Instituto de Física/UFU)

Prof. Dr. Paulo César Piquini
(Universidade Federal de Santa Maria - UFSM)

Dedico esta dissertação a
minha mãe Aparecida Moura,
meu pai José Maria do Couto,
meu padastro Antônio Marcos de Melo,
meu irmão e irmã, Ramon do Couto e Gisele do Couto,
minha sobrinha Larissa Moura,
e a minha noiva Elciane Barbosa,
por todo carinho, compreensão, e incentivo.

Agradecimentos

A Deus por estar comigo em todas as etapas da minha vida.

Ao professor Tomé Mauro Schmidt pela amizade, por toda paciência e orientação.

Ao professor Ricardo Kagimura pela amizade e incentivo.

Aos amigos do Grupo de Propriedades Eletrônicas e Magnéticas de Moléculas e Sólidos: Dalson Eloy, Dominike Andrade, Erika Lima, Flávia Braga, Marcelo Fernandes, Mirian Soares e Walber Brito por toda ajuda e paciência, principalmente no que se diz respeito ao apoio na aprendizagem das ferramentas computacionais para o desenvolver da pesquisa.

Ao Laboratório de Estrutura Eletrônica pelo suporte computacional.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

Nanoestruturas de CdS formam diferentes formas, com potenciais aplicações em células solares, dispositivos ópticos e mecânicos. A presença de oxigênio em nanoestruturas destes materiais podem ser úteis para obtenção de novas formas como hélices, ou ainda, para construção de dispositivos com alta performance no que diz respeito a retificação. Neste trabalho inicialmente fizemos um cálculo comparativo entre as fases estruturais do material *bulk* e as nanoestruturas formadas por poucas camadas de CdS, a fim de entender as formações energeticamente mas estáveis. Nossos cálculos foram feitos via Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o GGA-PBE dentro do método PAW, implementados no pacote VASP. Os resultados mostram que a sequência de estabilidade de fase para o *bulk* de CdS é: *wurtzita*, *zinc blende*, *grafítica* e *rock salt*, que concorda com dados da literatura. Através do plano (0001) do *bulk* de fase estrutural *wurtzita* e do plano (001) do *bulk rock salt* obtivemos as nanoestruturas compostas por várias camadas. É observado que após a relaxação as nanoestruturas *wurtzita* sofrem uma transição passando para a fase grafítica. Isso é explicado pelo cálculo da energia de superfície dessas nanoestruturas. Para essas configurações nossos resultados mostram que para nanoestruturas composta por até 9 camadas a fase *grafítica* é a mais estável. Devido a estados de superfície, a maioria das nanoestruturas apresentam características de um metal (ausência de *gap*). Quanto à impureza de oxigênio, dopamos as nanoestruturas de duas maneiras: por adsorção e substitucional ao enxofre. As nanoestruturas dopadas foram as monocamadas e duplas camadas. Observamos que tanto na adsorção quanto no método substitucional ocorre a formação de ligações químicas entre o oxigênio e os átomos das nanoestruturas, e a oxidação é exotérmica. Em todos os casos a oxidação é mais favorável para as nanoestruturas menos estáveis *rock salt*, exceto nas duplas camadas no caso que a oxidação se dá por substituição. Neste caso a oxidação é mais favorável para a nanoestrutura *wurtzita*. São observados níveis da impureza abaixo do nível de Fermi apenas para a monocamada *wurtzita* quando a oxidação é por adsorção. Para as demais o oxigênio é eletronicamente inerte.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, Folhas de CdS, impurezas de oxigênio.

Abstract

CdS nanostructures form different shapes, with potential applications in solar cells, optical and mechanical devices. The presence of oxygen in nanostructures of these materials can be useful for obtaining new forms such as propellers, as well as for the construction of high performance devices as regards grinding. In this work, we made initially a comparative calculation between the structural phases of the bulk material and nanostructures formed by a few layers of CdS in order to understand the formation energetically more stable. Our calculations were made via Density Functional Theory (DFT) with the GGA-PBE within the PAW method, implemented in the VASP package. The results show that the sequence of phase stability for the CdS bulk is: wurtzite, Blende zinc, graphitic, rock salt, which agrees with all results of the literature. Through the plane (0001) of the bulk phase wurtzite structure and the plane (001) of the bulk rock salt we have obtained nanostructures composed of several layers. After relaxation the wurtzite phase nanostructure undergoes a transition to graphitic phase. This is explained by calculating the surface energy of nanostructures. In these settings our results show that for nanostructures composed with less than 10 layers the graphitic phase is more stable. Due to surface states, the most nanostructures show metal features (gapless). With respect to oxygen impurity, we doped the nanostructures in two ways: by adsorption and substitutional sulfur. The doped nanostructures were monolayers and bilayers. We observed that the substitutional method as well as the adsorption occurs with the formation of chemical bonds between oxygen and the atoms of the nanostructures, and oxidation is exothermic. In all cases the reaction is more favorable to the rock salt nanostructures. With respect to double layer in the wutzite phase the oxidation by substitution is more favorable. We have observed impurity levels below the Fermi level only for the monolayer wurtzite when the oxidation is by adsorption. For the other structures oxygen is electronically inert.

Keywords: Density Functional Theory, CdS sheets, oxygen impurities.

Lista de Figuras

1.1 (a) Cristal *greenockite* e (b) cristal *hawleyite* 14

1.2 Estrutura wurtzita, (a) camadas hexagonais vistas de cima e, (b) vista lateral. Empilhamento com sequência ABABAB.... 15

1.3 (a) Fase estrutural zinc blende e (b) fase estrutural rock salt do CdS. As esferas maiores (vermelhas) representam átomos de cádmio e as menores (verdes) átomos de enxofre. 15

2.1 Esquema do ciclo autoconsistente 32

2.2 Separação entre os elétrons de caroço e de valência de um átomo hipotético . . 37

2.3 Comportamento esquemático das funções de onda do elétrons de valência. . . . 38

2.4 Função de onda de todos elétrons (linha sólida - preta), e pseudofunções de onda geradas pelos métodos de norma conservada (linha pontilhada - vermelha) e ultra-suave (linha tracejada - azul). Figura tirada de (VANDERBILT, 1990). . 40

2.5 Representação esquemática da função de onda total de valência ψ em termos de três compontes, $\tilde{\psi}$, ψ^1 e $\tilde{\psi}^1$. 43

3.1 (a) Fase estrutural grafítica vista lateralmente e (b) vista de cima. 46

3.2 Energia Total em função da constante de rede. 46

3.3 (a) Estrutura de bandas para o *bulk* de CdS de fase estrutural *wurtzita*. (b) Primeira Zona de Brillouin para essa fase. 47

3.4 (a) Estrutura de bandas para o bulk de CdS de fase estrutural *zinc blende* e (b) *rock salt*. (c) primeira Zona de Brillouin para estas estruturas. A linha pontilhada (vermelha) em (a) e (b) indica que o nível de Fermi se encontra na origem. 49

3.5 (a) Estrutura de bandas para o *bulk* de CdS de fase estrutural *grafítica*. (b) Primeira Zona de Brillouin para essa fase. 50

3.6 (a) MC-hex de CdS, obtida do *bulk* na fase estrutural *wurtzita* (plano (001)) ou *zinc blende* (plano (111)). O losango pontilhado indica sua célula unitária. (b) MC-RS, obtida do bulk na fase estrutural *rock salt* (plano (001)). A célula unitária é indicado pelo quadrado pontilhado. As esferas maiores (vermelhas) indicam átomos de Cd e as menores (verdes) de S. 51

3.7 (a) MC-hex antes da reconstrução e (b) após a reconstrução. (c) MC-RS antes da relaxação e (d) após a relaxação. 52

3.8 As figuras (a) e (c) são as estruturas de bandas para as MC-hex e MC-RS, respectivamente, e (b) e (d) suas primeiras Zonas de Brillouin,respectivamente. . . 53

3.9 (a) DC-hex antes da reconstrução e (b) após a reconstrução. (c) DC-RS antes da reconstrução e (d) após a reconstrução. 54

3.10 Estrutura de bandas da (a) DC-hex e (b) DC-RS. 55

3.11 Triplas camadas de CdS antes e após a minimização de energia. (a) e (b) indicam a TC-WZ antes e após a reconstrução, respectivamente. (c) e (d) indicam a TC-ZB antes e após a reconstrução, respectivamente, e (e) e (f) as TC-RS antes e após a relaxação, respectivamente. 56

3.12 Estrutura de bandas para a: (a) TC-WZ; (b) TC-ZB; e (c) TC-RS 57

3.13 Energia total por par de átomos em termos da constante de rede para folhas de CdS composta de quatro a nove camadas. A linhas não representam nenhum modelo físico, são apenas um guia para os olhos. 58

3.14 (a) Ângulo que a ligação Cd-S forma com o plano horizontal na superfície superior e (b) inferior. 59

3.15 Energia total por par de átomos como função do número de camadas para as quatro fases: *wurtzita*, *zinc blende*, *rock salt* e *grafítica* 60

3.16 Representação de uma nanoestrutura de CdS hipotética contendo n camadas. . . 61

3.17 Energia total por par de átomos para fase do CdS em função da largura das camadas. A curva é expressa pela equação (3.8). Os pontos foram obtidos pelo cálculo ab-initio. 62

3.18 Estrutura de Bandas das fases do CdS para nanoestruturas compostas por 1 a 10 camadas. 64

3.19 Fotocorrente como função do tempo em diferentes pressões parciais de oxigênio, comparados com a presença de gases de nitrogênio e do ambiente. (b) Fotocorrente em diferentes pressões parciais de oxigênio (AN et al., 2011). . . 66

3.20 Monocamadas (a) hexagonal e (B) quadrada. As linhas tracejadas indicam a supercélula usada e as posições T_{Cd}, T_S, B e H, indicam os sítios onde foi testado a adsorção do oxigênio. 67

3.21 Adsorção de oxigênio nas monocamadas de CdS. (a) e (c) indicam a adsorção nos sítios mais estáveis para a MC-hex e MC-RS, respectivamente, antes da minização da energia, e (b) e (d) após a minização da energia. 67

3.22 Estrutura de bandas para a MC-hex (a) antes da adsorção do oxigênio e (b) após a adsorção do oxigênio. E também a estrutura de bandas para a MC-RS (c) antes da adsorção e (d) após a adsorção do oxigênio. (e) Primeira zona de Brillouin para essas monocamadas. 69

3.23 (a) DC-hex e (b) DC-Rs, otimizadas sem oxigênio adsorvido. 70

3.24 DC-hex (a) antes e (b) e após adsorção do oxigênio. (c) e (d) indicam a DC-RS antes e após a adsorção, respectivamente. O oxigênio, esfera branca (menor), em (a) e (c), indicam apenas os sítios mais favoráveis à adsorção. 71

3.25 Estrutura de bandas (a) antes e (b) após a adsorção do oxigênio para a DC-hex. (c) e (d) são as estruturas de bandas para a DC-RS antes e após a adsorção do oxigênio, respectivamente. 72

3.26 MC-hex (a) antes e (b) após a relaxação. MC-RS (a) antes da relaxação e (b) após a relaxação. 73

3.27 Molécula de enxofre S_8, (a) vista superior e (b) vista em perspectiva. 74

3.28 Estrutura de banda para a (a) MC-hex “limpa” e (b) com um oxigênio substituindo um enxofre. (c) e (d) indicam as estruturas de bandas para a MC-RS “limpa” e com um oxigênio substituindo um enxofre, respectivamente. 75

3.29 DC-hex (a) antes e (b) após a relaxação. DC-RS (a) antes da relaxação e (b) após a relaxação. 76

3.30 Estrutura de banda para a (a) DC-hex “limpa” e (b) com um oxigênio substituindo um enxofre. (c) e (d) indicam as estruturas de bandas para a DC-RS limpa e com um oxigênio substituindo um enxofre, respectivamente. 77

Lista de Tabelas

3.1 Constante de rede para o bulk de CdS nas fases *wurtzita, rock salt*, e *zinc blende* otimizados e o experimental. 47

3.2 *Gap* de energia para o *bulk* de CdS nas quatro fases estudadas. 49

3.3 Energia total por par de CdS para o *bulk* de CdS nas fases *wurtzita, zinc blende* e *rock salt*. 50

3.4 Energia total por par de CdS para as monocamadas de CdS. 53

3.5 Energia total por par de CdS para as duplas camadas de CdS. 55

3.6 Energia total por par de CdS para as triplas camadas de CdS. 57

3.7 Constante de rede, ângulo de inclinação do átomo de enxofre em relação ao plano de cádmio da superfície inferior e superior, e distância média entre planos atômicos. 59

3.8 Energia de superfície para as fases do CdS 62

3.9 Gap de energia para as fase do CdS para as estruturas composta de 1 a 10 camadas. 63

3.10 Energia de formação para a adsorção de oxigênio na MC-hex e MC-RS. 68

3.11 Energia de formação para a adsorção de oxigênio na DC-hex e DC-RS. 71

3.12 Energias formação para a MC-hex e MC-RS. 74

3.13 Energias formação para as duplas camadas de CdS com oxigênio substitucional ao enxofre. 76

Sumário

1 Introdução **14**

2 Metodologia **17**

2.1 Problema Quântico de Elétrons Interagentes 17

2.1.1 A Equação de Schrödinger 17

2.1.2 Princípio Variacional 19

2.1.3 Aproximação de Born-Oppenheimer 21

2.1.4 Antissimetria da Função de Onda Eletrônica 24

2.2 Teoria do Funcional da Densidade 25

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn 26

2.2.2 As Equações de Kohn-Sham 29

2.2.3 Aproximações para o funcional de troca-correlação 33

2.2.4 Cálculo da Energia Total 35

2.2.5 Base de Ondas Planas 35

2.2.6 Método do Pseudopotencial 37

2.2.7 O método PAW 41

2.3 O Código Computacional VASP 44

3 Resultados e Discussões **45**

3.1 Sulfeto de Cádmio cristalino (*bulk* de CdS) 45

3.2 Nanoestruturas de CdS 51

3.2.1 Monocamadas de CdS 51

3.2.2 Duplas camadas de CdS 53
3.2.3 Triplas camadas de CdS 55
3.2.4 Folhas de CdS 58
3.3 Impurezas de Oxigênio em folhas de CdS 65
3.3.1 Adsorção de oxigênio em monocamadas de CdS 66
3.3.2 Adsorção de oxigênio em duplas camadas de CdS 69
3.3.3 Substituição de enxofre por oxigênio em monocamadas de CdS 72
3.3.4 Substituição de enxofre por oxigênio em duplas camadas de CdS 75

4 Conclusão **78**

Referências Bibliográficas **79**

1 Introdução

O sulfeto de cádmio (CdS) é um composto inorgânico cujo sólido é amarelo, e ocorre na natureza com duas estruturas cristalinas diferentes, uma delas encontradas no mineral chamado *greenockite* e a outra no mineral *hawleyite*. Entretanto, ele é mais predominante como uma impureza substituinte na estrutura similar de minérios de zinco, a chamada esfalerita. Estes minérios são as fontes mais econômicas para extração de cádmio pois é um composto fácil de isolar e purificar, fazendo deste a principal fonte de cádmio para aplicações comerciais (HOLLEMAN; WIBERG, 2001; TAN; LI; JI, 2011).

A estrutura cristalina do CdS encontrada na *greenockite*, figura 1.1 (a), é a mesma estrutura do sulfeto de zinco (ZnS) encontrada em minérios de zinco, a qual é chamada *wurtzita* (TAN; LI; JI, 2011; KITTEL, 1978). A estrutura cristalina *wurtzita* mostrada na figura 1.2 é constituída por um empilhamento das camadas hexagonais, figura 1.2 (a), tal que os átomos de CdS nas camadas A estejam exatamente uns sobre os outros (cádmio sobre cádmio e enxofre sobre enxofre), assim como os átomos das camadas B, figura 1.2 (b), formando assim um empilhamento numa sequência descrita como ABABAB... (KITTEL, 1978)

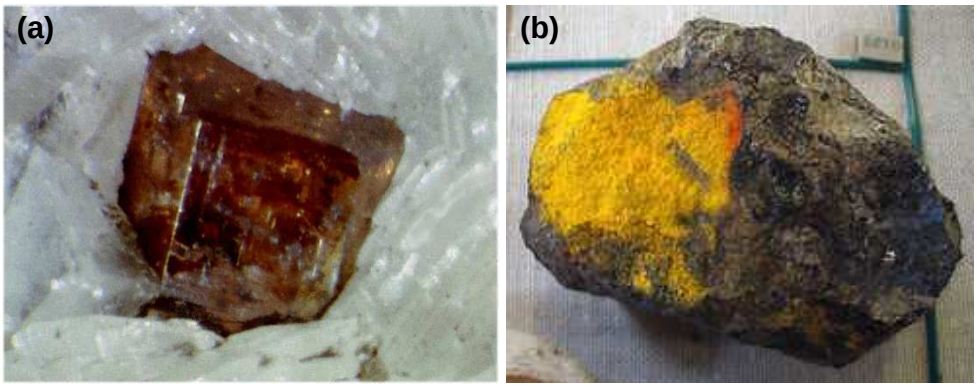


Figura 1.1: (a) Cristal *greenockite* e (b) cristal *hawleyite*

Hawleyite, o outro mineral onde é possível encontrar o sulfeto de cádmio, é um raro mineral de enxofre que pode ser facilmente confundido com o *greenockite* (TRAILL; BOYLE, 2012). A estrutura cristalina do CdS neste cristal é a chamada *zinc blende* que é a mesma que ocorre

também com o cristal ZnS que tem as fases *wurtzita* e *zinc blende* como fases mais estáveis (TAN; LI; JI, 2011; KITTEL, 1978). A estrutura *zinc blende* não é uma estrutura hexagonal como a wurtzita, sua estrutura é cúbica de face centrada como indica a figura 1.3 (a). No entanto, as duas possuem o mesmo número de coordenação, 4, que é o número de vizinhos mais próximos (ASHCROFT; MERMIM, 2011).

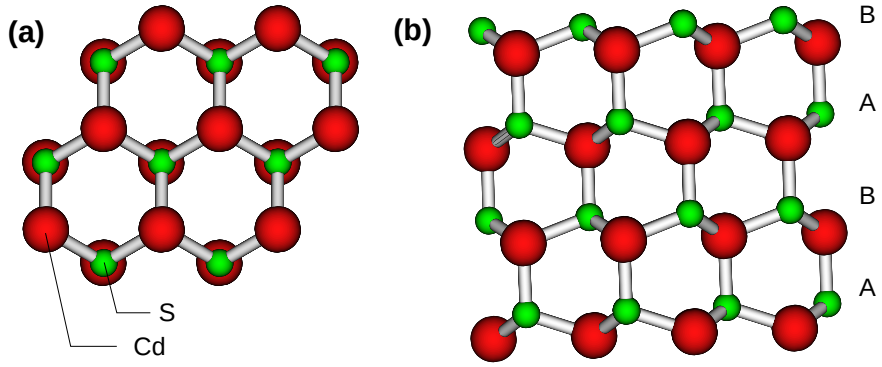


Figura 1.2: Estrutura wurtzita, (a) camadas hexagonais vistas de cima e, (b) vista lateral. Empilhamento com sequência ABABAB....

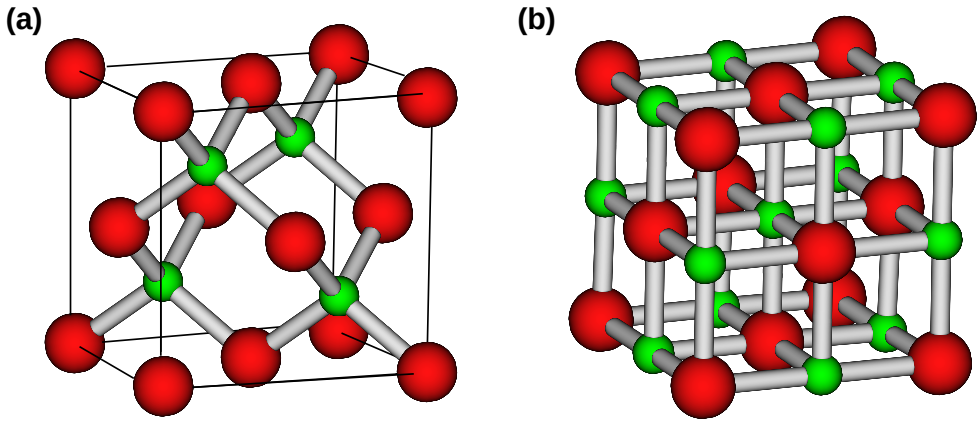


Figura 1.3: (a) Fase estrutural zinc blende e (b) fase estrutural rock salt do CdS. As esferas maiores (vermelhas) representam átomos de cádmio e as menores (verdes) átomos de enxofre.

Quando o CdS é sujeito à altas pressões tanto a estrutura *wurtzita* quanto a estrutura *zinc blende* sofrem uma transição de fase, dando lugar à estrutura que é conhecida como *rock salt* (EDWARDS; DRICKAMER, 1961; CORLL, 1964; TAN; LI; JI, 2011). A fase *rock salt* do CdS tem a mesma estrutura do cloreto do sódio (NaCl), que é uma estrutura cúbica de face centrada, figura 1.3 (b), com um número de vizinhos mais próximo igual a, 6.

Durante as últimas décadas estudos experimentais e teóricos de semicondutores em diversas escalas de tamanho tornaram significativamente importante, pois as propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais dependem explicitamente de características estruturais tais como

tamanho, forma e maneira na qual são organizados (JOSWIG; SPRINGBORG; SEIFERT, 2000; XIONG et al., 2002; BARNARD; XU, 2007). Assim, semicondutores em nanoescala tem despertado muita atenção nos últimos anos devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas incomuns e a grande variedade de aplicações que vão de diodos emissores de luz (COLVIN; SCHLAMP; ALIVISATOS, 1994), células solares (LEE et al., 2007), marcação biológica (JR et al., 1998), dentre outras. Entre esses semicondutores, o CdS que é do grupo IIB-VIA, tem se destacado como um dos mais importantes, por ter um gap direto considerável de 2.42 eV para o *bulk* de fase estrutural wurtzita (DHANAM et al., 2011) e de aproximadamente 3.53 eV para o *bulk* de fase estrutural *zinc blende* (CAO et al., 2006). Isso faz do CdS um semicondutor bem estável e com excelentes propriedades de luminescência (CAO et al., 2006). Desta maneira, nanoestruturas de CdS tais como nanofios, nanofitas, nanobastonetes (*nanorods*) dentre outros foram crescidos experimentalmete e aplicados em células fotovoltaicas, chaves fotônicas e dispositivos optoeletrônicos diversos (LEE et al., 2007; BARRELET; GREYTAK; LIEBER, 2004). Além disso, é observado que a presença de impurezas nesses semicondutores podem modificar as propriedades desses materiais. Por exemplo, Jin An e colaboradores (AN et al., 2011) notaram que o comportamento de trasporte em nanofitas de CdS são influenciados por ambientes com oxigênio. Williams (WILLIAMS, 1962) observou que a adsorção de oxigênio em superfícies de cristais de CdS forma um estado de carga aceitador na superfície do mesmo.

Todos estes resultados nos motivaram a estudar as propriedades eletrônicas e estruturais do CdS. Para isso usamos o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade, descrita no próximo capítulo (capítulo 2). Dessa forma foram estudados as diferentes fases que o CdS *bulk* pode se apresentar (*wurtzita*, *zinc blende*, *grafite* e *rock salt*) e o que mudaria nessas propriedades se essas diferentes fases forem constituídas por poucas camadas. Além disso, também estudamos a influência da presença de impurezas de oxigênio nessas nanoestruturas. Estes resultados são apresentados no capítulo 3.

2 *Metodologia*

2.1 Problema Quântico de Elétrons Interagentes

Para uma compreensão das propriedades de sólidos e moléculas é necessário analisar os problemas quânticos de sistemas de muitas partículas interagentes, dessa maneira é possível conhecer e entender melhor a estrutura eletrônica de átomos, moléculas, sólidos, etc. Nestes casos, estão presentes interações coulombianas entre pares de elétrons, pares de núcleos e também entre elétrons e núcleos. Nesta seção abordaremos a solução geral para estes sistemas a qual é dada pela solução aproximada da equação de Schrödinger. Discutimos também o *princípio variacional*, com o qual podemos, por exemplo, calcular a energia do estado fundamental, E_o, para um sistema descrito por um hamiltoniano $\hat{H}$, em que não podemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo. Com este princípio, é possível obter uma valor de energia para o estado fundamental que pode ser bem próximo do valor exato E_o.

Abordaremos uma aproximação com a qual podemos desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear, considerando que os núcleos têm massa muito maior que a massa dos elétrons, sendo assim, os mesmos podem ser considerados como partículas clássicas fixas. Tal aproximação é chamada de *aproximação de Born-Oppenheimer* (PEÑA, 1991). Dessa maneira o problema eletrônico reduz-se ao movimento dos elétrons num campo "externo" criado pelos núcleos fixos.

Conceitos, como o princípio da exclusão de Pauli, que traz como consequência a antissimetria para a função de onda eletrônica também são discutidos.

2.1.1 A Equação de Schrödinger

Para sistemas quânticos de muitas partículas tanto a solução do problema quanto o conhecimento e a determinação de propriedades fundamentais podem ser obtidos por meio da equação completa de Schrödinger para o sistema, que por sua vez, é constituído de núcleos e elétrons. Os elétrons de valência (elétrons "menos" presos aos núcleos), que são responsáveis pelas proprie-

dades químicas do sistema, movem-se com velocidades muito menores que a velocidade da luz, sendo, neste caso não-relativísticos. A equação de Schrödinger não-relativística dependente do tempo é (PEÑA, 1991):

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

em que $\vec{x}_i$ representa as coordenadas eletrônicas (com $\vec{x}_i=\vec{x}_i(\vec{r}_i,\sigma_i)$ no qual $\vec{r}_i$ são as coordenadas espaciais e σ_i as coordenadas de spin do i-ésimo elétron), $\vec{R}_A$ representa as coordenadas dos núcleos atômicos, $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano do sistema que é construído como a soma do operador energia cinética total $\hat{T}$ (energia cinética dos núcleos mais energia cinética dos elétrons), com o operador energia potencial total $\hat{V}$ (operador energia potencial coulombiano de interação: elétron-elétron, núcleo-elétron e núcleo-núcleo). Ambos os operadores energia cinética total $\hat{T}$ e o operador energia potencial total $\hat{V}$ são supostos independentes do tempo. Dessa forma a função de onda completa $\Psi(\vec{x}_i,\vec{R}_A,t)$ pode ser descrita como o produto de uma função das coordenadas $\psi(\vec{x}_i,\vec{R}_A)$ por uma função do tempo $\varphi(t)$ como:

$$\Psi(\vec{x}_i,\vec{R}_A,t)=\psi(\vec{x}_i,\vec{R}_A)\varphi(t). \tag{2.2}$$

Substituindo a equação (2.2) na equação (2.1), temos:

$$i\hbar\psi(\vec{x}_i,\vec{R}_A)\frac{d}{dt}\varphi(t)=\varphi(t)\hat{H}\psi(\vec{x}_i,\vec{R}_A), \tag{2.3}$$

usando a técnica de separação de variáveis, para resolver a equação (2.3), com constante de separação E obtemos

$$\hat{H}\psi(\vec{x}_i,\vec{R}_A)=E\psi(\vec{x}_i,\vec{R}_A) \tag{2.4}$$

e

$$\varphi(t)=e^{-i\frac{E}{\hbar}t}. \tag{2.5}$$

A equação (2.4) é a equação de Schrödinger independente do tempo, e a equação (2.5) nos fornece a parte temporal (a menos de uma constante multiplicativa) da função de onda total.

Para um sistema constituído de N elétrons localizados em $\vec{x}_i$, e M núcleos em $\vec{R}_A$, o hamiltoniano, desconsiderando a interação spin-órbita, e na ausência de campos externos é dado, em unidades atômicas, por (PERDEW; KURTH, 2003):

$$\hat{H}=-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2-\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{\nabla_A^2}{M_A}-\sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{|\vec{r}_i-\vec{R}_A|}+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}+\sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_AZ_B}{|\vec{R}_A-\vec{R}_B|}, \tag{2.6}$$

onde os termos do segundo membro referem-se, respectivamente, ao operador energia cinética para os elétrons $\hat{T}_e$, o operador energia cinética para os núcleos $\hat{T}_n$ (onde M_A é a massa dos núcleos em unidades atômicas), o operador energia potencial de atração núcleo-elétron $\hat{V}_{ne}$, o

operador energia potencial de repulsão elétron-elétron $\hat{V}_{ee}$, e por fim o operador energia potencial de repulsão núcleo-núcleo $\hat{V}_{nn}$. Assim podemos simplificar a notação para escrever o hamiltoniano da equação (2.6) como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \tag{2.7}$$

A equação de Schrödinger (2.4) é uma equação de autovalor, e possui soluções da forma,

$$\hat{H}\psi_k(\vec{x}_i, \vec{R}_A) = E_k\psi_k(\vec{x}_i, \vec{R}_A) \tag{2.8}$$

onde $\psi_k(\vec{x}_i, \vec{R}_A)$ representa a função de onda do k-ésimo estado do sistema, E_k o autovalor correspondente ao autoestado $\psi_k(\vec{x}_i, \vec{R}_A)$ e k o conjunto de números quânticos que especificam completamente o estado do sistema. Com exceção da evolução temporal do sistema dada pela equação (2.5), a função $\psi_k(\vec{x}_i, \vec{R}_A)$ contém toda informação que é possível conhecer sobre o sistema. Deste modo, uma vez conhecida a função de onda ψ, podemos calcular o valor esperado de qualquer operador $\hat{F}$, correspondente à grandeza física F, por meio da expressão:

$$F[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{\sigma_i}\int \psi^*\hat{F}\psi d\Omega}{\sum_{\sigma_i}\int \psi^*\psi d\Omega} \tag{2.9}$$

onde a soma se estende sobre todos os spins (discretos) e a integral se estende sobre todo o volume de configuração (contínuo) $d\Omega$, que é dado pelo produto $d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M$.O denominador da equação (2.9) é unitário se a função de onda for normalizada. De modo geral, a condição de normalização e também de ortogonalidade dessas funções podem ser tomadas como:

$$\langle\psi_k|\psi_l\rangle = \sum_{\sigma_i}\int \psi_k^*\psi_l d\Omega = \delta_{kl}, \tag{2.10}$$

onde δ_{kl} é a delta de Kronecker, que é igual a 1 se $k = l$ no caso em que os autoestados são normalizado e igual a 0 se $k \neq l$ para o caso em que os autoestados são ortogonais.

2.1.2 Princípio Variacional

Dado um sistema quântico qualquer (átomo, molécula, etc.), todas as propriedades de interesse desse sistema podem ser obtidas por meio da equação (2.9), uma vez conhecida a função de onda ψ_k, que por sua vez, é uma solução da equação de Schrödinger (2.8) desse sistema. Suponha dessa maneira, que precisamos calcular a energia do estado fundamental E_o de um dado sistema caracterizado por um hamiltoniano $\hat{H}$. De imediato nos deparamos com um problema, uma vez que na prática pouquíssimos sistemas atômicos, que são exceções triviais, têm solução exata da equação de Schrödinger. No entanto com o **princípio variacional**, podemos obter um

limite superior para a energia do estado fundamental E_o.

Assim, pode ser mostrado que a equação de Schrödinger é decorrente da condição de extremo do funcional

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{2.11}$$

em que $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano do sistema físico (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). Dessa forma o princípio variacional estabelece que para qualquer estado dinâmico $|\psi\rangle$ do sistema físico, descrito por $\hat{H}$, o valor médio de sua energia será igual ou maior do que a energia E_o do estado fundamental $|\psi_o\rangle$. De fato, seja a equação de Schrödinger para um estado $|\varphi_a\rangle$ normalizado qualquer, isto é,

$$\hat{H}|\varphi_a\rangle_a = E_a|\varphi_a\rangle. \tag{2.12}$$

Os autovetores de (2.12) formam, dessa maneira, um conjunto completo, $\{|\varphi_a\rangle\}$, de modo que é possível expandir qualquer vetor de estado $|\psi\rangle$ em termos destes vetores, logo

$$|\psi\rangle = \sum_a C_a|\varphi_a\rangle, \tag{2.13}$$

e supondo $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ na equação (2.11), isto resulta em

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_a\sum_b C_a^* C_b\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle = \sum_a |C_a|^2, \tag{2.14}$$

onde $0 \leq |C_a| \leq 1$ para qualquer a que seja. Assim da equação (2.11), temos que

$$E[\psi] = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_{a,b}\langle\varphi_a|\hat{H}|\varphi_b\rangle C_a^* C_b = \sum_{a,b} E_b\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle C_a^* C_b = \sum_a E_a|C_a|^2, \tag{2.15}$$

é uma relação exata, ou seja, $E[\psi]$ é uma soma ponderada dos autovalores de $\hat{H}$, para qualquer $|\psi\rangle$. Assim, para o estado fundamental sabemos que

$$E_o \leq E_a \tag{2.16}$$

para qualquer estado $|\varphi\rangle$, então

$$E[\psi] = \sum_a E_a|C_a|^2 \leq E_o\sum_a |C_a|^2 = E_o, \tag{2.17}$$

logo,

$$E[\psi] \geq E_o. \tag{2.18}$$

Como a função de onda exata ψ é, em geral, desconhecida, aproxima-se esta função de onda por uma função de onda aproximada $\tilde{\psi}$, que satisfaça as mesmas condições de contorno que a função de onda exata e possa representar a natureza física do problema. Assim, chegamos

a

$$E[\tilde{\psi}] \geq E_o. \tag{2.19}$$

Desse modo minimizando $E[\tilde{\psi}]$, isto é

$$E[\tilde{\psi}]_{min} = E[\tilde{\psi}_o] = \langle \tilde{\psi}_o | \hat{H} | \tilde{\psi}_o \rangle \tag{2.20}$$

chegamos a um valor próximo para a energia do estado fundamental, que pode ser o valor exato se a função de onda aproximada do estado fundamental $\tilde{\psi}_o$ for idêntica à função de onda exata ψ_o do estado fundamental, ou seja, se $\tilde{\psi}_o = \psi_o$.

2.1.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para um sistema quântico de muitas partículas constituídos de N elétrons e M núcleos interagentes, a equação de Schrödinger, equação (2.8), não pode ser resolvida de forma exata. É possível observar que, como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons é de se esperar que os mesmos se movam muito mais lentamente do que os elétrons. Logo é possível separar o movimento eletrônico do movimento nuclear, o que é quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica quântica à moléculas e cristais (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

A separação do movimento nuclear do eletrônico é baseada na aproximação de Born-Oppenheimer, que tem como ideia fundamental, justamente o fato de que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de tal maneira que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e dessa forma podem ser considerados fixos (BORN; OPPENHEIMER, 1927; BORN; HUANG, 1954). Com isso, considera-se com boa aproximação que os elétrons se movem em um campo gerado pelos núcleos fixos. Com base nessa aproximação vemos que o termo de energia cinética nuclear $\hat{T}_n$ em (2.7) é muito pequeno comparado aos outros termos de modo que, partindo da equação de Schrödinger[1] (2.8),

$$\hat{H}\psi(\vec{x}_i, \vec{R}_A) = E\psi(\vec{x}_i, \vec{R}_A), \tag{2.21}$$

podemos escrever o hamiltoniano do sistema, $\hat{H}$, como

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \longrightarrow \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = \hat{H}_T, \tag{2.22}$$

com $\hat{H}_T$, é o hamiltoniano total. Assim podemos escrever,

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn} \tag{2.23}$$

[1] o índice k foi omitido por simplicidade.

onde $\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$ é denominado hamiltoniano eletrônico, que tem a propriedade de comutar com $\{\mathbf{R}\}$ ($[\hat{H}_{ele}, \mathbf{R}]$=0) de forma que eles podem ter autoestados simultâneos, assim os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para particulares posições nucleares $\vec{R}_A$, de modo que:

$$\hat{H}_{ele}\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A) = \varepsilon_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A), \tag{2.24}$$

onde $\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)$ é a função de onda eletrônica e $\varepsilon_m(\vec{R}_A)$ a respectiva energia eletrônica. Podemos observar que a função de onda eletrônica e a respectiva energia eletrônica dependem de forma paramétrica das coordenadas fixas dos núcleos $\vec{R}_A$. Assim, da equação de Schrödinger (2.21), podemos escrever

$$\hat{H}_T\psi(\vec{x}_i, \vec{R}_A) = (\hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn})\psi(\vec{x}_i, \vec{R}_A) = E_m(\vec{R}_A)\psi(\vec{x}_i, \vec{R}_A), \tag{2.25}$$

e a energia total $E_m(\vec{R}_A)$ é então,

$$E_m(\vec{R}_A) = \varepsilon_m(\vec{R}_A) + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B<A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A + \vec{R}_B|}. \tag{2.26}$$

Com a aproximação de Born-Oppenheimer podemos considerar que $\psi(\vec{x}_i, \vec{R}_A)$ (a função de onda total do sistema) possa ser escrita como o produto:

$$\psi(\vec{x}_i, \vec{R}_A) = \psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A), \tag{2.27}$$

onde $\psi^n_m(\vec{R}_A)$ é a função de onda nuclear. Assim, substituindo esta função de onda na equação de Schrödinger (2.21), temos:

$$\begin{aligned}
\hat{H}\left(\psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)\right) &= E\left(\psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)\right), \\
\left(\hat{T}_n + \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn}\right)\left(\psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)\right) &= E\left(\psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)\right), \\
\hat{T}_n\left(\psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)\right) + E_m(\vec{R}_A)\left(\psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)\right) &= E\left(\psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)\right), \\
\hat{T}_n\left(\psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)\right) + \left(E_m(\vec{R}_A) - E\right)\left(\psi^n_m(\vec{R}_A)\psi^e_m(\vec{x}_i, \vec{R}_A)\right) &= 0,
\end{aligned} \tag{2.28}$$

onde $\hat{T}_n$ é dado das equações (2.6) e (2.7), por:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{\nabla^2_A}{M_A}. \tag{2.29}$$

Desse modo, o primeiro termo de (2.28), fica:

$$\hat{T}_n\left(\psi_m^n(\vec{R}_A)\psi_m^e(\vec{x}_i,\vec{R}_A)\right) = -\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{\nabla_A^2}{M_A}\left(\psi_m^n(\vec{R}_A)\psi_m^e(\vec{x}_i,\vec{R}_A)\right)$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{M_A}\Bigg\{\left(\nabla_A^2\psi_m^n(\vec{R}_A)\right)\psi_m^e(\vec{x}_i,\vec{R}_A) + 2\left(\nabla_A\psi_m^n(\vec{R}_A)\right)\left(\nabla_A\psi_m^e(\vec{x}_i,\vec{R}_A)\right) + \psi_m^n(\vec{R}_A)\left(\nabla_A^2\psi_m^e(\vec{x}_i,\vec{R}_A)\right)\Bigg\} \quad (2.30)$$

considerando $\psi_m^e(\vec{x}_i,\vec{R}_A)$ varie pouco quando as coordenadas nucleares variam, tanto o segundo quanto o terceiro termo entre parêntese no segundo membro da expressão anterior podem ser desprezados. Desta maneira a equação (2.28), fica:

$$-\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{M_A}\left(\nabla_A^2\psi_m^n(\vec{R}_A)\right)\psi_m^e(\vec{x}_i,\vec{R}_A) + \left(E_m(\vec{R}_A) - E\right)\psi_m^n(\vec{R}_A)\psi_m^e(\vec{x}_i,\vec{R}_A) = 0. \quad (2.31)$$

Logo, após multiplicá-la por $\psi_{m'}^{e*}(\vec{x}_i,\vec{R}_A)$ e integrá-la em todas as coordenadas eletrônicas, obtemos:

$$\left(-\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{M_A}\nabla_A^2 + E_m(\vec{R}_A)\right)\psi_m^n(\vec{R}_A) = E\,\psi_m^n(\vec{R}_A), \quad (2.32)$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos, isto é,

$$\hat{H}_{nucl}\,\psi_m^n(\vec{R}_A) = E\,\psi_m^n(\vec{R}_A), \quad (2.33)$$

com

$$\hat{H}_{nucl} = -\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{M_A}\nabla_A^2 + E_m(\vec{R}_A) = \hat{T}_n + E_m(\vec{R}_A) \quad (2.34)$$

em que $E_m(\vec{R}_A)$, que é a energia eletrônica dada por (2.26), é agora usada como um potencial efetivo para o hamiltoniano nuclear,

$$V_{ef}(\vec{R}_A) = E_m(\vec{R}_A). \quad (2.35)$$

Em resumo, a aproximação de Born-Oppenheimer consiste em supor que a função de onda total possa se escrita como o produto da função de onda nuclear com a função de onda eletrônica, equação (2.27), e tratar a energia eletrônica total como um potencial efetivo para o hamiltoniano nuclear, equação (2.35). Dessa forma, sua principal função é separar a equação de Schrödinger (2.21), em uma equação eletrônica, (2.24), e uma equação nuclear, (2.33).

Em geral, a grande maioria de estudos teóricos utiliza a aproximação de Born-Oppenheimer,

e o mesmo ocorre neste trabalho. Sendo assim, de agora em diante consideraremos somente o problema eletrônico dos sistemas em questão.

2.1.4 Antissimetria da Função de Onda Eletrônica

Na subseção anterior obtivemos uma equação eletrônica e outra nuclear através da aproximação de Born-Oppenheimer. O hamiltoniano eletrônico, $\hat{H}_{ele}$, independe das coordenadas de spin dos elétrons, no entanto, devemos incluir o spin do elétron em sua função de onda para descrevê-lo completamente. Isto foi feito quando utilizamos $\vec{x}_i = \vec{x}(\vec{r}_i, \sigma)$ como o conjunto de coordenadas espaciais e de spin. Uma vez que o hamiltoniano depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons, nenhuma alteração ocorre na solução da equação (2.24).

Para um sistema eletrônico com um elétron apenas, podemos criar um spin-orbital, $\chi_j(\vec{x})$, que leva em conta a função de onda espacial para o mesmo estado j, que designaremos por $\Phi_j(\vec{r})$, e uma função de spin, $\alpha(\sigma)$ para spin *up* ou $\beta(\sigma)$ para spin *down*. Dessa forma,$\chi_j(\vec{x})$ é dada pelo produto:

$$\chi_j(\vec{x}) = \Phi_j(\vec{r})\alpha(\sigma) \text{ ou } \chi_j(\vec{x}) = \Phi_j(\vec{r})\beta(\sigma), \tag{2.36}$$

onde $\alpha(+\frac{1}{2}) = \beta(-\frac{1}{2}) = 1$ e $\alpha(-\frac{1}{2}) = \beta(+\frac{1}{2}) = 0$.

Para sistemas de muitos elétrons deve-se impor o *princípio da exclusão de Pauli*, que diz que um orbital espacial $\Phi_j(\vec{r})$ pode ser ocupado por no máximo dois elétrons ou, de forma equivalente, um spin-orbital $\chi_j(\vec{x})$, pode ser ocupado por apenas um elétron (SZABO; OSTLUND, 1996). Com isso, a troca de coordenadas, sendo ela espacial ou de spin, de quaisquer dois elétrons implica uma mudança de sinal na função de onda, ou seja,

$$\psi(\vec{x}_1, \cdots, \vec{x}_i, \cdots, \vec{x}_j, \cdots, \vec{x}_N) = -\psi(\vec{x}_1, \cdots, \vec{x}_j, \cdots, \vec{x}_i, \cdots, \vec{x}_N). \tag{2.37}$$

Na aproximação conhecida como o potencial médio efetivo, onde a interação elétron-elétron é tratada de forma média, ou na aproximação do elétron independente, em que a interação elétron-elétron pode ser desprezada, a função de onda de N-elétrons, $\psi(\vec{x})$, pode ser escrita através do chamado *produto de Hartree* (HARTREE, 1928) dado por:

$$\psi(\vec{x}) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\cdots\chi_N(\vec{x}_N), \tag{2.38}$$

onde $\chi_i(\vec{x}_i)$ são funções de onda de um-elétron, em que $\vec{x}_i$ é designado pelo spin-orbital χ_i. É possível observar que essa função de onda, equação (2.38), não satisfaz o princípio da antissimetria, tratando os elétrons como se fossem distinguíveis. E também representa um sistema de N-elétrons completamente não correlacionados.

Levando em conta a indistinguibilidade dos elétrons, *Slater* propôs uma maneira de antissimetrizar os produtos de Hartree (SLATER, 1929). Isso é feito escrevendo a função de onda de N-elétrons como uma combinação linear de todos os $N!$ produtos de Hartree. Essa combinação linear pode ser colocada na forma de um determinante, conhecido como *determinante de Slater*, do sistema de N elétrons,

$$\psi(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \tag{2.39}$$

onde cada linha representa as coordenadas de um elétron e cada coluna um spin-orbital. Trocando duas linhas quaisquer do determinante implica na troca de coordenadas de dois elétrons, consequentemente, pelas regras de determinantes, o sinal do mesmo é invertido, satisfazendo assim o princípio da antissimetria. Além disso, no caso de dois elétrons com spin-orbital iguais implica em duas colunas iguais no determinante, que zera o mesmo, o que também satisfaz o princípio da exclusão de Pauli (somente um elétron pode ocupar um spin-orbital).

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma teoria que tem origem nos artigos de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) e Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965), e é atualmente uma das teorias mais populares nos estudos de diversos materiais. O sucesso dessa teoria foi tão grande que concedeu a Walter Kohn e John Pople o Prêmio Nobel de Química de 1998.

Através da DFT é possível descrever o problema quântico de muitos corpos usando uma densidade eletrônica como variável básica, ao invés da função de onda. Desta maneira reduz-se um problema de $3N$ variáveis (três coordenadas espaciais para cada um dos N elétrons) para N problema de três variáveis (três coordenadas espaciais apenas).

A densidade eletrônica é definida como a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons em um elemento de volume $d\vec{r}_1$, em torno do ponto $\vec{r}_1$,

$$n(\vec{r}_1) = N \int d\vec{r}_2 \int \vec{r}_3 \cdots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{x}_i)|^2, \tag{2.40}$$

onde o fator N leva em conta o fato de os elétrons serem indistinguíveis, uma vez que a integral representa somente a probabilidade de encontrar um dado elétron no volume $d\vec{r}_1$.

O artigo de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) nos assegura, por meio de dois teoremas fundamentais, que podemos usar essa densidade eletrônica sem perda de formalismo nas descrições das propriedades dos materiais. Estes teoremas são mostrados a seguir.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn demonstra justamente que a densidade eletrônica pode ser usada como função básica que caracteriza de forma única o sistema. Assim, por meio do princípio variacional, encontra-se a densidade eletrônica que caracteriza o estado de menor energia do sistema. A partir desta função pode-se encontrar o potencial externo que está relacionado univocamente com a distribuição da densidade eletrônica. Em outras palavras podemos enunciar o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn:

Teorema 1: *Para um sistema formado por um número arbitrário de elétrons, o potencial externo, $v(\vec{r})$, sentido pelos mesmos é determinado univocamente pela densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, $v(\vec{r})$ é um funcional único de $n_o(\vec{r})$* (HOHENBERG; KOHN, 1964).

A prova deste teorema é relativamente simples. Seja um dado sistema no estado ψ caracterizado pelo hamiltoniano com um potencial externo $v(\vec{r})$,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \tag{2.41}$$

onde $\hat{T}$ é o operador energia cinética, $\hat{U}$ é o operador de interação elétron-elétron, e $\hat{V}$ é dado por:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} v(\vec{r}_i). \tag{2.42}$$

Assumindo também que exista outro potencial $v'(\vec{r})$, com estado fundamental ψ', caracterizado dessa maneira por $\hat{H}'$. Por hipótese, admitimos que os dois potenciais levam à mesma densidade eletrônica $n_o(\vec{r})$. Deste modo, pelo teorema variacional descrito na seção 2.1, temos que:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \tag{2.43}$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle, \tag{2.44}$$

ou então,

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle, \tag{2.45}$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle. \tag{2.46}$$

Podemos escrever,

$$\begin{aligned}
\langle\psi'|\hat{H}|\psi'\rangle &= \langle\psi'|\hat{T}+\hat{U}+\hat{V}|\psi'\rangle \\
&= \langle\psi'|\hat{T}+\hat{U}+\hat{V}+\hat{V}'-\hat{V}'|\psi'\rangle \\
&= \langle\psi'|\hat{T}+\hat{U}+\hat{V}'|\psi'\rangle+\langle\psi'|\hat{V}-\hat{V}'|\psi'\rangle \\
\langle\psi'|\hat{H}|\psi'\rangle &= \langle\psi'|\hat{H}'|\psi'\rangle+\langle\psi'|\hat{V}-\hat{V}'|\psi'\rangle. \qquad (2.47)
\end{aligned}$$

Assim, substituindo a equação (2.47) em (2.43) obtemos

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle < \langle\psi'|\hat{H}'|\psi'\rangle+\langle\psi'|\hat{V}-\hat{V}'|\psi'\rangle. \qquad (2.48)$$

Da expressão (2.40) podemos escrever a densidade eletrônica $n_o(\vec{r})$ como,

$$n_o(\vec{r}) = N\int d\vec{r}_1\int d\vec{r}_2\cdots\int d\vec{r}_N\,\psi^*(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N)\psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N). \qquad (2.49)$$

Dessa maneira usando a equação (2.42), podemos escrever

$$\begin{aligned}
\langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle &= \sum_{i=1}^{N}\langle\psi|v(\vec{r}_i)|\psi\rangle \\
&= \sum_{i=1}^{N}\int d\vec{r}_1\cdots\int d\vec{r}_N\,\psi^*(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N)v(\vec{r}_i)\psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N). \qquad (2.50)
\end{aligned}$$

Escrevendo $v(\vec{r}_i) = \int d\vec{r}\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)v(\vec{r})$, e substituindo em (2.50) obtemos,

$$\begin{aligned}
\langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle &= \sum_{i=1}^{N}\int d\vec{r}_1\cdots\int d\vec{r}_N\int d\vec{r}\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)v(\vec{r})\psi^*\psi \\
&= \sum_{i=1}^{N}\int d\vec{r}\int d\vec{r}_1\cdots\int d\vec{r}_i\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)v(\vec{r})\cdots\int d\vec{r}_N\,\psi^*\psi. \qquad (2.51)
\end{aligned}$$

Logo, como a densidade eletrônica pode ser escrita como

$$n(\vec{r}) = \langle\psi|\sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)|\psi\rangle, \qquad (2.52)$$

temos que

$$\langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}. \qquad (2.53)$$

E analogamente:

$$\langle\psi'|\hat{V}-\hat{V}'|\psi'\rangle = \int n(\vec{r})\left[v(\vec{r})-v'(\vec{r})\right]d\vec{r}. \qquad (2.54)$$

Da mesma maneira, repetindo os mesmos processos, agora para a equação (2.44) obtemos,

$$\langle\psi'|\hat{H}'|\psi'\rangle < \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle+\langle\psi|\hat{V}'-\hat{V}|\psi\rangle, \qquad (2.55)$$

com

$$\langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle = \int n(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) - v'(\vec{r}) \right] d\vec{r}. \tag{2.56}$$

Logo, as equações (2.48) e (2.55) podem ser escritas, respectivamente, como

$$E < E' + \int n(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) - v'(\vec{r}) \right] d\vec{r}, \tag{2.57}$$

$$E' < E + \int n(\vec{r}) \left[v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) \right] d\vec{r}, \tag{2.58}$$

que somadas nos levam à inconsistência

$$E + E' < E' + E. \tag{2.59}$$

Obtemos uma solução absurda decorrente do fato de termos assumido que dois potenciais diferentes geram a mesma densidade eletrônica. Para evitar o absurdo, concluímos que a unicidade de $n(\vec{r})$ exige considerar $\psi = \psi'$. Por fim, através do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, concluímos que, uma vez que o hamiltoniano do sistema fica definido conhecendo o potencial $v(\vec{r})$ gerado pelos núcleos, é possível determinar a função de onda do sistema. Logo, vemos que existe uma relação direta entre a densidade eletrônica do estado fundamental com a função de onda para o mesmo estado. Portanto, assim como a função de onda do estado fundamental, a densidade eletrônica do mesmo estado deve conter as mesmas informações do sistema, ou seja, a função de onda é um funcional da densidade eletrônica n_o, $\psi[n_o]$. Consequentemente, qualquer observável físico, $\hat{O}$, é um funcional de n_o, de forma que:

$$O = \langle \psi[n_o] | \hat{O} | \psi[n_o] \rangle = O[n_o]. \tag{2.60}$$

Então o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn garante que a função de onda do estado fundamental, e consequentemente o valor esperado de todos os observáveis no mesmo estado são funcionais únicos da densidade eletrônica do estado fundamental. Entretanto, como saber se uma determinada densidade é a densidade do estado fundamental? A resposta é dada pelo segundo teorema de Hohenberg-Kohn, que garante a existência de um princípio variacional para a energia eletrônica total. Assim o segundo teorema pode ser enunciado como:

Teorema 2: *A energia do estado fundamental é mínima para a densidade eletrônica n_o exata.*

A energia total de um dado sistema (que não seja o estado fundamental) é dada por:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \end{aligned} \tag{2.61}$$

Fazendo $\langle\psi|\hat{T}+\hat{U}|\psi\rangle = F[n]$, um funcional universal, que é válido para qualquer sistema coulombiano de N elétrons, temos:

$$E[n] = F[n] + \langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle, \tag{2.62}$$

dessa mesma forma, para o estado fundamental temos:

$$E[n_o] = F[n_o] + \langle\psi_o|\hat{V}|\psi_o\rangle. \tag{2.63}$$

Como n_o determina ψ_o e n determina ψ, assumindo que tanto n_o quanto n são determinados por um potencial externo, então podemos aplicar o teorema variacional, isto é,

$$\begin{aligned} E[\psi_o] &< E[\psi], \\ \langle\psi_o|\hat{T}+\hat{U}|\psi_o\rangle + \langle\psi_o|\hat{V}|\psi_o\rangle &< \langle\psi|\hat{T}+\hat{U}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle, \\ F[n_o] + \langle\psi_o|\hat{V}|\psi_o\rangle &< F[n_o] + \langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle, \\ E[n_o] &< E[n]. \end{aligned} \tag{2.64}$$

Portanto se $F[n]$ for conhecido, o problema de determinar a energia do estado fundamental e a densidade para um dado potencial externo poderá ser resolvido, pois requer a minimização desta energia. Neste contexto surge as equações de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965). Em seu trabalho eles propõe uma maneira para a obtenção dos operadores como função da densidade eletrônica.

2.2.2 As Equações de Kohn-Sham

A ideia fundamental de Kohn-Sham é que é possível transformar o problema de N elétrons interagentes em um problema de N equações de um-elétron. Assim, substitui-se um problema de $3N$ variáveis para um de N equações de uma-partícula, isto é, de $3N$ variáveis para N equações de três variáveis. Isto é feito baseado na ideia principal de Kohn-Sham de que a a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema interagente pode ser representada pela densidade de um sistema auxiliar de partículas não interagentes submetidas à um potencial efetivo, V_{KS}. Deste modo, sendo a energia total do sistema de partículas interagentes dada por:

$$E[n] = \langle\psi|\hat{T}+\hat{U}+\hat{V}|\psi\rangle = T[n] + U[n] + V[n], \tag{2.65}$$

onde $\hat{T}$ é o operador energia cinética dos elétrons, $\hat{U}$ é o operador energia potencial de repulsão elétron-elétron, e $\hat{V}$ é o operador energia potencial de interação núcleo-elétron. No método de Kohn-Sham $T[n]$ pode ser escrito como a soma de dois termos: $T_s[n]$, que é a energia cinética

exata de um sistema de N elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo, com densidade de elétrons igual à densidade do sistema real; e $T_c[n]$, a energia cinética (não-clássica) que inclui os efeitos de correlação. Da mesma maneira o funcional $U[n]$ também pode ser dividido em três partes: $U_H[n]$, a energia de interação eletrostática clássica (também chamada de energia de Hartree); a parte não-clássica $U_x[n]$ que é o termo de troca, também chamado de *exchange*; e o termo $U_c[n]$ que é o potencial devido à correlação. Os funcionais $U_H[n]$ e $U_x[n]$ são dados por:

$$U_H[n] = \frac{1}{2}\int\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' \tag{2.66}$$

e

$$U_x[n] = -\frac{1}{2}\sum_{jk}\int\int \frac{\phi_j^*(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')\phi_k(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' \tag{2.67}$$

onde $\phi(\vec{r})$ são autoestados de uma-partícula. O termo $U_c[n]$ é desconhecido. Da equação (2.65) temos que,

$$E[n] = T_s[n] + T_c[n] + U_H[n] + U_x[n] + U_c[n] + V[n], \tag{2.68}$$

que pode ser escrita como

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + V[n] + E_{xc}[n] \tag{2.69}$$

onde E_{xc} é definido como a energia de troca-correlação,

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + U_x[n] + U_c[n] \tag{2.70}$$

de modo que os termos de correções de troca e correlação que é a consequência dos efeitos de muitos corpos são colocados neste único termo, $E_{xc}[n]$, que é o único termo desconhecido em (2.69). De algum modo, se conhecêssemos o funcional $E_{xc}[n]$, a energia total e a densidade eletrônica do estado fundamental poderiam ser determinadas. Isso seria feito com base nos teoremas de Hohenberg-Kohn, de que a energia total do estado fundamental é obtida através da minimização da equação (2.69) em relação à densidade eletrônica, levando em conta a ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes como vínculo:

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij}. \tag{2.71}$$

A energia mínima do sistema é obtida realizando uma variação em relação aos orbitais $\{\phi^*\}$, com a restrição de manter fixo o número de elétrons do sistema igual a N. Desse modo fazemos a condição de vínculo em termos das funções de onda de um-elétron, ao invés de utilizar a

variação em termos da densidade eletrônica:

$$\frac{\delta}{\delta\phi^*(\vec{r})}\left\{E-\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i\int\phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r}\right\}=0 \tag{2.72}$$

em que ε_i é o multiplicador de lagrange associado ao orbital de um-elétron ϕ_i. A partir das equações (2.69) e (2.72) podemos escrever

$$\frac{\delta E[n]}{\delta\phi^*(\vec{r})}=\frac{\delta T_s[n]}{\delta\phi^*(\vec{r})}+\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta\phi^*(\vec{r})}\left[\frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})}+\frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})}+\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}\right], \tag{2.73}$$

com a densidade eletrônica para o sistema auxiliar

$$n_s(\vec{r})=\sum_j\phi_j^*\phi_j. \tag{2.74}$$

A forma de $T_s[n]$ é conhecida e dada por:

$$T_s[n]=-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\int d\vec{r}\phi_i^*(\vec{r})\nabla^2\phi_i(\vec{r}). \tag{2.75}$$

Aplicando as regras de derivadas de um funcional, as equações (2.74) e (2.75) ficam:

$$\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta\phi_i^*(\vec{r})}=\phi_i(\vec{r}), \tag{2.76}$$

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta\phi_i^*(\vec{r})}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_i(\vec{r}). \tag{2.77}$$

Agora para os termos que envolve os multiplicadores de lagrange temos,

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*(\vec{r})}\left[\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i\int\phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r}\right]=\varepsilon_i\phi_i. \tag{2.78}$$

Com isso, substuindo as equações (2.78), (2.77), (2.76) e (2.73) na equação (2.72) chegamos à,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r})+\left[\frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})}+\frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})}+\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}\right]\phi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\phi_i(\vec{r}). \tag{2.79}$$

Fazendo $\frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})}=v_H(\vec{r})$, $\frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})}=v(\vec{r})$ e $\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}=v_{xc}(\vec{r})$, a equação anterior pode ser escrita como:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r})+\left[v(\vec{r})+v_H(\vec{r})+v_{xc}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\phi_i(\vec{r}). \tag{2.80}$$

O índice i é referente a um estado específico do sistema de elétrons não interagentes. Vemos assim, que é possível obter a densidade eletrônica de um sistema de elétrons interagentes sob um potencial $v(\vec{r})$ pela solução da equação de um sistema não interagente sujeito a um potencial

$v_s(\vec{r})$. Assim, para o sistema auxiliar temos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}), \tag{2.81}$$

$$n(\vec{r}) \equiv n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\vec{r})|^2, \tag{2.82}$$

onde fizemos $v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) = v_s(\vec{r})$. As equações (2.81) e (2.82) são chamadas de equações de Kohn-Sham. Essas equações devem ser resolvidas de forma autoconsistente, uma vez que o problema é não linear ($v_H(\vec{r})$ e $v_{xc}(\vec{r})$ dependem de $n(\vec{r})$ que, por sua vez, depende de $\phi_i(\vec{r})$). O procedimento autoconsistente é uma maneira prática para resolver essas equações e consiste em: assumir uma densidade eletrônica de início; com a densidade em mãos calcula-se o potencial efetivo $v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$; encontrado $v_s(\vec{r})$ resolve-se a equação de Kohn-Sham (2.81) e encontra os autoestados $\phi_i(\vec{r})$ e os autovalores ε_i; e por fim encontra-se a nova densidade eletrônica por meio da equação (2.82), esta será usada como a densidade de entrada para a próxima interação até que a autoconsistência seja atingida. Existem muitos critérios a serem usados como critério de convergência. Um destes critérios é exigir que a diferença entre as duas últimas densidades seja menor que um valor previamente estipulado. A figura 2.1 mostra um esquema deste processo autoconsistente.

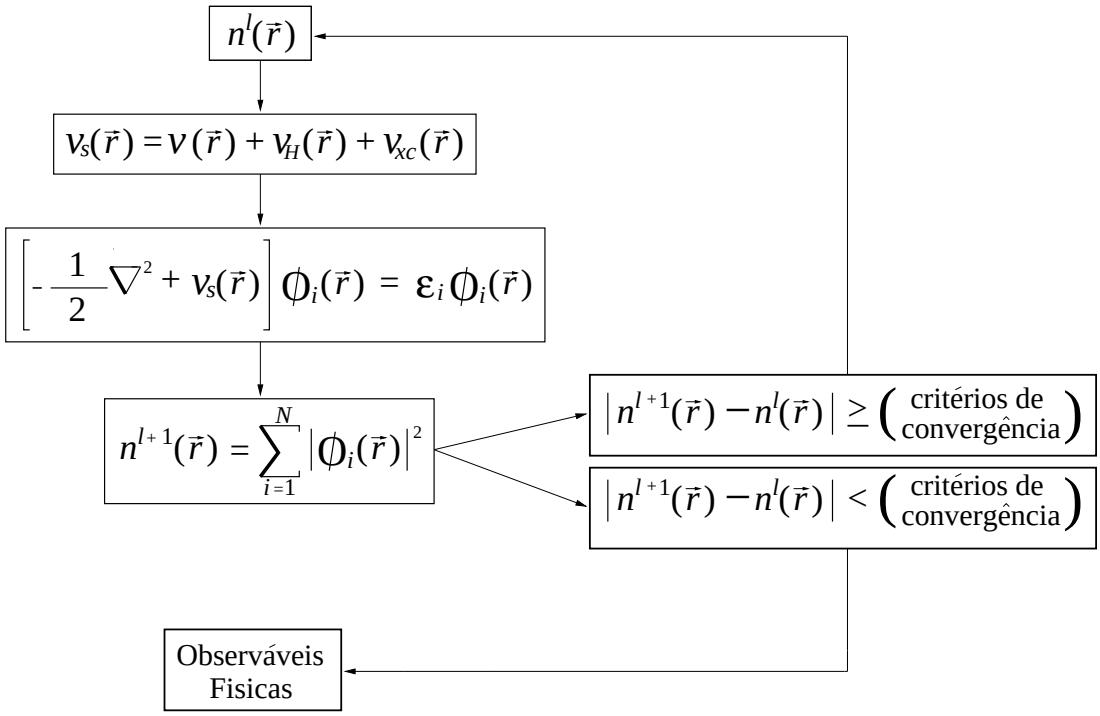


Figura 2.1: Esquema do ciclo autoconsistente

Toda a teoria mostrada nesta seção, até aqui, é formalmente exata. Porém, seu uso requer o conhecimento do termo de energia de troca-correlação, $E_{xc}[n]$, equação (2.70). No entanto,

não existe uma solução fechada para este termo, o que nos leva a procurar aproximações para o mesmo. No próximo item desta seção discutiremos algumas destas aproximações.

2.2.3 Aproximações para o funcional de troca-correlação

Para que as equações de Kohn-Sham possam ser resolvidas é necessário fazer aproximações para o termo de $E_{xc}[n]$, uma vez que o termo explícito deste funcional não é conhecido, como foi dito anteriormente. Dentre as várias aproximações existentes, as mais usadas são conhecidas como Aproximação da Densidade Local (LDA)[2] e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)[3] e são as que discutiremos a seguir.

Aproximação da Densidade Local (LDA)

A LDA é uma aproximação bastante comum que foi proposta por Kohn e Sham em 1965 (KOHN; SHAM, 1965). Nesta aproximação o termo de troca-correlação é baseada num gás de elétrons. Desta forma, Kohn e Sham afirmam que, em seus limites, sólidos podem geralmente serem considerados como um gás homogêneo de elétrons. Assim, assumi-se que o funcional para a energia de troca-correlação para o gás de elétrons homogêneo de densidade $n(\vec{r})$ no ponto $\vec{r}$ seja igual ao funcional da energia de troca-correlação para o gás homogêneo que tem a mesma densidade. Ainda supõe-se, nessa aproximação, que $n(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto $\vec{r}$. Assim podemos escrever a energia de troca-correlação como:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}\big(n(\vec{r})\big)d\vec{r}, \tag{2.83}$$

onde $\varepsilon_{xc}\big(n(\vec{r})\big)$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás homogêneo de densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Das equações (2.79) e (2.80) podemos escrever

$$V_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \frac{d}{dn(\vec{r})}\Big[n(\vec{r})\varepsilon_{xc}\big(n(\vec{r})\big)\Big], \tag{2.84}$$

que nos leva à

$$V_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \varepsilon_{xc}\big(n(\vec{r})\big) + n(\vec{r})\frac{d\varepsilon_{xc}\big(n(\vec{r})\big)}{dn(\vec{r})}. \tag{2.85}$$

Podemos expressar a densidade em termos da distância média entre elétrons, r_s (em unidades atômicas, a_o), como:

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3}. \tag{2.86}$$

Como a densidade varia suavemente, podemos considerar n como o seu valor médio. Com isso

[2] Do inglês - *Local Density Approximation.*
[3] Do inglês - *Generalized Gradient Approximation.*

a equação (2.85) fica,

$$\begin{aligned} V_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] &= \varepsilon_{xc}(r_s) + \frac{3}{4\pi r_s^3}\left(-\frac{4\pi r_s^4}{9}\right)\frac{d\varepsilon_{xc}(r_s)}{d|\vec{k}+\vec{G}r_s} \\ &= \varepsilon_{xc}(r_s) - \frac{r_s}{3}\frac{d\varepsilon_{xc}(r_s)}{dr_s} \end{aligned} \tag{2.87}$$

Existem muitas propostas para o termo de troca-correlação por elétron, ε_{xc}, e qualquer que seja a parametrização, na aproximação LDA, este termo pode ser dividido em duas partes, o que resulta em:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\left[\varepsilon_x\big(n(\vec{r})\big) + \varepsilon_c\big(n(\vec{r})\big)\right]d\vec{r}, \tag{2.88}$$

onde o termo $E_x[n(\vec{r})]$ está relacionado ao princípio da exclusão de Pauli (energia de troca) e o termo $E_c[n(\vec{r})]$ é devido às correlações (energia de correlação). A energia de troca por elétron do gás homogêneo de elétrons de densidade $n(\vec{r})$, $\varepsilon_x\big(n(\vec{r})\big)$, pode ser calculada usando o método de Hartree-Fock (HARTREE, 1928; FOCK, 1930a, 1930b),

$$\varepsilon_x^{LDA}\big(n(\vec{r})\big) = -\frac{3}{4}e^2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{4}{3}}, \tag{2.89}$$

que resulta em

$$E_x^{LDA}[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4}e^2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\int n(\vec{r})^{\frac{4}{3}}d\vec{r}. \tag{2.90}$$

O termo de correlação é mais complexo e não pode ser determinado exatamente. No entanto, Cerpeley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) fizeram cálculos a partir do método de Monte Carlo Quântico para o gás homogêneo de elétrons interagentes e obtiveram valores com alta precisão para $\varepsilon_c\big(n(\vec{r})\big)$.

A LDA é uma aproximação de grande importância e vem sendo muito utilizada em cálculos, por exemplo, de estrutura de bandas e energia total na Física do Estado Sólido. Esta aproximação, em geral, subestima a energia de correlação, porém, superestima a energia de troca, consequentemente, embora não esperado, isto resulta em um bom valor para a energia de troca-correlação. Entretanto, ela não é uma boa aproximação se a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, isto é, se $n(\vec{r})$ variar muito em relação a $\vec{r}$. Casos como este nos leva à Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), vista a seguir.

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Para casos em que a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, não é um boa aproximação calcular a energia de troca-correlação utilizando a densidade do gás de elétrons

uniforme. Desse modo, um refinamento do método LDA é possível, expressando o funcional de troca e correlação $E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. Assim, o funcional conterá informações sobre essa não uniformidade da densidade eletrônica. Essa aproximação é conhecida como GGA e sua fórmula para o funcional de troca-correlação é dada por:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\big). \tag{2.91}$$

Há várias propostas para o funcional E_{xc}^{GGA}. As mais utilizadas atualmente são baseadas nos trabalhos de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

2.2.4 Cálculo da Energia Total

A energia total é obtida através do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham em função dos autovalores ε_i utilizando a expressão (2.66), podemos escrever a equação de Kohn-Sham (2.80) como,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \tag{2.92}$$

Fazendo uma multiplicação à esquerda por ϕ_i^*, integrando em todo o espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados obtemos,

$$\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i = T_o[n(\vec{r})] + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \int\int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int v_{xc}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}. \tag{2.93}$$

Comparando esta expressão com o funcional de energia dado por:

$$E[n(\vec{r})] = T_o[n(\vec{r})] + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{2.94}$$

terenos assim,

$$E[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i - \frac{1}{2}\int\int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \Big[\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] - v_{xc}\big(n(\vec{r})\big) \Big] d\vec{r}, \tag{2.95}$$

que é a energia total em função dos autovalores de Kohn-Sham, ε_i.

2.2.5 Base de Ondas Planas

No estudo de Física da Matéria Condensada é comum expandir as funções de onda ϕ_i em termos de ondas planas para se resolver as equações de Kohn-Sham (2.81) e (2.82). Esse conjunto de ondas planas é chamado de base de ondas planas que, dentre as várias bases existentes, é a que usaremos neste trabalho.

A expansão em termos de ondas planas é feita utilizando-se do teorema de Bloch, no caso em que o sistema em questão for periódico. Neste caso, o teorema de Bloch diz que uma dada função de onda, ϕ_i por exemplo, pode ser escrita como o produto de uma onda plana com uma função que possui a periodicidade da rede (ASHCROFT; MERMIM, 2011):

$$\phi_i = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}), \tag{2.96}$$

onde $u_i(\vec{r})$ é o termo que carrega a tal periodicidade. Este, pode ser expandido usando uma base discreta de ondas planas,

$$u_i = \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \tag{2.97}$$

Logo, substituindo (2.97) em (2.96), vemos que a função de onda ϕ_i pode ser escrita como:

$$\phi_i = \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \tag{2.98}$$

onde $\vec{G}$ são os vetores da rede recíproca e é definido de tal forma que,

$$\vec{G}\cdot\vec{T} = 2\pi m, \tag{2.99}$$

em que $\vec{T}$ é o vetor de translação da rede cristalina e m um número inteiro. Estes vetores $\vec{G}$, permitem a expansão em ondas planas para os vetores da rede recíproca sendo necessário um número infinito dos mesmos para formarem uma base completa. Entretanto, os coeficientes $C_i(\vec{G})$ das funções de onda decrescem com o aumento de $|\vec{k}+\vec{G}|$. Dessa maneira levando-se em conta somente os coeficientes $C_i(\vec{G})$ mais importantes, podemos truncar a base de ondas planas por meio de uma energia de corte, E_{cut}. Essa energia está relacionada com os coeficientes $C_i(\vec{G})$ através de $|\vec{k}+\vec{G}|$ de modo a satisfazer a relação,

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2 < E_{cut}. \tag{2.100}$$

Dessa maneira a base de ondas planas é formada por aquelas ondas que possuem energia menores que a energia de corte previamente estabelecida. A base de ondas planas por ser uma base relativamente simples, flexível e de fácil implementação computacional, uma vez que pode ser controlada por um único parâmetro (a energia de corte), faz com que sua utilização seja muito vantajosa.

2.2.6 Método do Pseudopotencial

Quando expandimos as funções de onda em uma base discreta de ondas planas, nos deparamos com um problema que dificulta muito os cálculos, que é o grande número de ondas planas que são necessárias para descrever determinadas regiões atômicas. Isto exige um tempo computacional inviável para a maioria dos sistemas estudados. O método do pseudopotencial foi desenvolvido como uma alternativa para tornar estes cálculos mais acessíveis.

Podemos começar com o fato de que a configuração eletrônica de um átomo pode ser dividida em dois grupos: os elétrons de caroço e os elétrons de valência. A figura 2.2 ilustra a situação. Os elétrons de caroço são aqueles que estão mais próximos do núcleo atômico, que devido ao forte potencial sentido pelos mesmos, suas funções de onda praticamente não se alteram ao serem colocado em diferentes ambientes químicos, consequentemente eles não participam de ligações químicas. Já os elétrons de valência estão mais afastados do núcleo e sentem mais fracamente seu potencial, sendo assim, responsáveis pelas ligações químicas.

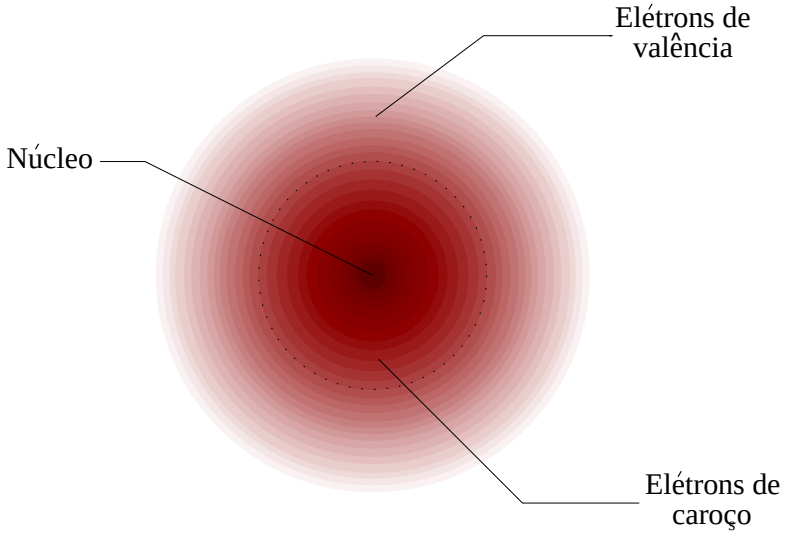


Figura 2.2: Separação entre os elétrons de caroço e de valência de um átomo hipotético

O uso do pseudopotencial simplifica significativamente os cálculos de estrutura eletrônica pois permite eliminar a necessidade da inclusão dos orbitais de caroço e, consequentemente, o forte potencial associado aos mesmos, no processo de resolução das equações de Kohn-Sham (2.81) no ciclo autoconsistente. Dessa maneira, somente os estados de valência são calculados e sua interação com os núcleos (que são parcialmente blindadas pelos elétrons de caroço) é descrita, em geral com boa aproximação pelo pseudopotencial associado ao átomo em questão. O grande problema na descrição dos elétrons de valência é que, apesar de suas funções de onda se comportarem de maneira suave na região intersticial, que é a região entre átomos, elas devem ter um comportamento bastante oscilatório nas regiões de caroço devido ao fato de que elas

devem ser ortogonais aos estados de caroço. Esta situação é indicada na figura 2.3. Isso faz com que seja muito complicado obter um boa descrição dessas regiões mediante o uso de uma base de ondas planas. No entanto, o ponto principal do método do pseudopotencial é justamente suavizar as funções de onda de modo que possam ser bem descritas por base de ondas planas.

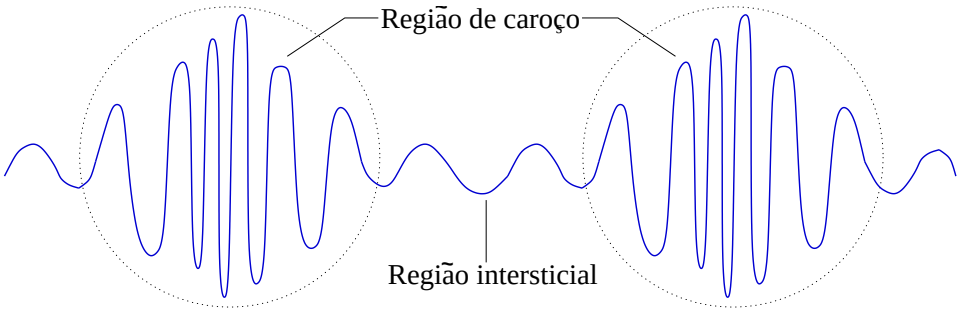


Figura 2.3: Comportamento esquemático das funções de onda do elétrons de valência.

O formalismo do pseudopotencial pode ser descrito a partir da construção de Phillips e Kleinman (PHILLIPS; KLEINMAN, 1959). Podemos expandir as funções de onda de valência nas chamadas ondas planas ortogonalizadas, na qual a parte suave dessas funções é dada pelo conjunto de onda planas,

$$\phi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \tag{2.101}$$

Dessa maneira a função de onda de valência, nessa base, é dada por:

$$\psi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r}) - \sum_{c} \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r}') \right] \psi_{\vec{k}}^{c}(\vec{r}), \tag{2.102}$$

onde a soma é feita sobre todos os estados de caroço $\psi_{\vec{k}}^{c}(\vec{r})$, que são assumidos serem conhecidos. Como dito anteriormente estas funções devem ser ortogonais aos estados de caroço. Uma vez que $\psi_{\vec{k}}^{c}(\vec{r})$ em (2.102) é a exata função de valência, a mesma deve satisfazer a

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^{v}\psi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r}), \tag{2.103}$$

em que $\hat{H}$ é o hamiltoniano do sistema. Utilizando as equações (2.102) e (2.103) obtemos a equação para o método do pseudopotencial,

$$(\hat{H} + V^{R})\phi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r}) = \varepsilon_{k}^{v}\phi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r}) \tag{2.104}$$

na qual temos uma contribuição adicional para o hamiltoniano, V^{R}. Este potencial é principalmente repulsivo, fazendo como que ocorra um cancelamento parcial do potencial cristalino original. As funções $\phi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r})$ não são as funções reais $\psi_{\vec{k}}^{v}(\vec{r})$ e sim as pseudofunções mais suaves.

Note que estas duas funções tem o mesmo autovalor, e este é o detalhe mais importante desta mudança de cálculo. A soma do pontencial V^R com o potencial total do sistema V é o chamado pseudopontencial V^{ps}. Este deve ser fraco o suficiente para que as pseudofunções possam ser descritas facilmente por bases de ondas planas. Usando este formalismo, V^R pode ser escrito de forma que:

$$V^R\phi^v_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_c (\varepsilon^v_{\vec{k}} - \varepsilon^c_{\vec{k}}) \Big[\int d\vec{r}' \psi^{c*}_{\vec{k}}(\vec{r}) \phi^v_{\vec{k}}(\vec{r}') \Big] \psi^c_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{2.105}$$

Certamente a parte mais difícil para a utilização deste método está justamente no próprio pseudopotencial. Em outras palavras, a maior complexidade de se resolver problemas de muitas corpos é transferida do cálculo em si, para a geração do pseudopotencial. Dentre os vários pseudopontenciais existentes os mais usados são os *pseudopotenciais de norma conservada*, proposto por Bachelet, Hamann e Schluter (BACHELET; HAMANN; SCHLUET, 1982) e por Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), e também os *pseudopotenciais ultra-suave* ou "*ultrasofts*" formulados por David Vanderbilt (VANDERBILT, 1990).

O pseudopotencial de norma conservada apresentou um grande avanço no sentido de superar as dificuldades de utilização do método de pseudopotencial. A condição de conservação da norma assegura que, a densidade de carga da pseudofunção e a densidade da função real seja a mesma dentro de uma esfera centrada no átomo definida por um raio de corte, r_c, a qual fica dada por:

$$4\pi \int_0^{r_c} \tilde{u}_i(r)\tilde{u}^*_i(r)r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} u_i(r)u^*_i(r)r^2 dr, \tag{2.106}$$

sendo $\tilde{u}_i(r)$ e $u_i(r)$ a parte radial da pseudofunção de onda e da função de onda real, respectivamente. Além disso o pseudopotencial é construído de tal forma que $u_i(r) = \tilde{u}_i(r)$ para $r \geq r_c$. Um aspecto importante desta normalização é que, de acordo com o teorema de Gauss, o potencial eletrostático sentido por uma carga elétrica para $r \geq r_c$, é o potencial correto se utilizarmos um pseudopotencial que conserve a norma. Entretanto, este método enfrenta alguns problemas para materiais que envolvem átomos tais como B, C, N, O, etc. e metais de transição (orbitais 3d semi-ocupado) uma vez que estes átomos possuem orbitais bem localizados 2p e 3d que ficam na sua camada de valência. O problema consiste no grande número de ondas planas necessário para descrever estes orbitais, e neste caso, também foi provado que não é possível obter uma pseudofunção mais suave que a função de onda real. Neste contexto, em 1990, Vanderbilt propõe um método que, a princípio, não conserve a norma: o pseudopotencial ultra-suave (VANDERBILT, 1990). Com este, é possível obter pseudofunções de onda extremamente suaves. Assim, temos a vantagem de que as pseudofunções de onda devem satisfazer apenas a

exigência de concordar com as funções de onda reais a partir de r_c, o raio de corte:

$$\psi^{ps}(\vec{r}) = \psi^{real}(\vec{r}), \text{ para } r \geq r_c, \tag{2.107}$$

de modo que r_c possa ser bem maior do que o exigido nos pseudopotenciais de norma conservada o que permite um ganho computacional ainda maior. Entretanto, com essas mudanças, tanto a ortogonalidade das funções de onda quanto a conservação da carga não são mais asseguradas. Porém, este problema pode ser corrigido com introdução de funções auxiliares. Dessa maneira para dar conta do "déficit" de carga, a densidade de valência é definida como

$$n^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \phi^*_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}} + \sum_{ij} \rho_{ij} Q_{ij}(\vec{r}), \tag{2.108}$$

onde

$$\rho_{ij} = \sum_{\vec{k}} \langle \beta_i | \phi_{\vec{k}} \rangle \langle \phi_{\vec{k}} | \beta_j \rangle, \tag{2.109}$$

em $|\beta_i\rangle$ são projetores que dependem das posições iônicas e $|\phi_{\vec{k}}\rangle$ as funções de onda do tipo ultra-suave, construídas sem a exigência de conservação de carga. E também,

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \psi^*_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) - \phi^*_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \tag{2.110}$$

onde $\psi(\vec{r})$ é a função de onda de todos elétrons.

A figura 2.4 mostra uma representação das funções de onda para o orbital 2p do oxigênio, que é um exemplo de sistema onde o orbital atômico de valência é altamente localizado. Neste caso pseudopotenciais de norma conservada não fornecem uma suavização sifnificativa das funções de onda na região do caroço, o que não é o caso para os pseudopotenciais ultra-suaves.

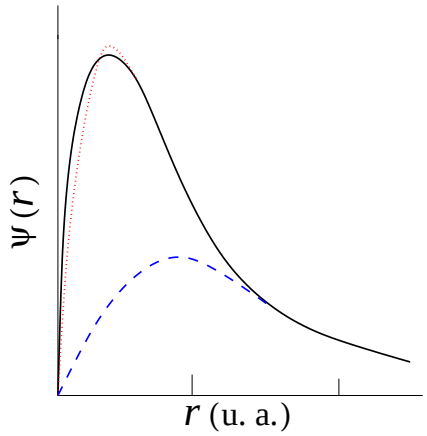


Figura 2.4: Função de onda de todos elétrons (linha sólida - preta), e pseudofunções de onda geradas pelos métodos de norma conservada (linha pontilhada - vermelha) e ultra-suave (linha tracejada - azul). Figura tirada de (VANDERBILT, 1990).

2.2.7 O método PAW

Em 1994 Blochl (BLOCHL, 1994) desenvolveu um método que combina ideias provenientes dos métodos de pseupotencial (VANDERBILT, 1990) e do método LAPW [4] (SINGH, 2006), o chamdo método PAW (*Projector Augmented-Wave*) que é um método que possui toda a informação os elétrons de caroço, sendo assim muito usado para cálculos de estrutura eletrônica. Este método é muito parecido com o método dos pseudopotenciais ultra-suave descrito anteriormente, porém existem algumas diferenças fundamentais. Por exemplo, no método dos pseudopotenciais modifica-se a função de onda dentro de uma região do raio de corte, r_c, eliminando suas singularidades em tais regiões. Já no método PAW os raios de cortes são menores que os considerados nos pseudopotenciais. Com isso é possível construir funções de onda verdadeira ψ aplicando-se um operador τ, que modifica a suavidade de uma função de onda auxiliar $\tilde{\psi}$ na região atômica, levando a uma função com a estrutura nodal correta. Uma vez que o raio de corte no método PAW é menor que no método dos pseudopotenciais, isso implica que a expansão em ondas planas no método PAW leva à uma energia de corte maior, consequentemente o custo computacional, embora na maiorias das vezes não seja muito diferente de um método para outro, será sempre maior com o método PAW.

No método PAW, a região que contém a "cauda" das funções de onda atômica (região em que existe interação entre átomos) é descrita de maneira conveniente através do conjunto de ondas planas. No entanto, a medida que se aproxima do núcleo, onde existem grandes oscilações nas funções de ondas, um grande número de ondas planas seria necessário. Por outro lado, se substituíssemos o uso das expansão em onda planas por expansões em orbitais atômicos como base, estes podem descrever corretamente a estrutura nodal da função de onda perto do núcleo, mas não nas regiões de ligação e de "cauda". Dessa maneira, o método PAW combina as virtudes das representações numéricas nas duas regiões por meio de um conjunto bem definido de funções de base.

Em princípio, o método PAW, pode recuperar toda a energia total do sistema, com isso a expansão em ondas planas e em orbitais atômicos forma uma base completa. Os coeficientes dos orbitais atômicos são tratados como funções dos coeficientes da ondas planas de modo a diminuir o custo computacional.

Função de Onda

A ideia fundamental do método PAW é transformar a função de onda fisicamente relevante $|\psi\rangle$, relativa à todos elétrons (*all-electron*) e dificilmente descrita devido às suas fortes oscila-

[4] Do inglês - Linear Augmented Plane Waves

ções perto do núcleo, em uma função que seja suave e computacionalmente adequada, a função auxiliar $|\tilde{\psi}\rangle$. Através da seguinte transformação,

$$|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle, \tag{2.111}$$

são recuperadas as oscilações da função de onda real nas regiões próximas do núcleo atômico. Com esse formalismo, o valor esperado de um operador $\hat{A}$ pode ser obtido a partir das funções auxiliares mais suaves. Com isso define-se dois espaços de Hilbert, um das pseudofunções (PS) e outro relativo à todos elétrons (AE) (*all-electron*). Cada pseudofunção de onda $|\tilde{\psi}\rangle$ é expandida em pseudofunções de onda parciais $|\tilde{\phi}\rangle$,

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{i\in R} C_i|\tilde{\phi}_i\rangle, \text{ para } |\vec{r}-\vec{R}| < r_c, \tag{2.112}$$

onde i indica o sítio R. A função de onda AE é obtida da transformação dada pela equação (2.111), onde τ modifica a função de onda auxiliar dentro de cada região atômica, de forma que a função de onda passa a ter a estrutura nodal correta. Desta maneira, τ pode ser escrito como a soma do operador identidade com o operador das contribuições atômicas que são representadas por S_R, de forma que

$$\tau = \mathbf{1} + \sum_R S_R \tag{2.113}$$

Usando o fato de que as funções de caroço não se espalham até os átomos vizinhos, podemos tratá-las separadamente. Deste modo, para uma dada função parcial $|\phi_i\rangle$, escolhemos uma função de onda parcial auxiliar $|\tilde{\phi}_i\rangle$, de modo que,

$$\begin{aligned} |\phi_i\rangle &= \tau|\tilde{\phi}_i\rangle \\ &= (\mathbf{1}+S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle, \text{ para } i \in R, \end{aligned} \tag{2.114}$$

dessa forma temos que

$$S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle. \tag{2.115}$$

Como $(\mathbf{1}+S_R)$ modifica apenas localmente a função de onda auxiliar, logo, a função parcial $|\phi_i\rangle$ e sua correpondente auxiliar $|\tilde{\phi}_i\rangle$, devem ser idênticas além do raio de corte, isto é,

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \text{ se } i \in R \text{ e } |\vec{r}-\vec{R}| > r_c. \tag{2.116}$$

As funções projetoras $|\tilde{p}_i\rangle$ são escolhidas de tal forma que satisfaça a

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle, \text{ para } |\vec{r}-\vec{R}| < r_c, \tag{2.117}$$

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i| = \mathbf{1} \text{ e } \langle\tilde{p}_i|\tilde{\phi}_j\rangle = \delta_{ij}. \tag{2.118}$$

Deste modo, das equações (2.113), (2.115) e (2.118) o operador transformação pode ser escrito como:

$$\tau = \mathbf{1} + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle\right)\langle\tilde{p}_i|. \tag{2.119}$$

Assim, a função de onda total $|\psi\rangle$ do elétron de valência pode ser escrita como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle\right)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle, \tag{2.120}$$

ou

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle, \tag{2.121}$$

que podemos resumir em,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + |\psi^1\rangle - |\tilde{\psi}^1\rangle, \tag{2.122}$$

com $|\psi^1\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle$ e $|\tilde{\psi}^1\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle$. Assim, a função de onda total de valência

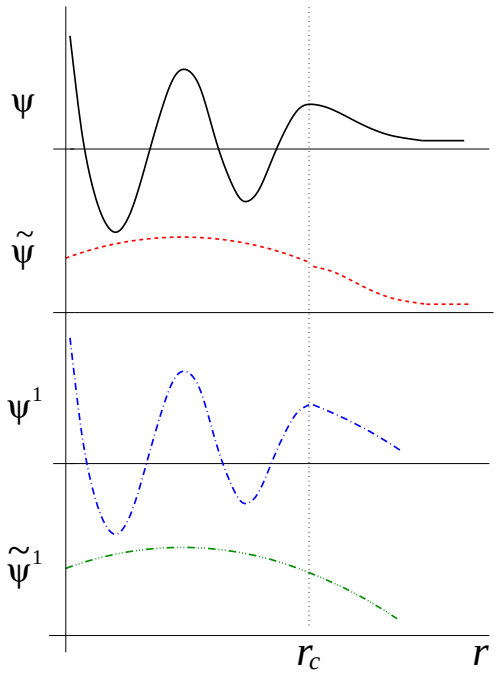


Figura 2.5: Representação esquemática da função de onda total de valência ψ em termos de três compontes, $\tilde{\psi}$, ψ^1 e $\tilde{\psi}^1$.

ψ é escrita em termos de três componentes (esquema ilustrado na figura 2.5): $\tilde{\psi}$, exata na região intersticial e suave na região de caroço;ψ^1, exata na região de caroço (também chamada

de região aumentada, $r < r_c$) descrevendo toda a estrutura nodal da função de onda exata, e suave na região intersticial, tendendo a zero;$\tilde{\psi}^1$, suave em toda a região, sendo idêntica à ψ^1 na região intersticial e idêntica à $\tilde{\psi}$ na região aumentada. Esta descrição da função de onda total de valência ψ em termos de três componentes constitui a ideia fundamental do método PAW.

2.3 O Código Computacional VASP

Para que as equações de Kohn-Sham possam ser resolvidas, dada a complexidade envolvida no processo, utiliza-se um código computacional. Dentre os vários existente, cada um é embasado nos mais diversos métodos. Neste trabalho foi utilizado o pacote de simulação computacional VASP (*Vienna Ab-inition Simulation Package*).

O VASP é um dos códigos mais utilizados atualmente, e permite a realização de simulações *ab-intio*[5] (KRESSE; HAFNER, 1993, 1994; KRESSE; FURTHEMULLER, 1996), dentro da mecânica quântica, e também cálculos de Dinâmica Molecular (MD - *Molecular Dinamics*) em temperaturas finitas. Os cálculos de primeiros princípios são realizados utilizando o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade DFT, para isso o pacote permite tanto a utilização da aproximação LDA quanto várias aproximações GGA, para o funcional de troca-correlação. A interação entre íons e elétrons pode ser descrita usando o método do pseudopotencial ultra-suave ou pelo método PAW. Neste trabalho foi usado a aproximação GGA seguindo o tratamento de Perdew-Burk-Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e os elétrons descritos pelo método PAW.

[5]Também chamado de cálculo de primeiros princípios, são cálculo que não precisão de parâmtros experimentais para serem feitos.

3 *Resultados e Discussões*

3.1 Sulfeto de Cádmio cristalino (*bulk* de CdS)

O sulfeto de cádmio é um composto formado por átomos de cádmio (Cd) e enxofre (S). O átomo de Cd possui número atômico 48 e, quando isolado possui configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$. Já os átomos de S, que possui número atômico 16, tem a seguinte configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Assim, os átomos de cádmio possuem dois elétrons na sua camada de valência, que ocupam o estado *s*, e os átomos de enxofre possuem seis elétrons na sua camada de valência, dos quais dois ocupam o estado *s* e quatro ocupam o estado *p*. Dessa maneira o composto formado por estes átomos é caracterizado por ligações iônicas e chamados de compostos iônicos.

Em um sólido, os átomos de Cd e S se arranjam nos sítios de uma rede tridimensional formando um cristal. Uma amostra de cristal é chamada de *bulk* quando possui periodicidade "infinita", isto é, quando a periodicidade se estende a um elemento de volume macroscópico. Em condições ambientes é possível encontrar o CdS em duas fases diferentes, como vimos no capítulo 1. Uma dessas fases é a *wurtzita*, que é a fase mais estável deste material, a qual a estrutura cristalina é mostrada na figura 1.2, e a outra é a fase *zinc blende* cuja estrutura cristalina é mostrada na figura 1.3(a). No entanto, quando sujeito a altas pressões, essas fases podem sofrer uma transição, surgindo assim a fase *rock salt*, figura 1.3(b). Além dessas três fases, estudamos também a fase estrutural *grafítica* do CdS, figura 3.1, que é uma fase pouco conhecida. Esta fase é composta por camadas hexagonais planas com uma distância entre camadas razoavelmente maior que a distância de ligação entre átomos Cd e S.

A primeira etapa do nosso trabalho foi analisar as propriedades eletrônicas e estruturais do *bulk* de CdS nestas quatro fases (*wurtzita, zinc blende*, *rock salt* e *grafítica*). Algumas dessas propriedades já são bem conhecidas por diversos estudos experimentais. Estes resultados experimentais nos servirão de base para a confiabilidade do nosso método. Isto é, se os resultados obtidos estiverem próximos dos resultados experimentais, significa que os métodos e parâmetros adotados são adequados e fornecerão resultados confiáveis.

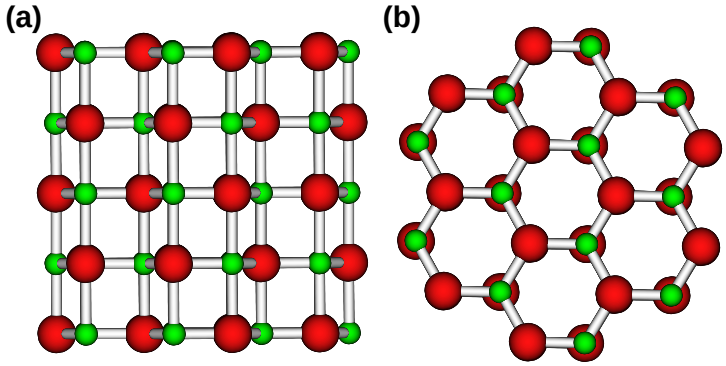


Figura 3.1: (a) Fase estrutural grafítica vista lateralmente e (b) vista de cima.

Sendo assim, cálculos de primeiros princípios foram realizados dentro da Teoria do Funcional da Densidade com a Aproximação do Gradiente Generalizado parametrizados por Perdew-Burk-Ernzerhof para a energia de troca e correlação. As interações entre os caroços e os elétrons de valência foram descritos pelo método PAW e as funções de onda representadas por expansões em ondas planas com uma energia de corte de 280 eV, como implementados no pacote VASP.

Com isso, o primeiro passo foi determinar a energia total como função de parâmetros conhecidos, por exemplo, a constante de rede, a_o. O valor final da constante de rede (valor otimizado) é aquele que fornece o valor mínimo para a energia total, como mostra a figura 3.2 a seguir.

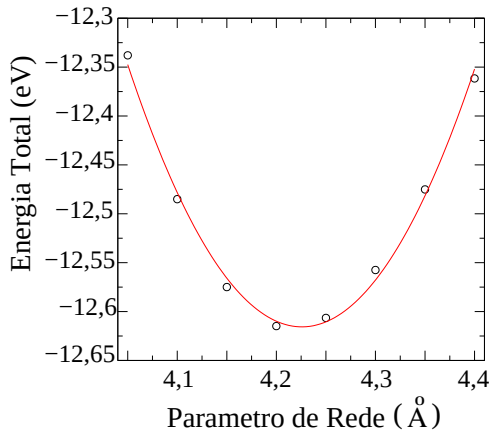


Figura 3.2: Energia Total em função da constante de rede.

A tabela 3.1 mostra o valor calculado destas constantes de rede, o valor experimental, e também o erro relativo que é calculado pela expressão:

$$e = \frac{a_o^{teor} - a_o^{exp}}{a_o^{exp}} \cdot 100\%. \tag{3.1}$$

Vemos assim que os resultados obtidos estão bem próximos dos resultados experimentais para as três fases, *wurtzita* (WRIGHT; GALE, 2004), *zinc blende* (WRIGHT; GALE, 2004) e *rock salt* (KNUDSON; GUPTA; KUNZ, 1999). O valor experimental da constante de rede para

Fase estrutural	Const. de rede calculado (Å)	Const. de rede experimental (Å)	Erro relativo (%)
Wurtzita	4.21	4.15	1.4
Zinc Blende	5.96	5.82	2.4
Rock Salt	5.51	5.44	1.3
Grafítica	4.40	-	-

Tabela 3.1: Constante de rede para o bulk de CdS nas fases *wurtzita, rock salt*, e *zinc blende* otimizados e o experimental.

a fase estrutural grafítica infelizmente não foi encontrada para comparação, e a distância entre planos otimizado é cerca de 3.06 Å. A relação c/a de 1,64 para a fase *wurtzita* também concorda muito bem com valor ideal de 1,63, e de 1.62 para o experimental. Os erros encontrados, embora pequenos, já eram esperados devido às aproximações utilizadas em nossos cálculos. Em geral é esperado que o GGA superestime o parâmetro de rede em relação ao valor experimental (SRIVASTAVA, 1999) o que, de fato, ocorre aqui.

Em seguida calculamos a estrutura de bandas para o *bulk* de CdS nessas fases. Na estrutura *wurtzita* a estrutura de bandas foi calculada percorrendo os pontos de alta simetria (A, L, M, Γ, etc) de sua primeira Zona de Brillouin (ZB), indicados na figura 3.3.

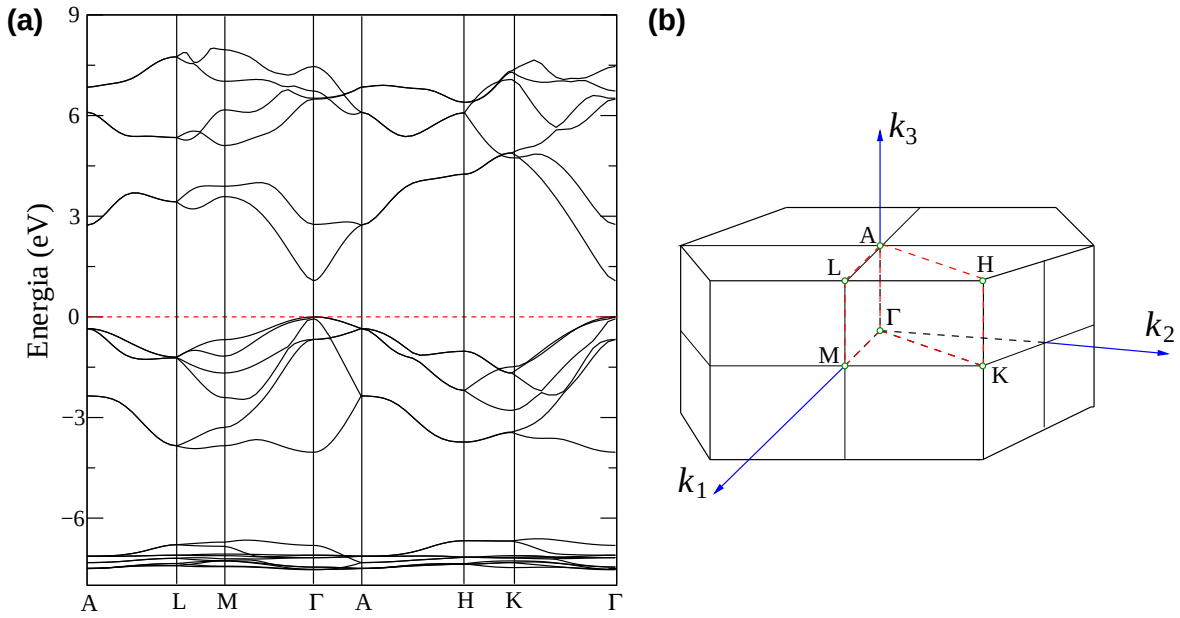


Figura 3.3: (a) Estrutura de bandas para o *bulk* de CdS de fase estrutural *wurtzita*. (b) Primeira Zona de Brillouin para essa fase.

Pela estrutura de bandas descrita na figura 3.3(a) vemos que o *bulk* de CdS de fase estrutural

wurtzita é um semicondutor de *gap*[1] direto[2] no qual o valor calculado é de aproximadamente 1.07 eV. No entanto, o *gap* experimental para este material é de 2.42 eV (DHANAM et al., 2011) de forma que há um erro relativamente grande de aproximadamente 56%. Entretanto, este desvio já é esperado no formalismo da DFT, que podem levar a erros da ordem de 40-70% em geral quando comparados com o valor do *gap* experimental (DREIZLER; GROSS, 1990; JOHNSON; ASHCROFT, 1998; GODBY; SCHLUTER; SHAM, 1986; PERDEW; LEVY, 1983). Isto ocorre devido ao fato de que não são os autovalores reais que são utilizados para determinação da energia de *gap*, mas sim os autovalores de Kohn-Sham.A presença do *gap* direto de 2.42 eV, para este material, é um fator que contribui bastante para as mais diversas aplicações conforme citadas no primeiro capítulo.

Tanto o *bulk* de CdS de fase estrutural *zinc blende* quanto o *bulk* de CdS na fase *rock salt* se cristalizam em uma rede do tipo cúbica de face centrada, como indicado na figura 1.3. A rede cúbica de face centrada tem como rede recíproca uma rede cúbica de corpo centrado (bcc), de tal forma que sua primeira Zona de Brillouin é o octaedro mostrado na figura 3.4. As estruturas de bandas paras as fases *zinc blende* e *rock salt* também estão mostradas na figura 3.4, onde a linha pontilhada (vermelha) indica que o níveo de Fermi[3] está localizado na origem.

Da estrutura de bandas da fase estrutural *zinc blende*, figura 3.4(a), vemos que esta fase, assim como o *bulk* (*wurtzita*), possui um *gap* direto com um valor calculado de 1.01 eV. O valor experimental para esta fase estrutural é de 3.53 eV (CAO et al., 2006), ocorrendo assim, um erro de aproximadamente 71% nos nossos cálculos. Já para a fase estrutural *rock salt* ocorre algumas mudanças no que diz respeito ao *gap* de energia. Podemos observar da figura 3.4(b) que esta fase possui um *gap* indireto, agora o nível mais baixo da banda de condução ocorre no ponto X enquanto o nível mais alto da banda de valência ocorre em L. E também, em comparação às outras duas fases, a fase estrutural *rock salt* tem um gap calculado razoavelmente menor, com o valor de 0.27 eV. Infelizmente o *gap* experimental para tal estrutura não foi encontrado para comparação. No entanto, o fato deste material possuir um *gap* indireto restringe muito sua aplicação na optoeletrônica devido ao fato de que as transições indiretas envolvem sempre a participação de fônons.

Na estrutura de bandas da fase estrutural *grafítica*, figura 3.5, podemos observar características semelhantes às da fase *wurtzita*. Na fase *grafítica* o material é um semicondutor de *gap* direto de aproximadamente 1.11 eV. Os valores dos *gap* de energia para essas 4 fases estudadas

[1] Diferença de energia entre o nível mais baixo da banda de condução e o topo da banda de valência.

[2] O nível mais baixo da banda de condução e o topo da banda de valência ocorre no mesmo ponde de alta simetria da 1º ZB, que no caso do *bulk* de CdS (*wurtzita*) é ponto Γ.

[3] Nível de energia, o qual abaixo do mesmo todos os estados estão ocupados, no estado fundamental (SALINAS, 2005).

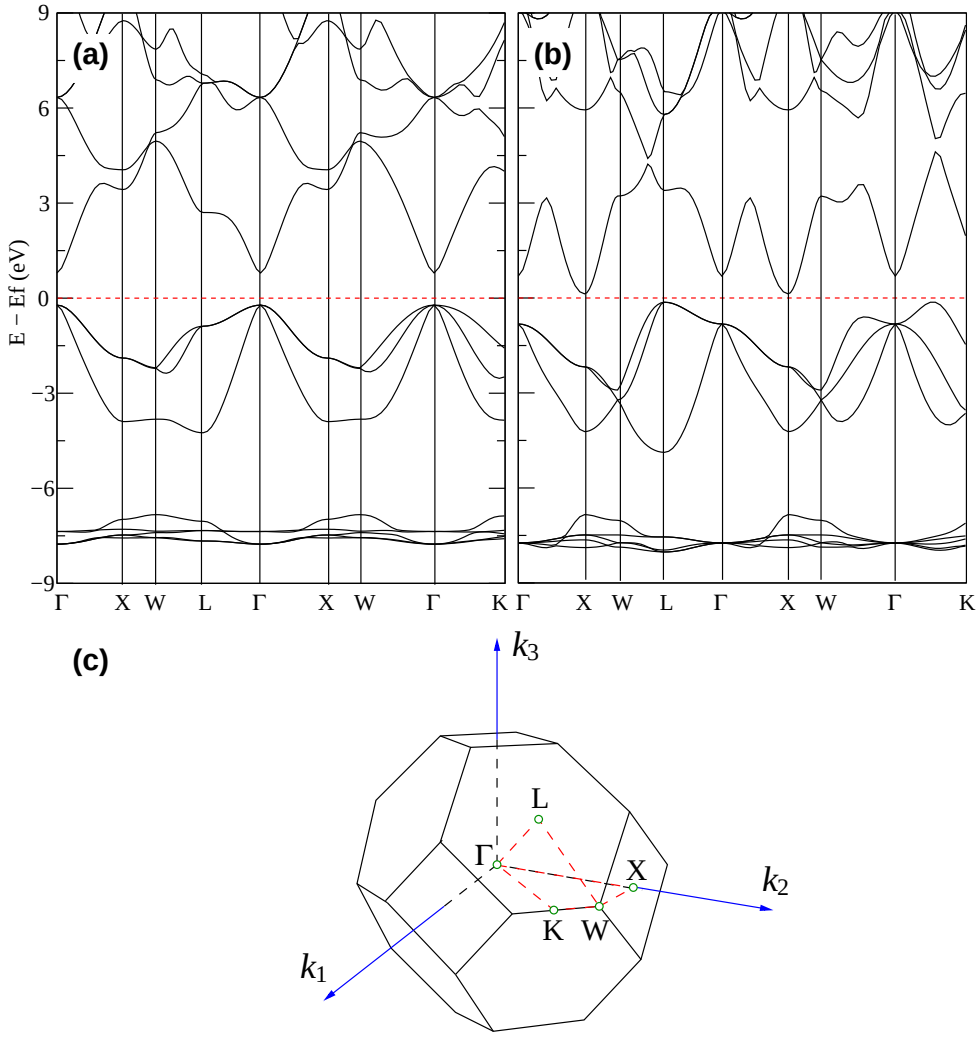


Figura 3.4: (a) Estrutura de bandas para o bulk de CdS de fase estrutural *zinc blende* e (b) *rock salt*. (c) primeira Zona de Brillouin para estas estruturas. A linha pontilhada (vermelha) em (a) e (b) indica que o nível de Fermi se encontra na origem.

são plotados na tabela 3.2.

Fase estrutural	gap otimizado	gap experimental
Wurtzita	1.07	2.42
Zinc Blende	1.01	3.53
Rock Salt	0.27	-
Grafítica	1.11	-

Tabela 3.2: *Gap* de energia para o *bulk* de CdS nas quatro fases estudadas.

A fim de verificar dentre essas fases estruturais, do *bulk* de CdS, qual seria a mais estável calculamos também a energia total por par de CdS para cada uma das fases. Os valores destas energias estão dispostos na tabela 3.3.

Com base nos dados da tabela 3.3 podemos dizer que a fase estrutural *wurtzita*, dentre as

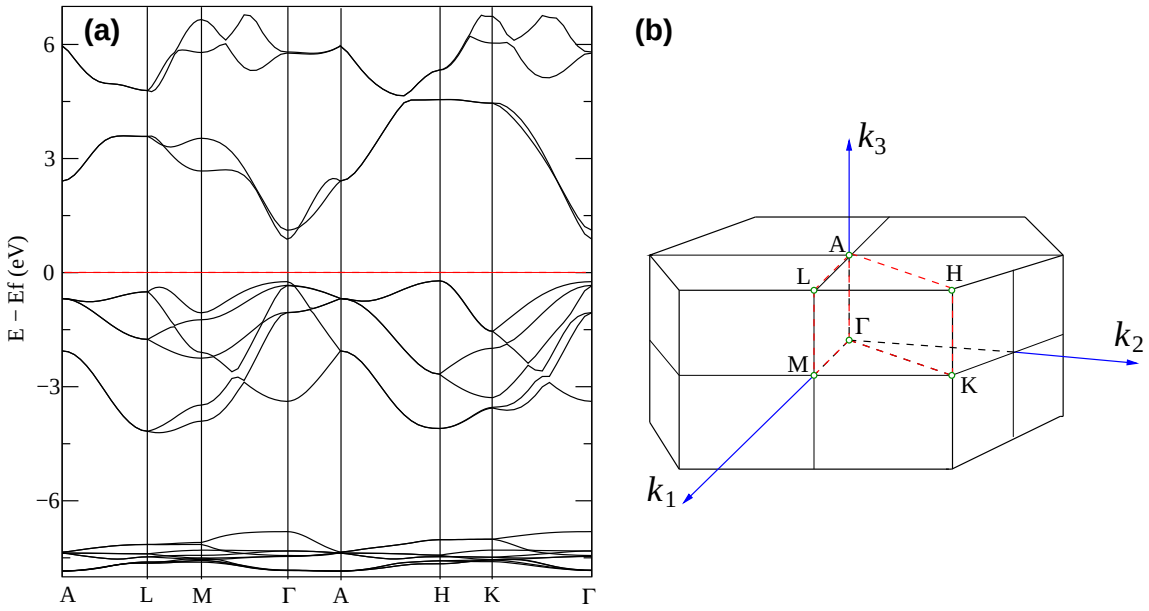


Figura 3.5: (a) Estrutura de bandas para o *bulk* de CdS de fase estrutural *grafítica*. (b) Primeira Zona de Brillouin para essa fase.

Fase estrutural	Energia total por par de CdS (eV)
Wurtzita	-6.31
Zinc Blende	-6.30
Rock Salt	-6.02
Grafítica	-6.11

Tabela 3.3: Energia total por par de CdS para o *bulk* de CdS nas fases *wurtzita, zinc blende* e *rock salt*.

demais fases, é a mais estável para o *bulk* de CdS, porém, a diferença de energia desta fase para a fase estrutural *zinc blende* é muito pequena, 0,01 eV, conforme a tabela. De modo que as duas fases podem estar presentes na natureza. Isto é confirmado por dados experimentais, que mostram que essas duas estruturas são quase degeneradas com a *wurtzita* levemente mais estável (YEH et al., 1992; FEDOROV; GANSHIN; KORKISHKO, 1993). Dessa maneira, a sequência de estabilidade das fases estruturais para o *bulk* de CdS como pode ser visto na tabela, segue, respectivamente, a seguinte ordem: *wurtzita*, *zinc blende*, *grafítica* e *rock salt*.

A partir destes resultados, estudamos também estruturas de CdS quando compostas por poucas camadas (ou folhas de CdS). Essas camadas foram obtidas a partir do bulk de CdS, como veremos a seguir.

3.2 Nanoestruturas de CdS

Nesta seção foi feito um estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de monocamadas, duplacamadas e triplacamadas de CdS, e assim por diante. Durante a formação de uma folha, podem ocorrer processos de relaxação ou de reconstrução da mesma. Na relaxação ocorrem pequenos deslocamentos dos átomos em relação as camadas do *bulk* de referência, sem que haja uma mudança na simetria da célula unitária. Ao contrário disso, na reconstrução ocorrem deslocamento atômicos maiores, que pode levar a consequências como: mudança na simetria da célula, formação de novas ligações e até mesmo mudanças no empilhamento dos planos atômicos. A camada obtida da separação do material *bulk*, não considerando que relaxações e reconstruções possam ocorrer é chamada de camada *ideal*. Aqui, o termo ideal não se refere à configuração de menor energia e sim a uma configuração na qual o plano terminal da camada não difere do plano *bulk* correspondente, ou seja, temos uma situação idealizada.

3.2.1 Monocamadas de CdS

Analisamos as propriedades de duas monocamadas distintas: a hexagonal (MC-hex), que pode ser obtidas considerando os átomos no plano (0001) ou (111) do bulk de CdS nas fases estruturais *wurtzita* e *zinc blende*, respectivamente; a outra é obtida por meio do plano (001) do bulk de fase estrutural *rock salt* (MC-RS), estas monocamadas estão indicadas nas figuras a seguir. Para tratar as monocamadas isoladamente foi feita uma região de vácuo na direção perpendicular ao plano de cada uma, de modo que uma monocamada não interagisse com as monocamadas adjacentes.

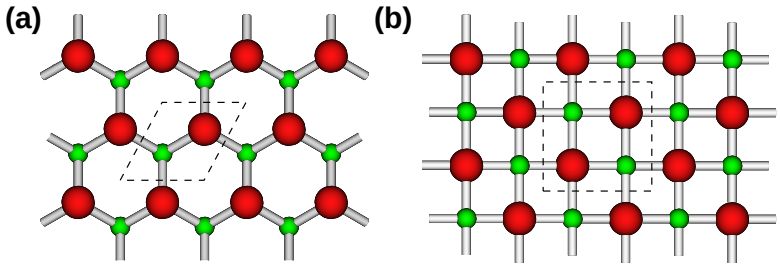


Figura 3.6: (a) MC-hex de CdS, obtida do *bulk* na fase estrutural *wurtzita* (plano (001)) ou *zinc blende* (plano (111)). O losango pontilhado indica sua célula unitária. (b) MC-RS, obtida do bulk na fase estrutural *rock salt* (plano (001)). A célula unitária é indicado pelo quadrado pontilhado. As esferas maiores (vermelhas) indicam átomos de Cd e as menores (verdes) de S.

Durante o processo de minimização da energia podemos observar que as MC-hex sofrem um processo de reconstrução, como indicado nas figuras 3.7(a) e 3.7(b). A figura 3.7(a) indica a MC-hex retirada do *bulk*, com constante de rede igual a 4.21 Å, após a reconstrução observamos

um pequeno aumento deste valor, ficando em 4.26 Å. Isso ocorre devido à superfície ter se tornando planar, figura 3.7(b). Entretanto, a distância de ligação se torna menor, passa de 2.66 Å para 2.46 Å. Isso pode ser justificado devido à ligação pendente (ausência de uma ligação para cada átomo), que é compensada pela ligação mais forte entre o átomos de Cd e S. Observamos assim, que após a relaxação a MC-hex sofre uma transição de fase: vai de *wurtzita* a *grafítica*. Já nas MC-RS observa-se que ocorre uma relaxação e a simetria do sistema continua a mesma, sempre planar. Deste modo a distância entre dois átomos da mesma espécie, que antes era de 5.51 Å, figura 3.7(c), passa a ser de 5.22 Å, figura 3.7(d), ocorrendo uma diminuição na distância de ligação de aproximadamente 0.15 Å devido às duas ligações pendentes.

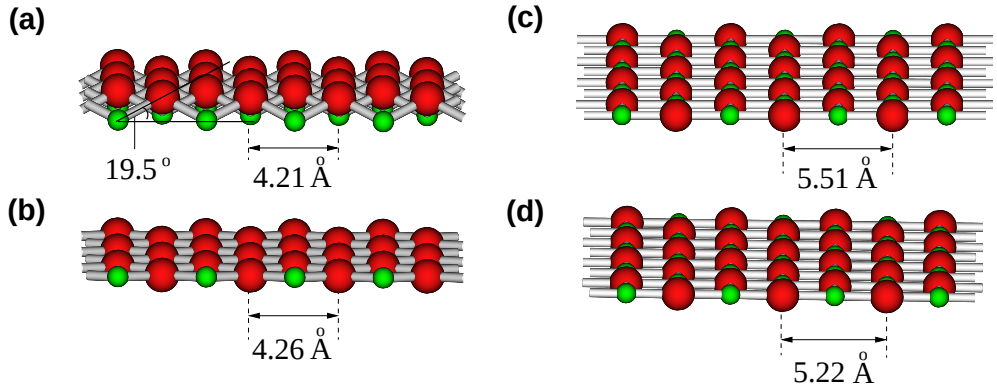


Figura 3.7: (a) MC-hex antes da reconstrução e (b) após a reconstrução. (c) MC-RS antes da relaxação e (d) após a relaxação.

Analisando as estruturas de bandas dessas monocamadas conforme ilustrado na figura 3.8 é possível observar características bem diferentes de uma estrutura para a outra. Na MC-hex, figura 3.8 (a), é observado um *gap* direto de aproximadamente 1.60 eV, que é maior que o *gap* calculado para o próprio *bulk* seja nas fases *wurtzita* ou *zinc blende*. Já na a MC-RS vemos que não existe um *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução, 3.8 (c). Neste material a última banda de valência, que normalmente seria a última cheia, tem seu máximo acima do mínimo da banda de condução. De forma que esse material se classifica como um semi-metal (REZENDE, 2004), diferentemente do *bulk* na fase *rock salt* que, apesar de não muito grande, possui um *gap* de energia.

A estabilidade dessas monocamadas, assim como no *bulk*, foi medida por meio da energia total por par de CdS. O valores encontrados estão indicados na tabela 3.4 a seguir.

Dos valores obtidos vemos que a MC-hex é mais estável que a MC-RS assim como ocorre no *bulk*, o qual as fases estruturais *wurtzita* e *zinc blende* são mais estáveis que a *rock salt*. No entanto, vemos que comparadas às energias do *bulk*, tabela 3.3, essas energias são razoavelmente maiores (menos negativas), o que mostra que as monocamadas são menos estáveis que

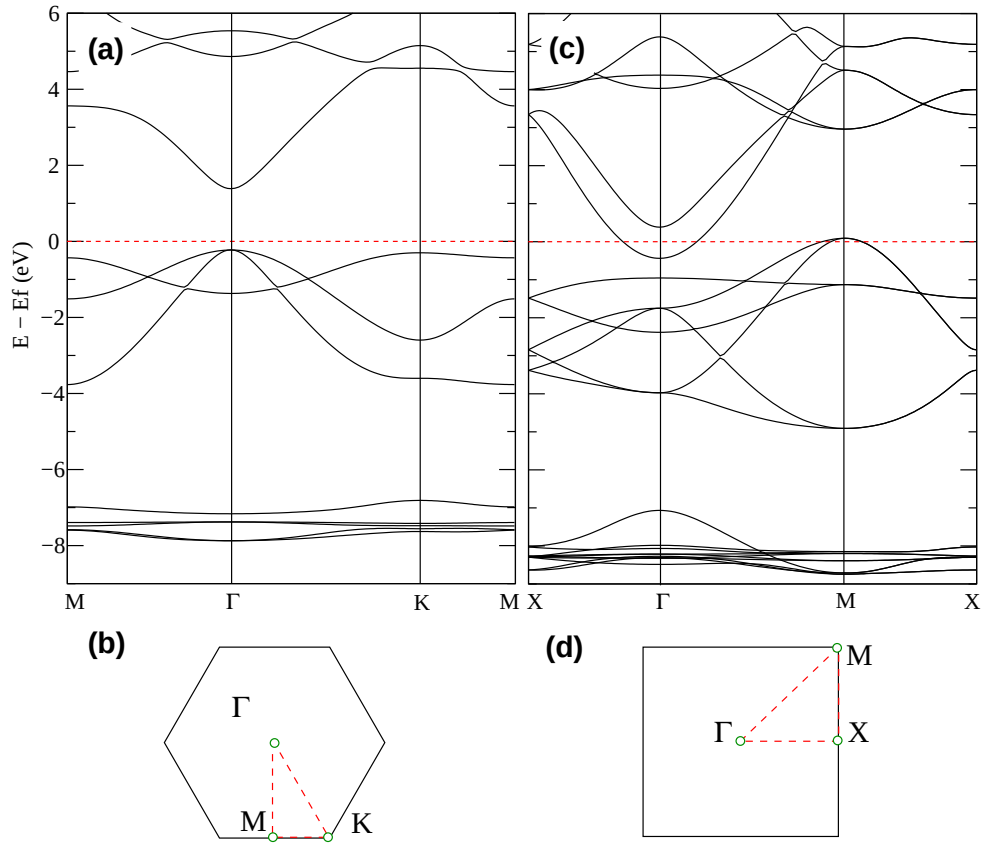


Figura 3.8: As figuras (a) e (c) são as estruturas de bandas para as MC-hex e MC-RS, respectivamente, e (b) e (d) suas primeiras Zonas de Brillouin,respectivamente.

Sistema	Energia total por par de CdS (eV)
MC-hex	-5.80
MC-RS	-5.46

Tabela 3.4: Energia total por par de CdS para as monocamadas de CdS.

os *bulk*.

3.2.2 Duplas camadas de CdS

Repetimos os mesmos processos que realizamos para as monocamadas, agora para as duplas camadas de CdS. As duplas camadas estudadas foram as hexagonais (DC-hex), que podem ser obtidas do *bulk* de fase estrutural *wurtzita* ou *zinc blende*, planos (001) e (111), respectivamente, e as duplas camadas quadráticas (DC-RS) que podem ser obtidas da fase estrutural *rock salt* do *bulk*. Na minimização da energia essas duplas camadas se reconstroem, como mostrado na figura 3.9.

É possível observar que tanto a DC-hex quanto a DC-RS se reconstroem de tal maneria que

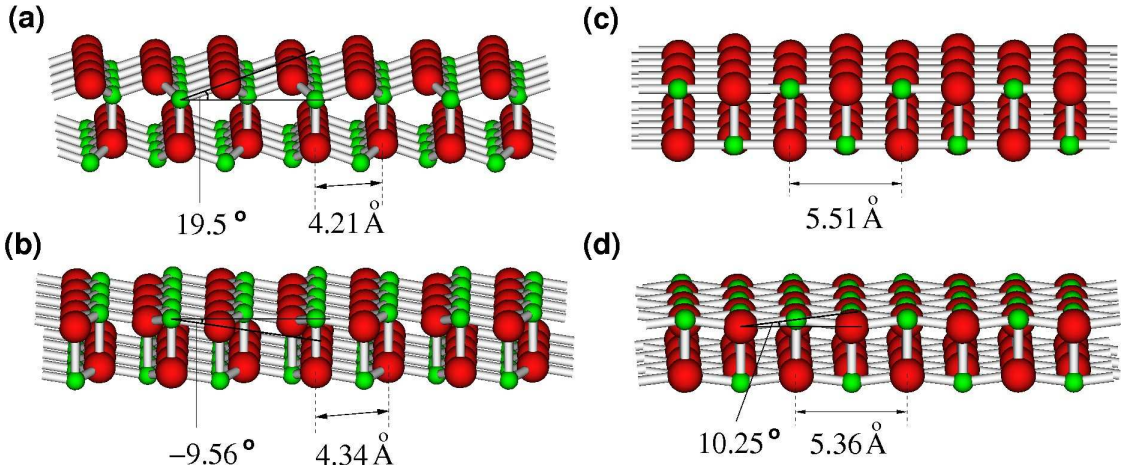


Figura 3.9: (a) DC-hex antes da reconstrução e (b) após a reconstrução. (c) DC-RS antes da reconstrução e (d) após a reconstrução.

os átomos de enxofre, esferas verdes (menores), se deslocam em direção ao vácuo de forma a ocuparem posições mais externas às superfícies que os átomos de cádmio, esferas vermelhas (menores). Assim, na DC-hex, os átomos de cádmio que tem uma ligação pendente se ligam aos átomos de enxofre da camada inferior que também tem uma ligação pendente, figura 3.9 (a). Embora as ligações tenham sido completadas, a distância de ligação é menor que à do *bulk*, 2.54 Å. Além disso, a DC-hex tende a ficar planar, como é mostrado pela medida do ângulo de inclinação da ligação Cd-S com o plano horizontal, 3.9 (a) e 3.9 (b). Vemos novamente que após a relaxação a DC-hex toma a forma da fase estrutural *grafítica*, com superfícies mais planares. Esses ângulos também foram medidos para a DC-RS, figura 3.9 (d). Neste caso a distância de ligação é de 2.70 Å, que é menor que à do *bulk*, 2.76 Å. Que também pode ser justificado pela ligação pendente dos átomos. Dessa maneira, a constante de rede que para o *bulk* na fase estrutural *wurtzita* e *rock salt*, são de 4.21 Å e 5.51 Å, respectivamente, passam a ser de 4.34 Å e 5.36 Å, respectivamente, para as duplas camadas conforme mostra a figura 3.9.

Usando a mesma Zona de Brillouin mostradas na figura 3.4, calculamos as estruturas de bandas para essas duplas camadas conforme ilustrados na figura 3.10. É observado um *gap* direto de 1.84 eV para a DC-hex que é ainda maior que na MC-hex (1.60 eV), figura 3.10 (a). Dessa maneira, vemos que a DC-hex apresenta um maior confinamento eletrônico que a MC-hex. Por outro lado vemos que a DC-RS tem um comportamento semelhante, ou seja, um confinamento maior que a MC-RS. A DC-RS não possui o caráter metálico como a monocamada (ausência de *gap*), possuindo assim, um *gap* indireto de 0.87 eV, como mostra a figura 3.10 (b).

Calculando a energia total por par de CdS para essas duplas camadas vemos que essas duplas camadas são mais estáveis que as monocamadas e menos estáveis que o material *bulk* o

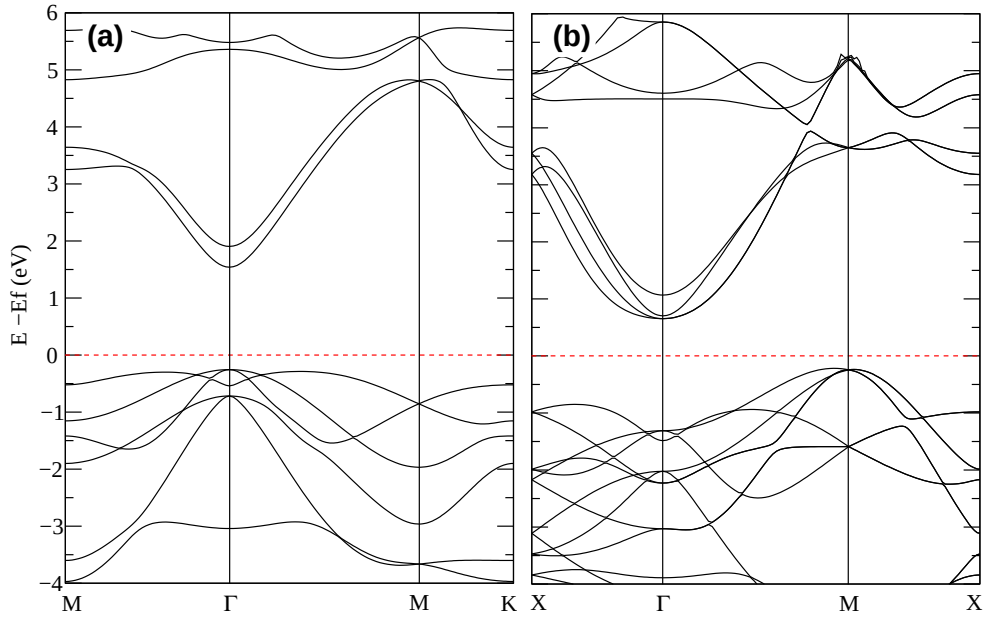


Figura 3.10: Estrutura de bandas da (a) DC-hex e (b) DC-RS.

qual foram extraídas, conforme mostram os valores indicados na tabela 3.5.

Sistema	Energia total por par de CdS (eV)
DC-hex	-6.04
DC-RS	-5.86

Tabela 3.5: Energia total por par de CdS para as duplas camadas de CdS.

Vemos também, que as duplas camadas hexagonais são mais estáveis que as duplas camadas quadradas, assim como ocorre com as monocamadas e também com o *bulk*.

3.2.3 Triplas camadas de CdS

Otimizamos também as triplas camadas de CdS. Ao contrário das monocamadas e duplas camadas hexagonais que podem ser obtidas tanto do *bulk* de fase estrutural *wurtzita* (plano (001)) quanto *zinc blende* (plano (111)), as triplas camadas hexagonais diferem quando obtidas da fase estrutural *wurtzita* do *bulk* ou *zinc blende*. Dessa maneira analisamos três estruturas diferentes: a tripla camada hexagonal obtida da fase estrutural *wurtzita* do *bulk* (TC-WZ); a tripla camada também hexagonal, porém obtida da fase estrutural *zinc blende* (TC-ZB); e por fim, a tripla camada quadrática obtida da fase estrutural *rock salt* do *bulk* (plano (001)) (TC-RS)

A figura 3.11 representa as triplas camadas antes do processo de minimização de energia e após o mesmo, respectivamente. A figura 3.11 (a) e 3.11 (b) indicam a TC-WZ . Nesta, é observado que há uma reconstrução de modo que as camadas ficam praticamente planas como

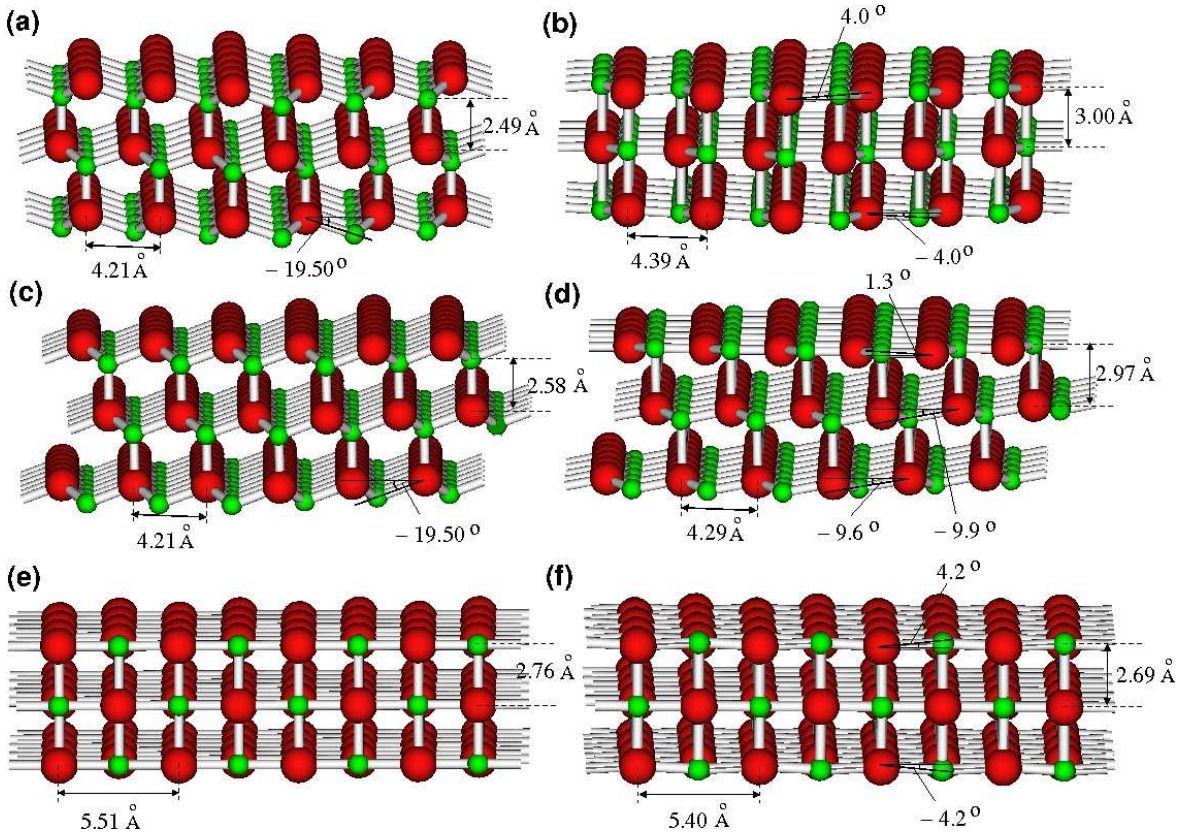


Figura 3.11: Triplas camadas de CdS antes e após a minimização de energia. (a) e (b) indicam a TC-WZ antes e após a reconstrução, respectivamente. (c) e (d) indicam a TC-ZB antes e após a reconstrução, respectivamente, e (e) e (f) as TC-RS antes e após a relaxação, respectivamente.

indica a figura 3.11(b), e a distância entre dois átomos da mesma espécie numa mesma camada passa de 4.21 Å (constante de rede do *bulk*) para 4.39 Å. A distância de ligação entre camadas também se altera, de 2.49 Å para 3.00 Å. Esses valores de 4.39 Å para a constante de rede, 3.00 Å para a distância entre planos e o baixo angulo de inclinação da ligação, são bem próximos de 4.40 Å e 3.06 Å e 0° encontrados na fase grafítica. Observamos então, que após a relaxação, a TC-WZ se transeciona e toma uma forma bem acentuada da fase estrutural *grafítica*. Para as TC-ZB, figuras 3.11 (c) e 3.11 (d), notamos que há uma reconstrução apenas na camada superior, de modo que é observado uma tendência do átomo de enxofre S (esfera verdes (menores)) a se deslocarem em direção à parte externa da superfície, isto é, a camada tende a ter uma terminação S. A distância entre essa camada e a camada central é aumentada, comparado ao *bulk*, de 2.58 Å para 2.97 Å. Nas TC-RS ocorre uma relaxação de tal maneira que os átomos de enxofre S nas camadas inferior e superior ficam um pouco mais externos em relação à superfície central, figura 3.11 (e) e 3.11 (f). Ao contrário das outras duas triplas camadas, na TC-RS é notado uma diminuição tanto na distância de ligação entre uma camada e outra quanto na distância entre dois átomos de mesma espécie numa camada, conforme mostra a figura.

Calculamos também as estruturas de bandas para essas triplas camadas, conforme ilustrado na figura 3.12. As estruturas de bandas para as TC-WZ e TC-ZB , figuras 3.12 (a) 3.12 (b), foram feitas usando os pontos de alta simetria da primeira Zona de Brillouin mostrada na figura 3.8 (b) e a triplas camadas quadrada, figura 3.12 (c), usamos a primeira Zona de Brillouin mostrada na figura 3.8 (d).

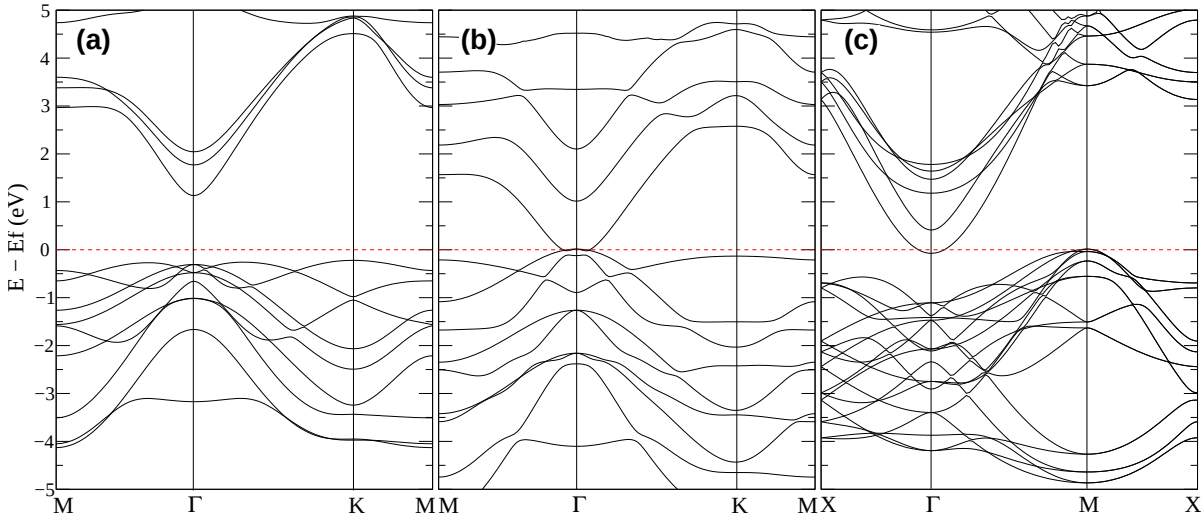


Figura 3.12: Estrutura de bandas para a: (a) TC-WZ; (b) TC-ZB; e (c) TC-RS

Para a TC-WZ é observado um *gap* de energia de 1.35 eV, que é menor que o *gap* da MC-hex e DC-hex, e mais próximo do *gap* do material *bulk*, como era de se esperar. Entretanto esta tripla camada apresenta um *gap* indireto como pode ser observado na figura 3.12 (a). A TC-ZB apresenta a característica de um metal, pois o mínimo da banda de condução está abaixo do nível de Fermi e ficando semi-preenchida, fazendo com que o material não tenha um *gap* de energia (REZENDE, 2004), como indica na figura 3.12 (b). Já a TC-RS é um semi-metal assim como a monocamada quadrada, como mostra a figura 3.12 (c)

Para comparação, também calculamos a energia total por par de CdS para essas triplas camadas, os valores estão indicados na tabela 3.6.

Sistema	Energia total por par de CdS (eV)
TC-WZ	-6.04
TC-ZB	-5.89
TC-RS	-5.88

Tabela 3.6: Energia total por par de CdS para as triplas camadas de CdS.

Da tabela vemos que a TC-WZ é a mais estável dentre as três triplas camadas estudadas. A TC-RS assim como a DC-RS e MC-RS, é as menos estável. Por fim, comparando os resulta-

dos dessas energias totais por par de átomos para o *bulk*, monocamada, dupla camada e tripla camada, vemos que as fases estruturais *wurtzita* são sempre mais estáveis e as *rock salt* menos estáveis.

3.2.4 Folhas de CdS

Vimos nas subseções anteriores que as camadas hexagonais sofrem uma transição de fase após a relaxação passando da fase estrutural *wurtzita* para a fase *grafítica*. No entanto, é de se esperar que a medida que aumentarmos o número de camadas essa transição deixe de ocorrer uma vez que aumentando o número de camadas o material deve tender ao material *bulk*. Dessa maneira utilizando os mesmos procedimentos descritos anteriormente, partindo sempre da estrutura do *bulk wurtzita*, otimizamos folhas de CdS compostas por até nove camadas. A figura 3.13 mostra como variou o parâmetro de rede a medida que aumentamos o número de camadas.

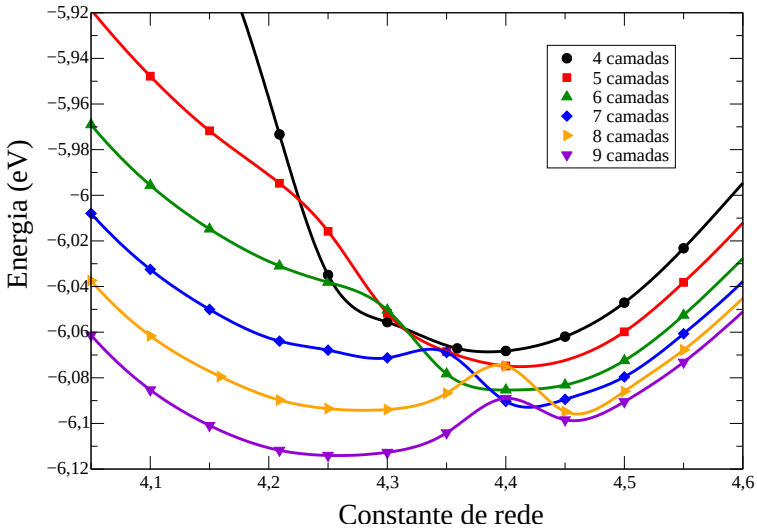


Figura 3.13: Energia total por par de átomos em termos da constante de rede para folhas de CdS composta de quatro a nove camadas. A linhas não representam nenhum modelo físico, são apenas um guia para os olhos.

Podemos observar que, até sete camadas o parâmetro de rede que fornece o mínimo de energia está próximo do valor encontrado para a fase *grafítica* (tabela 3.1). Das estruturas compostas por oito ou nove camadas, observamos que o parâmetro de rede é mais próximos do valor encontrado para a fase *wurtzita*. Em outras palavras podemos dizer que: até sete camadas o sistema tem características mais marcantes da fase *grafítica*, isto é, camadas mais planas caracterizadas pelo pequeno ângulo da ligação Cd-S com o plano, constante de rede e distância entre planos próximos aos valores obtidos para o *bulk*. já a partir de oito camadas o sistema já possui características da fase *wurtzita*. Esses dados estão dispostos na tabela 3.7. Os ângulos que as ligações formam com o plano horizontal são medidos de acordo com a referência

ilustrada na figura 3.14, onde θ_s indica o ângulo medido na superfície superior e θ_i na superfície inferior. Este Ângulo mede o quanto o átomo de enxofre está deslocado em direção a parte externa das superfícies. Para o *bullk wurtzita* o ângulo calculado é de aproximadamente 19.5 °, como mostrado nas subseções anteriores.

Sistema	Constante de rede (Å)	θ_i (°)	θ_s (°)	Distância média entre planos (Å)
4 camadas	4.38	7.4	7.3	2.95
5 camadas	4.41	5.2	5.0	2.91
6 camadas	4.41	5.8	5.9	2.94
7 camadas	4.43	4.8	5.3	294
8 camadas	4.27	14.74	-5.6	2.69
9 camadas	4.25	15.3	-11.0	2.66

Tabela 3.7: Constante de rede, ângulo de inclinação do átomo de enxofre em relação ao plano de cádmio da superfície inferior e superior, e distância média entre planos atômicos.

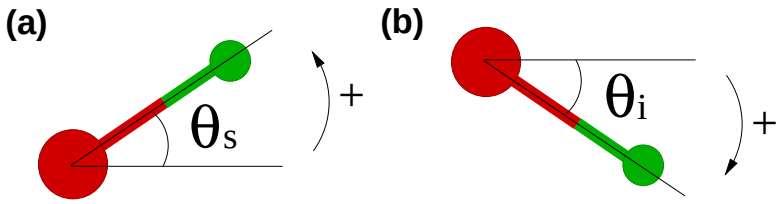


Figura 3.14: (a) Ângulo que a ligação Cd-S forma com o plano horizontal na superfície superior e (b) inferior.

Com base nos dados obtidos podemos imaginar que, para poucas camadas, a fase estrutural *grafítica* é mais estável que a fase *wurtzita*. Para comprovar isso fizemos um cálculo energético para as quatro fases do CdS estudadas (*wurtzita*, *zinc blende*, *rock salt* e *grafítica*) compostas por até 14 camadas. O resultado é indicado na figura 3.15. Neste cálculo as posição atômicas dos átomos foram mantidas fixas durante todo o processo, de modo que a simetria de cada estrutura permanecesse a mesma que a do *bulk* o qual fora extraída. Dessa forma, podemos ter um modelo para o entendimento das transições de fase que ocorrem no material quando composto por poucas camadas.

Podemos observar que até quatro camadas a sequência de estabilidade é: *grafítica*, *rock salt*, *wurtzita*, e *zinc blende*. Este resultado é interessante, pois se opõe aos resultados encontrados por Bin Wen e Roderick Melnik, (WEN; MELNIK, 2008). Em seus resultados, eles mostram que em um intervalo de temperatura variando de 300 K a 450 K, nanoestruturas de CdS compostas por quatro camadas têm a seguinte sequência de estabilidade: *rock salt*, *wurtzita* e *grafítica*. Continuando a analisar os resultados dispostos na figura 3.15, vemos que entre sete e oito camadas, a fase grafítica deixa de ser a mais estável. A fase mais estável a partir

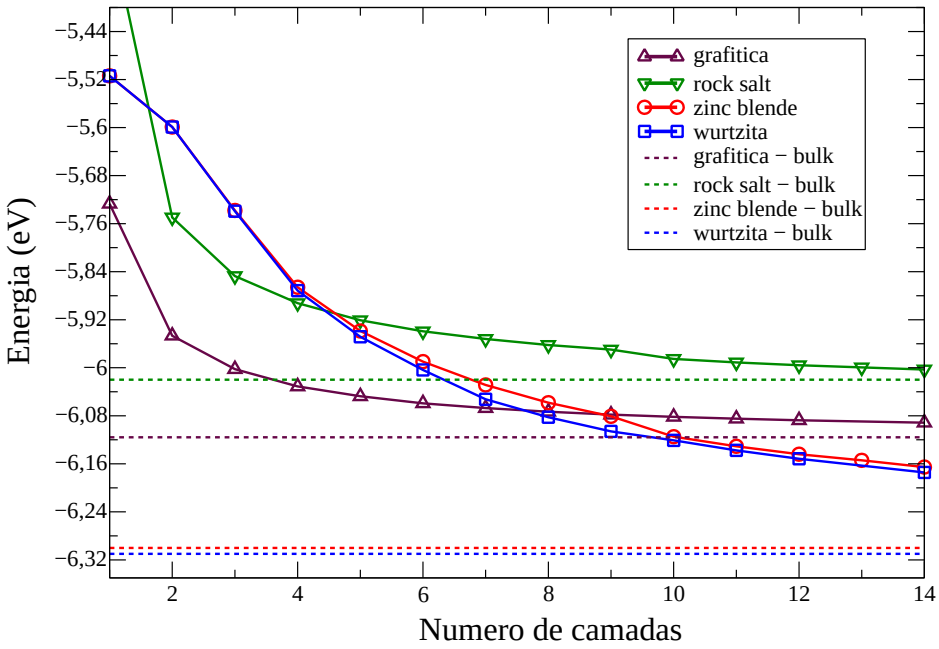


Figura 3.15: Energia total por par de átomos como função do número de camadas para as quatro fases: *wurtzita*, *zinc blende*, *rock salt* e *grafítica*

daí é a sempre a *wurtzita*. Da mesma maneira, entre oito e nove camadas a fase *zinc blende* se torna mais estável que a *grafítica*. Assim, a partir de nove camadas a sequência de estabilidade é: *wurtzita*, *zinc blende*, *grafítica* e *rock salt*, que é a mesma sequência para o material *bulk*.

As transições de estabilidade de fase que ocorrem aqui podem ser entendidas através de um modelo fenomenológico proposto por Kagimura e seus colaboradores (KAGIMURA; NUNES; CHACHAM, 2005). Neste modelo, o único parâmetro desconhecido é a energia de superfície, a qual pode ser obtida através de um ajuste da curva que liga os pontos obtidos com os resultados ab-initio.

Tomemos assim, um sistema hipotético constituído por n camadas, como indicado na figura 3.16. Dessa maneira, a energia total do sistema E_t, pode ser decomposta em duas partes: energia de *bulk* E_b localizada na região do sistema que apresenta características do material *bulk*; e na energia de superfície E_s localizada nas superfícies do sistema. Com isso, podemos escrever:

$$E_t = E_b + E_s. \tag{3.2}$$

Definindo uma densidade de pares de átomos ρ como:

$$\rho = \frac{N_p}{V}, \tag{3.3}$$

onde V é o volume da região onde contém átomos, ou seja, a região de vácuo não é levada em

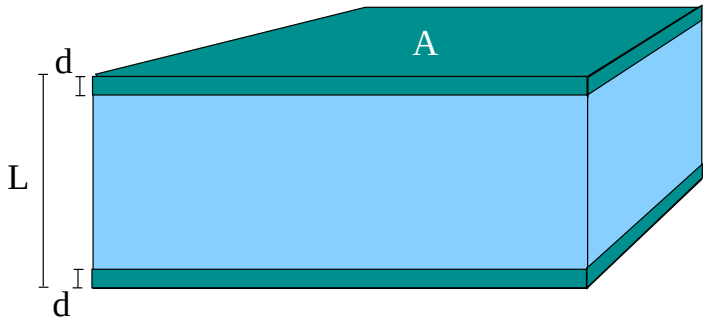


Figura 3.16: Representação de uma nanoestrutura de CdS hipotética contendo n camadas.

conta. Dessa maneira a equação (3.2) pode ser escrita como:

$$E_t = \varepsilon_b N_p^{bulk} + \varepsilon_s N_p^{sup}, \tag{3.4}$$

em que ε_b e ε_s são respectivamente a energia por par de átomos da região de *bulk* e a energia por par de átomos da região de superfície, e N_p^{bulk} é o número de pares de átomos na região de *bulk* e N_p^{sup} na região de superfície. Portanto podemos escrever:

$$\begin{aligned} E_t &= \varepsilon_b \rho V^{bulk} + \varepsilon_s \rho V^{sup} \\ &= \varepsilon_b \rho A(L-2d) + \varepsilon_s \rho 2dA \\ &= \varepsilon_b \rho AL + (\varepsilon_s - \varepsilon_b)\rho 2dA. \end{aligned} \tag{3.5}$$

Dividindo ambos os membros pelo número de par de átomos N_p, e lembrando que $\rho AL = N_p$ de acordo com a equação (3.3), a equação (3.5) fica:

$$\frac{E_t}{N_p} = \frac{\varepsilon_b N_p}{N_p} + (\varepsilon_s - \varepsilon_b)\frac{\rho 2dA}{N_p}. \tag{3.6}$$

Fazendo $\frac{E_t}{N_p} = \varepsilon_t$ e $\frac{\rho}{N_p} = \frac{1}{V} = \frac{1}{AL}$, temos:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_b + (\varepsilon_s - \varepsilon_b)\frac{2d}{L}. \tag{3.7}$$

Considerando que em um volume d^3 contém um par de átomos, temos que $d^3\rho = 1$. Logo, a equação (3.7) pode ser escrita como:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_b + (\varepsilon_s - \varepsilon_b)\frac{2}{\rho^{\frac{1}{3}}L}. \tag{3.8}$$

Por fim, podemos plotar os valores de energia total por par de átomos paras as fases do CdS em função da distância L, como mostrado na figura 3.17. Dessa maneira, os pontos podem ser fitados pela curva descrita pela equação (3.8), para escolha conveniente da energia de superfície por par de átomo, ε_s. Essas energias estão dispostas na tabela 3.8. Observa-se que a energia de

superfície da fase *grafítica* e *rock salt* são menores que as correspondentes energias para as fase *wurtzita* e *zinc blende*. Como, para poucas camadas, a energia de superfície é predominante, esses valores explicam porque as fases *grafítica* e *rock salt* são energeticamente mais estáveis que as fase *wurtzita* e *zinc blende*.

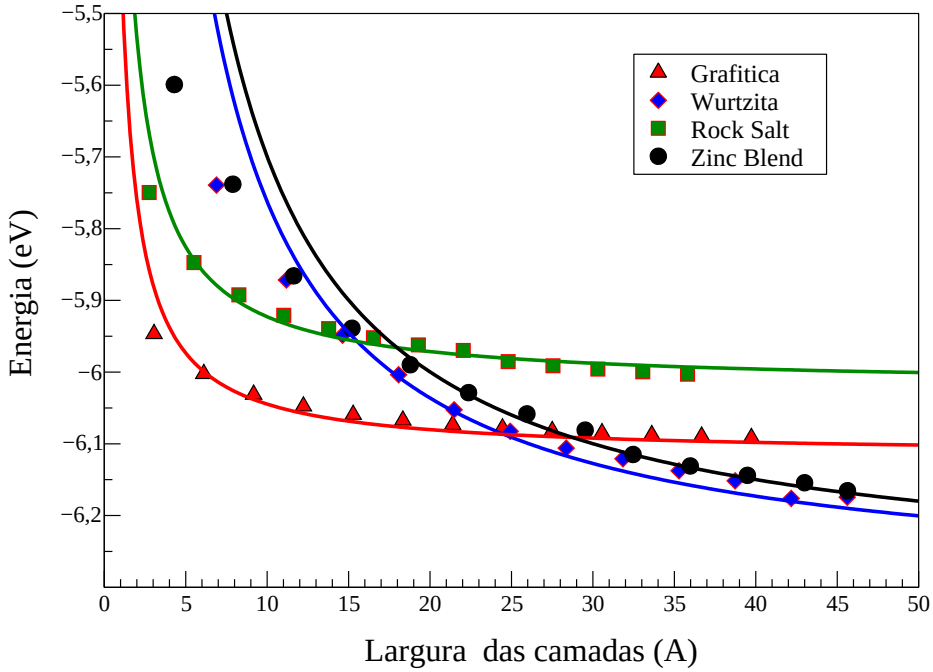


Figura 3.17: Energia total por par de átomos para fase do CdS em função da largura das camadas. A curva é expressa pela equação (3.8). Os pontos foram obtidos pelo cálculo ab-initio.

Fase	ε_s (eV)
Wurtzita	-5.58
Zinc Slend	-5.50
Rock Salt	-5.88
Grafitica	-6.02

Tabela 3.8: Energia de superfície para as fases do CdS

Quanto à eletrônica, calculamos as estruturas de bandas para essas folhas de CdS composta de 1 a 10 camadas, como mostrado na figura 3.18. Observa-se que, devido a estados de superfície, a maioria dos sistemas são metálicos. Na fase *wurtzita* somente a monocamada é semicondutora. Na fase *zinc blende* todas nanoestrturas são metálicas. Apenas a fase *grafítica* apresenta um comportamento esperado devido ao confinamento eletrônico, isto é, diminuindo o confinamento (aumento no número de camadas) diminui-se o *gap* de energia, com exceção à monocamada. A tabela 3.9 apresenta os *gap* de energia para essas nanoestruturas.

Número de camadas	Wurtzita	Zinc blende	Rock salt	Grafítica
1	1.614	X	-	1.384
2	-	X	0.849	1.413
3	-	-	-	1.231
4	-	-	0.483	1.190
5	-	-	-	1.153
6	-	-	0.162	1.151
7	-	-	0.036	1.142
8	-	-	0.130	1.139
9	-	-	0.060	1.137
10	-	-	0.122	-1.136

Tabela 3.9: Gap de energia para as fase do CdS para as estruturas composta de 1 a 10 camadas.

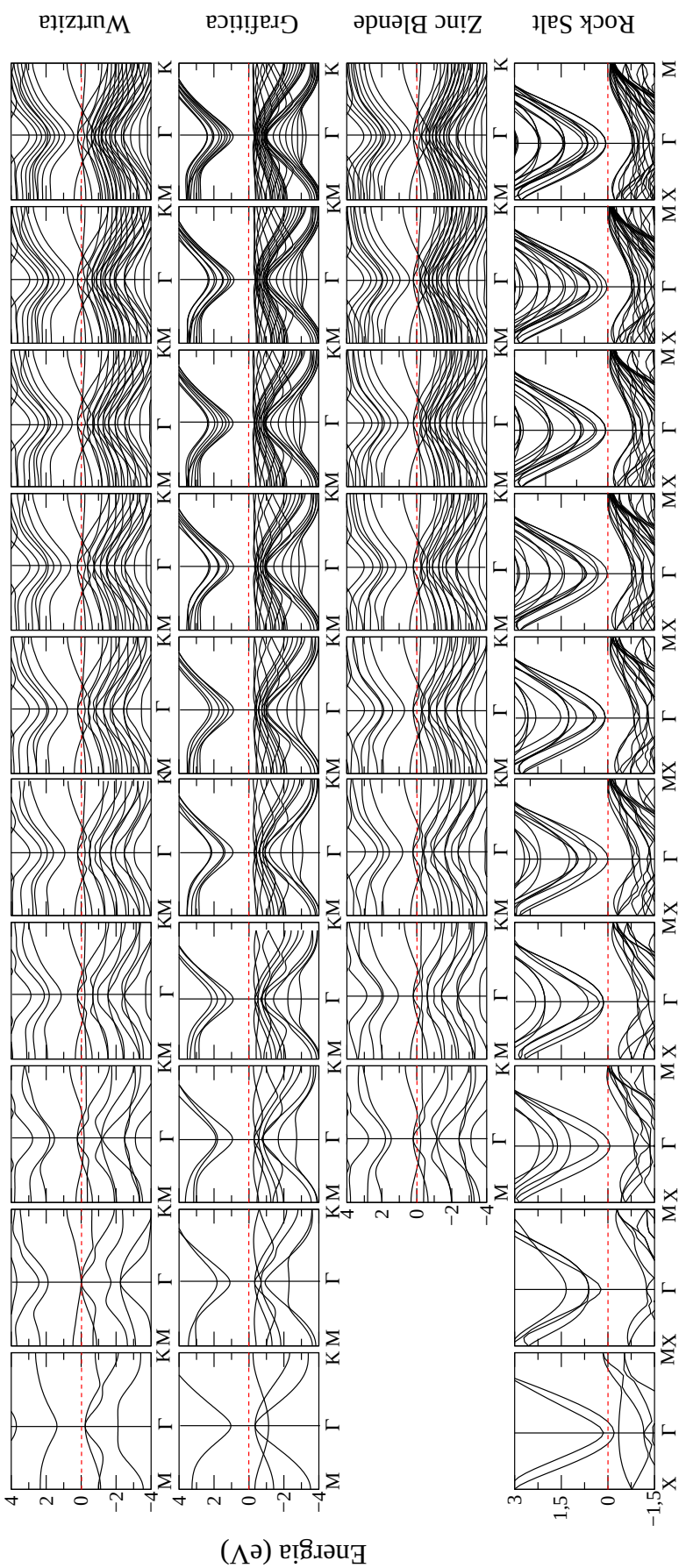


Figura 3.18: Estrutura de Bandas das fases do CdS para nanoestruturas compostas por 1 a 10 camadas.

3.3 Impurezas de Oxigênio em folhas de CdS

Na década de 1960 foram feitos um grande número de estudos de impurezas de oxigênio em superfícies de cristais de CdS, que indicaram um forte efeito nas suas propriedades gerais. Por exemplo, Williams (WILLIAMS, 1962) realizou medidas da fotovoltagem de superfícies de cristais de CdS e mostrou que, no equilíbrio, existe uma diferença no potencial entre a superfície e o *bulk* de 0.2 a 0.3 eV, que é devido à adsorção do oxigênio que forma um estado de carga aceitador na superfície do cristal. A adsorção do oxigênio é um processo reversível e o mesmo pode ser removido substituindo o ar ambiente por um gás inerte tal como o nitrogênio. Haas, Fox e Katz (HAAS; FOX; KATZ, 1965) estudaram interações de oxigênio com superfícies de cristais de CdS, e seus resultados mostraram que as características das superfícies fotovoltaicas de CdS, após um processo de cozimento em alto vácuo, aumenta irreversivelmente com o aumento da pressão do oxigênio. Utilizando técnicas de fotocondutividade, Reed e Scoot (REED; SCOTT, 1964) investigaram os efeitos de vários ambientes gasosos sobre superfícies de cristais de CdS. A dependência da temperatura desses efeitos indicaram a presença de dois conjuntos de estados de superfície, um próximo ao nível de Fermi e outro mais profundo devido ao oxigênio adsorvido.

Atualmente nanoestruturas de semicondutores unidimensionais ou quase unidimensionais, tais como nanotubos, nanofios, e nanofitas, tem sido extensivamente estudadas pois apresentam excelentes propriedades elétricas e óticas. Entre estes semicondutores, o CdS tem mostrado propriedades promissoras para a construção de dispositivos em escalas nanométricas, como os Transistores de Efeito de Campo (FETs) (MA et al., 2007) e lasers semicondutores (DUAN et al., 2003) dentre outros. Neste contexto Jin An et. al (AN et al., 2011) estudaram a influência de ambientes com oxigênio no comportamento de transporte em nanofitas de CdS através da performance do dispositivo em várias condições de iluminação e pressões parciais de oxigênio. Alguns de seus resultados estão mostrados na figura 3.19 a seguir.

Uma vez que o dispositivo é exposto à moléculas de O_2, a fotocorrente começa a cair, figura 3.19 (a), entretanto, quando exposto a gases inertes como o N_2, nenhuma mudança é detectada. As mudanças na fotocorrente no estado estacionário como função da pressão parcial de oxigênio é ilustrada na figura 3.19 (b). Uma vez que o ambiente pode modificar substancialmente a superfície, um conhecimento mais detalhado da dependência dos transportes de portadores em condições ambientes facilitaria o controle de estados de superfícies bem como seus defeitos, que são de extrema importância para a otimização da performance de dipositivos feitos com nanofitas, nanotubos, etc. e também projetar futuramente um casamento de sensores químicos ou bioquímicos em escalas nanométricas.

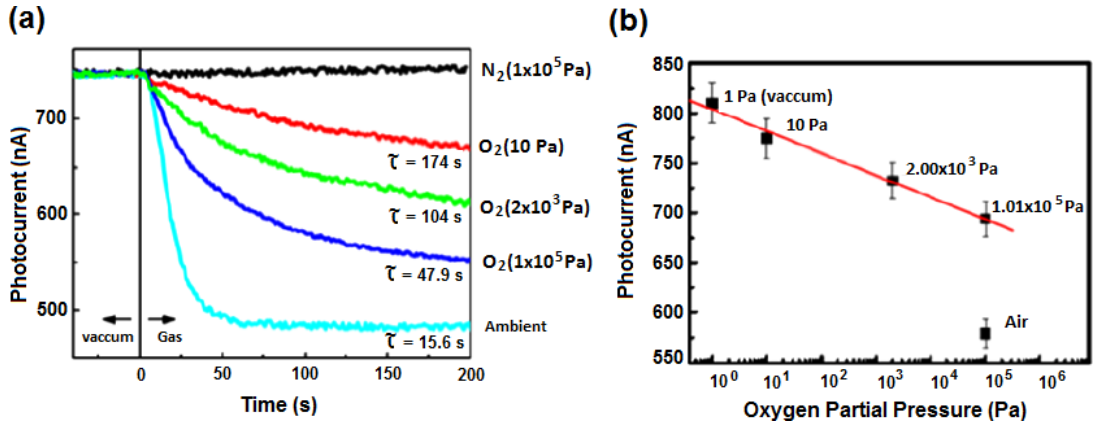


Figura 3.19: Fotocorrente como função do tempo em diferentes pressões parciais de oxigênio, comparados com a presença de gases de nitrogênio e do ambiente. (b) Fotocorrente em diferentes pressões parciais de oxigênio (AN et al., 2011).

Todos estes resultados nos motivaram a estudar a adsorção de oxigênio em folhas de CdS. Assim, estudamos a adsorção em monocamadas e duplas camadas para as fases hexagonal e quadrada.

3.3.1 Adsorção de oxigênio em monocamadas de CdS

Para o estudo da adsorção de oxigênio utilizamos a mesma metodologia utilizada para o *bulk* e folhas de CdS, isto é, usamos a DFT com o GGA-PBE para o termo de troca e correlação, descrevendo a interação entre os núcleos e os elétrons de valência pelo método PAW e as funções de onda representadas por expansões em ondas planas com uma energia de corte de 280 eV. O VASP foi o código usado.

Antes da adsorção, otimizamos as monocamadas por meio de uma supercélula retangular com 32 e 36 átomos para as fases estruturais hexagonal (MC-hex) e quadrática (MC-RS), respectivamente. Em seguida, a fim de verificar qual é o sítio mais estável para a adsorção do oxigênio, foram testados os seguintes sítios: diretamente acima do átomo de cádmio, T_{Cd} (*Top* Cd); diretamente acima do átomo de enxofre, T_S (*Top* S); acima da ligação formada pelo Cd e pelo S, B (*Bridge*); e por fim acima do meio do hexágono (ou do quadrado no caso da MC-RS), H (*Hollow*). Esses sítios estão indicados na figura 3.20, bem como a supercélula, indicada pelas linhas tracejadas.

Com o intuito de simular a adsorção de um oxigênio em uma monocamada maior (e não de uma monocamada com 32 ou 36 átomos), durante a minimização da energia do sistema, nos diversos sítios, mantivemos fixos os átomos mais externos da supercélula, de forma que somente o átomo de oxigênio e os primeiros e segundos vizinhos de cada sítio pudessem se

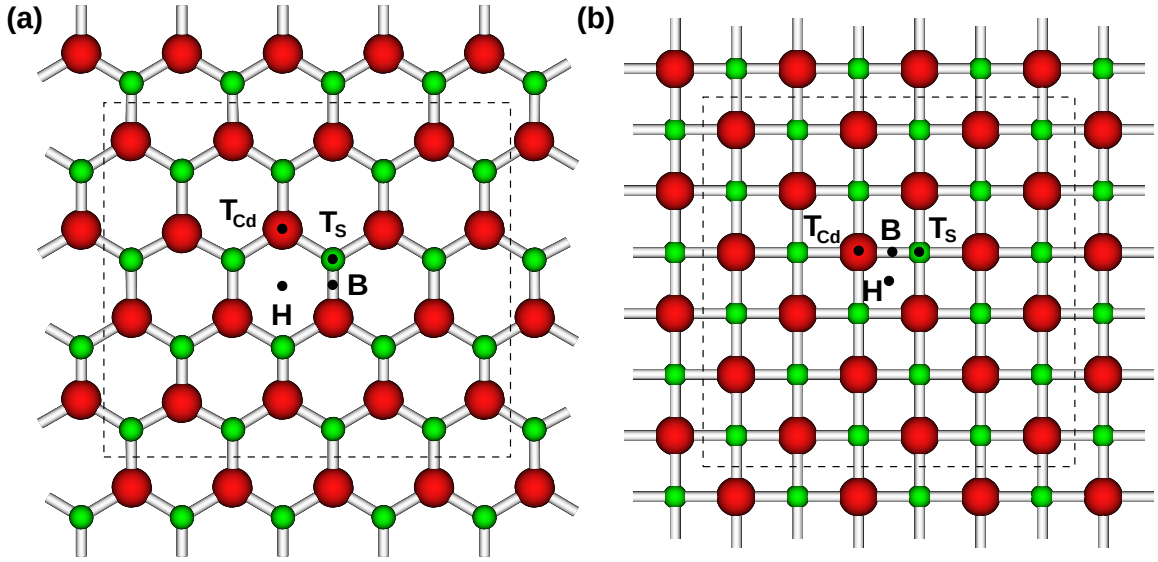


Figura 3.20: Monocamadas (a) hexagonal e (B) quadrada. As linhas tracejadas indicam a supercélula usada e as posições T_{Cd}, T_S, B e H, indicam os sítios onde foi testado a adsorção do oxigênio.

mover. O átomo é adsorvido com maior probabilidade na região onde a energia do sistema se torna mínima. Dessa maneira, através dos cálculos, observamos que o sistema é mais estável quando o oxigênio é adsorvido inicialmente nos sítios B e T_S, para a MC-hex e MC-RS, respectivamente. A figura 3.21 mostra o quanto o oxigênio, esfera branca (menor), reage com a superfície, deixando-a mesma muito deformada.

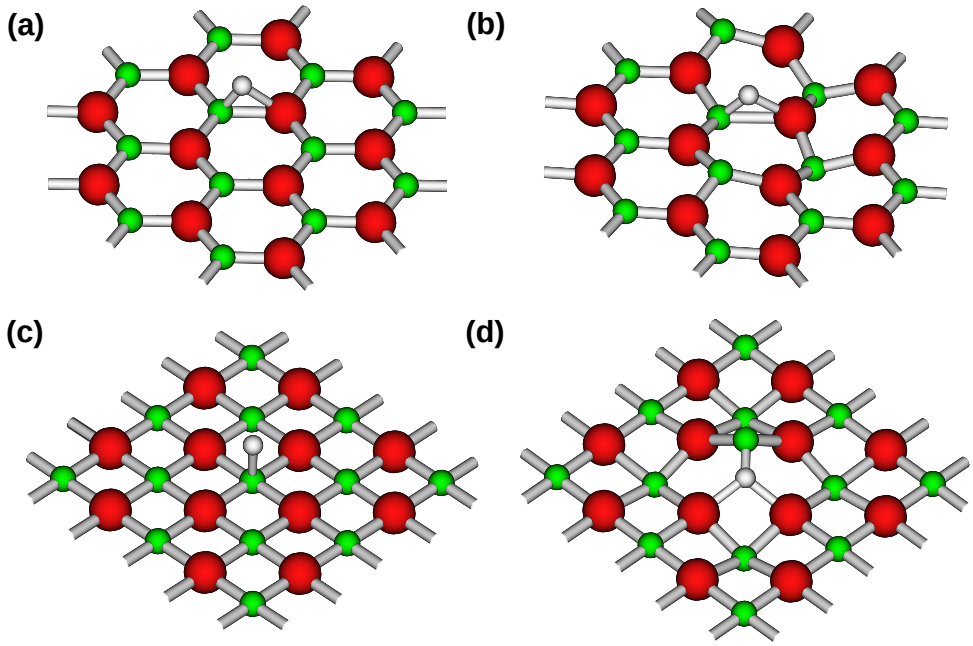


Figura 3.21: Adsorção de oxigênio nas monocamadas de CdS. (a) e (c) indicam a adsorção nos sítios mais estáveis para a MC-hex e MC-RS, respectivamente, antes da minização da energia, e (b) e (d) após a minização da energia.

Das configurações finais, figuras 3.21 (b) e 3.21 (d), obtemos a distância $d_{O-S} = 1.65$ Å entre o átomo de oxigênio e o átomo de enxofre mais próximo e $d_{O-Cd} = 2.17$ Å para o átomo de oxigênio e do cádmio mais próximo, para a MC-hex. Para a MC-RS essas distâncias são $d_{O-S} = 1.66$ Å e $d_{O-Cd} = 2.30$ Å. Essas distâncias estão bem próximas da soma dos raios covalentes [4] do oxigênio com o enxofre, $r_O + r_S = 1.75$ Å e também do oxigênio com o cádmio, $r_O + r_{Cd} = 2.27$ Å. Mostrando que a ligação do oxigênio com esse átomos é uma ligação forte. Calculamos também a energia de formação destes sistemas por meio da expressão:

$$\Omega_F = E_{s+o} - (E_s + N_o \mu_o), \tag{3.9}$$

onde Ω_F é a energia de formação, E_{s+o} é a energia do sistema (monocamada e oxigênio adsorvido), E_s é a energia da monocamada antes da adsorção do oxigênio, N_o é o número de oxigênio adsorvido que no nosso caso é igual a 1, e μ_o é o potencial químico do oxigênio obtido por meio de:

$$\mu_o = \frac{E_{O_2}}{2}, \tag{3.10}$$

em que E_{O_2} é anergia de uma molécula de oxigênio. Os resultados estão dispostos na tabela 3.10, que mostra que tanto a ligação oxigênio-enxofre quanto a ligação oxigênio-cádmio é uma ligação química forte e a adsorção do oxigênio sobre as monocamadas se dá por um processo exotérmico, ocorrendo com maior probabilidade na monocamada quadrada.

sistema	Energia de formação (eV)
MC-hex	-0.54
MC-RS	-1.54

Tabela 3.10: Energia de formação para a adsorção de oxigênio na MC-hex e MC-RS.

A estrutura de bandas para essas monocamadas foi calculada, conforme mostra a figura 3.22. É possível observar que a adsorção do oxigênio cria níveis bem localizados próximos ao nível de Fermi para a MC-hex, figuras 3.22 (a) e 3.22 (b). Já a MC-RS continua apresentando um caráter semi-metálico, mesmo após a adsorção do oxigênio, figuras 3.22 (c) e 3.22 (d). Entretanto, com a dopagem com o oxigênio é observado uma tendência em separar a banda de valência da banda de condução nessa monocamadas.

As duplas camadas de CdS na presença de oxigênio também foram estudadas, usando os mesmos procedimentos que nas monocamadas. Os resultados são discutidos na próxima seção.

[4] Metade da distância entre dois núcleos de átomos do mesmo elemento químico ligante.

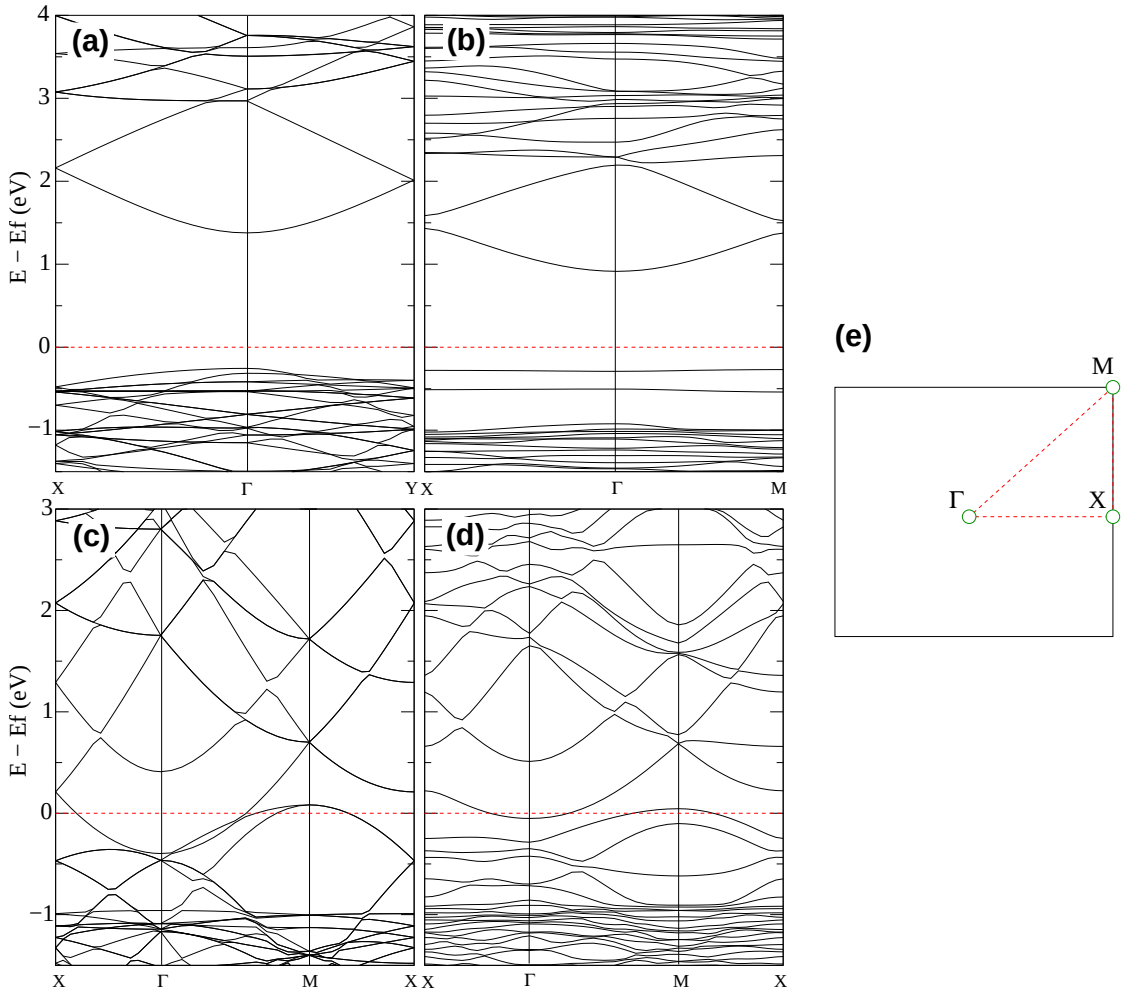


Figura 3.22: Estrutura de bandas para a MC-hex (a) antes da adsorção do oxigênio e (b) após a adsorção do oxigênio. E também a estrutura de bandas para a MC-RS (c) antes da adsorção e (d) após a adsorção do oxigênio. (e) Primeira zona de Brillouin para essas monocamadas.

3.3.2 Adsorção de oxigênio em duplas camadas de CdS

Para adsorção do oxigênio nas duplas camadas de CdS, primeiramente otimizamos as duplas camadas de modo que a supercélula seja formada por duas camadas semelhantes às das figuras 3.20, isto é, 64 átomos ao todo para a dupla camada hexagonal (DC-hex) e 72 átomos para a dupla camada quadrática (DC-RS), nas quais as distâncias entre camadas otimizadas é de 2.85 Å para a DC-hex e 2.70 Å para a DC-RS. Assim como feito nas monocamadas, alguns átomos foram mantidos fixos durantes os processo de minimização de energia. Neste caso, os átomos da camada inferior à adsorção do oxigênio foram mantidos fixos, ficando os átomos da camada superior e também o átomo de oxigênio com liberdade para se mover. Os sítios escolhidos para a adsorção são os mesmo que os indicados na figura 3.20, T_{Cd}, T_S, B, e H. Essas duplas camadas relaxadas, antes da adsorção do oxigênio, estão indicadas na figura 3.23.

Na adsorção do oxigênio, observamos que os sítios mais favoráveis à adsorção são: direta-

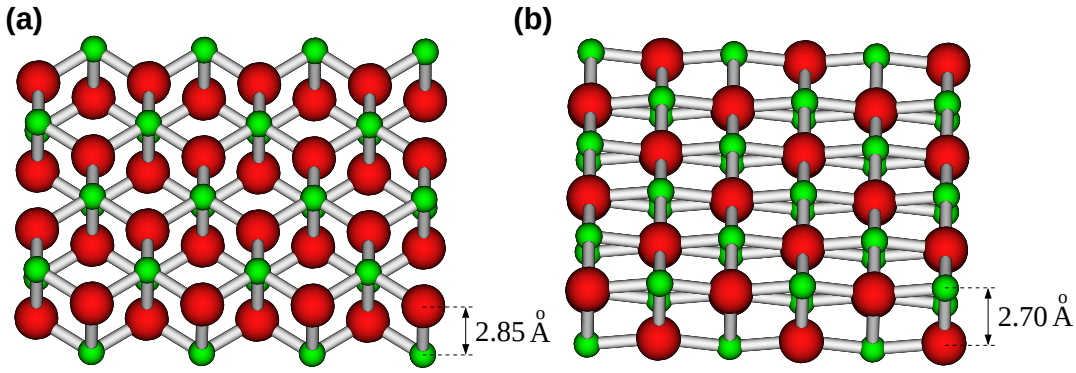


Figura 3.23: (a) DC-hex e (b) DC-Rs, otimizadas sem oxigênio adsorvido.

mente acima da ligação entre o Cd e o S (sítio B), para a DC-hex, e no meio do quadrado (sítio H) ,para a DC-RS, como indicados na figura 3.24 (a) e 3.24 (c). Na DC-hex é observado que o oxigênio reage de tal forma com a camada que quebra a ligação Cd-S, onde a distância entre estes dois átomos, que antes era de 2.51 Å passa a ser de 3.16 Å , de maneira que o oxigênio forma uma "ponte" entre estes átomos, como indica a figura 3.24 (b). Medindo a distância entre o oxigênio e estes átomos próximos obtemos $d_{O-S} = 1.61$ Å para a distância entre o oxigênio e o enxofre, e $d_{O-Cd} = 2.17$ Å para o oxigênio e o cádmio. Comparando novamente essas distância com a soma dos raios covalentes, $r_O + r_S = 1.75$ Å e $r_O + r_{Cd} = 2.27$ Å , vemos que os resultados estão bem próximos. Por outro lado na DC-RS, observamos que embora o sítio mais favorável para adsorção do oxigênio tenha mudado em relação à monocamada, a configuração final é semelhante. Dessa vez, o oxigênio reage bastante com um átomo de enxofre e praticamente toma seu lugar, como mostra a figura 3.24 (d). Podemos observar que o oxigênio desfaz duas ligações do enxofre, que passa de 5 ligações para 3 ligações. O enxofre é deslocado para cima (externamente à superfície) e o oxigênio se liga com o cádmio da camada inferior. As distâncias de ligações medidas paras essas estruturas são: $d_{O-S} = 1.70$ Å , $d_{O-Cd} = 2.36$ Å para o oxigenio e os dois átomos de cádmio da mesma camada (camada superior), e $d_{O-Cd} = 2.42$ Å para o oxigênio e o átomo de cádmio da camada inferior, conforme mostra a figura 3.24 (d). Estes resultados também estão bem próximos da soma dos raios covalentes desses elementos.

As energias de formação dessas nanoestruturas também foram calculadas por meio das equações (3.9) e (3.10), os valores obtidos estão fixos na tabela 3.11 a seguir. Estes valores mostram que, assim como nas monocamadas, a adsorção é exotérmica, e ocorre de maneira mais favorável também na DC-RS.

Do cálculo das estruturas de bandas para essas nanoestruturas vemos que o oxigênio pouco muda a eletrônica destes sistemas, se comportando neste caso como um gás inerte, conforme mostra a figura 3.25. É possível observar que na DC-hex, ao contrário da monocamada, o

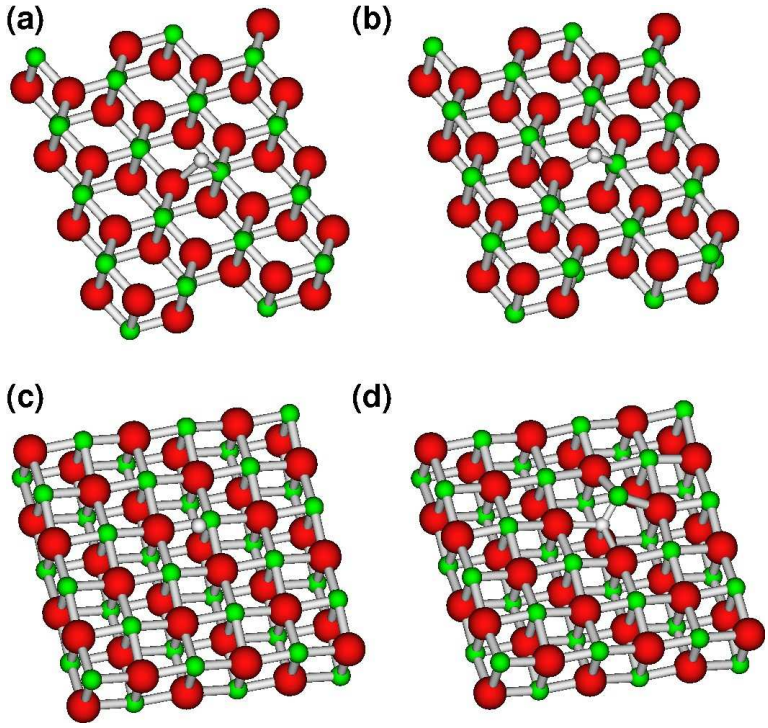


Figura 3.24: DC-hex (a) antes e (b) e após adsorção do oxigênio. (c) e (d) indicam a DC-RS antes e após a adsorção, respectivamente. O oxigênio, esfera branca (menor), em (a) e (c), indicam apenas os sítios mais favoráveis à adsorção.

Sistema	Energia de formação (eV)
DC-hex	-0.09
DC-RS	-1.12

Tabela 3.11: Energia de formação para a adsorção de oxigênio na DC-hex e DC-RS.

oxigênio não cria níveis próximos ao nível de Fermi. É obervado somente uma diminuição de 0.02 eV no *gap* de energia, figura 3.25 (a) e 3.25 (b). O mesmo ocorre para a DC-RS, figura 3.25 (c) e 3.25 (d), no entanto, neste caso é observado um aumento de 0.05 eV no *gap* de energia.

Assim como a adsorção do oxigênio, as impurezas de oxigênios em folhas de CdS também foram otimizadas por processos de substituição. Como foi observado nesta subseção e também na subseção anterior, o oxigênio reage mais com os átomos de enxofre. Além disso, o fato do oxigênio, assim como o enxofre, ser do grupo VI da tabela periódica, e compostos de óxido de cádmio (CdO) já serem bem conhecidos, sugere que o oxigênio substitua o átomo de enxofre nessas folhas de CdS. Sendo assim, as dopagens de impurezas via substituição do enxofre por oxigênio foram otimizadas nas monocamadas e duplas camadas de CdS e os resultados são discutidos a seguir.

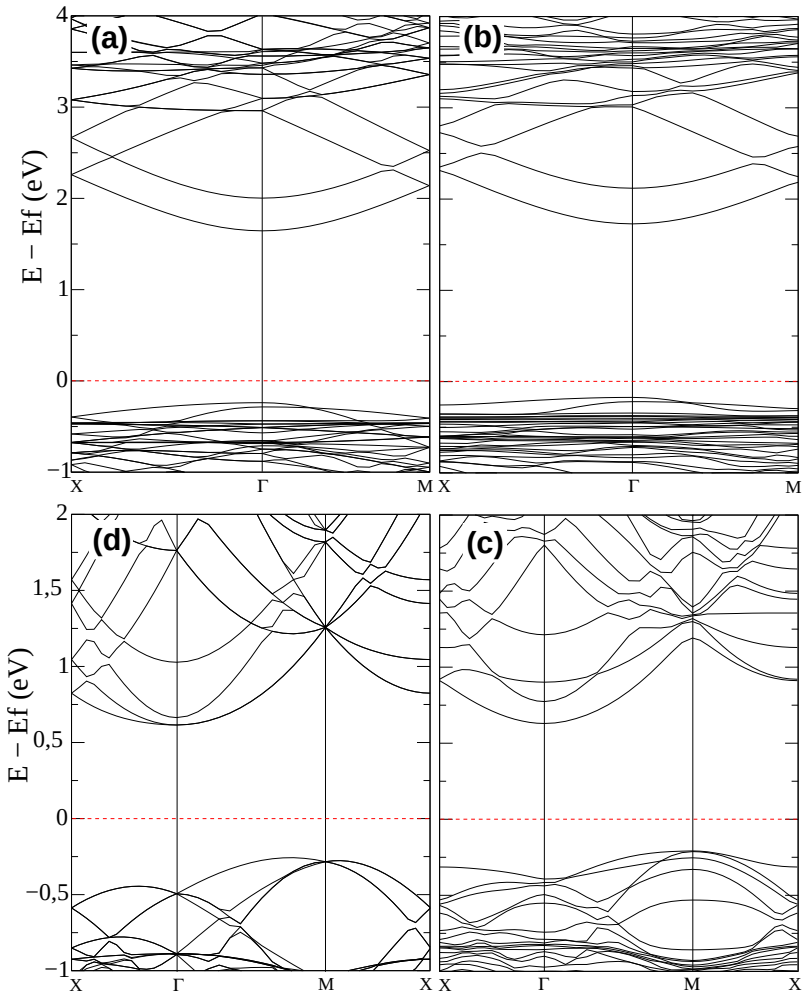


Figura 3.25: Estrutura de bandas (a) antes e (b) após a adsorção do oxigênio para a DC-hex. (c) e (d) são as estruturas de bandas para a DC-RS antes e após a adsorção do oxigênio, respectivamente.

3.3.3 Substituição de enxofre por oxigênio em monocamadas de CdS

Na otimização das monocamadas de CdS dopadas com oxigênio via substituição utilizamos uma supercélula idêntica à da figura 3.20, exceto pela substituição de um átomo de enxofre por um átomo de oxigênio. Assim, na MC-hex a supercélula contém 16 átomos de cádmio, 15 átomos de enxofre e 1 átomo de oxigênio. Da mesma maneira a MC-RS contém 18 átomos de cádmio 17 átomos de enxofre e 1 átomo de oxigênio. Assim como feito nos processos de adsorção, também foram fixados os átomos mais externos ao oxigênio, deixando apenas os átomos mais próximos livres para se moverem durante a relaxação. A figura 3.26 mostra a região próxima ao oxigênio antes e após a relaxação.

Podemos observar tanto para a MC-hex (figura 3.26 (a) e 3.26 (b)) quanto para a MC-RS (figura 3.26 (c) e 3.26 (d)) que o oxigênio reage de modo a atrair os átomos de cádmio para próximo de si até que a distância de ligação fique próxima da soma de seus raios covalentes,

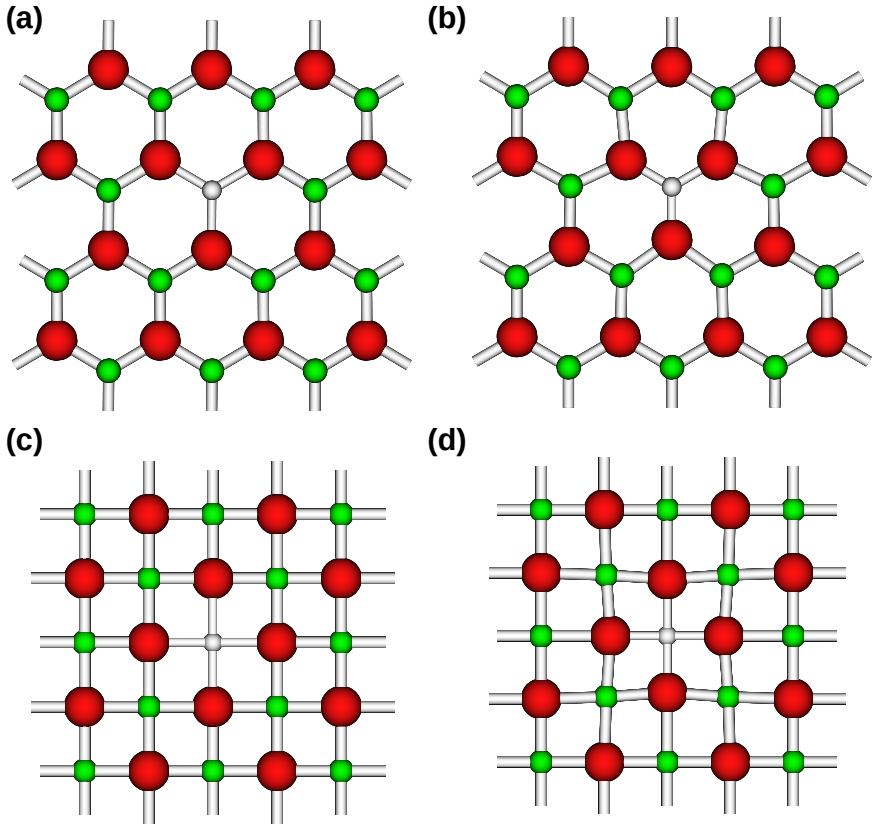


Figura 3.26: MC-hex (a) antes e (b) após a relaxação. MC-RS (a) antes da relaxação e (b) após a relaxação.

$r_O + r_{Cd} = 2.27$ Å. Neste caso, o oxigênio não deforma as monocamadas em direções perpendiculares ao plano das mesmas, de forma que as monocamadas continuam planares. As distâncias de ligação otimizadas são de 2.17 Å para a MC-hex e de 2.35 Å para a MC-RS.

Já a energia de formação dessas monocamadas foram calculadas através da seguinte expressão:

$$\Omega_F = E_{(sup+O-S)} + N\mu_S - E_{sup} - N\mu_O, \tag{3.11}$$

onde $E_{(sup+O-S)}$ é a energia do sistema convergido (monocamada com o enxofre substituído pelo oxigênio), N é o número de átomos de enxofre e oxigênio envolvidos na substituição, μ_S é o potencial químico do enxofre, E_{sup} é a energia da camada de CdS sem oxigênio e μ_O é o potencial químico do oxigênio. O potencial químico do oxigênio é obtido da equação (3.10) e o potencial químico do enxofre da expressão:

$$\mu_S = \frac{E_{S_8}}{N_S}, \tag{3.12}$$

onde E_{S_8} é a energia da molécula de enxofre S_8, ilustrada na figura 3.27 a seguir, e N_S é o número de átomos de enxofre na molécula.

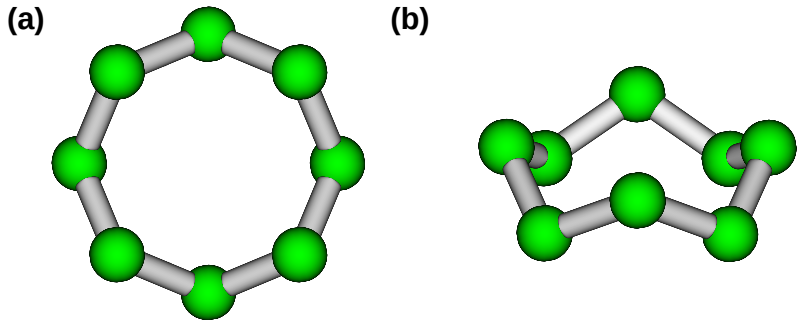


Figura 3.27: Molécula de enxofre S_8, (a) vista superior e (b) vista em perspectiva.

Os valores das energias de formação para a MC-hex e MC-RS estão ilustradas na tabela 3.12. Os resultados mostram que, assim como na adsorção do oxigênio em monocamadas e

Estrutura	Energia de formação em (eV)
MC-hex	-0.82
DC-RS	-0.87

Tabela 3.12: Energias formação para a MC-hex e MC-RS.

duplas camadas, o processo é exotérmico também para a dopagem via substituição de enxofre por oxigênio. Novamente, a dopagem é mais favorável MC-RS.

A figura 3.28 mostra as estruturas de bandas dessas monocamadas que foram calculadas utilizando-se os pontos de alta simetria da primeira Zona de Brillouin mostrada na figura 3.22 (e). Comparando a MC-hex "limpa" (sem impureza de oxigênio), figura 3.28 (a), com a MC-hex com oxigênio substituindo um enxofre, figura 3.28 (b), vemos que o oxigênio não muda significativamente a eletrônica do sistema, exceto pela criação de níveis mais profundos na banda de valência e na banda de condução e também por uma pequena diminuição no *gap* de energia que passa de 1.63 eV para 1.52 eV. Por outro lado, na MC-RS observam-se algumas mudanças nos níveis próximos ao nível de Fermi, em que a presença do oxigênio tende a separar a banda de valência da banda de condução. No entanto, a monocamada ainda apresenta características semi-metálicas.

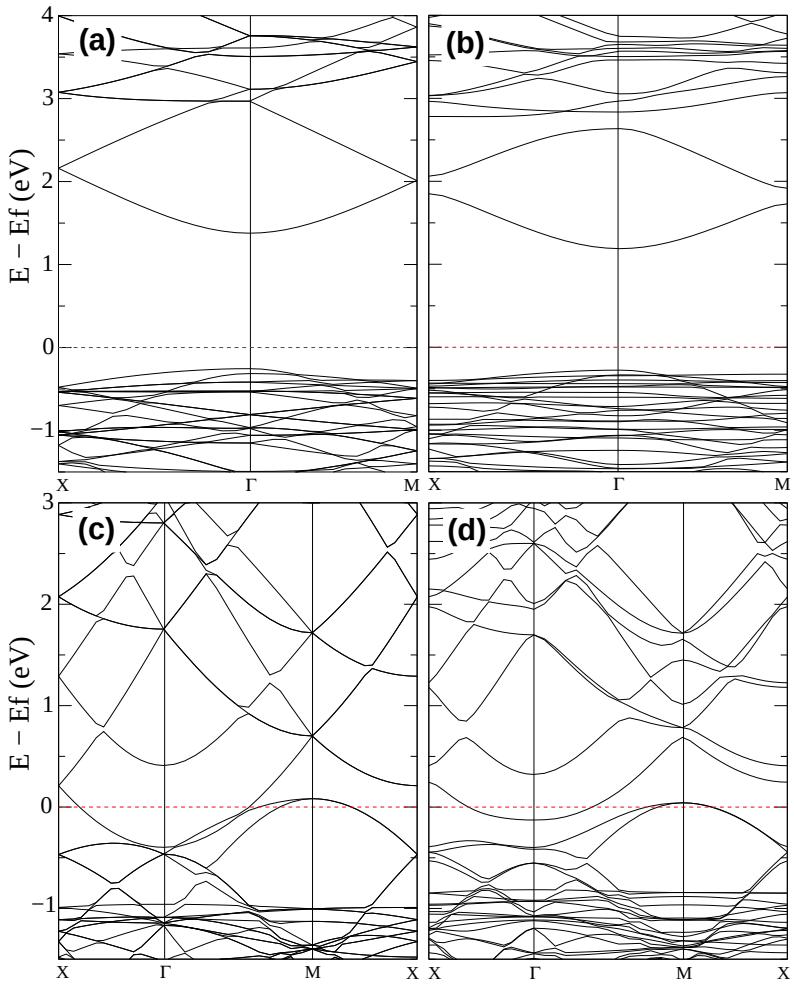


Figura 3.28: Estrutura de banda para a (a) MC-hex “limpa” e (b) com um oxigênio substituindo um enxofre. (c) e (d) indicam as estruturas de bandas para a MC-RS “limpa” e com um oxigênio substituindo um enxofre, respectivamente.

3.3.4 Substituição de enxofre por oxigênio em duplas camadas de CdS

Usando as mesmas ideias da subseção anterior otimizamos o comportamento do oxigênio substitucional ao enxofre em duplas camadas de CdS. Aqui usamos na supercélula duas monocamadas como no caso anterior. Assim temos no total 64 átomo na DC-hex e 72 átomos na DC-RS. Aqui, também foram fixadas os átomos da camada inferior à camada que contém o oxigênio. A figura 3.29 a seguir representa essas duplas camadas antes e após a relaxação.

Podemos observar, como era esperado, que o oxigênio atrai para próximo de si os átomos de cádmio. A distância de ligação do oxigênio com os átomos de cádmio da mesma camada calculada para a DC-hex é de 2.22 Å e a distância de ligação do oxigênio com o átomo de cádmio da camada inferior é de 2.34 Å. Já para a DC-RS essas distâncias são de 2.43 Å e 2.26 Å, respectivamente.

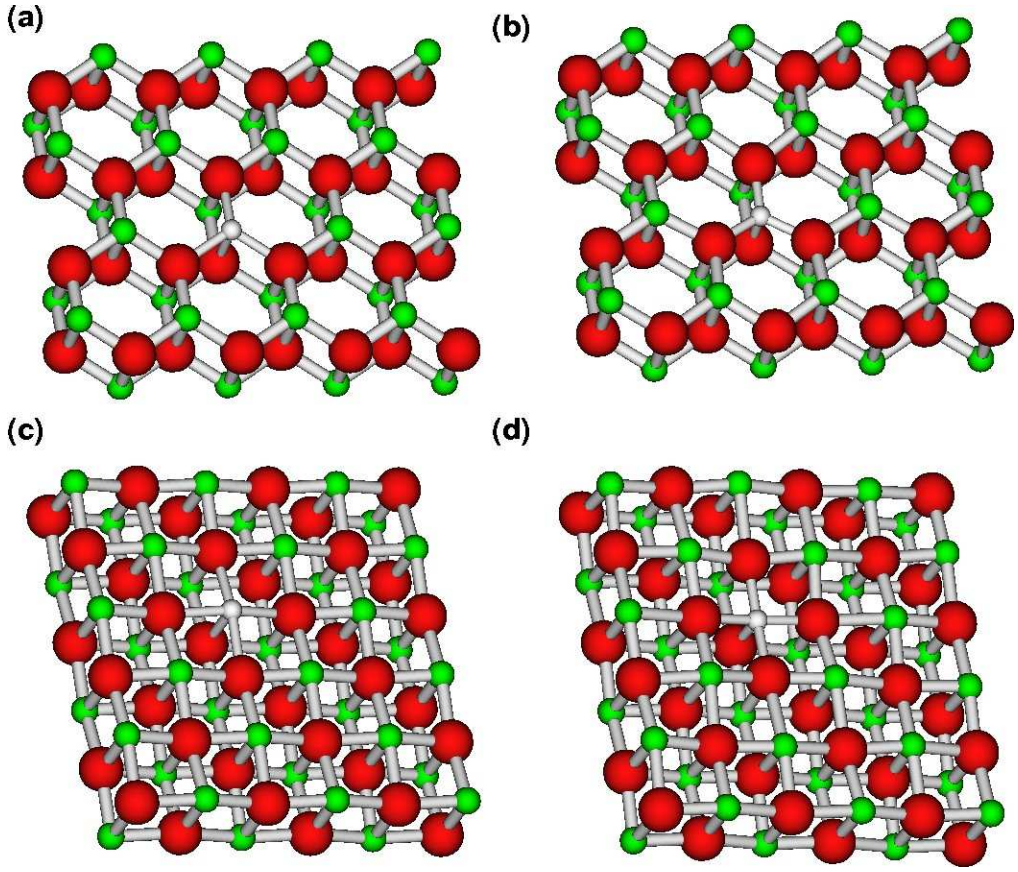


Figura 3.29: DC-hex (a) antes e (b) após a relaxação. DC-RS (a) antes da relaxação e (b) após a relaxação.

Quanto à energia de formação destes sistemas, utilizando a equação (3.11) obtemos os valores dispostos na tabela 3.13. Através dos mesmos podemos ver que a dopagem de oxigênio substitucional ao enxofre em duplas camadas de CdS é exotérmica. No entanto, neste caso a dopagem é mais favorável na DC-hex.

Estrutura	Energia de formação em (eV)
DC-hex	-1.11
DC-RS	-1.02

Tabela 3.13: Energias formação para as duplas camadas de CdS com oxigênio substitucional ao enxofre.

Por fim, calculamos a estrutura de bandas para estes sistemas, como ostra a figura 3.30. Podemos observar, comparando a estrutura de banda para as duplas camadas "limpas", figuras 3.30 (a) 3.30 (c), com as duplas camadas na presença do oxigênio, figuras 3.30 (b) e 3.30 (d), que o oxigênio é praticamente inerte em relação à eletrônica do sistema, assim como aconteceu nas monocamadas (subseção anterior). É observado uma pequena diminuição no *gap* de energia, de

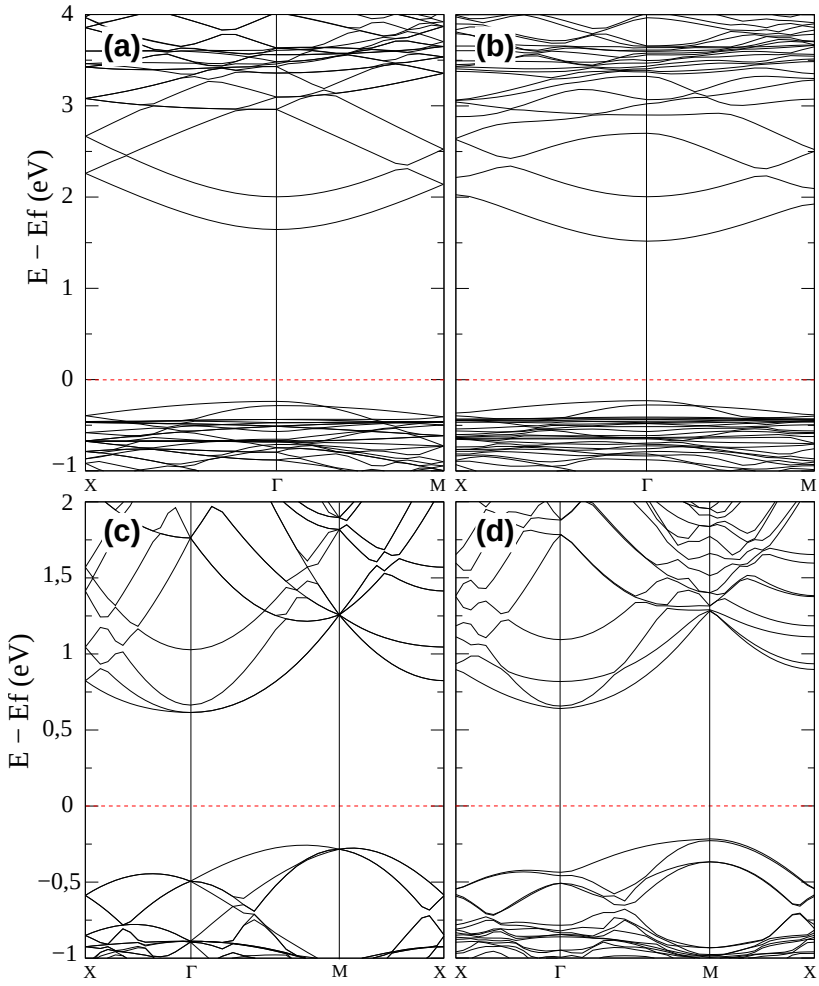


Figura 3.30: Estrutura de banda para a (a) DC-hex “limpa” e (b) com um oxigênio substituindo um enxofre. (c) e (d) indicam as estruturas de bandas para a DC-RS limpa e com um oxigênio substituindo um enxofre, respectivamente.

1.88 eV para 1.75 eV para a DC-hex e de 0.89 eV para 0.86 eV para a DC-RS.

4 Conclusão

No presente trabalho foram feitos cálculos dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade visando determinar as propriedades eletrônicas e estruturais como, parâmetro de rede, *gap* de energia, estabilidade de fase e energia de formação, para o *bulk* de CdS, e folhas de CdS. Também foram estudadas as propriedades de algumas dessas nanoestruturas na presença de impurezas de oxigênio.

Para o *bulk* de CdS fizemos um estudo sobre suas fases estruturais: *wurtzita*, *zinc blende* , *rock salt* e *grafite*. Assim como conhecido em dados literários, obtivemos que a fase estrutural *wurtzita* seguida da *zinc blende* são as mais estáveis, com a *wurtzita* levemente mais estável, e a *rock salt* a menos estável dentre as quatro fases.

Monocamadas, duplas camadas e triplas camadas foram obtidas dos planos atômicos (0001), (111) e (001), do *bulk* de fase estrutural *wurtzita*, *zinc blende* e *rock salt*, respectivamente. Nestas, observamos que as configurações mais estáveis são sempre aquelas obtidas do *bulk wurtzita*. São observadas transições de fase para as triplas camadas *wurtzita*, que passam a ter a fase estrutural do *grafite*. A fim de entender essas transições de fase do CdS quando constituído por poucas camadas, foi feito um cálculo da energia de superfície que explica porque a fase grafite é mais estável para poucas camadas.

A dopagem dessas nanoestruturas (monocamadas e duplas camadas) por impurezas de oxigênio foi feita por meio da adsorção e também substitucional ao enxofre. Foi observado que o oxigênio forma ligações químicas com os átomos das nanoestruturas e pelos cáculos das energias de formação vemos que a adsorção é exotérmica em todos os casos. Entretanto a oxidação é energeticamente mais favorável para as nanoestruturas menos estáveis *rock salt*. São observados níveis da impurezas abaixo do nível de Fermi apenas para a monocamada *wurtzita*, para as demais o oxigênio é eletronicamente inerte. A oxidação por substituição também é exotérmica em todos os casos, no entanto, para as duplas camadas a oxidação é mais favorável na *wurtizta*. Neste tipo de oxidação o oxigênio é eletrônicamente inerte sempre.

Referências Bibliográficas

AN, J. et al. Effects of an oxygen environments on the electrical properties od a single cds nanobelt device. *Nanotechnology*, v. 22, p. 135702, 2011.

ASHCROFT, N. W.; MERMIM, N. D. *Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Cengange Learning, 2011.

BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLUET, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, v. 26, p. 4199, 1982.

BARNARD, A. S.; XU, H. First principles and thermodynamic modeling of cds surfaces and nonorods. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, p. 18112–18117, 2007.

BARRELET, C. J.; GREYTAK, A. B.; LIEBER, C. M. Namwire photonic circuit elements. *Nano Letters*, v. 4, n. 10, p. 1981–1985, 2004.

BLOCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, n. 24, 1994.

BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical Theory of Cristal Lattice*. [S.l.]: Oxford University Press, N. Y. Apêndice VII, 1954.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. *Ann. Phys.*, v. 84, p. 257, 1927.

CAO, H. et al. Growth and of properties of wurtzite-type cds nanocrystals. *Inorganic Chemistry*, v. 45, p. 5103–5108, 2006.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, D. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letter*, v. 45, p. 566, 1980.

COLVIN, V. L.; SCHLAMP, M. C.; ALIVISATOS, A. P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, v. 370, p. 354, 1994.

CORLL, J. A. Recovery of the high-pressure phase of cadmium sulfide. *Jornal of Applied Physics*, v. 35, p. 3032, 1964.

DHANAM, M. et al. Influence of preparation technique on the properties of in:cds thin films. *Acta Physica Polonica A*, v. 119, p. 885, 2011.

DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. U. *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem.* [S.l.]: Berlin, Springer-Verlag, 1990.

DUAN, X. F. et al. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, v. 421, p. 241, 2003.

EDWARDS, A. L.; DRICKAMER, H. G. Effect of pressure on the absorption edge of some iii-v, ii-vi, and i-vii compounds. *Physical Review*, v. 122, p. 1149, 1961.

FEDOROV, V. A.; GANSHIN, V. A.; KORKISHKO, Y. N. Solid-state phase diagram of the zinc sulfide-cadmium sulfite system. *Mater. Res. Bull.*, v. 28, p. 59, 1993.

FOCK, V. *Z. phys*, v. 61, p. 126, 1930.

FOCK, V. *Z. phys*, v. 61, p. 795, 1930.

GODBY, R. W.; SCHLUTER, M.; SHAM, L. J. Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron. *Physical Review Letter*, v. 56, n. 22, p. 2415, 1986.

HAAS, K. J.; FOX, D. C.; KATZ, M. J. Interactions of oxygen with surfaces of cadmium sulfide single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 26, p. 1779, 1965.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, v. 24, p. 89, 1928.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneus electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, A. *Inorganic Chemistry*. [S.l.]: ACADEMIC PRESS, 2001.

JOHNSON, K. A.; ASHCROFT, N. W. Corretions to density-functional theory band gaps. *Physical Review B*, v. 58, p. 15548, 1998.

JOSWIG, J.-O.; SPRINGBORG, M.; SEIFERT, G. Structural and electronic properties of cadmium sulfide clusters. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 2617–2622, 2000.

JR, M. B. et al. Semiconductor nanocrystals as fluorecescent biological labels. *Science*, v. 281, p. 2013, 1998.

KAGIMURA, R.; NUNES, R. W.; CHACHAM, H. Structures of si and ge nanowires in the subnanometer range. *Physical Review Letters*, 2005.

KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Guanabara Dois S. A., 1978.

KNUDSON, M. D.; GUPTA, Y. M.; KUNZ, A. B. Transformation mechanism fot the pressure-induced phase transition in shocked cds. *Physical Review B*, v. 59, n. 18, p. 11704, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistenc equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KRESSE, G.; FURTHEMULLER, J. Efficient iterative schemes for ab inition total-energy calculation using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dinamics for liquid metals. *Physical Review B*, v. 47, n. 1, 1993.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dinamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, v. 49, n. 20, p. 14251, 1994.

LEE, H. J. et al. Anchoring cadmium chalcogenide quantum dots (qds) onto stable oxide semicondctors fo qd sensitized solar cells. *Bull. Korean Chem. Soc.*, v. 28, n. 6, p. 953, 2007.

MA, R.-M. et al. High-performance logic circuits constructed on single cds nanowires. v. 7, p. 3300, 2007.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letter*, v. 77, p. 3865, 1996.

PERDEW, J. P.; KURTH, S. *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb System in the New Century*. [S.l.]: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.

PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Bands gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letter*, v. 51, n. 20, p. 1884, 1983.

PEÑA, L. de L. *Introducción a la mecánica quántica*. [S.l.]: Ediciones Científicas Universitar ias, México, 1991.

PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions crystals and molecules. *Physical Review*, v. 116, n. 2, p. 287, 1959.

REED, C. E.; SCOTT, C. G. Surface states on single crystal of cadmium sulphide. *Brit. J. Appl. Phys.*, v. 15, p. 1045, 1964.

REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos eletrônicos*. [S.l.]: Livraria da Física, São Paulo, 2004.

SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. [S.l.]: Edusp, São Paulo, 2005.

SINGH, D. J. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*. [S.l.]: Springer, 2006.

SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.

SRIVASTAVA, G. P. *Theoretical Modelling of semiconductor surfaces*. [S.l.]: World Scientific, 1999.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Moderna Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Estructure Theory*. [S.l.]: Dover Publication, Mineola, New York, 1996.

TAN, J. J.; LI, Y.; JI, G. F. High-pressure phase transitions and thermodynamic behaviors of cadmium sulfide. *Acta Physica Polonica A*, v. 120, p. 501–506, 2011.

TRAILL, R. J.; BOYLE, R. W. Hawleyite, isometric cadmium sulfide, a new mineral. *Amer. Mineral*, v. 40, p. 555–559, 2012.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-waves calculations. *Physical Review B*, v. 43, p. 1993, 1991.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, v. 41, p. 7892, 1990.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. [S.l.]: Livraria da Física, São Paulo, 2004.

WEN, B.; MELNIK, R. V. N. First principles molecular dynamics study of cds nanostructure temperature-dependent phase stability. *Applied Physics Letters1*, v. 92, p. 261911, 2008.

WILLIAMS, R. Surface photovoltage measurements on cadmium sulfide. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 23, p. 1057, 1962.

WRIGHT, K.; GALE, J. D. Interatomic potentials for the simulation of the zinc-blend and wurtizite forms of zns and cds: bulk structure, properties, and phase stability. *Physical Review B*, v. 70, p. 035211, 2004.

XIONG, Y. et al. In situ micelle-template-interface reaction route to cds nanotubes and nanowires. *Jornal of Material Chemistry*, v. 12, p. 3712–3716, 2002.

YEH, C.-Y. et al. Predctions and systematizations of the zinc-blende-wurtzite estructural energies in binary octet compunds. *Physical Review B*, v. 45, n. 20, p. 12130, 1992.