

Adsorção de Benzeno e Estireno sobre as Superfícies (110)

(1×1) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila

**Antonio Ribeiro de Rezende Neto**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Adsorção de Benzeno e de Estireno sobre as Superfícies (110)  
(1×1) do TiO<sub>2</sub> na Fase Rutila**

Antonio Ribeiro de Rezende Neto

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTIDISCIPLINAR EM FÍSICA, QUÍMICA E NEUROCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS, ÁREA DE FÍSICA, EM TEORIA QUÂNTICA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

SÃO JOÃO DEL REI, MG – BRASIL

Maio de 2009

NETO, ANTONIO RIBEIRO DE  
REZENDE

Adsorção de Benzeno e de Estireno sobre as  
Superfícies (110) (1×1) do TiO<sub>2</sub> na Fase Rutila  
[Minas Gerais] 2009

X, 86 p. 29,7 cm (FIQUINE/ DCNAT/ UFSJ,  
M.Sc., Física, 2009)

Dissertação – Universidade Federal de São João  
del Rei, Mestrado Multidisciplinar em Física,  
Química e Neurociências

1. Superfície 2. Propriedades Estruturais, Eletrônicas  
e Ópticas

I. FIQUINE/ DCNAT/ UFSJ II. Título (série)

*A minha esposa Miriam,  
Aos meus filhos Gabriel e Ana Beatriz*

## Agradecimentos

---

- Ao Professor Dr. Horácio Wagner Leite Alves, pela orientação e oportunidade oferecida para este trabalho.
- À Miriam, minha grande companheira, pela paciência e amor.
- Aos colegas de mestrado, especialmente a Claudete, pelos momentos de convívio e ajuda.
- Aos professores do DCNAT, André e José Luiz pela disponibilidade e atenção sempre constantes.
- À minha amiga Margareth, que nesses anos todos esteve sempre presente.
- À EPCAR pela oportunidade dada para que eu pudesse desenvolver este trabalho.
- e a Deus, simplesmente por tudo.

Resumo da Dissertação apresentada à UFSJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

## **Adsorção de Benzeno e de Estireno sobre as Superfícies (110) (1×1) do TiO<sub>2</sub> na Fase Rutila**

Antonio Ribeiro de Rezende Neto

Maio/2009

Orientador: Prof. Dr. Horácio Wagner Leite Alves

Programa: Multidisciplinar em Física, Química e Neurociência

Com o desenvolvimento das técnicas de crescimento de materiais via sol-gel, abriram-se novas perspectivas para o desenvolvimento de novos modelos de células fotovoltaicas, que são baseadas em um dispositivo constituído de uma camada de ITO, uma camada de TiO<sub>2</sub> crescida usando a técnica sol-gel, uma camada de polímero semicondutor e um contacto que pode ser Au ou Al. A camada de TiO<sub>2</sub> pode ser crescida ou na fase rutila, ou na fase anatase, dependendo das condições de temperatura e pressão usadas no processo sol-gel de crescimento. Todavia, sabe-se que a superfície (110) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila é uma das mais estáveis neste material. Embora as propriedades estruturais e eletrônicas desta superfície tenham sido bastante estudadas, pouco se sabe sobre as suas propriedades estruturais e eletrônicas após a adsorção de um polímero. Neste trabalho, usando a Teoria do Funcional Densidade (DFT) dentro da Aproximação da Densidade Local (LDA), baseado no método do pseudopotencial por ondas planas, junto com a descrição das superfícies através do modelo de lâminas (slab-supercell), calculamos as propriedades estruturais e eletrônicas da superfície (110) de sua fase rutila, no padrão de reconstrução (1×1). E, usando o método Tight Binding baseado na DFT, também em conjunto com o modelo de lâminas, estudamos a adsorção do benzeno e do estireno sobre esta superfície

nos seus possíveis sítios de adsorção. Os nossos resultados utilizados na descrição da superfície (110) do  $\text{TiO}_2$ , mostram-se em boa concordância com os dados experimentais disponíveis, sempre que esta comparação seja possível.

Os resultados obtidos para a adsorção tanto do benzeno, como do estireno, sobre a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  indicam que a interação entre os átomos da superfície do  $\text{TiO}_2$  e os materiais adsorvidos é do tipo van der Waals, com energias de adsorção da ordem de 43 a 173 meV. Estes sistemas são, então, resultantes de um processo de fisissorção na qual o H do benzeno, ou do estireno, prefere se ligar ao átomo de Ti da superfície. Como conseqüência, vários níveis eletrônicos ocupados aparecem no “gap” da estrutura eletrônica de bandas da superfície limpa, os quais são responsáveis por vários picos de absorção óptica na região do visível do espectro eletromagnético. Isto demonstra a importância destes sistemas no conceito dos novos dispositivos fotovoltaicos, pois utilizando este sistema em células solares, teremos condições em aumentar a sua eficiência na conversão da energia da luz solar em energia elétrica. Logo, esperamos que os nossos resultados obtidos sirvam de guia para futuros experimentos neste assunto.



Abstract of Dissertation presented to UFSJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## **Adsorption of Benzene and of Styrene over the Rutile TiO<sub>2</sub> (110) (1×1) Surfaces**

Antonio Ribeiro de Rezende Neto

May/2009

Advisor: Horácio Wagner Leite Alves

Program: Multidisciplinary in Physics, Chemistry and Neuroscience

With the development of the materials growth techniques via sol-gel method, new perspectives were opened for the creation of new photovoltaic cell devices based on a ITO layer, a TiO<sub>2</sub> layer grown by using the sol-gel technique, a semiconductor polymer layer and, finally, a Au or Al metal contact. The TiO<sub>2</sub> layer can also be grown on the rutile, or on the anatase structural phase, depending on the temperature and pressure conditions used in the sol-gel growth process. It is well known that the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surfaces are the most stable ones. However, while their structural and electronic properties were extensively studied, little is known about the changes induced on these properties after a polymer adsorption on these surfaces. In this work, by using the Density Functional Theory (DFT) within the Local Density Approximation (LDA), the plane wave pseudopotential method together with the surface description by the slab-supercell approach, we have calculated the structural and electronic properties of the rutile TiO<sub>2</sub> (110) in the (1×1) reconstruction pattern. And, by using the DFT-based Tight Binding method, also with the slab-supercell approach, we have studied the benzene and styrene adsorption over that surface in their possible adsorption sites. Our results, both for the TiO<sub>2</sub> (110) surface description, as well as for the benzene and styrene adsorption over this surface, are in good agreement with the available experimental data, whenever these comparisons are possible.

The obtained results for both the benzene, as well as for styrene, adsorption over the  $\text{TiO}_2$  (110) surfaces indicate that interaction between the  $\text{TiO}_2$  (110) surface atoms and the adsorbates are van der Waals-like, with the calculated adsorption energies at the order of 43.0 to 173.0 meV. These systems are, so, resulting from a physisorption process, which the H atoms of the benzene, or of the styrene, prefer to bind with surface Ti atoms. As a consequence, several occupied electronic levels appear at the surface electronic bandgap of the electronic band structure of the clean surface, which are responsible for several peaks in the optical absorption at the visible range of the electromagnetic spectra. This demonstrates the importance of these systems to the concept of the new photovoltaic devices because, by using these systems in solar cells, we have conditions to improve considerably their efficiency in the conversion of the solar light energy in electric energy. And so, we expect that our obtained results can be used as a guide for future experiments on this subject.

# Índice

---

<b>1 Introdução .....</b>	<b>01</b>
1.1 Células Fotovoltaicas: Histórico.....	01
1.2 Princípios funcionais de uma célula solar.....	02
1.3 Célula Solar de Grätzel.....	04
<b>2 Métodos Teóricos e Metodologia .....</b>	<b>15</b>
2.1 Introdução .....	15
2.2 Estrutura Eletrônica.....	16
2.2.1 Teoria do Funcional da Densidade .....	17
2.2.2.1 Aproximação da Densidade Local.....	20
2.2.2.2 Método das Ondas Planas.....	21
2.2.2.3 Método do Pseudopotencial.....	22
2.2.2.3.1 Pseudopotencial de Troullier-Martins.....	24
2.2.2.4 Método do Gradiente Conjugado .....	25
2.2.2.5 Amostragem da Zona de Brillouin .....	27
2.2.2.6 Forças de Hellmann-Feynman .....	28
2.3 O Método Tight-Binding .....	30
2.3.1 Formalismo DFT-TB.....	33
2.3.2 Relaxações Estruturais.....	38
2.4 Equações de Estado de Sólidos sob compressão isotrópica .....	40
2.4.1 Equação de estado de Murnaghan .....	42
2.4.2 Equação de estado de Birch-Murnaghan .....	43
2.4.3 Equação de estado de Vinet .....	44
2.5 Metodologia .....	44
2.6 Propriedades de Equilíbrio Cristalino .....	47
2.7 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados do TiO <sub>2</sub> na fase Rutila.....	52

<b>3 Relaxação da Superfície (110) (1 x 1) do TiO<sub>2</sub> na fase Rutila .....</b>	<b>57</b>
3.1 Modelo de lâminas (“slab”) aplicado à descrição da Superfície (110) (1 x 1) na fase Rutila .....	57
3.2 Relaxação da Superfície (110) do TiO <sub>2</sub> na fase Rutila .....	59
3.3 Estrutura Eletrônica da Superfície do TiO <sub>2</sub> (110) na fase Rutila .....	61
<b>4 Adsorção de Polímeros na Superfície (110) do TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>66</b>
4.1 Adsorção de Benzeno e Estireno sobre a Superfície (110) do TiO <sub>2</sub> na fase Rutila..	68
4.2 Estrutura Eletrônica dos Adsorbatos (Benzeno e Estireno) sobre a Superfície (110) do TiO <sub>2</sub> na fase Rutila.....	74
<b>5 Conclusões e Considerações Finais.....</b>	<b>80</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>83</b>

# Capítulo 1

---

## Introdução

O interesse pela radiação solar como fonte de energia alternativa cresceu muito nas últimas décadas por razões econômicas e, atualmente, esse interesse está adquirindo maior dimensão no aproveitamento dessa radiação como fonte de energia limpa e renovável. Muitos países, inclusive o Brasil, já buscam na energia solar opções para o problema energético deste século. A demanda energética atual depende quase que totalmente (cerca de 80%) dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural), recursos esgotáveis. Além disso, o uso de tais combustíveis está associado a riscos ambientais ainda não completamente avaliados, mas preocupantes.

A conversão de energia solar diretamente em eletricidade utilizando propriedades fotovoltaicas de materiais adequados é um dos processos de conversão de energia mais limpa e elegante já estabelecido. Durante anos foi apenas uma curiosidade de laboratório, nestas últimas décadas a tecnologia das células solares tem se desenvolvido imensamente. Inicialmente as células solares tiveram aplicação como a mais importante fonte de energia de longa duração para satélites e veículos espaciais. Atualmente, aplicações de módulos solares (conjunto de células solares aplicadas em série) têm se estendido a sistemas terrestres onde são frequentemente utilizados nas telecomunicações.

## 1.1 Células Fotovoltaicas: Histórico

A palavra fotovoltaica é a junção do termo foto, originado do grego “*phos*”, que significa luz e do termo voltaico, em homenagem ao italiano Alessandro Volta (1745-1827), pioneiro no estudo da eletricidade. Por volta de 1839, o cientista francês Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico ao estudar o comportamento de sólidos em soluções eletrolíticas. Ele observou que, quando placas metálicas eram imersas em um eletrólito adequado e, depois, expostas à luz produziam uma pequena voltagem e corrente elétrica.

Em 1877, Adams e Day observaram o mesmo efeito em um material sólido composto de selênio, que demonstrou uma dependência significativa da voltagem em função da luz. Trabalhos posteriores sobre o efeito fotovoltaico em selênio e óxido cuproso conduziram ao desenvolvimento de células fotovoltaicas de selênio. Em 1914 aproximadamente 1% de eficiência de conversão já era obtido para as células de selênio.

A era moderna das células fotovoltaicas começou em 1954. Naquele ano, Calvin Fuller, Gordon Pearson e Darryl Chapin, nos laboratórios da Bell Labs, relataram 6% de eficiência de conversão de energia utilizando uma célula de silício monocristalino, cinco vezes o valor da célula de selênio. Coincidentemente, e ao mesmo tempo, Donald Reynolds revelou que sulfeto de cádmio, um pó amarelo usado como pigmento, poderia converter luz solar diretamente em eletricidade com eficiência de 6 %. Mais tarde descobriu tratar de uma heterojunção entre sulfeto cuproso e sulfeto de cádmio. Em 1958 a eficiência de uma célula solar de silício monocristalino atingia 15%, em condições de luminosidade terrestre.

## 1.2 Princípios funcionais de uma célula solar

Os átomos de silício formam um retículo cristalino estável (fig. 1.1). Cada átomo de silício detém quatro elétrons de valência na sua camada periférica. Para atingir uma configuração estável de elétrons, dois elétrons de átomos vizinhos formam um par de ligações de elétrons. Através do estabelecimento desta ligação com quatro átomos de silício vizinhos, obtém-se a configuração do gás inerte estável de oito elétrons. Com a influência da luz ou do calor, a coesão dos elétrons pode ser quebrada. O elétron pode então se mover livremente, deixando uma lacuna atrás de si, no retículo cristalino. Este processo é designado por autocondução.

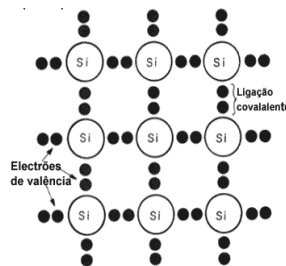


Fig. 1.1: Estrutura cristalina do silício

A autocondução não pode ser utilizada para gerar energia. Para que o material de silício funcione como um gerador de energia, o retículo cristalino é propositalmente dopado com átomos diferentes do silício, chamadas “impurezas”. Estes átomos possuem um elétron a mais (no caso do arsênio), ou um elétron a menos (no caso do boro), do que o silício na camada externa de valência. Se ao retículo for adicionado arsênio (impureza tipo **n**), fica um elétron supérfluo por cada átomo de arsênio introduzido (fig. 1.2). Este elétron pode mover-se livremente dentro do cristal e por isso transportar carga elétrica. Com o boro (impureza tipo **p**), fica disponível uma lacuna (elétron de coesão perdido) por cada átomo de boro introduzido. Os elétrons dos átomos de silício vizinhos à “impureza” podem preencher esta lacuna formada, resultando na produção de uma nova lacuna noutra lugar. O mecanismo de condução elétrica que resulta da presença de “impurezas”, é chamado de condução extrínseca. Contudo, se virmos individualmente o material de impureza tipo **p** ou tipo **n**, as cargas livres não têm uma direção definida durante o seu movimento.

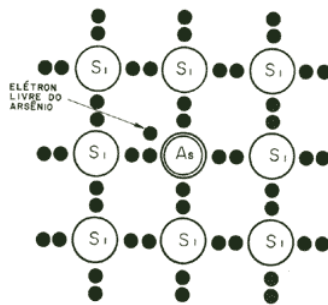


Fig. 1.2: Estrutura cristalina de um semicondutor extrínseco do tipo **n**

Se juntarmos as camadas dos semicondutores tipo **n** e tipo **p**, iremos criar uma junção **pn**. Como há excesso de elétrons em relação aos buracos no lado **n**, há uma difusão de elétrons do lado **n** para o lado **p**. Do mesmo modo, ocorre difusão de buracos do lado **p** para o lado **n**. Essa difusão de cargas de um lado para outro produz duas camadas de cargas, formadas pelas impurezas ionizadas, doadoras no lado **n** e aceitadoras no lado **p**. Essas camadas de cargas criam um campo elétrico dirigido do lado **n** para o lado **p**, que se opõe à continuação do movimento de cargas causado pela difusão. Este campo empurra os buracos de volta ao lado **p** e os elétrons de volta ao lado **n**, através de uma corrente de deriva que se opõe à corrente de difusão. Cria-se assim uma nova área com poucos portadores de carga, conforme mostrada na figura 1.3, caracterizada pela presença de uma

barreira de potencial entre os materiais. Na área tipo **n** da região de transição, os átomos dopantes positivos são remetidos para trás, acontecendo de modo semelhante com os negativos na área tipo **p**. É criado um campo elétrico que se mantém contrário ao movimento dos portadores de carga. Por esta razão a difusão não se mantém indefinidamente.

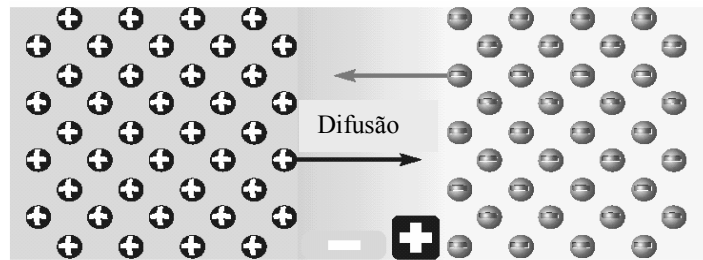


Fig. 1.3: Criação da barreira de potencial numa região de transição pn, através da difusão dos elétrons e das lacunas

Se uma junção **pn** é exposta à luz, os fótons serão absorvidos pelos elétrons. As ligações entre elétrons são quebradas por este fornecimento de energia. Os elétrons libertados são conduzidos através do campo elétrico para a área tipo **n**. As lacunas assim criadas seguem na direção contrária para a área tipo **p**. Todo este processo é denominado por efeito fotovoltaico. A difusão dos portadores de carga até aos contactos elétricos, produz tensão na fronteira da célula solar. Se não estiver ligada a nenhuma carga, é obtida a tensão de circuito aberto na célula solar. Se o circuito elétrico estiver fechado, a eletricidade pode fluir. Contudo, alguns elétrons que não alcançam os contactos são recombinados com suas lacunas correspondentes. A recombinação consiste no processo de unir um elétron livre a um átomo destituído de um elétron de valência (lacuna).

### 1.3 Célula Solar de Grätzel

Uma das formas de converter energia solar em energia elétrica é através de uma célula que usa nanopartículas em sua concepção, conhecida na literatura como célula de Grätzel, célula solar fotoquímica, ou ainda célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (CSNS) [1]. Esse dispositivo fotovoltaico é constituído por um eletrodo feito de



dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), de baixo custo em comparação com o silício que é usado em células solares convencionais, além de ser encontrado em reservas minerais em território brasileiro.

Nas células solares convencionais de silício, conforme descrito no item anterior, se a junção **pn** for exposta à luz, com energia da ordem do “bandgap” (BG), ocorrerá a formação de pares elétron-buraco, havendo aceleração e separação de cargas onde o campo é diferente de zero, produzindo uma corrente através da junção. Surge então uma diferença de potencial, que é o efeito fotovoltaico. Fechando-se o circuito externo para circulação de corrente, temos assim uma célula solar de silício em operação.

Já uma CSNS é composta de duas pequenas placas de vidro, recobertas por um substrato condutor transparente de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) ou material similar. Sobre o lado condutor de um desses vidros, é depositada uma fina camada com 10-40  $\mu\text{m}$  de espessura, de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , de 5-30 nm de diâmetro [1]. Esse vidro é então sinterizado a uma temperatura de 400 °C, adquirindo características de um semiconductor nanoporoso de elevada área de superfície. Essa superfície é dopada com um corante sensibilizador cujos detalhes são mostrados mais adiante. Na outra placa de vidro é depositada sobre a face condutora, uma fina camada catalisadora de platina ou grafite que será o eletrodo positivo da célula. As faces condutoras e semicondutoras são colocadas em contato através de um eletrólito líquido não-aquoso de acetonitrila, onde existem íons de iodo em solução ( $\text{CH}_3\text{CN}/3\text{-metil-2-oxazolidinona(NMO)}$ ) (peso% 50:50) contendo 0,3 M LiI e 30 mM  $\text{I}_2$ ) [1]. No final da fabricação, a célula é selada para evitar vazamento do eletrólito, mas já existe CSNS com eletrólito em gel semi-sólido. Quando a CSNS está em operação há conversão de iodeto,  $\text{I}^-$ , em triiodeto  $\text{I}_3^-$ , dentro do eletrólito de forma regenerativa.

Por ser transparente à luz visível e possuir um BG da ordem de 3 eV, o  $\text{TiO}_2$  necessita de luz ultravioleta para gerar pares de buracos e elétrons, o que significa que se torna difícil fazer com que um elétron seja ejetado e ultrapasse uma BG tão extensa. Para amenizar este problema, um PO é introduzido no semiconductor. O PO absorve fótons visíveis, pois o mesmo contém níveis de energia na banda proibida, entre a BC e a BV do  $\text{TiO}_2$ . Assim um elétron do PO pode ser injetado na BC com uma quantidade de energia menor que o BG do  $\text{TiO}_2$ . Neste processo ocorre o surgimento de buracos nas moléculas de

PO, que são preenchidas muito rapidamente, na escala de fentosegundos, por íons de iodo que estão no eletrólito. Os íons de iodo,  $I^-$ , se juntam ao preencherem os buracos dos pigmentos e são convertidos em  $I_3^-$  na superfície nanoporosa. O processo inverso ocorre no eletrodo positivo, quando recebe elétrons que completam o ciclo através do circuito externo. A eficiência desta célula tem atingido aproximadamente 11%, com o uso de corante preto (4,9,14-tricarboxila 2, 2'-6,6' terpiridil Ru(II) tritiocianato) e eletrólito na forma líquida, apresentando longo tempo de vida útil e mostrando bom desempenho em locais de temperatura ambiente em torno de 40 °C [1]. Essas células de  $TiO_2$ , além de converter energia solar em energia elétrica, são usadas também em pesquisas que as utilizam como sinalizadores electrocrômicos, onde são exploradas as propriedades que as mesmas possuem de variar a cor do corante, quando passam do estado oxidado para o reduzido, por variação do potencial dos eletrodos. Neste caso, nanopartículas de óxido de zinco ( $ZnO_2$ ) também foram empregadas com sucesso. A fig. 1.4 mostra um esboço de uma CSNS dando ênfase aos elementos constituintes e ao ciclo do iodo no eletrólito.

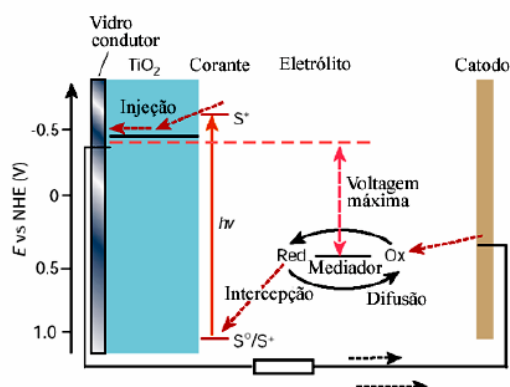


Fig. 1.4: Esquema da Célula de Grätzel

O desempenho das CSNS está relacionado também com a razão de concentração  $I_3^-/I_2^-$  do eletrólito. Para uma dada razão obtém-se um valor específico na concentração de  $I_3^-$ . Células com concentração de 2 mM de  $I_3^-$  apresentaram maior tensão de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) do que células com 46 mM, e conseqüentemente maior desempenho. A corrente de curto circuito ( $J_{cc}$ ) mostrou dependência linear com o aumento da luminosidade em eletrólito com alta concentração de  $I_3^-$  ( $> 10$  nM). No entanto para concentrações

menores foi observada linearidade em baixa potência de radiação ( $< 10 \text{ mW/cm}^2$ ), e contínua diminuição da inclinação para radiações maiores, com tendência de saturação. Outra descoberta importante é que a recombinação de cargas ocorre em segunda ordem com a concentração de  $\text{I}_3^-$ . Esse processo é atribuído à reação de separação de  $2\text{I}_2^- \rightarrow \text{I}_3^- + \text{I}^-$ , que ocorre na superfície do  $\text{TiO}_2$ , devido ao fato que o  $\text{I}_2$  atua como aceitador de elétrons.

Uma das ferramentas de avaliação da eficiência de conversão de luz em corrente elétrica em um dispositivo como a célula de Grätzel consiste na obtenção de espectro de foto-ação. Este espectro mostra a eficiência de conversão de fótons em corrente (IPCE, sigla para *incident photon-to-current efficiency*), definido como o número de elétrons gerados pela incidência da luz e injetados no circuito externo dividido pelo número de fótons incidentes; em função do comprimento de onda de excitação (fig. 1.5A). O espectro de foto-ação é obtido pela medição da foto-corrente gerada pela irradiação de luz monocromática, utilizando a seguinte equação:

$$\text{IPCE} = \frac{1.25 \cdot 10^3 [\text{eV} \cdot \text{nm}] \cdot \text{intensidade de corrente} [\mu\text{A} / \text{cm}^2]}{\text{irradiância} [\text{W} / \text{m}^2] \cdot \text{comprimento de onda} [\text{nm}]}$$

A eficiência global da célula fotoeletroquímica é dada por :

$$\eta_{\text{cel}} = \frac{V_{\text{ov}} \cdot I_{\text{sc}} \cdot \text{FF}}{\Phi}$$

onde  $\Phi$  é a intensidade da luz incidente,  $I_{\text{sc}}$  é a foto-corrente de circuito fechado, medida em potencial zero,  $V_{\text{oc}}$  é o potencial de circuito aberto, medido em corrente zero e FF é o fator de preenchimento (*full factor*), dado pela equação

$$\text{FF} = \frac{V_{\text{max}} \cdot I_{\text{max}}}{V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}}}$$

onde  $V_{max}$  e  $I_{max}$  são respectivamente, o potencial e a corrente, correspondente ao ponto de potência máxima, que são extraídos das curvas de corrente potencial (comportamento I-V), conforme mostrado na fig. 1.5 B.

Em especial, a pesquisa em dispositivos moleculares fotovoltaicos ganhou forte impulso com a divulgação por Tang [2], em 1986, de uma célula fotovoltaica composta por uma única heterojunção doador-aceitador, utilizando uma ftalocianina de cobre e um derivado perilênico como materiais ativos, com eficiência de conversão de energia ( $\eta_{cel}$ ) de 0,95%. Na última década houve muito avanços principalmente no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos poliméricos [2] atingindo eficiências de conversão de até 2,55% e de dispositivos fotovoltaicos de baixo peso molecular, com eficiências de até 3,6%[3].

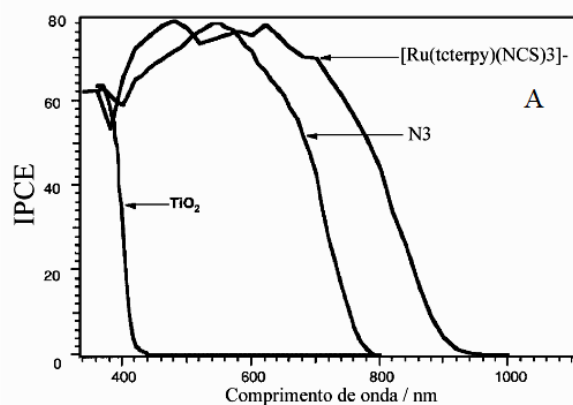


Fig.1.5: A

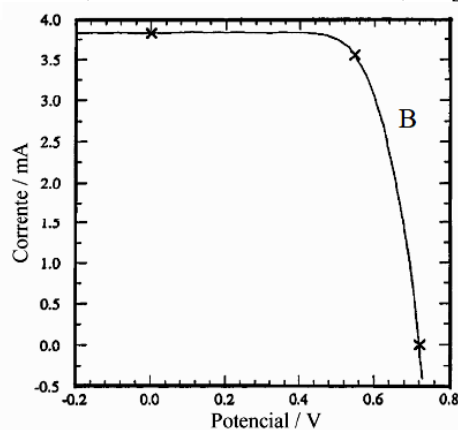


Fig.1.5: B

Fig.1.5: A) Espectros de foto-ação de um filme puro e sensibilizado com N3 e [Ru(tcterpy)(NCS)<sub>3</sub>]

B) Comportamento I-V de um filme de TiO<sub>2</sub> sensibilizado com o corante [Ru(tcterpy)(NCS)<sub>3</sub>] [3]

A fabricação de dispositivos convencionais de silício exige condições ultralimpas de trabalho, livres de vibração e o uso de reagentes altamente tóxicos, o que implica num elevado custo de processo. Além da vantagem direta em relação ao custo de processamento, filmes orgânicos têm como atrativos o fácil ajuste de características eletro-ópticas e estruturais através do arsenal químico disponível e a possibilidade de incorporação em substratos flexíveis, o que eleva enormemente as possibilidades de apresentação e integração em dispositivos de uso pessoal e mobiliário.

Nesse tipo de dispositivo, os parâmetros utilizados para a avaliação de sua eficiência são similares aos empregados para as células fotovoltaicas regenerativas, isto é, IPCE,  $\eta_{\text{cel}}$  e FF, mas seu mecanismo de funcionamento difere em alguns pontos.

Considerando-se um dispositivo composto de duas camadas de materiais de naturezas diferentes (doador e aceitador – DA), também chamados de dispositivos de heterojunção, mediante excitação fotônica, éxcitons (pares elétrons-buracos) são gerados. Uma vez que a energia que une o par elétron-buraco é alta (0,1 a 2 eV) [4] em relação aos campos elétricos tipicamente desenvolvidos em filmes orgânicos ( $\approx 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ ) [5], os éxcitons gerados só são eficientes dissociados na interface dos dois filmes. Tendo havido a dissociação, os portadores de carga podem migrar, sob o potencial elétrico do filme, chegando aos contatos coletores opostos (anodo e catodo).

Deve ser observada a diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), ou banda de valência e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), ou banda de condução, dos semicondutores utilizados. É interessante que esta diferença de energia, ou *band gap* ( $E_G$ ), seja pequena o suficiente para que o material absorva não só fótons de alta energia, na região do espectro visível próximo ao violeta, mas também fótons de menor energia, na região do infravermelho próximo, tirando proveito de todo o espectro solar que incide sobre a superfície da Terra. Ao mesmo tempo é necessário usar materiais com  $E_G$  relativamente grande de forma a maximizar os valores de fotovoltagem obtidos.

A eficiência quântica externa ( $\eta_{\text{eqe}}$ ) – número de elétrons fluindo no circuito externo por fóton incidente – para um dispositivo baseado na dissociação de éxcitons por transferência de carga em uma interface DA é o produto das eficiências de quatro etapas em seqüência, ilustradas na figura 1.6, ou seja, a absorção de fótons levando à geração de éxcitons ( $\eta_a$ ), a difusão do éxciton até uma interface DA ( $\eta_{\text{dif}}$ ), a dissociação do éxciton por transferência de carga na interface ( $\eta_{\text{dis}}$ ) e a coleta dos portadores de cargas livres nos eletrodos ( $\eta_{\text{cpe}}$ ). Assim:

$$\eta_{\text{eqe}} = \eta_a \eta_{\text{dif}} \eta_{\text{dis}} \eta_{\text{cpe}}$$

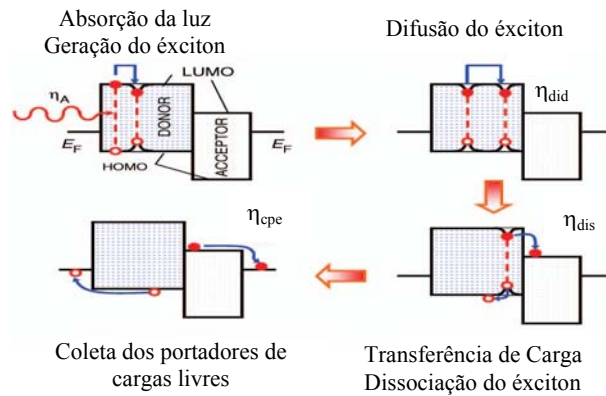


Fig 1.6: Etapas do processo de geração da fotocorrente. As linhas horizontais à direita e à esquerda de cada ilustração corresponde às energias de Fermi ( $E_F$ ) do ânodo e cátodo, respectivamente. Os círculos cheios são elétrons e os vazios, os buracos.

Com o desenvolvimento das técnicas de crescimento de materiais via sol-gel, abriram-se novas perspectivas para o desenvolvimento de células fotovoltaicas, que permitem a conversão direta de energia da luz solar em eletricidade por meio da geração e do subsequente transporte de cargas em um material semiconductor, de acordo com a descrição mostrada na fig. 1.7.

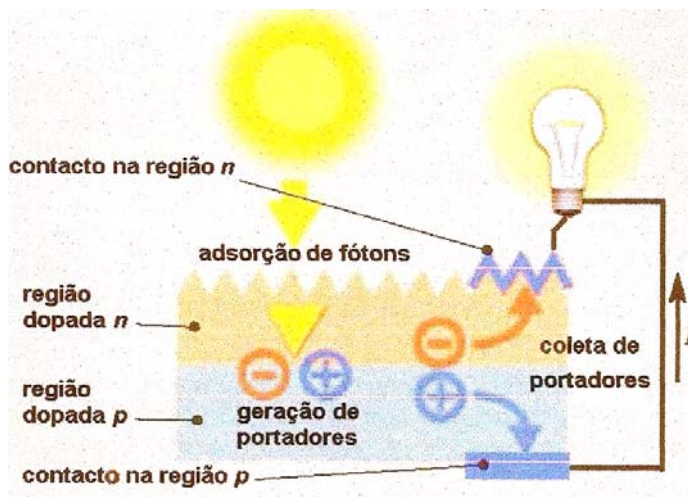


Fig. 1.7: Esquema do efeito fotovoltaico em uma junção pn

Analisando a figura acima, durante a absorção de fótons pela camada ativa semicondutora do dispositivo fotovoltaico, pares elétron-buraco ligados (éxcitons) são gerados e, no processo de separação desses portadores, eles são coletados no anodo e no

catodo, respectivamente, induzindo uma corrente elétrica e, conseqüentemente, uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo, caracterizando a conversão de luz em eletricidade. A camada ativa é, portanto, constituída de um material semiconductor. Com a descoberta da luminescência e emissão de luz no visível em polímeros conjugados [6], além de baixo custo de produção (quando comparado com a síntese de semicondutores inorgânicos), abre-se uma nova perspectiva para a construção de dispositivos fotovoltaicos utilizando esses materiais como camada ativa, como o MEH-PPV, por exemplo [7]. Porém, devido a limitações inerentes nos materiais orgânicos (como o tempo de vida do éxciton, a baixa mobilidade dos portadores de carga, entre outros), somente uma pequena fração destes éxcitons contribui para a fotocorrente. Para minimizar os efeitos decorrentes desta limitação é preciso que a camada de polímero fique disposta de maneira tal, que atinja uma distribuição do volume dos fotogeradores de forma a aumentar a criação e dissociação dos éxcitons. Uma das soluções foi a aplicação da técnica sol-gel em células fotovoltaicas, crescendo uma camada de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície do substrato ITO, que é comumente utilizado para depositar polímeros na construção de LEDs que operam na região do visível [7]. Desta forma foram concebidos novos modelos para células híbridas bastante eficientes para esta conversão de energia, conforme ilustrado na fig. 1.8.

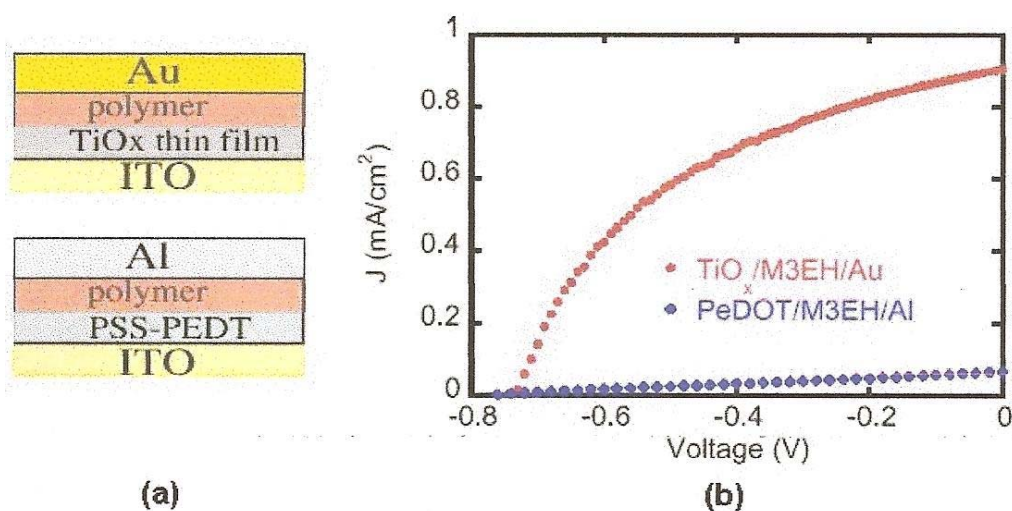


Fig. 1.8: a) Esquema de duas células fotovoltaicas sendo uma com a presença da camada de  $\text{TiO}_2$  e a outra sem este óxido.  
 b) comparação entre as curvas características dos dispositivos disposta em a, mostrando a melhor eficiência da célula que contém o óxido.

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos vem despertando grande interesse nos últimos anos devido ao seu grande potencial de aplicação células solares. Sua eficiência aumentou consideravelmente a partir de 0,001% em 1975 [8], para 1% em 1986 [2] e, mais recentemente para 5,5% em 2006 [9,10]. Em 1986 Tang usou duas camadas de materiais diferentes, a ftalocianina de cobre e um derivado de perileno tetracarboxílico como meio ativo, fazendo assim a primeira célula solar de heterojunção. Nesta célula, o forte campo elétrico, que há na interface dos materiais, dissocia o éxciton formado. Logo após esta dissociação, os buracos são conduzidos pela ftalocianina (que é material doador, D, de elétrons), e os elétrons, pelo derivado de perileno (que é o material aceitador, A, de elétrons) até os respectivos contatos. Como o comprimento de difusão dos éxcitons é tipicamente da ordem de 10 *nm* [11], apenas uma pequena camada na interface dos materiais é responsável pela dissociação desses éxcitons, os outros éxcitons são perdidos no dispositivo.

Uma estratégia para aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos é mesclar os materiais doadores(D) e aceitadores(A) no meio ativo para aumentar a interação desses materiais com os éxcitons ou, em outras palavras, o número de interfaces dentro dispositivo. O funcionamento de uma célula na interface doador/aceitador é mostrado na figura 1.9.

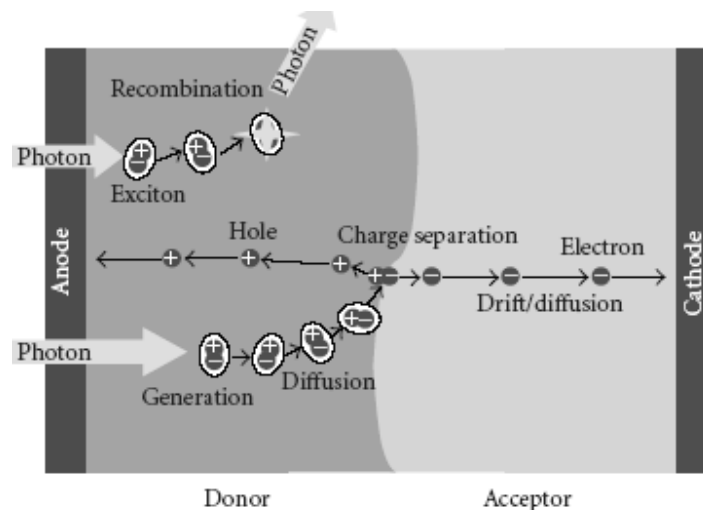


Fig.1.9: Princípio de separação de carga numa célula solar



O primeiro trabalho sobre todas as células solares poliméricas com ganhos moderados, remonta a 1995, com dois artigos independentes de Yu e Heeger [12] e Halls et al. [13]. Em ambos os casos, MEH-PPV (poli (2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi) -1,4-fenileno-vinileno)) foi utilizado como o doador de elétrons e o CN-PPV (ciano-para-phenylenevinylene) como o aceitador de elétrons. Um grande salto na eficiência foi obtido após a modificação do CN-PPV pela introdução de um éter grupo para aumentar a solubilidade [14]. Usando o copolímero M3EH-PPV (conforme a estrutura química é mostrada na figura 1.10) como doador e CN-Ether-PPV como aceitador, Breeze et al. [15] demonstraram, em 2000 a eficiência quântica externa de 24% correspondentes para 0,6% de poder da eficiência da conversão. Mesmo maiores eficiências foram publicadas pelos mesmos autores em 2004 [16]. Assim, nesse trabalho, foi demonstrado pela primeira vez que 1% da eficiência da conversão energia poderia ser atingido em um dispositivo de mistura polímero-polímero. A tensão em circuito aberto foi 1 V, porém o baixo fator de preenchimento de 25% deixou margem para novas melhorias.

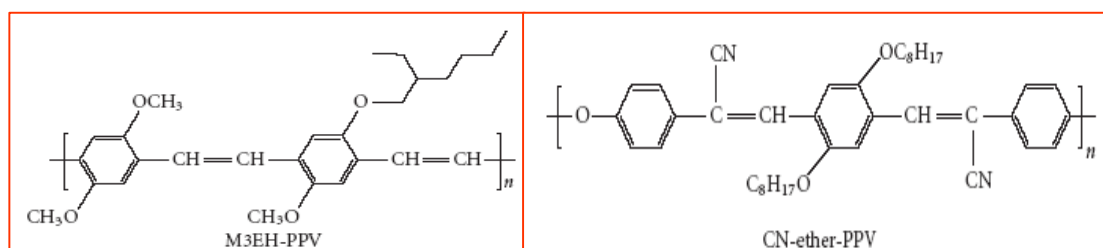


Fig 1.10: Estrutura química de polímeros conjugados usados em células solares

Baseado neste cenário, o problema científico proposto nesta dissertação será estudar as relaxações da superfície (110) (1×1) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila e a adsorção, sobre esta superfície, dos seguintes monômeros: benzeno e estireno, que são as unidades básicas de polímeros como PPV e PPP. Estes polímeros são cogitados para formarem a camada ativa dos dispositivos [7,17]. Estamos, neste caso, interessados em compreender como a presença da superfície de TiO<sub>2</sub> altera as energias envolvidas na excitação por fótons dos elétrons no polímero, quais as propriedades eletrônicas deste sistema que favorecem este aumento de eficiência. Como ponto de partida, sabemos somente que o TiO<sub>2</sub> tem como característica boa atividade fotocatalítica, fotoquímica e fotoelétrica [18].

A apresentação de nosso trabalho está organizada da seguinte maneira: No capítulo 2, apresentamos os métodos teóricos e a metodologia utilizada. Apresentamos as propriedades estruturais e eletrônicas da superfície (110) de sua fase rutila, no padrão de reconstrução (1×1), calculadas usando a Teoria do Funcional Densidade (DFT) dentro da Aproximação da Densidade Local, baseado no método do pseudopotencial por ondas planas, junto com a descrição das superfícies através do modelo de lâminas (slab-supercell) no capítulo 3. No capítulo 4 abordaremos os resultados dos cálculos sobre a adsorção do benzeno e do estireno sobre a superfície (110) (1×1) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila nos seus possíveis sítios de adsorção usando o método Tight-Binding derivado da DFT aplicado ao modelo do aglomerado molecular, mostrando também, a estrutura eletrônica resultante. Finalmente, o capítulo 5 é destinado às conclusões e considerações finais do trabalho.

## Capítulo 2

---

# Métodos Teóricos e Metodologia

### 2.1 Introdução

O uso de computadores em física teórica não se constitui em novidade. O conceito de modelagem computacional de materiais, que consiste em simular, obter propriedades físicas e/ou químicas, ou recriar a realidade física dos átomos de um material através de computadores, apesar de mais recente, não é uma idéia nova. O que são novos e, por isto, interessantes, são os limites que podem ser atingidos hoje em dia por este tipo de descrição e, conseqüentemente, a variedade de problemas que podem ser abordados.

O objetivo de recriar a realidade existente na natureza delinea o caminho a ser seguido pela teoria. A mera descrição qualitativa, desejável e aceitável em muitas áreas da física, não é o suficiente aqui. É preciso uma teoria que produza acordos quantitativos com o experimento, e que, conseqüentemente, produza números confiáveis na ausência deste. Felizmente, tal método existe, e iremos descrevê-lo a seguir.

Pretende-se descrever o comportamento dos elétrons e dos núcleos em um sólido. Para que se atinja uma concordância quantitativa com o que se obtêm nos experimentos, é fundamental um formalismo que descreva, de maneira rigorosa, a natureza quântica dos elétrons. A este tipo de método de cálculo convencionou-se chamar de cálculos *ab initio* (ou cálculos de primeiros princípios).

É necessário, então, que as aproximações envolvidas no cálculo sejam possíveis e controladas, podendo ser sistematicamente melhoradas. Por fim, é desejável ter uma teoria sem parâmetros empíricos de entrada (na verdade, os únicos parâmetros empíricos, dos quais não podemos nos ver livres, são os números atômicos dos elementos envolvidos e as constantes fundamentais da natureza).

Os ingredientes e aproximações fundamentais do método são:

1. Aproximação de Born-Oppenheimer: usada para desacoplar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos.

2. Teoria do Funcional da Densidade: utilizada para tratar um problema de muitos elétrons como muitos problemas de um elétron. Neste caso, a densidade eletrônica é usada como variável básica e mapeia, de modo formalmente exato, o problema de muitos elétrons interagentes em um problema de elétrons independentes sob a ação de um potencial efetivo.
3. Aproximação do Pseudopotencial: que permite considerar explicitamente somente os elétrons de valência, responsáveis pela maior parte das propriedades de um sólido.

O cálculo descreve que as diversas propriedades de um material, tais como parâmetro de rede, compressibilidade, distâncias interatômicas, energia de formação, migração de defeitos, espectro de fônons, etc., sejam determinadas, gerando resultados que podem ser comparados direta e quantitativamente com dados experimentais, seja como forma de interpretação, predição, ou mesmo simulação de experimentos. Outra característica bastante atraente da metodologia é sua versatilidade: pode ser aplicada em vários tipos de materiais (como metais, isolantes, semicondutores, moléculas) e, em diversas situações, tais como em bulk, superfícies, interfaces, defeitos, etc. A seguir, descreveremos os ingredientes necessários para a realização de cálculos de estrutura eletrônica.

## 2.2 Estrutura Eletrônica

O ponto de partida da descrição quântica de um sistema qualquer está em resolver a equação de Schrödinger. Na sua forma independente do tempo, esta equação é escrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

A aparente simplicidade da equação 2.1 desaparece a partir do momento em que se procura aplicá-la a um átomo, molécula ou sólido. Na verdade, a representação acima corresponde a uma abreviação de vários termos. O termo  $H$  corresponde a um operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema. Mais especificamente esse operador é conhecido como operador hamiltoniano. Para um sistema molecular arbitrário constituído por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, sua descrição completa não-relativística é dada por:

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2.2)$$

Considerando  $\vec{r}_i$  e  $\vec{R}_A$ , vetores que descrevem a posição de um particular elétron  $i$  e de um particular núcleo  $A$ , respectivamente, temos que:

- $T_N = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$  é o operador energia cinética nuclear, sendo  $M_A$  a razão entre a massa do núcleo  $A$  e a de um elétron;
- $T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$  é o operador energia cinética eletrônica;
- $V_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$  é a interação de Coulomb atrativa elétron-núcleo, sendo  $Z_A$  o número atômico do núcleo  $A$  e  $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ ;
- $V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$  é a interação coulombiana repulsiva elétron-elétron e  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ;
- $V_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$  é a interação coulombiana repulsiva núcleo-núcleo e  $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ .

Por conveniência, foram utilizadas unidades atômicas nas equações acima, ou seja, a carga do elétron ( $e$ ), a massa eletrônica ( $m_e$ ), a constante de Planck dividida por  $2\pi$  ( $\hbar$ ) e a permissividade do vácuo multiplicada por  $4\pi$  ( $4\pi \epsilon_0$ ) possuem valores unitários.

## 2.2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT é utilizada para calcular a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Ela é baseada nos teoremas de Hohenberg e Kohn [19], e de Kohn e Sham [20].

O teorema de Hohenberg e Kohn mostra que a energia de um sistema de  $N$  elétrons interagentes sob a ação de um potencial externo  $v(\vec{r})$  é um funcional único da densidade

eletrônica,  $n(\vec{r})$ . A energia do estado fundamental  $E$ , é em termos matemáticos, um funcional  $E[n(\vec{r})]$  de  $n(\vec{r})$  ou seja,

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.3)$$

em que  $F[n(\vec{r})]$  é um funcional universal da densidade de carga,  $n(\vec{r})$ . De acordo com o princípio variacional, a energia do estado fundamental é o mínimo valor médio da energia total do sistema em função da densidade. Desta forma, reduzimos o problema de  $N$ -corpos exatamente à determinação de uma função tridimensional  $n(\vec{r})$  que minimiza um funcional  $E[n(\vec{r})]$ . Apesar do grande avanço obtido pelo teorema de Hohenberg e Kohn, ele não oferece uma maneira prática para o cálculo da densidade de carga do estado fundamental de um sistema.

Um ano mais tarde, Kohn e Sham reformularam o problema e desenvolveram um método simples para a execução de cálculos através da DFT. Primeiramente, o sistema de elétrons interagentes é mapeado sobre um sistema fictício de elétrons não-interagentes tendo a mesma densidade de carga do estado fundamental  $n(\vec{r})$ . Isto é feito pela introdução dos orbitais de Kohn-Sham  $\Psi_i(\vec{r})$  para  $N$  elétrons de modo que

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.4)$$

De acordo com a conservação da carga, os orbitais de Kohn-Sham devem obedecer a condição de ortonormalização, ou seja:

$$\int \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_j(\vec{r})d(\vec{r}) = \delta_{ij}. \quad (2.5)$$

Assim, o funcional energia  $E$  pode então ser reescrito como:

$$E = T_0[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética de um gás de elétrons não-interagentes e é dada por

$$T_0[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d(\vec{r}), \quad (2.7)$$

O segundo termo é a energia eletrostática dos elétrons, ou energia de Hartree. O terceiro termo é a energia de troca e correlação que contém, principalmente, a contribuição não-clássica para as interações elétron-elétron.

Minimizando a equação (2.6) com vínculo de manter constante o número de partículas, ou seja,  $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , obtemos:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.8)$$

Na qual  $\varepsilon_i$  são os multiplicadores de Lagrange e  $v_{KS}(\vec{r})$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham, dado por

$$v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}), \quad (2.9)$$

com

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta(\vec{r})}. \quad (2.10)$$

A equação (2.8) é denominada equação de Kohn-Sham e somente pode ser resolvida através de um procedimento autoconsistente.

### 2.2.2.1 Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local (LDA) [21] é usada para a determinação do termo que descreve a energia de troca e correlação no funcional densidade. Nesta aproximação, supõe-se que a energia de troca e correlação para o elétron no ponto  $\vec{r}$ ,  $\varepsilon_{XC}(\vec{r})$  seja igual à energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons que tenha a mesma densidade  $n(\vec{r})$  em  $\vec{r}$ . Dessa forma, a energia  $E_{XC}[n(\vec{r})]$  é definida por

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})} \cong \mu_{XC}(n(\vec{r})) = \left( \varepsilon(n) - n \frac{d\varepsilon(n)}{dn} \right)_{n=n(\vec{r})}, \quad (2.11)$$

com  $\varepsilon_{XC}(\vec{r}) = \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[n(\vec{r})]$ .

Existem várias parametrizações para  $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[n(\vec{r})]$ . A que é mais usada, é aquela dada por Perdew e Zunger [22]. Esta parametrização é baseada em cálculos Monte Carlo Quântico realizado por Cerpeley e Alder [23] de um gás de elétrons homogêneos tendo várias densidades.

A LDA tem se mostrado bastante útil em cálculos de sólidos apresentando bons resultados para as suas propriedades estruturais e eletrônicas. Em geral, os cálculos que utilizam a aproximação LDA superestimam a energia de ligação entre átomos e, com isto, subestimam os valores para as distâncias de ligação. Como consequência, nos cálculos de estrutura de bandas, o valor do “gap” de energia normalmente apresenta um valor menor que o experimental. Apesar disso, a forma e a dispersão dos níveis eletrônicos para a banda de condução e a de valência se mostram muito parecidos com os valores experimentais [24,25].



### 2.2.2.2 Método das Ondas Planas

O método das ondas planas é o mais utilizado para o cálculo da energia total de um sólido e consiste na expansão das funções de onda de Kohn-Sham em uma base de ondas planas, que é invariante por simetria de translação ou periódico. Desta forma, de acordo com o teorema de Bloch [26], a função de onda de um elétron em um potencial periódico é escrita como

$$\Psi_{j,\vec{k}} = u_j(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.12)$$

onde  $j$  refere-se à banda e  $\vec{k}$  é um vetor. Uma vez que  $u_j(\vec{r})$  é uma função periódica, podemos expandi-la em termos de um conjunto discreto de bases de ondas planas, ou seja,

$$u_j = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.13)$$

na qual  $\vec{G}$  é o vetor da rede recíproca definido por  $\vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi m$ , sendo  $m$  um inteiro,  $\vec{R}$  é um vetor de translação da rede cristalina e  $c_{j,\vec{G}}$  é o coeficiente da expansão em ondas planas. A função de onda eletrônica pode conseqüentemente, ser descrita como uma combinação linear de ondas planas [39]:

$$\Psi_{j,\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (2.14)$$

O uso de um conjunto de bases de ondas planas na expansão das funções de ondas dos elétrons, conduz a uma formulação particularmente simples para as equações de Kohn-Sham.

Em princípio, é necessário um conjunto infinito de ondas planas para a expansão da função de onda eletrônica. Entretanto, os coeficientes relacionados a ondas planas com energia cinética mais baixa são tipicamente mais importantes que os coeficientes associados a ondas planas de alta energia cinética. Podemos então introduzir uma energia

cinética de corte,  $E_{cut}$ , a fim de obtermos um conjunto de base finito. A energia cinética de corte é definida como

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2. \quad (2.15)$$

Logo, na expansão por ondas planas, as equações de Kohn-Sham podem ser escritas como

$$\sum_{\vec{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ion}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') \right] \cdot c_{j,\vec{k}+\vec{G}} = \varepsilon_i c_{j,\vec{k}+\vec{G}}, \quad (2.16)$$

que foram obtidas pela substituição da equação (2.14) na equação (2.8) e fazendo a descrição dos potenciais em termos de componentes de Fourier. De acordo com essa equação, a representação do espaço recíproco da energia cinética é diagonal. Em princípio, esta equação secular pode ser resolvida pela simples diagonalização da matriz hamiltoniana na qual o tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte,  $E_{cut}$ .

### 2.2.2.3 Método do Pseudopotencial

O método do pseudopotencial [21] tornou-se bastante difundido nos cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas dos semicondutores. Este método atua na região do caroço iônico (constituído pelos elétrons fortemente ligados), eliminando a necessidade de incluir os estados desta região. Desta forma, a função de onda nessa região é substituída por uma função suave e sem nós, denominada pseudofunção de onda, que passa a ser descrita por um conjunto de ondas planas menor do que o conjunto de ondas planas usado para descrever as funções real de onda do caroço. Neste caso, devido à existência de nós na região próxima ao núcleo, são utilizadas muitas ondas planas para descrevê-lo. Embora os pseudopotenciais na região do caroço possam não ser descritos corretamente, as funções de onda são corretamente descritas na região de valência, como podemos observar na figura 2.1, que mostra o conceito do pseudopotencial. Nela, as linhas sólidas mostram a função de onda de todos os elétrons,  $\Psi^{AE}(\vec{r})$ , e o potencial iônico,  $v_{ion}^{AE}(\vec{r})$ , enquanto as linhas

pontilhadas mostram a pseudofunção de onda correspondente  $\Psi^{PS}(\vec{r})$ , dada pelo pseudopotencial,  $v_{ion}^{PS}(\vec{r})$ . Todas as quantidades são mostradas como uma função da distância,  $r$ , a partir do núcleo atômico. O raio de corte  $r_c$  marca o ponto, além do qual, a função de onda tipo “todos os elétrons” (“all electron”) e as pseudofunções de onda tornam-se idênticas.

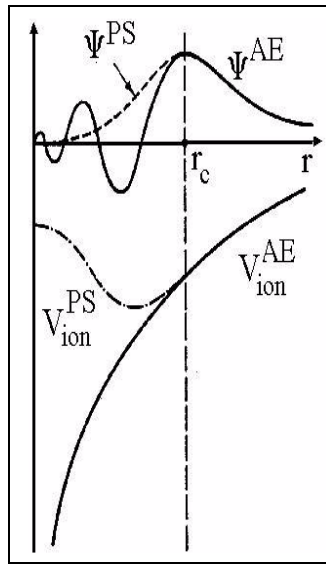


Figura 2.1: Ilustração esquemática do conceito de pseudopotencial.

Neste método, um potencial iônico forte  $v_{ion}(\vec{r})$  na região do caroço é substituído por um pseudopotencial mais fraco  $v_{ion}^{PS}(\vec{r})$ . O conjunto correspondente de pseudofunções de onda  $\Psi^{PS}(\vec{r})$  e as funções de onda de todos os elétrons  $\Psi^{AE}(\vec{r})$  são idênticas para distâncias maiores que um raio de corte  $r_c$ , escolhido de tal maneira que represente o caroço. Com esta substituição,  $\Psi^{PS}(\vec{r})$  não possui as estruturas nodais que causam as oscilações para distâncias menores que  $r_c$ . Assim, a expansão em ondas planas passa a ter um número razoável de termos.

A maioria dos pseudopotenciais usados em cálculos DFT são gerados a partir de cálculos atômicos de todos os elétrons através da solução autoconsistente da equação radial de Schrödinger,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_H(r) + v_{XC}(r) \right] \Psi_l^{AE}(r) = \varepsilon_l \Psi_l^{AE}(r), \quad (2.17)$$

onde  $v_H(r)$  é o potencial de Hartree,  $v_{XC}(r)$  é o potencial de troca e correlação e  $\Psi_l^{AE}$  é a função de onda de todos os elétrons com componente do momento angular  $\ell$ . Convencionalmente, os pseudopotenciais são, então, construídos obedecendo a vários critérios. São eles:

- i) Os autovalores reais e os pseudo-autovalores devem concordar entre si para uma determinada configuração escolhida.
- ii) As funções de onda reais e as pseudofunções de onda devem concordar entre si dentro de uma distância escolhida (raio de corte).
- iii) As integrais de 0 a  $r$  das densidades de carga real e das pseudofunções de carga devem concordar entre si, para valores de  $r$  maiores que o raio de corte.
- iv) As derivadas logarítmicas das funções de onda reais e das pseudofunções de onda, juntamente com as suas primeiras derivadas com relação à energia devem concordar entre si para valores de  $r$  maiores que o raio de corte.

Os pseudopotenciais que atendem a essas quatro propriedades são ditos pseudopotenciais de primeiros princípios e de norma conservada [27].

Neste trabalho adotaremos a forma para o pseudopotencial elaborado por Troullier e Martins [28], que será descrita no próximo item.

### 2.2.2.3.1 Pseudopotencial de Troullier-Martins

Troullier e Martins [28], em 1991, apresentaram um método diferente para a construção das pseudofunções de onda. De acordo com este método, as pseudofunções de onda podem ser definidas como

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & , \text{se } r > r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & , \text{se } r < r_{cl} \end{cases}, \quad (2.18)$$

na qual  $R_l(r)$  é a parte radial da função de onda com momento angular  $\ell$ . Os termos  $PP$  e  $AE$  representam as pseudofunções de onda e as funções de onda tipo “todos os elétrons”, respectivamente. O índice  $n$  nas funções de onda tipo “todos os elétrons” indicam o nível de valência. A distância, além da qual as funções de onda tipo “todos os elétrons” e as pseudofunções de onda são iguais,  $r_{cl}$ , é também dependente de  $\ell$ . O polinômio,  $p(r)$ , é dado por

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad . \quad (2.19)$$

Os coeficientes de  $p(r)$  são ajustados impondo a conservação da norma, a continuidade das pseudofunções de onda e de suas quatro primeiras derivadas em  $r = r_{cl}$  e, o fato de que o pseudopotencial blindado tenha raio de curvatura igual a zero na origem, implica em

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0, \quad (2.20)$$

sendo esta a origem do aumento da suavidade dos pseudopotenciais de Troullier-Martins.

#### 2.2.2.4 Método do Gradiente Conjugado

O gradiente conjugado [21] é um método usado na obtenção do ponto de mínimo de uma função geral, quando conhecemos também o seu gradiente. Consiste, no entanto, em uma técnica eficiente para a determinação do mínimo da energia total de Kohn-Sham em função das posições dos átomos, uma vez que podemos calcular as forças entre os átomos envolvidos.

Nesse método, o processo de busca do ponto de mínimo se inicia em um ponto arbitrário, ou seja, ponto 1 da figura 2.2, depois é calculado o gradiente da função.

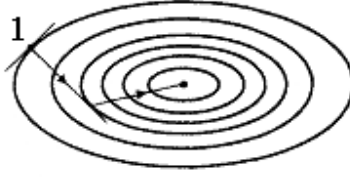


Figura 2.2: Ilustração esquemática da busca do mínimo usando a aproximação do gradiente conjugado.

A direção inicial é dada pelo negativo do gradiente no ponto inicial. A nova direção de busca contém informação, não somente do gradiente naquele ponto, mas também do gradiente anterior, que é da forma

$$\vec{d}_m = \vec{g}_m + \gamma_m d_{m-1}, \quad (2.21)$$

onde  $d_m$  é a direção de busca no passo  $m$  e  $g_m$  é a direção do declive máximo (“*steepest descent*”) no ponto  $m$

$$\mathbf{g}_m = -\left. \frac{\partial F(x)}{\partial x} \right|_{x=x_m} \quad (2.22)$$

O coeficiente  $\gamma_m$  é definido por

$$\gamma_m = \frac{(\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{g}_m)}{(\mathbf{g}_{m-1} \cdot \mathbf{g}_{m-1})} \quad (2.23)$$

com a condição inicial  $\gamma_1 = 0$ .

Stick e colaboradores [29] usaram um método do gradiente conjugado com uma aproximação indireta para a determinação dos auto-estados do hamiltoniano de Kohn-Sham. De acordo com esse método, na solução das equações de Kohn-Sham, a função  $F$  a ser minimizada é o funcional da energia de Kohn-Sham. As funções de onda  $\{\Psi_i\}$  desempenham o papel da variável  $x$ . O operador hamiltoniano  $H$  define o operador gradiente e conseqüentemente a direção do declive máximo  $g$ . Inicia-se o procedimento então, usando uma função de onda tentativa, calculando o seu gradiente conjugado. As posições dos átomos são alteradas e as novas funções de onda são obtidas com o seu

gradiente conjugado. O procedimento é repetido até que se obtenha a função de onda que minimiza o funcional Kohn-Sham. A ortonormalidade das funções de onda, que deve ser mantida, é alcançada modificando adequadamente a direção do declive máximo.

É interessante ressaltar que a implementação do método do gradiente conjugado deve além de aumentar a velocidade computacional, reduzir a memória exigida nos cálculos a fim de que os cálculos não sejam limitados pela memória computacional disponível.

### 2.2.2.5 Amostragem da Zona de Brillouin

Baseado no teorema de Bloch, qualquer integral do espaço real sobre um sistema periódico com uma extensão finita, pode ser substituída por uma integral no espaço recíproco sobre a primeira zona de Brillouin (finita). Contudo, isto ainda requer cálculos de funções periódicas em um número finito de pontos no espaço recíproco, denominados pontos  $\vec{k}$ . Este problema pode ser superado em sistemas de alta simetria, através de somatórios em apenas uma parte da zona de Brillouin como descrito por Baldereschi [30]. Posteriormente, Chadi e Cohen [31], Monkhorst e Pack [32], baseados nestes argumentos de simetria, descreveram métodos sistemáticos para gerar conjuntos de pontos especiais que representam adequadamente a zona de Brillouin. Dessa forma, qualquer função integrada  $f(\vec{r})$ , tais como a densidade ou a energia total, pode ser calculada como uma soma discreta, e ponderada

$$\int_{BZ} F(\vec{k}) d\vec{k} = \frac{1}{\Omega} \sum_j w_j F(k_j), \quad (2.24)$$

em que  $F(\vec{k})$  é a transformada de Fourier de  $f(\vec{r})$ ,  $\Omega$  é o volume da célula e  $w_j$  são os fatores pesos.

As posições dos pontos  $\vec{k}$  dentro da zona de Brillouin devem ser cuidadosamente selecionadas, uma vez que uma escolha prudente resultará em uma descrição eficiente de um sistema particular, conduzindo a uma redução significativa do tempo computacional.

Neste trabalho, os nossos cálculos foram baseados no método de Monkhorst-Pack [32]. De acordo com este método, os pontos  $\vec{k}$  são distribuídos homogeneamente através do espaço em linhas e colunas que seguem a forma da zona de Brillouin, ou seja,

$$\vec{k}_j = x_{1j}\vec{b}_1 + x_{2j}\vec{b}_2 + x_{3j}\vec{b}_3, \quad (2.25)$$

onde  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  são vetores da rede recíproca, e

$$x_{ij} = \frac{l_i}{n_j}, \quad j = 1, \dots, n_j$$

em que  $l_i$  são os comprimentos dos vetores da rede recíproca, e  $n_j$  caracteriza o número de pontos especiais no conjunto.

O número de pontos  $\vec{k}$  pode variar dependendo do tamanho da supercélula no espaço real. Para uma célula grande, um único ponto  $\vec{k}$  pode ser suficiente para descrever o sistema. Para uma célula pequena, um número maior de pontos  $\vec{k}$  deve ser usado.

### 2.2.2.6 Forças de Hellmann-Feynman

Uma importante consequência do caráter variacional da DFT é a possibilidade de calcular as forças de Hellmann-Feynman que atuam sobre os átomos [33,34]. Estas forças são definidas como a derivada da energia total em relação às posições atômicas  $\vec{R}_i$ , ou seja,

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E = -\int n(\vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} V(\vec{r}) d\vec{r} - \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E_{II}(\vec{R}) - \int \left[ \frac{\delta E}{\delta n(\vec{r})} + V(\vec{r}) \right] \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.26)$$



onde  $E_{II}$  é a energia de interação íon-íon.

Existem dois termos que contribuem para o gradiente da energia total, um proveniente da dependência explícita sobre as posições atômicas através do potencial  $V(\vec{r}) \equiv V_{\{\vec{R}\}}(\vec{r})$ , e o outro proveniente de uma dependência implícita através da densidade de carga do estado fundamental  $n(\vec{r})$ . A derivada explícita e os termos de interação íon-íon não são difíceis de serem calculadas. O mesmo não pode ser dito para a derivada implícita. Na verdade, precisamos conhecer como a densidade de carga varia em função da variação da posição dos átomos. O último termo na equação 2.26 contém a variação em primeira ordem do funcional energia em torno da energia do estado fundamental, que se torna nula quando o estado fundamental é um mínimo. Em termos matemáticos, a minimização da energia com a restrição de manter a carga total constante implica que a variação da função

$$\min \left\{ F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} - \lambda \left( \int n(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} \quad (2.27)$$

em relação a uma variação arbitrária  $\delta n(\vec{r})$ , deva anular [33]. Nesta função,  $\lambda$  é um multiplicador de Lagrange e  $N$  é o número total de elétrons.

Usando cálculos variacionais elementares, temos que:

$$\int \left[ \frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})} + V(\vec{r}) - \lambda \right] \delta n(\vec{r})d\vec{r} = 0, \quad (2.28)$$

ou ainda,

$$\left[ \frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})} + V(\vec{r}) \right] = \lambda \quad (2.29)$$

Logo, forças são simplesmente um elemento de matriz do estado fundamental do gradiente do potencial externo adicionado a um termo de interação íon-íon

$$\vec{F}_i = - \int n(\vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} V(\vec{r})d\vec{r} - \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E_{II}(\vec{R}). \quad (2.30)$$

## 2.3 O Método Tight-Binding

O método de Tight-Binding (Ligações Fortes, TB) é um instrumento importante para a descrição de sistemas envolvendo um grande número de átomos, especialmente no caso de sólidos [35,36,37,38,39,40]. Do ponto de vista técnico, este método é próximo aos métodos semi-empíricos descritos na seção 1.1.

O método TB é baseado na representação dos estados quânticos de um elétron no cristal como uma combinação linear dos orbitais localizados sobre os sítios atômicos. Em outras palavras, a descrição está baseada no método chamado de LCAO (“*Linear Combination of Atomic Orbitals*”, ou Combinação Linear de Orbitais Atômicos). Os orbitais moleculares  $\psi$  são descritos por uma combinação linear dos orbitais atômicos  $\varphi$  que, em um sólido, devem satisfazer o Teorema de Bloch para serem invariantes por simetria de translação.

De acordo com Teorema de Bloch, a solução da equação de Schrödinger num potencial periódico de rede cristalina tem a seguinte forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad \text{onde} \quad U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Aqui  $U_{\vec{k}}(\vec{r})$  é uma função periódica,  $\vec{k}$  é o vetor da onda,  $\vec{a}$  é vetor da rede cristalina. Usamos, então, a seguinte LCAO para construir uma função de onda Tight-Binding que respeite o Teorema de Bloch

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad j=1,2,\dots,n. \quad (2.31)$$

Neste caso,  $\vec{R}$  é a posição de um átomo,  $\varphi_j$  - função de onda atômica para o estado  $j$ ,  $n$  é número de funções de onda atômicas para uma célula unitária,  $N$  é o número de células unitárias, e a soma é sobre todos os vetores de rede, ou seja, sobre todo cristal.

Para um vetor  $\vec{k}$  dado existe  $n$  funções de Blöch. As autofunções dos elétrons em sólidos,  $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ , podem ser escritas como LCAO Tight-Binding de Blöch

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n c_{j'}(\vec{k}) \phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.32)$$

onde  $c_{jj}(\vec{k})$  são coeficientes a determinar. Os autovalores  $E_j(\vec{k})$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ) podem ser escritos em termos de  $\vec{k}$  como

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_j | \hat{H} | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle} = \frac{\int \psi_j^* H \psi_j d\vec{r}}{\int \psi_j^* \psi_j d\vec{r}}, \quad (2.33)$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano do sistema. Substituindo (2.32) em (2.33), obtemos a seguinte equação:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{j'j}(\vec{k}) c_{j'}^* c_{j'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{j'j}(\vec{k}) c_{j'}^* c_{j'}}, \quad (2.34)$$

onde  $H_{jj}(\vec{k})$  são elementos matriciais de Hamiltoniano. Os coeficientes  $H_{jj}(\vec{k})$  se chamam elementos de matriz de translação e os coeficientes  $S_{jj}(\vec{k})$  são chamados elementos de matriz de sobreposição (“*overlap*”), ambos são matrizes ( $n \times n$ ) e podem ser escritos como

$$H_{j'j}(\vec{k}) = \langle \phi_{j'} | \hat{H} | \phi_j \rangle, \quad S_{j'j}(\vec{k}) = \langle \phi_{j'} | \phi_j \rangle, \quad j, j' = 1, 2, \dots, n.$$

Para encontrar um mínimo local da energia para um  $\vec{k}$  dado precisamos, por exemplo, tirar a derivada em relação a  $c_{ij}^*$ , com os outros coeficientes  $c_{ij}$ ,  $c_{ij}^*$  mantidos fixos, e assumir esta derivada como sendo nula. Como resultado deste procedimento, substituindo  $E_i(\vec{k})$  pela (2.34), obtemos a relação [38]

$$\sum_{j'=1}^N H_{j'}(\vec{k})c_{j'} = E_i(\vec{k})\sum_{j'=1}^N S_{j'}(\vec{k})c_{j'} \quad (2.35)$$

Para apresentar os resultados em forma mais compacta, definimos o vetor

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ \dots \\ c_{iN} \end{pmatrix}.$$

Neste caso a equação (2.35) toma a seguinte forma:

$$\hat{H}c_i = E_i(\vec{k})\hat{S}c_i$$

onde a multiplicação da matriz e vetor é representada em forma operatorial. A última equação pode ser escrita como

$$[\hat{H} - E_i(\vec{k})\hat{S}]c_i = 0. \quad (2.36)$$

Para obtermos soluções não triviais para o sistema dado por 2.36, temos que resolver a seguinte equação característica

$$\det[\hat{H} - E_i(\vec{k})\hat{S}] = 0. \quad (2.37)$$

Logo, as soluções da equação (2.37) fornecem os  $n$  autovalores  $E_i(\vec{k})$ , para cada dado  $\vec{k}$ .

De modo geral, as etapas de cálculo pelo método TB, são:

1. Definir a célula unitária, ou seja, os vetores da célula unitária  $\{\vec{a}_i\}$  e as coordenadas de todos os átomos desta célula.
2. Definir a primeira zona de Brillouin, vetores recíprocos da rede  $\{\vec{b}_i\}$  e os pontos  $\{\vec{k}\}$  de Monhorst-Pack (ou os que definem a zona de Brillouin, no caso de se obter a estrutura de bandas).

3. Para os pontos  $\vec{k}$  selecionados, calcular os elementos  $\vec{H}_{ij}$  e  $\vec{S}_{ij}$  das matrizes de transferência e sobreposição;
4. Para os pontos selecionados resolver equação (2.37) e obter os  $n$  autovalores  $E_i(\vec{k})$ .

Os elementos de matrizes de translação e sobreposição são aproximados por integrais de dois centros e tem a forma não-ortogonal definida por Koster e Slater [39], que são parâmetros que podem ser obtidos através de ajuste dos dados experimentais, ou por resultados de cálculo baseados em métodos de primeiros princípios, de valores de certas propriedades da estrutura de bandas do material em questão, como a largura da banda de valência e a energia do bandgap. De modo geral, os cálculos usando o método de Tight-Binding são rápidos e permitam analisar e comparar as propriedades eletrônicas de vários tipos de estruturas. Apesar da quantidade da informação disponível no método TB ser bastante restrito, este método é apropriado para análise preliminar de propriedades eletrônicas.

### 2.3.1 Formalismo DFT-TB

Para realizar os cálculos de estrutura eletrônica contidos neste trabalho, utilizamos o programa DFTB+, que é o método TB escrito sob o formalismo da DFT. O DFTB+ é um programa computacional que resolve, semiempiricamente, as equações de Kohn-Sham (KS) de forma autoconsistente. Neste caso, o hamiltoniano de KS tem a seguinte forma:

$$H^{KS} = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}, n) \right], \quad (2.38)$$

Na equação 2.38, podemos separar o potencial de Hartree, dado por  $V_{ion}$ , em um potencial local e não-local segundo o esquema de Kleinman-Bylander [40], da seguinte forma:

$$H^{KS} = \left[ T + \sum_I \left( V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nl}(\vec{r}) \right) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}, n) \right]. \quad (2.39)$$

Assim, a parte local do pseudopotencial é um operador de longo alcance que, além do raio de corte do pseudopotencial, toma a forma  $\frac{Z}{r}$ , na qual  $Z$  é a carga do pseudo-íon (carga atômica menos a carga dos elétrons de caroço).

Existe uma maneira especial de descrever esse termo com o objetivo de eliminar o “longo alcance em  $r$ ”. Uma primeira etapa consiste na definição conveniente da base [41,42] para a expansão dos estados eletrônicos. Essa será constituída de pseudo-orbitais de valência de alcance limitado, isto é, eles são anulados para raios superiores a um determinado raio de corte. Com isso, o problema de encontrar as autofunções do hamiltoniano de KS se torna matematicamente semelhante ao método LCAO. A definição do raio de corte faz com que determinado orbital interaja com um número limitado de outros orbitais, diminuindo o número de elementos de matriz a ser calculados.

Se usarmos uma função de base para cada orbital de valência, temos uma base mínima ou *single zeta*. Pode-se melhorar a base se usarmos duas funções para cada orbital de valência. Teremos, então, uma base *double-zeta* (DZ) [86]. Para gerar essa segunda função, basta usar uma função auxiliar que reproduza a primeira função além de um certo raio  $r$  e, que se aproxima da origem sob a forma polinomial  $r^l(a_l - b_l r^2)$ . A segunda função é obtida pela diferença entre a primeira função e essa função auxiliar. Uma base ainda mais completa pode ser obtida incluindo-se orbitais de polarização, isto é, os orbitais atômicos com uma unidade de momento angular a mais que o último orbital de valência ocupado. Essa é a base *double-zeta* com polarização (DZP) [86].

Agora, podemos escrever os estados eletrônicos  $\Psi_i$ , expandidos em um conjunto de bases atômicas obtidas anteriormente, como:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\Phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_I)\rangle, \quad (2.40)$$

na qual os  $\{C_{\mu i}\}$  são os coeficientes da expansão.

O passo seguinte é separar a carga eletrônica em duas contribuições: uma soma da carga dos átomos neutros e isolados ( $n_0$ ) e uma carga de deformação ( $\delta n_0$ ) que leva em conta a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas, isto é:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}) = \sum_I n_I(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta n(\vec{r}). \quad (2.41)$$

Dado a linearidade da equação de Poisson, essa decomposição se transmite ao potencial de Hartree:

$$V_H(\vec{r}, n) = V_H(n_0) + V_H(\delta n) = V_H(n_0) + \delta V_H. \quad (2.42)$$

Define-se, então, o potencial de um átomo neutro ( $V^{neutro}$ ) como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga  $n_0$ . O teorema de Gauss afirma que para cada átomo, devido à neutralidade da carga além do raio de corte do orbital mais estendido, este potencial se anulará. Desta forma, obtemos também um potencial de curto alcance:

$$V_I^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_I) = V_I^{local}(\vec{r} - \vec{R}_I) + V_I^H(n_0). \quad (2.43)$$

Logo, o hamiltoniano será descrito como:

$$H^{KS} = T + \sum_I V_I^{nl}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \sum_I V_I^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}, n). \quad (2.44)$$

Com exceção dos dois últimos termos,  $V_H(\vec{r})$  e  $V_{xc}(\vec{r}, n)$ , os demais termos do hamiltoniano não dependem da densidade de carga, só dependem da posição relativa dos átomos. Desta forma, os seus elementos de matriz podem ser calculados previamente e armazenados em tabelas. Esses elementos de matriz consistem em integrais de dois centros, como a energia cinética  $\langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_\nu \rangle$  e a matriz de “overlap”  $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ , e integrais de três centros, como  $\langle \phi_\mu | V_I^{nl}(\vec{r} - \vec{R}_I) | \phi_\nu \rangle$  e  $\langle \phi_\mu | V_I^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_I) | \phi_\nu \rangle$ .

Vamos começar pelos elementos de matriz da energia cinética. Podemos escrevê-lo como:

$$T_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_\nu(\vec{r} - d\vec{k}) \rangle, \quad (2.45)$$

onde assumimos que os dois orbitais atômicos estão centrados em átomos separados por uma distância  $d$  na direção  $\vec{k}$  (vetor unitário). Pela definição da base, a integral acima é nula para átomos separados por uma distância  $d \geq 2r_{core}$ . Considerações análogas se aplicam ao caso da matriz de overlap  $S_{\mu\nu}$ .

Estudamos agora as integrais de três centros, começando pelo termo  $V^{neutro}$ . A definição de  $V^{neutro}$  é conveniente para o cálculo de seus elementos de matriz, uma vez que o termo coulombiano repulsivo cancela o potencial atrativo da pseudocarga nuclear para  $r > r_{core}$ , fazendo com que  $V^{neutro}$  seja de curto alcance. Desta maneira, a integral:

$$\langle \phi(\vec{r} - \vec{r}_1) | V^{neutro}(\vec{r} - \vec{r}_3) | \phi(\vec{r} - \vec{r}_2) \rangle, \quad (2.46)$$

é zero, a não ser que as três condições abaixo sejam satisfeitas simultaneamente:

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| < 2r_{core}; \quad (2.47)$$

$$|\vec{r}_2 - \vec{r}_3| < 2r_{core}; \quad (2.48)$$

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_3| < 2r_{core}. \quad (2.49)$$

Falta agora estudar os termos do hamiltoniano que dependem da densidade eletrônica autoconsistente, a saber, o potencial de Hartree  $\delta V_H$  criado pela densidade de carga  $\delta n$ , e o potencial de exchange-correlação  $V_{xc}(n)$ . Primeiramente, a densidade eletrônica é obtida a partir das equações de KS, e é dividida em  $n_0$  e  $\delta n$ . A solução da equação de Poisson para a densidade  $\delta n$  fornece o potencial de Hartree  $\delta V_H$ . O potencial de exchange-correlação pode ser obtida de forma trivial, conhecida a forma deste funcional. Deste modo, conhecemos  $\delta V_H$  e  $V_{xc}(n)$  em uma rede regular no espaço real, e a tarefa de calcular seus elementos de matriz fica bastante simplificada, pois basta aplicar métodos convencionais de integração numérica. É importante observar que a equação de Poisson é resolvida no espaço recíproco, onde sua forma é mais simples:

$$V(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \rho(\vec{k}), \quad (2.50)$$

onde  $V(\vec{k})$  e  $\rho(\vec{k})$  são as transformadas de Fourier do potencial e densidade, respectivamente.



O modelo DFTB autoconsistente (SSC-DFTB) é derivado da DFT através de uma expansão de segunda ordem do funcional da energia total DFT com relação à flutuação da densidade de carga  $\delta n' = \delta n(\vec{r}')$  em torno de uma dada densidade de referência  $n'(0) = n_0(\vec{r}')$  é expresso por

$$E = \sum_i^{\text{occ}} \langle \Psi_i | \hat{H}^0 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\vec{r}' \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{\text{XC}}}{\delta n \delta n'} \right) \delta n \delta n' - \frac{1}{2} \iint \frac{n'_0 n_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{XC}}[n_0] - \int V_{\text{XC}}[n_0] n_0 + E_{\text{ii}}. \quad (2.51)$$

Aqui,  $\hat{H}^0 = \hat{H}[n_0]$  é o hamiltoniano efetivo de Kohn-Sham calculado na densidade de referência e  $\Psi_i$  são os orbitais de Kohn-Sham.  $E_{\text{XC}}$  e  $V_{\text{XC}}$  são as energias e os potenciais de correlação e troca, respectivamente e  $E_{\text{ii}}$  é a energia repulsiva núcleo-núcleo.

Para obter a energia total no método SSC-DFTB, as contribuições da energia em (2.51) são submetidas às seguintes aproximações:

- i) Os elementos da matriz hamiltoniana  $\langle \Psi_i | \hat{H}^0 | \Psi_i \rangle$  são representados em uma base mínima de confinamento, orbitais pseudoatômicos  $\phi_{\mu}$ , ou seja,  $\Psi_i = \sum_{\mu} C_i^{\mu} \phi_{\mu}$ . Para determinar as funções base  $\phi_{\mu}$ , resolve-se o problema atômico da DFT acrescentando um potencial harmônico  $(r/r_0)^2$  para limitar as funções bases. Os elementos da matriz hamiltoniana nesta base LCAO,  $H_{\mu\nu}^0$ , são calculados da seguinte maneira: os elementos da diagonal  $H_{\mu\mu}^0$  têm os valores das energias dos estados atômicos no átomo livre e os elementos fora da diagonal  $H_{\mu\nu}^0$  são calculados em uma aproximação de dois centros, ou seja,  $H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_{\mu} | \hat{T} + v_{\text{eff}}[n_{\alpha}^0 + n_{\beta}^0] | \phi_{\nu} \rangle$ ,  $\mu \in \alpha$ ,  $\nu \in \beta$ , que são tabulados juntamente com os elementos da matriz overlap  $S_{\mu\nu}$  em relação à distância interatômica  $R_{\alpha\beta}$ .  $v_{\text{eff}}$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham e  $n_{\alpha}^0$  são as densidades dos átomos neutros  $\alpha$ .
- ii) A flutuação da densidade de cargas  $\delta n$  é escrita como uma sobreposição de contribuições atômicas  $\delta n_{\alpha}$ ,  $\delta n = \sum_{\alpha} \delta n_{\alpha}$ , que são aproximadas pelas flutuações de carga nos átomos  $\alpha$ ,  $\Delta q_{\alpha} = q^{\alpha} - q_0^{\alpha}$ ,  $q_0^{\alpha}$  é o número de elétrons do átomo neutro  $\alpha$  e  $q^{\alpha}$  a partir

da análise de cargas de Mulliken. A derivada segunda da energia total em (2.51) é aproximada por uma função  $\gamma_{\alpha\beta}$  cuja forma funcional para  $\alpha \neq \beta$  é determinada analiticamente das interações de Coulomb da distribuição de duas cargas esféricas localizadas em  $R_\alpha$  e  $R_\beta$  e para  $\alpha = \beta$  ela representa uma auto-interação elétron-elétron no átomo  $\alpha$ .

- iii) Os termos restantes em (2.51),  $E_{ii}$  é a contribuição da energia que depende somente de  $n_0$ , são recolhidos em uma única contribuição da energia  $E_{rep}$ .  $E_{rep}$  é então aproximada como uma soma de potenciais repulsivos de curto alcance,  $E_{rep} = \sum_{\alpha \neq \beta} U[R_{\alpha\beta}]$  que depende da distância diatômica  $R_{\alpha\beta}$ .

Com estas definições e aproximações, a energia total SSC-DFTB finalmente vale,

$$E_{tot} = \sum_{i\mu\nu} c_\mu^i c_\nu^i H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep}$$

O potencial repulsivo de pares,  $U[R_{\alpha\beta}]$ , são construídos através da subtração da energia total DFT pela energia eletrônica SCC-DFTB ao longo da distancia de ligação  $R_{\alpha\beta}$  para um pequeno conjunto de sistemas de referencia adequados. Neste caso, cálculos DFT são feitos para o átomo neutro para determinar as funções de base LCAO,  $\phi_\mu$ , e as densidades de referencia,  $n_\alpha^0$ . Depois disto, os diferentes elementos de matriz podem ser calculados e, então, os potenciais de pares  $U[R_{\alpha\beta}]$  são obtidos como descrito acima para toda combinação do novo elemento com aqueles que já foram parametrizados.

### 2.3.2 Relaxações Estruturais

O estudo de estruturas periódicas deve-se começar definindo uma célula unitária juntamente com os seus átomos da base. O próximo passo é gerar uma densidade eletrônica inicial  $n_0$ , a qual é escrita como sendo a soma de densidades eletrônicas de átomos isolados. Esta densidade é utilizada para gerar o hamiltoniano de KS,  $H^{KS}$ . Deve-se, depois, resolver a equação de Schrödinger para este hamiltoniano:

$$H^{KS} |\Psi_i\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i\rangle . \quad (2.52)$$

A função de onda  $\psi_{KS}$  é então expandida em uma base de pseudoorbitais atômicos. Fazendo isto, o problema se torna semelhante ao método LCAO. Desta forma, para encontrar as autofunções do hamiltoniano de KS, deve-se encontrar os elementos de matriz  $H_{j'j}^{KS}$  e  $S_{j'j}^{KS}$  da mesma forma que encontramos nas equações

$$H_{j'j}(\vec{k}) = \langle \phi_{j'} | \hat{H} | \phi_j \rangle, \quad S_{j'j}(\vec{k}) = \langle \phi_{j'} | \phi_j \rangle, \quad j, j' = 1, 2, \dots, n .$$

Encontrados os elementos de matriz, diagonaliza-se o hamiltoniano para encontrar os autovalores e autovetores de  $H^{KS}$ . Porém, isto foi somente um primeiro passo e os resultados não são, necessariamente, a solução do problema que está sendo estudado. A solução deve ser obtida de maneira autoconsistente. As autofunções, obtidas anteriormente, devem ser utilizadas para gerar uma nova densidade eletrônica. Com esta nova densidade é criado um novo hamiltoniano de KS. Com este, são obtidos novas autofunções. Assim, o processo é repetido até que a diferença, entre a densidade de um passo anterior com a densidade atual, seja menor que um valor pré-estabelecido, que é o critério de convergência para esta metodologia. Então, a energia total do sólido pode ser calculada com maior precisão. Conforme a aproximação de Born-Oppenheimer, a energia total deve ser a soma das energias eletrônica e de interação dos núcleos. Utilizando o formalismo DFT e os pseudoorbitais cristalinos na base dos pseudoorbitais atômicos, pode-se escrever a energia total como:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int \mu_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} . \quad (2.53)$$

Vemos que o último termo desta equação envolve interações de longo alcance e, novamente, precisamos evitar seu cálculo direto. Fazemos isso somando e subtraindo a energia eletrostática da densidade de referência  $n_0$ :

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int \mu_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int V_H(n_0)n_0(\vec{r})d\vec{r} + \left[ \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \frac{1}{2} \int V_H(n_0)n_0(\vec{r})d\vec{r} \right] . \quad (2.54)$$

O termo entre colchetes é de curto alcance, levando a uma redução do custo computacional. A energia total é o potencial efetivo para os núcleos devido aos elétrons, conforme a aproximação de Born-Oppenheimer. Assim, a força  $\vec{F}_A$  que está atuando em um átomo  $A$  na posição  $\vec{R}_A$  é obtida diferenciando-se energia total 2.52 com relação à posição  $\vec{R}_A$ . Isto é equivalente ao teorema de Hellman-Feynman, conforme descrito da sessão 2.2.2.6.

## 2.4 Equações de Estado de Sólidos sob compressão isotrópica

A equação de estado de um material é a relação que expressa a variação de uma grandeza intensiva, como o volume  $V$  do material, com relação às grandezas extensivas, tais como a pressão  $P$  e a temperatura  $T$ , ou seja, a relação  $V(P, T)$ .

Para obter a equação de estado, partimos da energia livre de Helmholtz  $F$  de um sistema físico com um número de partículas idênticas  $N$  (fixo), confinadas em um volume  $V$ , em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura  $T$  (nos cálculo *ab-initio*, temos  $T = 0$  K). Esse sistema é caracterizado por uma função partição [43]

$$Z(V, T, N) = \sum_{\{n\}} \exp(-E\{n\}/kT) \quad (2.55)$$

Onde a função  $E\{n\}$  representa a energia do sistema no estado  $n$ .

A energia livre de Helmholtz do sistema é

$$F(V, T, N) = -kT \ln Z(V, T, N) \quad (2.56)$$

A pressão do sistema é obtida de (2.56)

$$P = - \left\{ \frac{\partial F}{\partial V} \right\}_T = P(T, V, N) \quad (2.57)$$

Se considerarmos que esse sistema é uma rede cristalina sob compressão isotrópica, podemos destacar três contribuições importantes à energia livre [43]. São elas:

- Energia do estado fundamental no limite atérmico  $T \rightarrow 0$ :  $F_0(V)$ ;
- Energia dos modos de vibração da rede numa temperatura finita e não nula  $T$ :  
 $F_{vib}(V, T)$ ;

- Energia devido à agitação térmica dos elétrons,  $F_{el}(V, T)$ ;

Considerando essas contribuições, temos que a energia livre do sistema é da forma

$$F(V, T) = F_0(V) + F_{vib}(V, T) + F_{el}(V, T) \quad (2.58)$$

Derivando (2.57) com relação ao volume  $V$ , obtemos a pressão do sistema

$$P(V, T) = P_0(V) + P_{vib}(V, T) + P_{el}(V, T) \quad (2.59)$$

O termo  $P_{vib}$  é conhecido como pressão de fônons e contribui com a pressão total do sistema em aproximadamente 0,3 GPa à temperatura ambiente [43]. Embora o primeiro termo em (2.59) seja maior que os demais,  $P_{vib}$  pode influenciar decisivamente na estabilidade de fases em altas temperaturas [44].

O último termo da expressão (2.59) tem uma contribuição geralmente desprezível à temperatura ambiente, mas é fundamental em experimentos em que a temperatura atinja valores elevados como, por exemplo, em experimentos com ondas de choque [44].

O termo mais importante na expressão (2.59) é  $P_0(V)$ . Esse termo pode ser obtido por meio de cálculos de primeiros princípios. Entretanto, este procedimento implica num grande custo computacional, limitando a sua aplicação em compostos com um número relativamente pequeno de átomos por célula unitária.

Um dos grandes desafios em física da matéria condensada consiste em encontrar expressões analíticas adequadas para a equação de estado da matéria sob compressão extrema, possibilitando a comparação entre resultados teóricos e experimentais.

Não há na literatura uma equação de estado universal que descreva o comportamento de sólidos submetidos a altas pressões, (como ocorre com os gases ideais, por exemplo). Há sim, um conjunto de equações de estado, semi-empíricas, frequentemente utilizadas em física de altas pressões e cujos parâmetros são obtidos mediante ajuste de equação teórica aos dados experimentais.

Três equações de estado distintas foram utilizadas dos resultados obtidos neste trabalho: a de Murnaghan, Birch-Murnaghan e a equação de Vinet.

## 2.4.1 Equação de estado de Murnaghan

A Equação de estado de Murnaghan [45] é obtida partindo da definição do módulo volumétrico, que é o inverso da compressibilidade isotérmica, ou seja,

$$B \equiv -V \left\{ \frac{\partial P}{\partial V} \right\}_T \quad (2.60)$$

expandindo a relação (2.60) em séries de Taylor para uma pressão não nula temos

$$B \equiv -V \left\{ \frac{\partial P}{\partial V} \right\}_T = B_0 + B'_0(P - P_0) + B''_0(P - P_0)^2 + \dots \quad (2.61)$$

em que  $B_0$ ,  $B'_0$  e  $B''_0$  são, respectivamente, o módulo volumétrico e suas derivadas com a pressão em primeira e segunda ordem. O termo  $P_0$  representa valores de  $P$  tomados no ponto de equilíbrio do sistema.

Em (2.61) temos que, para  $P \gg P_0$ , e se considerarmos a expansão até primeira ordem, ela se reduz a:

$$B \equiv - \left\{ \frac{\partial P}{\partial V} \right\}_T = B_0 + B'_0 P \quad (2.62)$$

separando as variáveis em (2.62) e integrando,

$$- \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{P_0}^P \frac{dP}{B_0 + B'_0 P} \quad (2.63)$$

obtemos

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right\} \quad (2.64)$$

onde  $V_0$  é o volume do sistema à pressão ambiente  $P_0$ .

Substituindo (2.64) em  $E = E_0 - \int P dV$  obtemos a equação de estado de Murnaghan

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] + C \quad (2.65)$$

onde  $C$  é uma constante de integração.

## 2.4.2 Equação de estado de Birch-Murnaghan

Essa equação decorre da aplicação da teoria de Murnaghan em desvios finitos não infinitesimais da energia de deformação de um sólido submetido a razoáveis pressões, a temperatura constante [46]. Birch a obteve expandindo a energia  $U$  em série de Taylor, utilizando como parâmetro da expansão a deformação linear  $\varepsilon$ , definida como

$$\varepsilon \equiv -\frac{1}{2} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (2.66)$$

$$U = - \int_{V_0}^V PdV = a_0 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + a_3\varepsilon^3 + \dots \quad (2.67)$$

Como  $U(\varepsilon=0)$  deve ser nulo, escolhemos  $a_0 = 0$ . Para qualquer valor de  $\varepsilon \neq 0$ ,  $U(\varepsilon) > 0$ , então,  $a_1$  deve ser nulo. Tomando esta expansão até a terceira ordem, e usando que

$$P = - \left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \right\}_T \text{ obtemos [46]}$$

$$P(\lambda) = \frac{3}{2} B_0 \lambda (1 + \lambda)^{\frac{5}{2}} (1 + A_1 \lambda + A_2 \lambda^2) \quad (2.68)$$

$$\text{onde } \lambda = \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] = -2\varepsilon, \quad A_1 = \frac{3}{4}(B_0 - 4), \quad A_2 = \frac{3}{8} \left( B_0 B_0'' + B_0'^2 - 7B_0' + \frac{143}{9} \right)$$

Finalmente, a equação de estado de Birch-Murnaghan

$$E(V) = \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} + C \quad (2.69)$$

### 2.4.3 Equação de estado de Vinet

A equação de estado de Vinet [48] foi concebida a partir de uma expressão para a energia de coesão de sólidos, sendo essa energia uma função exclusiva da distância interatômica normalizada [44]. Dessa maneira, uma única expressão pode ser utilizada para descrever a compressão de sólidos com ligações químicas distintas (iônica, covalente, Van der Waals), uma vez que, para pressões elevadas, a forma da equação  $P$ - $V$  é dominada por interações repulsivas de curto alcance para todas as classes de sólidos. A equação de Vinet pode ser escrita como

$$P(x) = \frac{3B_0(1-x)}{x^2} \exp\left\{\frac{3}{2}(B_0 - 1)(1-x)\right\} \quad (2.70)$$

onde  $x = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}$  é a compressão linear.

Ou

$$E(v) = -\frac{4B_0 V_0}{(B_0 - 1)^2} \left(1 - \frac{3}{2}(B_0 - 1) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right)\right) e^{\left(\frac{3}{2}(B_0 - 1) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right)\right)} + C \quad (2.71)$$

## 2.5 Metodologia

Os nossos cálculos preliminares foram realizados através do programa ABINIT [49], que usa a Teoria do Funcional Densidade dentro da Aproximação Local Densidade (DFT-LDA), expansão da função de onda em ondas planas e o método pseudopotencial. Para a energia de troca e correlação usamos a aproximação de Ceperley e Alder [50], como parametrizada por Perdew e Zunger [51].

Os pseudopotenciais para os átomos Ti e O foram obtidos usando-se o esquema proposto por Troullier e Martins [28] através do programa fhi98PP [52].



Na Tabela 2.1, mostramos o raio de corte usado para obter todos os pseudopotenciais usados. Com esta escolha, não encontramos em nossos pseudopotenciais os estados “fantasmas” (“ghost states”). Logo, os pseudopotenciais usados neste trabalho podem ser considerados transferíveis e foram construídos tais que os estados eletrônicos do O (2s, 2p) fossem considerados como estados de valência.

Tabela 2.1: Raios de corte (em raios de Bohr) usados para obter os pseudopotenciais dos átomos de Ti e O.

Elemento	$r_s$	$r_p$	$r_d$
Ti	2.54	2.96	2.25
O	1.40	1.40	1.40

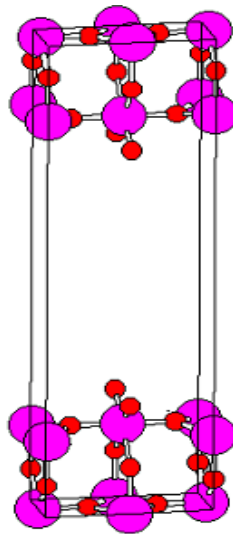
Os parâmetros estruturais do TiO<sub>2</sub> na fase rutila e anatase foram obtidos através da minimização da energia total em função destes parâmetros, utilizando-se a técnica do gradiente conjugado [21]. A autoconsistência de cada etapa do processo de minimização, i.e., na solução iterativa das equações de Kohn-Sham [53], foi realizada através da técnica de Broyden [54]. Nosso critério de tolerância nas diferenças de energia total, por dois ciclos consecutivos, foi de  $1 \times 10^{-6}$  Hartrees. Isso dá uma diferença absoluta entre as energias de 1,0 meV. As forças entre os átomos foram convergidas quando não diferiram mais que  $5 \times 10^{-5}$  Hartrees/Bohr.

A fim de analisarmos a influência da quantidade de ondas planas na expansão das funções de onda na energia total nos parâmetros de rede e parâmetros estruturais internos em nossos cálculos, para os óxidos, realizamos o processo de minimização supracitada, variando a energia de corte das ondas plana de 10 Ha (20 Ry) a 90 Ha (180 Ry).

Para a obtenção dos aspectos estruturais e eletrônicos da superfície (110) do TiO<sub>2</sub>, no padrão de reconstrução (1×1), e dos aspectos energéticos da adsorção do benzeno e estireno sobre esta superfície foi utilizado o Método DFTB+ em nossos cálculos. Antes de realizar os cálculos para a “*slab supercell*”(lâmina), calculamos a energia total para vários valores do parâmetro de rede a fim de obtermos uma boa descrição das propriedades de equilíbrio cristalino do TiO<sub>2</sub>. A partir do ponto de mínimo obtido, calculamos a variação da energia total do bulk do TiO<sub>2</sub> em função da variação do volume da célula unitária. Os

resultados obtidos foram ajustados pela equação de Murnaghan [55], que foram obtidos usando uma energia de corte para a expansão de ondas planas de 80 H para a anatase e 90 H para a rutila no caso em que usamos o programa ABINIT. Foi usado um conjunto de 6 pontos  $\vec{k}$  especiais, obtidos de uma rede de Monkhorst-Pack (4, 4, 4), para os cálculos das integrais na zona de Brillouin da estrutura anatase. Para a estrutura rutila, usamos um conjunto de 9 pontos  $\vec{k}$  especiais, obtidos de uma rede de Monkhorst-Pack (4, 4, 6), e um conjunto de 27 pontos  $\vec{k}$  especiais nos cálculos para a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$ .

Em nossos cálculos para a simulação da superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  no padrão de reconstrução (1×1), usamos o modelo de lâminas [56], que consiste em montar uma supercélula contendo átomos e vácuo que se repetem periodicamente no espaço. O tamanho do vácuo é tal que dificulte a interação entre as duas superfícies da lâmina. A superfície (110) possui sete camadas de Titânio e uma região de vácuo equivalente a dez camadas de Titânio. Na figura 2.3, mostramos a lâmina (*slab*) usada para estudar os aspectos estruturais da superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila, no padrão de reconstrução (1×1).



*Figura 2.3: Modelo de lâmina (slab) que representa a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila. As esferas maiores representam os átomos de Ti e as menores os átomos de O.*

Para a simulação da adsorção do benzeno e estireno sobre a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$ , na reconstrução (1×1), fizemos o mapeamento da energia total desses monômeros adsorvidos na superfície a fim de verificarmos qual seria o sítio mais favorável para a

deposição destes sobre a superfície, bem como a altura  $\Delta z$  do monômero adsorvido, que corresponde a um valor de energia total mínima. Obtivemos também o valor da energia de adsorção,  $E_{ads}$ , através da relação:  $E_{ads} = E(m/TiO_2) - E(TiO_2) - E(m)$ , onde  $E(m/TiO_2)$  representa a energia total da superfície (110) do  $TiO_2$  na fase rutila, com o monômero  $m$  (benzeno ou estireno) adsorvido,  $E(TiO_2)$  é a energia total da superfície (110) do  $TiO_2$  na fase rutila e  $E(m)$  é a energia total do monômero  $m$ .

## 2.6 Propriedades de Equilíbrio Cristalino

Para o  $TiO_2$ , as estruturas analisadas foram a *rutila* e a *anatase*. Elas são caracterizadas por um agrupamento de átomos na forma octaédrica  $TiO_6$ , na qual o átomo de titânio está localizado no centro, cercado por seis átomos de oxigênio que, por sua vez, estão situados nas arestas de um octaedro distorcido. Além disso, estes octaedros estão distorcidos de tal forma que dois átomos de oxigênio (os átomos apicais) estão ligeiramente mais distantes do átomo de titânio central do que os outros quatro restantes (os átomos equatoriais).

As células convencionais da *rutila* e *anatase* estão mostradas na Figura 2.4. Em ambas as estruturas há duas unidades de  $TiO_2$  por célula unitária, e todos os átomos do mesmo elemento são equivalentes por simetria. A estrutura *anatase* é uma rede *tetragonal* de corpo centrado. Logo, a célula convencional, descrita na Figura 2.4, contém duas células unitárias num total de 12 átomos. Além disso, dois parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , e um parâmetro interno,  $u$ , são necessários para caracterizar completamente estas duas estruturas. O parâmetro  $u$  descreve as posições relativas entre os átomos de oxigênio e o de titânio: se um átomo de titânio é colocado na origem, então seus dois átomos apicais estão localizados em  $(0, 0, \pm uc)$ , ou  $(\pm ua, \pm ua, 0)$ , cuja distância interatômica Ti-O é  $uc$ , ou  $\sqrt{2} ua$ , se a estrutura é *anatase*, ou *rutila*, respectivamente.

A estrutura *rutila*, tem simetria  $P4_2/mnm$ , ou seja,  $D_{4h}^{14}$ . Nessa célula convencional, os íons Ti estão em  $(0, 0, 0)$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  e os íons O em  $\pm (u, u, 0)$  e  $\pm (u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ , com  $u = 0,304$ . A estrutura *anatase* por sua vez tem simetria  $I4/amd$ , isto é,  $D_{4h}^{19}$ . Neste

caso, os íons Ti estão em  $(0, 0, 0)$  e  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$  e os íons O em  $(0, 0, u)$ ,  $(0, 0, -u)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, u + \frac{1}{4})$  e  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u)$ , com  $u = 0,206$ .

Na Tabela 2.2, apresentamos os resultados obtidos para os parâmetros de rede das fases *rutila* e *anatase* do  $\text{TiO}_2$ , comparados com outros dados teóricos e experimentais. Desta tabela, percebemos que os nossos resultados estão em boa concordância tanto com os dados experimentais como com os outros resultados teóricos.

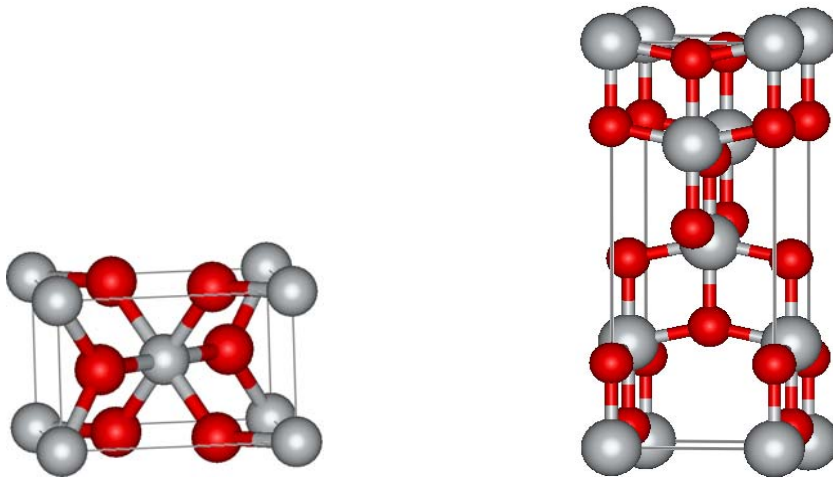


Figura 2.4 Células convencionais da *rutila*, à esquerda e *anatase*, à direita. As esferas vermelhas e cinzas representam os átomos de oxigênio e titânio, respectivamente.

Tabela 2.2: Parâmetros estruturais calculados para as fases *rutila* e *anatase* do TiO<sub>2</sub>, comparados com outros dados teóricos e com os resultados experimentais.

<b><i>Rutila</i></b>		
Método	a <sub>0</sub>	c/a
Calculado DFT-LDA	4,461	0,651
Calculado DFT-GGA	5,270	0,644
Calculado DFT-TB	4,716	0,628
Teórico [57]	4,562	0,640
Teórico [58]	4,567	0,643
Teórico [59]	4,536	0,643
Teórico [60]	4,653	0,637
Teórico [61]	4,638	0,630
Nêutron 295K [69]	4,593	0,644
Nêutron 15K [62]	4,587	0,644
<b><i>Anatase</i></b>		
Calculado DFT-LDA	3,670	2,578
Calculado DFT-TB	3,799	2,576
Teórico [57]	3,746	2,530
Nêutron 295K [62]	3,785	2,513
Nêutron 15K [62]	3,782	2,512
Monocristal [63]	3,785	2,513

Mostramos na Figura 2.5 a variação da energia total em função do volume calculada com os resultados do programa ABINIT para as fases estruturais *rutila* e *anatase* do TiO<sub>2</sub>. Estes resultados foram ajustados pela equação de estado de Murnaghan, Birch-Murnaghan e Vinet, conforme descrito no item 2.4.

A estrutura mais estável para um composto é aquela de menor energia. Da Figura 2.5, obtivemos, em todos os ajustes, a seguinte ordem de estabilidade das estruturas do TiO<sub>2</sub>:  $E_{\text{anatase}} < E_{\text{rutila}}$ .

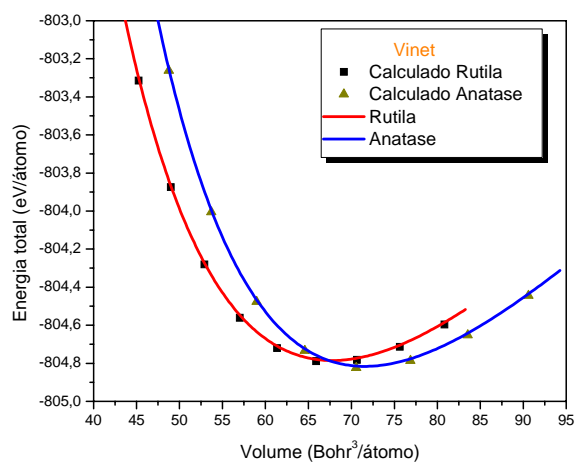
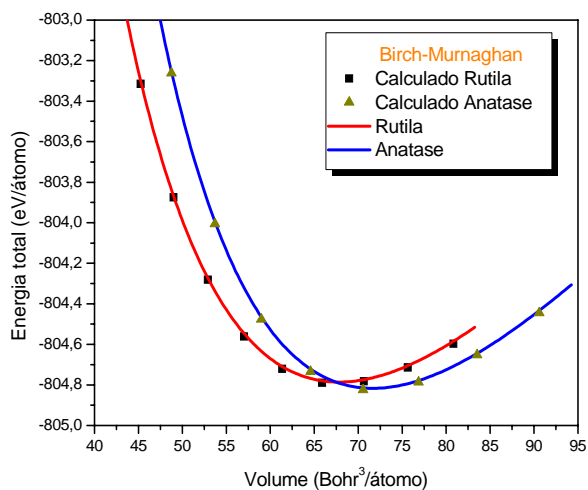
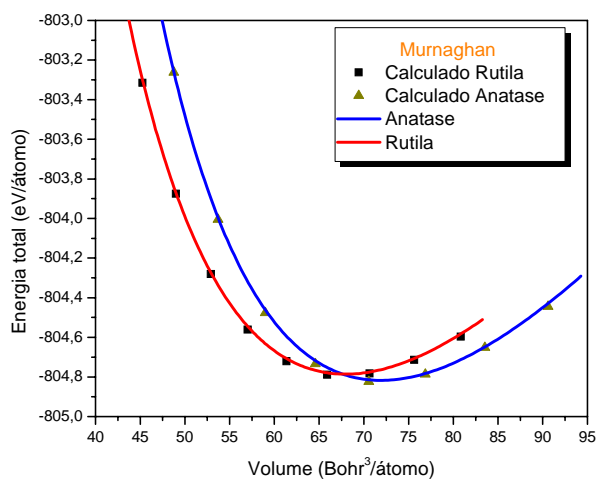


Figura 2.5: Variação da energia total em função do volume para as estruturas rutila e anatase do TiO<sub>2</sub>, ajustados pelas equações de de: Murnaghan (em cima), Birch-Murnaghan (no meio) e Vinet (em baixo).

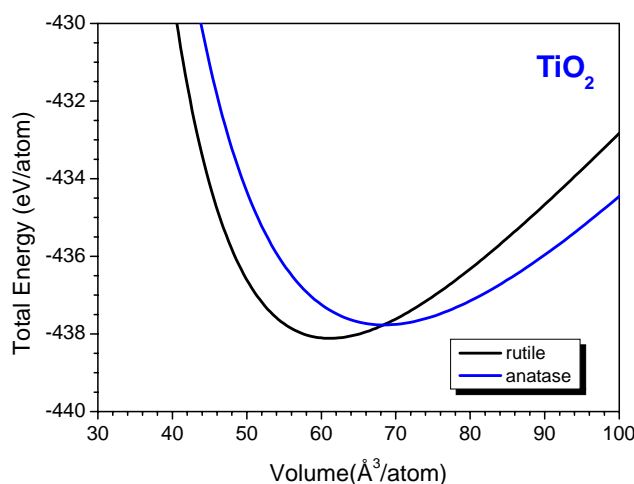


Figura 2.6: Variação da energia total em função do volume para as estruturas rutila e anatase do  $\text{TiO}_2$ , ajustado pela equação de Murnaghan, para os cálculos realizados pelo método DFTB+.

Nesse caso, a fase *anatase* é 30,78 meV/átomo mais estável do que a estrutura *rutila*, quando ajustada pela equação de estado de Birch-Murnaghan; e 31,08 meV/átomo mais estável do que a estrutura *rutila*, quando ajustada pela equação de estado de Murnaghan e 30,77 meV/átomo mais estável do que a estrutura *rutila*, quando ajustada pela equação de estado de Vinet.

Conforme se pode observar na Figura 2.6, para os cálculos realizados pelo método DFT-TB, a energia total da estrutura rutila é cerca de 4,67 meV/átomo mais estável que a da estrutura anatase.

Dizer qual estrutura é a de menor energia para o  $\text{TiO}_2$ , isto é, se é a fase *rutila* ou *anatase*, ainda é um assunto de controvérsia na comunidade acadêmica. Muscat e colaboradores [57] mostraram que a estrutura *anatase* é a mais estável do que a fase *rutila*, mas a diferença entre as duas fases é da ordem de 0,1 eV. Contudo, os resultados experimentais não conseguem discernir sobre qual fase é a mais estável na região de baixas temperaturas, pois, do ponto de vista teórico, a diferença de energia total entre as duas estruturas é muito pequena.

Finalmente, apresentamos na Tabela 2.4 os valores calculados para o “Bulk Modulus”,  $B_0$  e para a sua derivada  $B'_0$  do  $\text{TiO}_2$  nas duas fases estruturais estudadas.

Comparamos os nossos resultados tanto com os dados experimentais como com os outros dados teóricos.

O valor calculado para o “Bulk Modulus” para o  $\text{TiO}_2$  na estrutura *rutila* está em boa concordância com os resultados teóricos disponíveis, quando foi calculado através do método DFT-LDA, e apresenta discrepâncias nos resultados de cálculos usando os métodos DFT-GGA e DFT-TB; já para a estrutura *anatase* os resultados encontrados estão dentro da faixa sugerida pela literatura.

Tabela 2.4: Valores para o “Bulk Modulus”,  $B_0$ , e sua derivada  $B'_0$  calculados para as duas fases estruturais do  $\text{TiO}_2$ , comparados com outros dados teóricos e com os dados experimentais

Elemento	Estruturas	$a_0(\text{Å})$	$c/a$	$B_0(\text{Mbar})$	$B'_0$	
$\text{TiO}_2$	Anatase Calc. DFT-LDA	3,670	2,578	Murnaghan	2,43	3,5
				Birch-Murnaghan	2,45	3,9
				Vinet	2,46	4,2
	Anatase Calc. DFT-TB	3,799	2,576	Murnaghan	1,62	4,8
				Birch-Murnaghan	1,72	4,3
				Vinet	1,76	4,2
	Anatase Exp.[80,81,82]	3,782	2,512	0,59-3,60		-
	Rutila Calc. DFT-LDA	4,461	0,651	Murnaghan	2,29	3,3
				Birch-Murnaghan	2,30	3,7
				Vinet	2,30	3,8
	Rutila Calc. DFT-GGA	5,270	0,644	Murnaghan	1,44	4,8
	Rutila Calc. DFT-TB	4,716	0,628	Murnaghan	1,60	4,7
				Birch-Murnaghan	1,85	5,1
				Vinet	1,97	5,2
Rutila Exp.[83,84,85]	4,594	0,644	2,11-2,30		-	

## 2.7 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados do $\text{TiO}_2$ na Fase Rutila

Na Figura 2.8, apresentamos as bandas de energia do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila para os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin, que está mostrada na Fig. 2.7, obtida pelo método DFTB+. Nesta figura, colocamos o nível de Fermi como referência, valendo 0,00 eV. Uma rápida inspeção da figura nos permite deduzir que as suas principais características são:



- i) Há uma banda de estados localizados entre -15,95 e -17,20 eV, que é caracterizada pela interação entre os elétrons 3d do Ti e 2s do O;
- ii) A banda de valência propriamente dita, entre -4,22 e 0,00 eV, caracterizada pela interação entre os elétrons 2p do O e 4s do Ti;
- iii) O gap em  $\Gamma$ , direto, cujo valor é 3,95 eV. Há um gap indireto próximo do ponto M, cujo valor é 3,96 eV.
- iv) O primeiro conjunto de estados da banda de condução, entre 3,95 a 6,92 eV, caracterizados pela interação entre os estados antiligantes 3d do Ti e 2p do O.

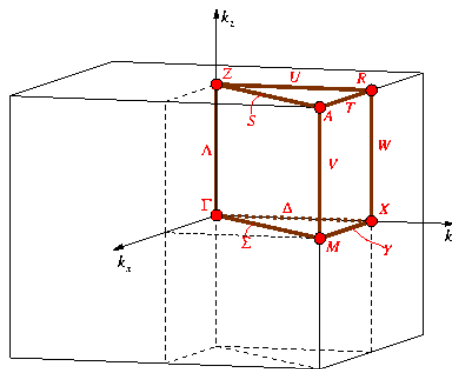


Fig. 2.7: Primeira zona de Brillouin do  $\text{TiO}_2$  na fase Rutila, mostrando os pontos de alta simetria

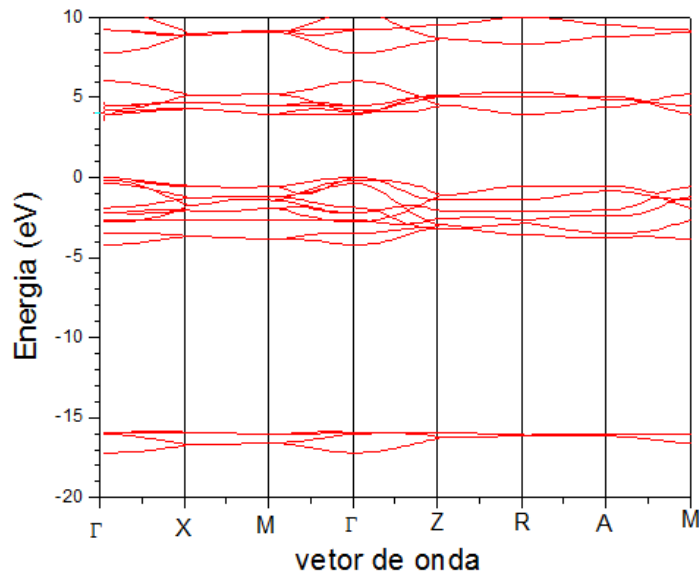


Fig. 2.8: Bandas de energia, calculadas com o método DFTB+, para o  $\text{TiO}_2$  na fase rutila em alguns pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin definidos na Fig.2.4.

Um conceito de muita utilidade na análise da estrutura eletrônica de sistemas periódicos é a sua densidade de estados (DOS), que está mostrada na Fig. 2.9, que é uma representação unidimensional dos estados descritos na Fig. 2.8. Neste caso, também colocamos o nível de Fermi como referência, valendo 0,00 eV e, as características verificadas para as bandas, também estão reproduzidas em sua DOS.

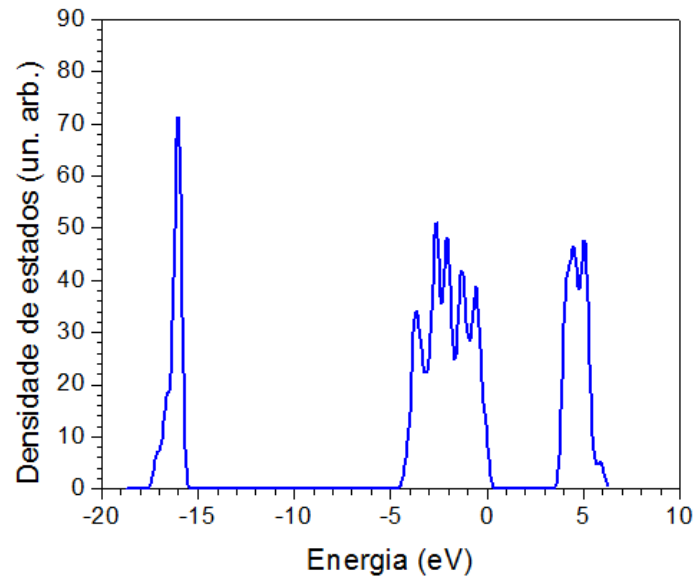


Fig 2.9: Densidade de Estados, calculada com o método DFTB+, para o  $\text{TiO}_2$  na fase rutila.

Observamos que os valores obtidos para o “gap”, largura da banda de valência e posição dos níveis O(2s)-Ti(3d) estão em boa concordância com valores experimentais[64].

Na Figura 2.10, apresentamos as bandas de energia do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila para os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin, que está mostrada na Fig. 2.7, obtida pelo método Abinit. Nesta figura, colocamos o nível de Fermi como referência, valendo 0,00 eV. Uma rápida inspeção desta figura nos permite deduzir que as suas principais características são:

- i) Há uma banda de estados localizados entre  $-15,90$  e  $-18,58$  eV, que é caracterizada pela interação entre os elétrons 3d do Ti e 2s do O, Esta banda não está mostrada na Fig. 2.7;
- ii) A banda de valência propriamente dita, entre  $-6,93$  e  $0,00$  eV, caracterizada pela interação entre os elétrons 2p do O e 4s do Ti;

- iii) O gap em  $\Gamma$ , direto, cujo valor é 2,01 eV. Há um gap indireto próximo do ponto M, cujo valor é 2,08 eV.
- iv) O primeiro conjunto de estados da banda de condução, entre 2,01 a 5,26 eV, caracterizados pela interação entre os estados antiligante 3d do Ti e 2p do O.

Estas observações, tanto para os cálculos usando o método DFTB+, como com o método Abinit, estão em boa concordância com a análise da estrutura de bandas de óxidos de metais do grupo IV (Ti, Zr, Hf, Sn) divulgadas recentemente pelo nosso grupo de pesquisa [65]

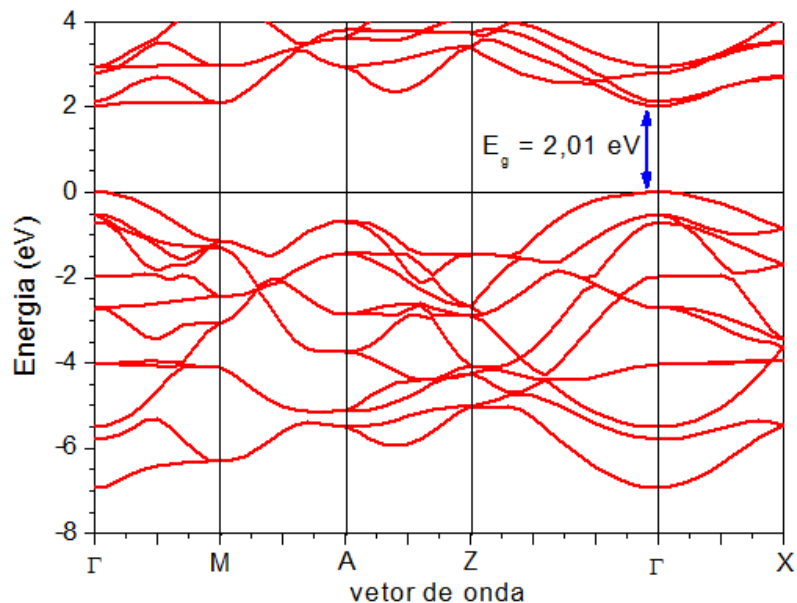


Fig. 2.10: Bandas de energia, calculadas com o método Abinit, para o  $\text{TiO}_2$  na fase rutila em alguns pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin definidos na Fig. 2.7.

Da comparação dos resultados obtidos para o gap, tanto usando o método Abinit, que é baseado na Aproximação LDA da DFT, como com o método DFTB+, que é uma aproximação semiempírica da DFT, com o dado experimental, 3,00 eV [64], notamos que a energia do gap direto no cálculo DFTB+ é maior do que o valor experimental. E, o valor obtido com o método Abinit, é menor que o experimental. A última observação não chega a ser surpresa, pois é bem conhecido que a Aproximação LDA fornece valores subestimados

para a energia do gap. Já o valor obtido com o DFTB+ chega a ser surpreendente, uma vez que se trata de um resultado obtido por um método que tem aproximações semelhantes às usadas em métodos Hartree-Fock, que é bem conhecido por fornecer valores altos para a energia do gap. Além disso, os parâmetros de Koster-Slater foram obtidos de cálculos de estrutura eletrônica ab initio de moléculas diatômicas como o  $\text{Ti}_2$ ,  $\text{TiO}$  e  $\text{O}_2$ .

Para os outros parâmetros da estrutura de bandas do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila, os valores obtidos estão em boa concordância com os outros resultados teóricos [64].

## Capítulo 3

---

### Relaxação da Superfície (110) do $\text{TiO}_2$ na fase Rutila

No problema que estamos abordando nesta dissertação, que trata do estudo da adsorção de moléculas aromáticas (benzeno e estireno) sobre a superfície (110) ( $1 \times 1$ ) do  $\text{TiO}_2$ , é imprescindível compreendermos as propriedades desta superfície antes do processo de adsorção, isto é, a superfície limpa. Desta forma, torna-se necessário o estudo de sua estrutura, através de cálculos para a obtenção das posições de equilíbrio dos átomos que a constitui e da sua estrutura eletrônica resultante.

#### 3.1 Modelo de lâminas (“slab”) aplicado à descrição da Superfície (110) ( $1 \times 1$ ) do $\text{TiO}_2$ na fase Rutila

A superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  é modelada por camadas periódicas, conforme mostrada na figura 3.1, constituída por várias unidades repetidas construídas do O-Ti-O, separadas por uma camada de vácuo equivalente a dez camadas atômicas.

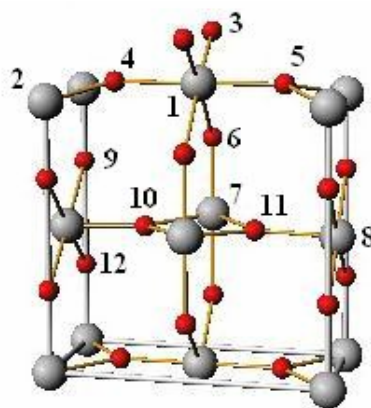


Figura 3.1: Modelo atômico da superfície do  $\text{TiO}_2$  (110)( $1 \times 1$ ) usado para identificar a relaxação dos átomos de Ti (esferas maiores) e de O (esferas menores), conforme descrito na tabela 3.1

Para evitar problemas de convergência em um cálculo autoconsistente, o momento de dipolo, na direção normal à superfície, de uma unidade repetida, precisa ser nulo, conforme descrito por Tasker [66]. A parte superior da superfície representada na figura 3.1 tem uma carga líquida positiva e as duas próximas camadas, constituídas de átomos de oxigênio, tem uma carga líquida negativa. Ao colocarmos mais dois átomos de oxigênio (representado pelo índice 3 na fig. 3.1) continuaremos com planos carregados. Agora, temos uma camada constituída de titânio e oxigênio “sandwichada” entre duas camadas de átomos de oxigênio; assim, o momento de dipolo, devido à simetria na seqüência dos empilhamentos destas camadas, é nulo.

Quando um cristal infinito é clivado de forma a expor a sua superfície, os átomos da superfície passam a apresentar ligações pendentes (“*dangling bonds*”) parcialmente ocupadas. Este tipo de configuração eletrônica é energeticamente desfavorável e a superfície sofre uma transição estrutural, através da mudança de posições dos seus átomos, para um estado de energia mais baixa. Quando isto ocorre, ou os átomos da superfície ou podem se relaxar, ou podem se reconstruir, dependendo da alteração das suas novas coordenadas, que passam a minimizar a energia total do sistema. Na relaxação, os átomos da superfície deslocam-se de suas posições originais, porém conservam a simetria da superfície. Na reconstrução, por sua vez, a mudança nas posições atômicas provoca não apenas uma relaxação, mas também uma mudança na simetria da superfície [67].

Consideremos, então, uma superfície produzida por clivagem ou por um processo de crescimento. A disposição de seus átomos deverá corresponder a um mínimo da energia livre da superfície. Porém, antes de calcular a energia para a superfície, calculamos a variação da energia total em função do volume para a fase rutila do  $\text{TiO}_2$ , conforme discutido no capítulo 2, item 2.6, para obter os seus parâmetros de rede, a fim de serem utilizados nos cálculos de relaxação da superfície (110) do  $\text{TiO}_2$ .

Na figura 3.2, mostramos o resultado do teste de convergência da expansão em ondas planas para a energia total destas superfícies, durante o processo de relaxação de seus átomos, usando o método do pseudopotencial. Verificamos, que a convergência da energia total foi atingida quando a energia de corte foi igual 40 Ha (80 Ry). Foi utilizado, neste caso, um conjunto de 27 pontos  $\bar{k}$  especiais através da rede de Monkhorst-Pack (4 2 2) usada para a amostragem da zona de Brillouin.

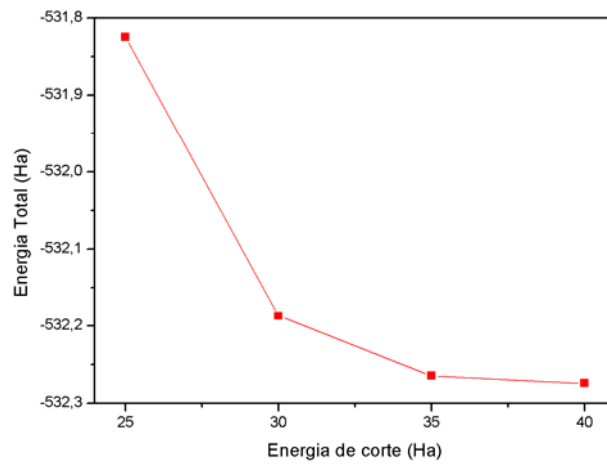


Figura 3.2: Testes de convergência para a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  na reconstrução (1x1), usando o pseudopotencial de Troullier-Martins.

## 3.2 Relaxação da Superfície (110) do $\text{TiO}_2$ na fase Rutila

Nos últimos anos, a geometria da Superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  na fase Rutila tem sido estudada detalhadamente tanto do ponto de vista teórico, como do experimental. Os resultados dos experimentos de difração de raios X (SXRD), difração de elétrons de baixa energia (LEED) e de algumas técnicas computacionais, que estão divulgados na literatura, estão mostrados na tabela 3.1, comparados com os nossos resultados obtidos usando os dois métodos de cálculo, com o ABINIT e DFTB+. Os índices que aparecem ao lado dos elementos fazem referência àqueles listados na figura 3.1.

Tabela 3.1: Valores teóricos e experimentais para o deslocamento dos átomos (em Å) da superfície do TiO<sub>2</sub> segundo a fig. 3.1

	Experimental*** LEED	Experimental* SXR	FP-LAPW** 7 layers	LCAO** 7 layers	DFT-LDA 5 camadas	DFT-TB 5 camadas	DFT-TB 7 camadas
Ti(1)	0,25 ± 0,03	0,12 ± 0,05	0,08	0,23	0,13	0,12	0,18
Ti(2)	-0,19 ± 0,03	-0,16 ± 0,05	-0,23	-0,17	-0,14	-0,13	-0,17
O(3)	0,10 ± 0,05	-0,27 ± 0,08	-0,16	-0,02	-0,09	-0,06	-0,01
O(4,5)[1 1 0]	0,27 ± 0,08	0,05 ± 0,05	0,09	0,03	0,15	0,20	0,18
O(6)	0,06 ± 0,10	0,03 ± 0,08	-0,09	0,02	-0,03	-0,03	0,02
Ti(7)	0,14 ± 0,05	0,07 ± 0,04	0,07	0,14	-	-	0,10
Ti(8)	-0,09 ± 0,08	-0,09 ± 0,04	-0,13	-0,10	-	-	-0,07
O(9)	0,00 ± 0,08	0,00 ± 0,08	-0,05	0,00	-0,01	0,01	-0,01
O(10,11)[1 1 0]	0,06 ± 0,12	0,02 ± 0,06	-0,04	0,03	-	-	0,01
O(12)	-0,09 ± 0,08	-0,09 ± 0,08	-0,04	-0,01	-	-	-0,01

\* Tirados da Ref. [68]

\*\* Tirados da Ref. [69]

\*\*\* Tirados da Ref [70]

Como é de se esperar, por razões de simetria, a relaxação das posições dos átomos ocorrem perpendicularmente à superfície, pois assim mantém a simetria do sistema. Como pode ser observada na tabela 3.1, tanto para o cálculo DFT-LDA como para o cálculo DFT-TB, o deslocamento dos átomos está em concordância com quase todas as referências consultadas exceto para com os resultados teóricos usando o FP-LAPW. Convém notar que a maior discrepância observada entre os resultados para a relaxação dos átomos na superfície está ligada com a posição do átomo O(3), que foi introduzido nos cálculos para manter a neutralidade de cargas na superfície.

Todavia, como há uma grande controvérsia, surgida recentemente, entre os dados experimentais de LEED [70] e de difração de raios-X [68], verificamos que os nossos resultados não resolvem estas diferenças observadas – apenas acentuam esta divergência. Além disto, verificamos que, enquanto os resultados usando a DFT-LDA concordam bem com os resultados usando o FP-LAPW, os resultados usando a DFT-TB, são semelhantes aos cálculos usando o LCAO. Logo, para resolver este “impasse” mais cálculos serão necessários, em que deveremos aumentar o número de tri-camadas no modelo de lâminas a fim de verificar qual seria a tendência obtida para a posição relaxada dos átomos que compõe esta superfície. Isto serve como sugestão a futuros trabalhos sobre este assunto.

A energia da superfície pode ser reduzida através da relaxação atômica, conduzindo o sistema à sua natureza semicondutora. Neste caso, há uma transferência de carga entre os



orbitais flutuantes do cátion e do ânion, aumentando a diferença de energia entre o orbital mais alto ocupado (HOMO) e o mais baixo desocupado (LUMO). Esta troca conduz a uma re-hibridização dos átomos da superfície, eliminando o possível caráter metálico desta [71]. No caso da superfície (1×1), com a relaxação, verificamos que houve uma redução na energia de 0,054 Hartrees, ou 1,46 eV, ou seja, o sistema necessita desta quantidade de energia para promover o rearranjo dos átomos descritos na tabela 3.1, após a sua clivagem, de forma a obter este caráter semicondutor.

### 3.3 Estrutura Eletrônica da Superfície do TiO<sub>2</sub> (110) na fase Rutila

Uma excelente introdução para a estrutura eletrônica (bulk) para os óxidos de metais de transição foi descrita por Cox [72]. Desde então, muitos esforços têm sido feitos para compreender a superfície do TiO<sub>2</sub>. Cada vez mais, técnicas computacionais poderosas têm sido usadas para a sua obtenção, como descrito em um grande número de publicações recentes [58, 73, 74, 75, 76, 77,78].

Os resultados obtidos para a estrutura eletrônica da superfície relaxada (110) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila estão apresentados na figura 3.3. A área hachurada representa a projeção da estrutura eletrônica do bulk projetado. A figura 3.4 é uma ampliação, próxima à banda de valência, da figura 3.3.

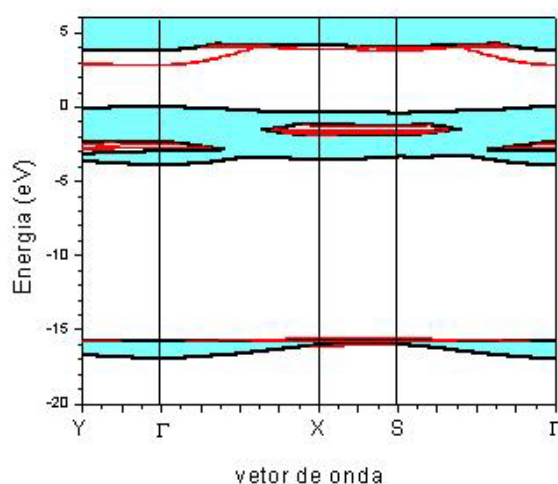


Fig. 3.3: Estrutura eletrônica para a superfície (110) (1×1) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila

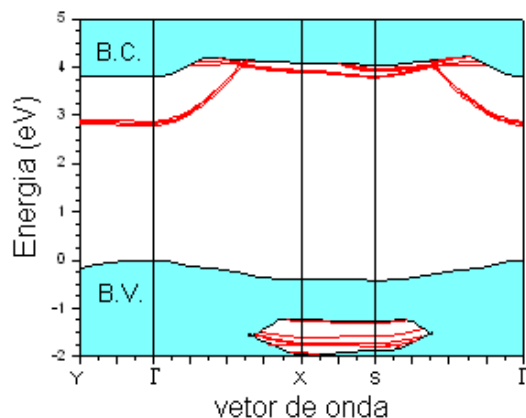


Fig. 3.4: *Zoom* da estrutura eletrônica para a superfície (110) (1×1) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila próximo à banda de condução

Da Figura 3.3, notamos que a projeção dos estados do bulk na superfície resulta em alguns “vazios” (ou “mini-gaps”) na banda de valência: um na direção Y→Γ, entre  $E_v - 2,42$  eV e  $E_v - 3,02$  eV, e outro na direção X→S, entre  $E_v - 1,27$  eV e  $E_v - 1,93$  eV. Quando obtivemos a estrutura eletrônica dos estados da superfície (110) do TiO<sub>2</sub> no padrão de reconstrução (1×1), aparecem estados de superfície nestes “vazios”: No “vazio” da direção Y→Γ da zona de Brillouin da superfície aparece um estado totalmente ocupado a aproximadamente  $E_v - 2,73$  eV. E, no “vazio” da direção X→S, aparecem dois estados totalmente ocupados: Um à  $E_v - 1,60$  eV, e o outro à  $E_v - 1,71$  eV. É interessante notar que todos estes estados de superfície apresentam um forte caráter do orbital 2p do átomo de Oxigênio da superfície e, isto está em consonância ao que foi verificado para a estrutura de bandas do bulk TiO<sub>2</sub> na fase rutila [65].

Porém, da Figura 3.4, é interessante notar que a característica principal na estrutura eletrônica da superfície (110) (1×1) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila é o aparecimento de um estado aceitador vazio no gap da banda projetada, à  $E_C - 0,92$  eV no ponto Γ, diminuindo a energia necessária para uma excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução de 3,80 eV para 2,88 eV. Este resultado potencialmente fornece subsídios para explicar as boas propriedades fotocatalíticas que esta superfície tem, pois torna esta superfície transparente somente na região do visível. Se esta superfície adsorver algum

material ou tiver algum defeito intrínseco, certamente os estados induzidos por este novo sistema que aparecerem no “gap” serão observados por absorção de fótons cujos comprimentos de onda se situam na região do visível do espectro eletromagnético.

Outra característica importante deste estado de superfície é a sua função de onda. Na Figura 3.5 mostramos a função de onda deste estado em dois planos perpendiculares à superfície: um que passa pelos átomos de Oxigênio (o plano (002)) e outro que passa pelos átomos de Titânio (o plano (001)). Podemos dizer, de nossos cálculos, que a função de onda deste estado é caracterizada pela superposição do nível atômico antiligante 3d do Ti, com o nível antiligante 2p do O, porém a contribuição do orbital atômico 3d do Ti da superfície é mais forte que a do orbital atômico 2s do O. Esta característica observada para este estado pode ter influência no estado final da adsorção de um átomo nesta superfície, pois perto do Ti superficial há a maior probabilidade para que um elétron extra seja atraído, a fim de preencher este nível de energia, que por ora está desocupado.

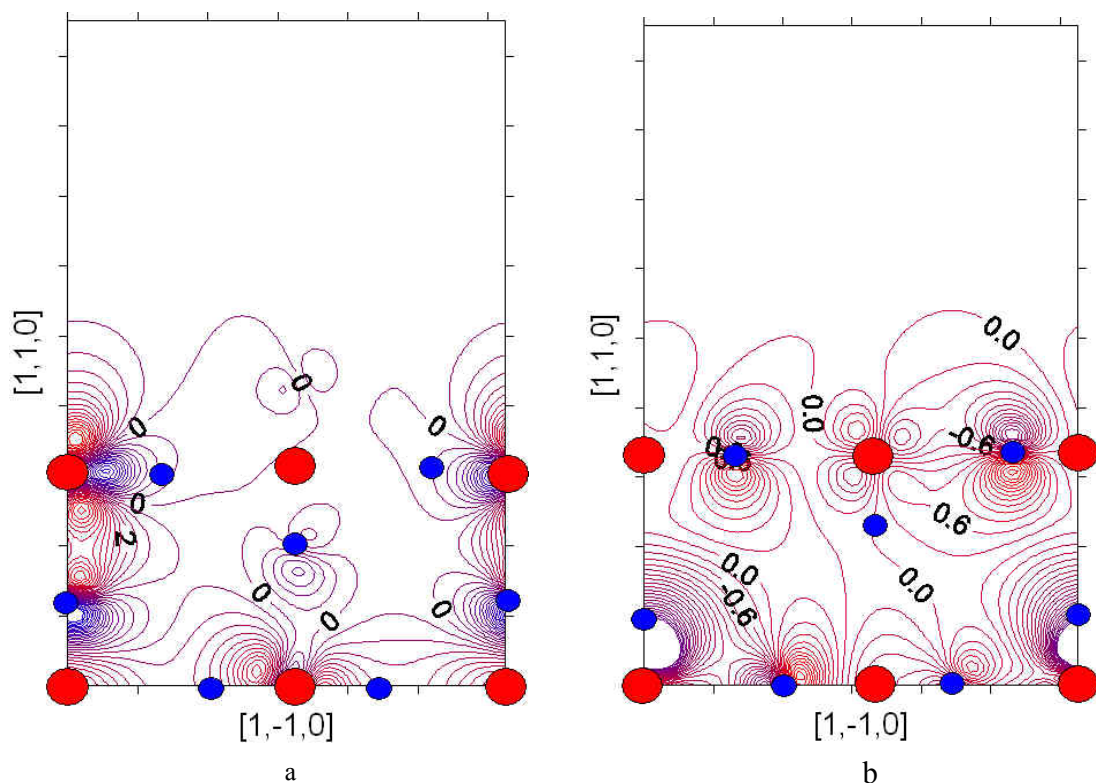


Fig. 3.5: Curvas de nível, variando de: a) 0,5 elétrons, para a função de onda do estado desocupado no plano (001) da supercélula e b) 0,3 elétrons, para a função de onda do estado desocupado no plano (002) da supercélula. As linhas variam do maior valor negativo (em azul) para o maior valor positivo (em vermelho) da função onda.

A Fig. 3.6 mostra a densidade de estados (DOS), calculada para a superfície relaxada (110) do  $\text{TiO}_2$ , com a energia zero sendo tomada no topo da banda de valência. Através da análise deste gráfico, notamos que é uma representação fiel da estrutura de bandas apresentada na Fig. 3.3. O primeiro pico em  $-15,89$  eV é caracterizado pela interação entre os estados atômicos 2s do Oxigênio e 3d do Titânio. A banda de valência propriamente dita está localizada entre  $-4,18$  a  $0,00$  eV, e é marcada pela interação entre os estados atômicos 2p do Oxigênio e 4s do Titânio. Os estados da banda de condução começam a aparecer em  $3,37$  eV, um pouco maior que o valor observado na Fig. 3.3,  $2,88$  eV, mas devemos lembrar que este estado de superfície possui boa dispersão ao longo da zona de Brillouin da superfície, como se pode verificar na Fig. 3.3. Finalmente, observamos

que os três picos na banda de condução da DOS, se encontram separados cerca de 0,95 eV, e estes estados são uma combinação dos estados antiligantes dos orbitais 2p do Oxigênio, 4s e 3d do Titânio, de maneira análoga ao que foi observado para a estrutura de bandas do “bulk” do TiO<sub>2</sub> na fase anatase [65].

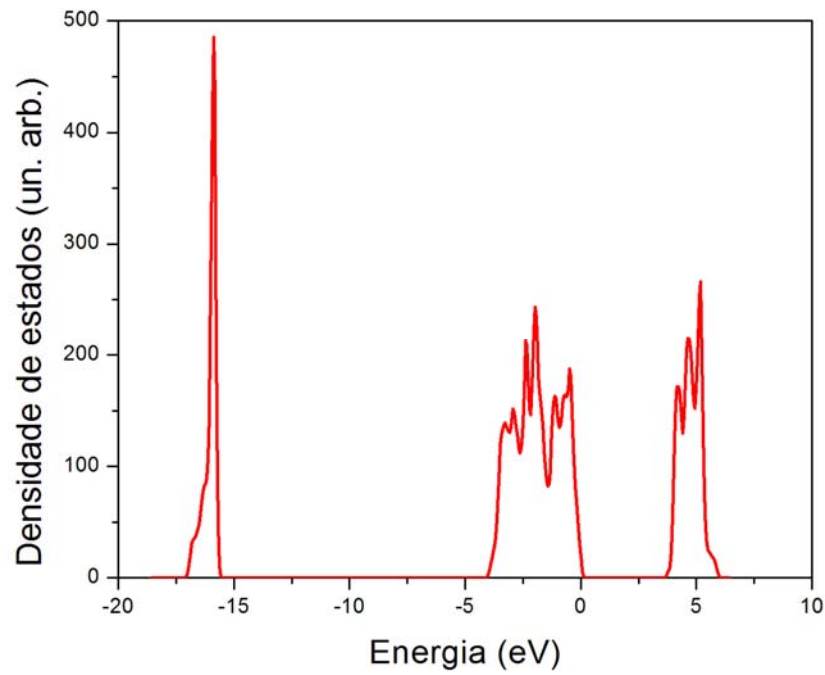


Fig. 3.6: Densidade de estados para a superfície (110) (1x1) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila

## Capítulo 4

---

# Adsorção de Polímeros na Superfície (110) do $\text{TiO}_2$

A utilização de semicondutores orgânicos tem expandido as possibilidades da eletrônica moderna e da fotônica, áreas antes dominadas pelos semicondutores inorgânicos. Entre os dispositivos que tem merecido grande atenção destacam-se os dispositivos emissores de luz (LEDs), os transistores e os dispositivos fotovoltaicos, que convertem energia luminosa em energia elétrica. Uma abordagem nova são as células solares de materiais eletrônicos orgânicos, como por exemplo polímeros semicondutores, por vezes também chamadas “soft cells”.

Um polímero é excitado por absorção de luz acima de uma determinada energia, ou seja, um elétron é promovido dos orbitais moleculares ocupados para os orbitais vazios. A menor energia de excitação corresponde à passagem de um elétron do orbital molecular ocupado de energia mais elevado (HOMO) para o orbital molecular vazio de menor energia (LUMO). Neste processo de excitação, que ocorre por absorção de um fóton, o LUMO fica assim com um elétron (carga negativa) e o HOMO, por ter perdido o elétron, fica com uma carga positiva (buraco). Após um curto período de tempo, da ordem de nanossegundos, o elétron pode regressar ao HOMO (o polímero volta ao estado fundamental), com a liberação de calor ou de fóton que é o caso dos polímeros luminescentes[79].

Para se obter energia elétrica a partir desse sistema excitado, é necessário que o elétron ao invés de retornar ao HOMO sem que espacialmente se desloque, seja obrigado a circular por um circuito exterior antes de regressar ao HOMO. Numa célula fotovoltaica criam-se condições para que o elétron que foi excitado para o LUMO seja retirado da molécula (ou mais corretamente, do segmento do polímero onde se deu a excitação, já que, para comprimentos de cadeia muito elevados, diferentes segmentos podem comportar-se, do ponto de vista de uma excitação eletrônica, de forma quase independente) para um circuito exterior. No caso das células de polímero, este é colocado entre dois eletrodos (um

transparente, para deixar passar a luz, e condutor, habitualmente o óxido misto de índio e estanho, ITO e um eletrodo metálico, como o alumínio). A diferença entre as funções trabalho desses dois eletrodos favorece o trajeto dos elétrons do polímero excitado para o alumínio. O elétron circula pelo polímero condutor, passa através do circuito exterior para o ITO e deste para o HOMO do polímero de onde havia sido removido por absorção de luz. Esse sanduíche permite assim gerar uma corrente elétrica devido aos processos de excitação do polímero por absorção de fótons. No entanto, quando se tem apenas um polímero nesta estrutura, a probabilidade do elétron do LUMO se movimentar para o alumínio é pequena. Ele é atraído, eletrostaticamente, para o HOMO onde falta o elétron. Assim, como se referiu acima, formalmente o HOMO fica positivo e associa-se a esta carga positiva ao buraco ou lacuna eletrônica, que se trata como partícula. Para facilitar essa remoção do elétron, mistura com o polímero um material que tenha enorme afinidade eletrônica (fulerenos, nanotubos de carbono), capturando assim o elétron promovido ao LUMO do polímero excitado.

O custo de fabricação, a falta de flexibilidade e a dificuldade de preparar grandes áreas são aspectos em que os semicondutores inorgânicos poderão dar lugar para a implementação desta nova tecnologia. Do ponto de vista da eficiência da conversão de energia solar em elétrica, enquanto que as células solares com base em silício cristalino atingem cerca de 20% [79], as células solares com base em compostos de polímeros conjugados e em fulerenos, por exemplo, atingem valores da ordem de 6%. Há algumas questões em aberto para as células fotovoltaicas poliméricas dentre as quais podemos destacar:

- 1 Como a superfície do  $\text{TiO}_2$  altera as propriedades ópticas dos polímeros adsorvidos nela?
- 2 Como benzeno (fenil) e estireno (fenil + vinil), são adsorvidos nessas superfícies?
- 3 Como são alteradas as propriedades ópticas do benzeno e do estireno quando adsorvido sobre a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila?

Como pode ser observado, há um significativo trabalho de pesquisa a desenvolver nestes sistemas de base polimérica para aumentar essa eficiência de conversão energética. Desta forma, propusemos a estudar a adsorção do benzeno e do estireno, sobre a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila (uma das mais estáveis), já que estes são cogitados para serem

a camada ativa de dispositivos fotovoltaicos. Os resultados obtidos estão descritos na sessão 4.1.

## 4.1 Adsorção de Benzeno e Estireno sobre a Superfície (110) do $\text{TiO}_2$ na fase Rutila

Estudamos a adsorção do benzeno e do estireno nos possíveis sítios da superfície de  $\text{TiO}_2$  (110) na reconstrução (1×1) na fase rutila. No estudo da adsorção do benzeno, usamos uma supercélula (4×2), constituída de 4 células (1×1) na direção [1,-1,0] paralela à superfície (110) e duas células (1×1) na direção [0,0,1] paralela a esta. Para a adsorção do estireno foi usada uma supercélula (2×2), com a mesma característica da supercélula (4×2), conforme descrita na figura 4.1.

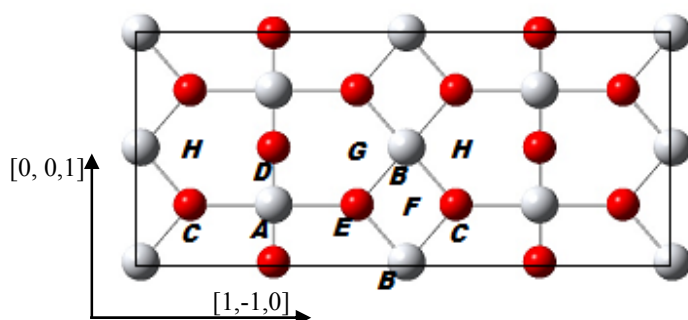


Figura 4.1A

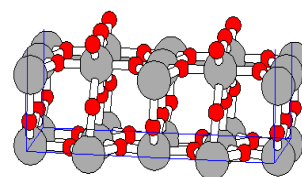


Figura 4.1B

**Figura 4.1:** A) Vista do topo B) vista em perspectiva dos possíveis sítios de adsorção do estireno e do benzeno. Os átomos em cinza representam os titânios e os átomos em vermelho os oxigênios.

Para o cálculo das energias de adsorção do benzeno usamos três situações que podem ocorrer, chamando-as de protótipos,  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$ . No protótipo  $B_1$  o benzeno foi colocado sobre a superfície de tal forma que apenas um átomo de hidrogênio ficasse mais próximo do Ti B da superfície do  $\text{TiO}_2$ ; no protótipo  $B_2$ , estabelecemos que dois átomos de hidrogênio estariam mais próximos do Ti B; e finalmente, o protótipo  $B_3$  com todos os átomos do benzeno a uma mesma distância do Ti B, conforme ilustrado na fig. 4.2 ou seja, paralelo à superfície.



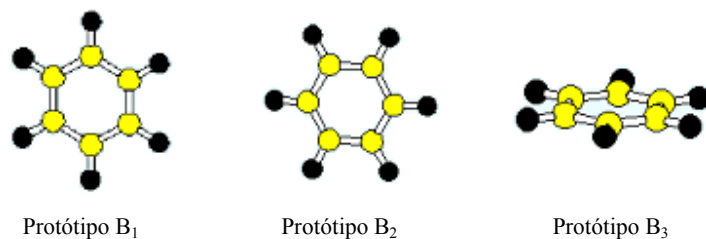


Fig. 4.2 Posições relativas do benzeno em relação à superfície do TiO<sub>2</sub> (conforme ilustrado na figura 4.1B)

Nas figuras 4.3, mostramos os nossos resultados para a variação da energia de adsorção do benzeno sobre os sítios de adsorção mostrados na figura 4.1, em função da altura  $\Delta z$  deste sobre a superfície. Como referência, marcamos a posição do *Ti B* na superfície como  $\Delta z = 0 \text{ \AA}$ .

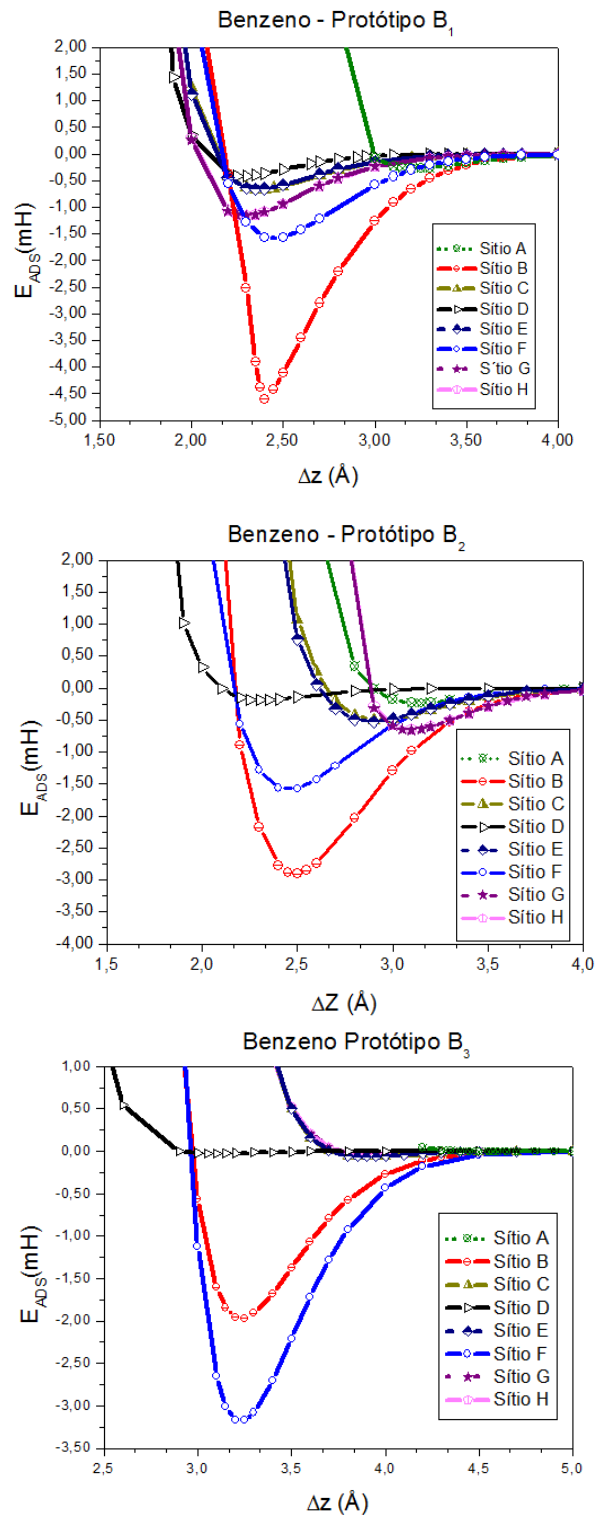


Fig. 4.3: Variação da energia de adsorção,  $E_{\text{ADS}}$ , em função da altura  $\Delta z$  (Å) do benzeno sobre a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila, na reconstrução (1×1).

Da figura 4.3 podemos verificar que os benzenos  $B_1$  e  $B_2$  preferem ser adsorvidos no sítio B, enquanto que a energia do benzeno  $B_3$  é menor no sítio F. Todavia, se o centro do benzeno  $B_3$  cai no sítio F, pela disposição da molécula é fácil de perceber que, na realidade, os átomos que constituem esta molécula estão sobre o sítio B. Assim, o átomo de Ti do sítio B é o sítio preferencial de adsorção desta molécula. No entanto, a situação mais estável para esta adsorção, ou seja, a de menor energia ocorreu para o protótipo  $B_3$ , cuja energia de adsorção obtida foi igual a 6,34 mH (172,5 meV) . Para verificarmos se há a possibilidade de que o benzeno seja adsorvido inclinado sobre esta superfície, calculamos a energia de adsorção deste sistema, variando o ângulo de inclinação  $\omega$  do protótipo  $E_1$ , conforme indicado na fig. 4.4, cujos resultados estão descritos na fig. 4.5.

Como pode ser observado do gráfico representado na fig. 4.5, a menor energia de adsorção ocorre quando o benzeno está inclinado, em relação à superfície, segundo um ângulo de  $47,84^\circ$ . É interessante observar, ainda, que há uma barreira de energia de aproximadamente 0,12 mH (3,27 meV) para o benzeno chegar na configuração  $B_3$ .

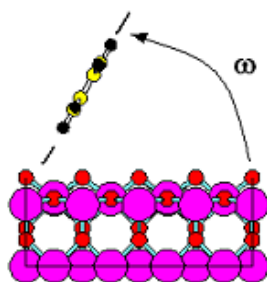


Fig. 4.4: Inclinação  $\omega$  (em graus) do protótipo  $B_1$  sobre a superfície (110) do  $TiO_2$  na fase rutila

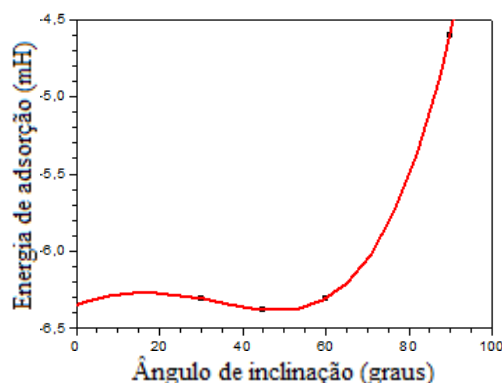


Fig. 4.5: Energia de adsorção do benzeno sobre a superfície (110) do  $TiO_2$  na fase rutila em função do ângulo  $\omega$  de inclinação, como definido na figura 4.4. A curva foi ajustada por um polinômio do quarto grau.

Para calcular as energias de adsorção do estireno, usamos o mesmo procedimento adotado para o benzeno. No protótipo  $E_1$  o estireno foi colocado sobre a superfície de tal forma que apenas um átomo de hidrogênio da parte vinil da molécula ficasse mais próximo do Ti B da superfície do  $TiO_2$  e, no protótipo  $E_2$  determinamos que um átomo de hidrogênio da parte fenil da molécula estaria mais próximo do Ti B, conforme ilustrado na fig. 4.6.

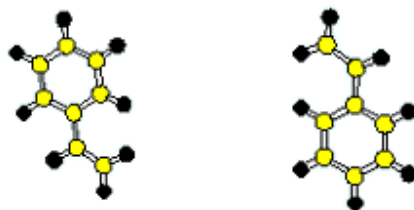


Fig. 4.6: Posições relativas do estireno em relação à superfície do  $TiO_2$  (conforme ilustrado na figura 4.1B)

Nas figuras 4.7, mostramos os nossos resultados para a variação da energia de adsorção do estireno sobre os sítios de adsorção descritos na figura 4.1, em função da altura  $\Delta z$  deste sobre a superfície. Como referência, marcamos a posição do *Ti B* na superfície como  $\Delta z = 0 \text{ \AA}$ .

Da análise da figura 4.7, notamos que os estirenos  $E_1$  e  $E_2$  também preferem ser adsorvidos no sítio B; no entanto a menor energia ocorreu com o protótipo  $E_2$ , cujo valor é igual a 4,57 mH (124,35 meV). Aqui, podemos repetir as conclusões obtidas para o benzeno, pois o fenil é a configuração mais estável, embora haja a possibilidade de que a outra configuração seja também estável, quando a temperatura de deposição for alta, pois  $kT (300K) \sim 25 \text{ meV}$ . Ou seja, ambas as configurações devem estar ligeiramente inclinadas na superfície.

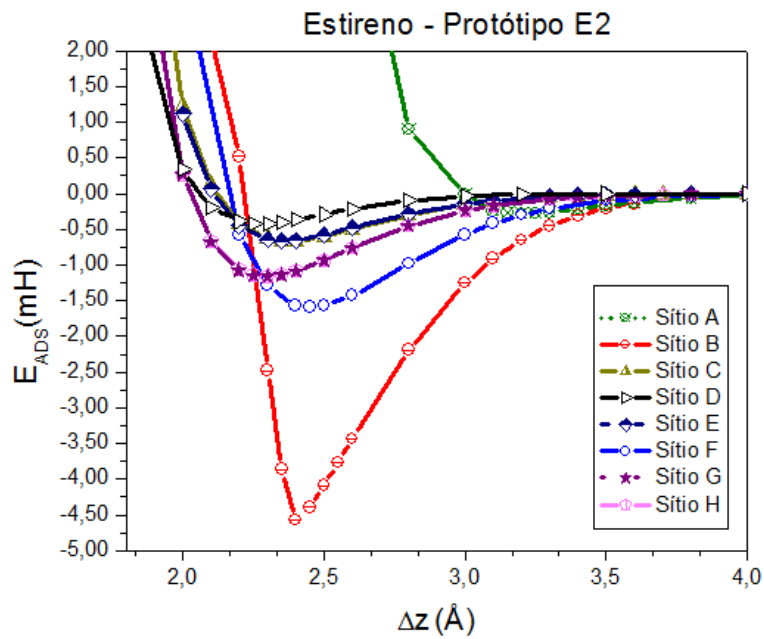
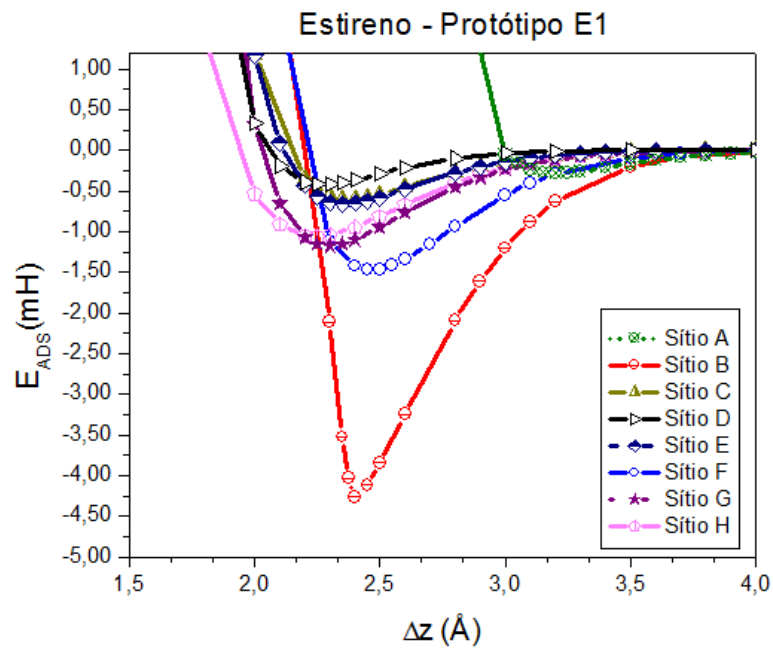


Fig 4.7: Variação da energia de adsorção,  $E_{\text{ADS}}$ , em função da altura  $\Delta z$  (Å) do estireno sobre a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila, na reconstrução (1×1).

## 4.2 Estrutura Eletrônica dos Adsorbatos (Benzeno e Estireno) sobre a Superfície (110) do TiO<sub>2</sub> na fase Rutila

A densidade de estados (DOS), calculada para a posição final do benzeno após a sua adsorção sobre a superfície (110) do TiO<sub>2</sub>, está ilustrada na Figura 4.8. Através da análise deste gráfico notamos que aparecem três níveis localizados abaixo da parte principal da banda de valência e antes dos estados 2s do O ( $E_v - 11.53$  eV,  $E_v - 9.23$  eV e  $E_v - 5.73$  eV), dois níveis no “gap” da estrutura de bandas da superfície ( $E_v + 0.12$  eV e  $E_v + 1.07$  eV (HOMO)). Baseado nos valores obtidos para os estados monoelétrônicos que apareceram no “gap”, cujo valor na figura 4.9 é 3,87 eV, podemos especular que, em um experimento de absorção óptica, duas excitações poderão ser detectadas: a primeira em  $E(\hbar\omega) = 2,80$  eV, que corresponderia a absorção de um fóton com um comprimento de onda na região do azul-violeta ( $\lambda = 442,8$  nm) do espectro eletromagnético; e a segunda em  $E(\hbar\omega) = 3,75$  eV, correspondendo a absorção de um fóton com um comprimento de onda na região do violeta-UV ( $\lambda = 330,6$  nm), conforme mostrado na fig.4.10.

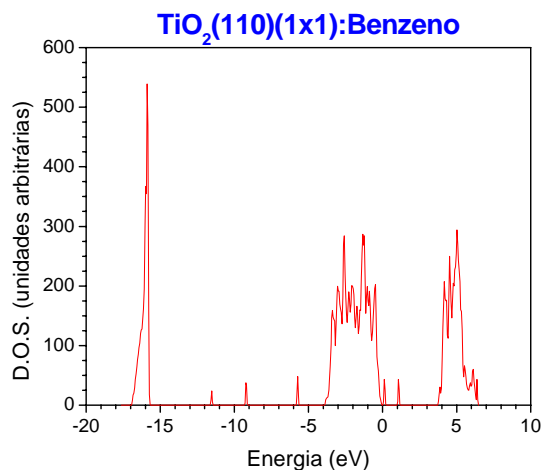


Fig 4.8: Densidade de estados da adsorção do benzeno sobre a superfície (110) do TiO<sub>2</sub>

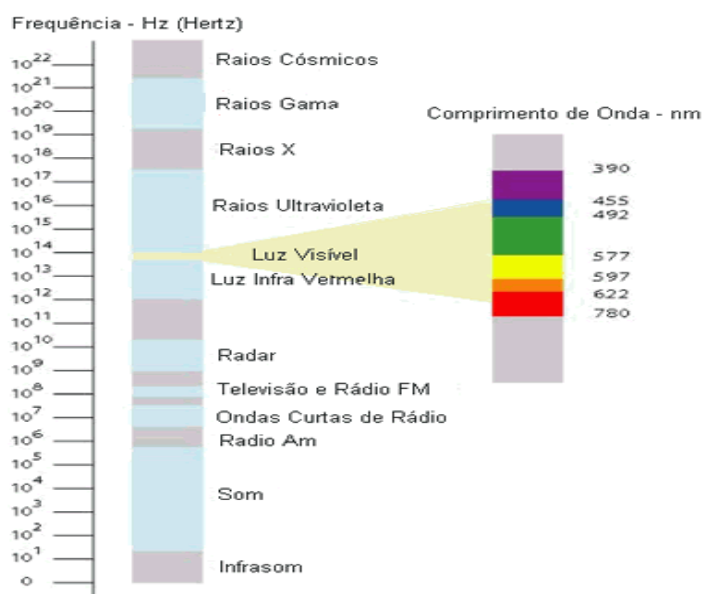


Fig. 4.9: Espectro eletromagnético com o espectro da luz visível indicado

Na Figura 4.11, mostramos a densidade de estados (DOS) calculada para o sistema que envolve a adsorção do estireno sobre a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$ . Comparando este gráfico com o da figura 4.9, notamos que há um número maior de níveis de energia localizados no estireno. Logo, a presença deste induz, na estrutura de bandas da superfície (110) de  $\text{TiO}_2$  limpa, sete níveis de energia que aparecem localizados abaixo da parte principal da banda de valência e antes dos estados 2s do O ( $E_v - 11.73$  eV,  $E_v - 10.08$  eV,  $E_v - 9.28$  eV,  $E_v - 8.58$  eV,  $E_v - 6.33$  eV,  $E_v - 5.78$  eV e  $E_v - 4.68$  eV) e quatro níveis no “gap” da estrutura de bandas da superfície ( $E_v + 0.22$  eV,  $E_v + 0.27$  eV,  $E_v + 1.02$  eV e  $E_v + 1.83$  eV (HOMO)). Baseado nos valores obtidos para os estados monoelétrônicos que apareceram no “gap”, cujo valor na figura 4.12 é 3,87 eV, podemos especular que, em um experimento de absorção óptica, quatro excitações poderão ser detectadas: a primeira em  $E(\hbar\omega) = 1,99$  eV, que corresponderia a absorção de um fóton com um comprimento de onda na região do vermelho ( $\lambda = 623,0$  nm); e a segunda em  $E(\hbar\omega) = 2,80$  eV, correspondendo a absorção de um fóton com um comprimento de onda na região azul ( $\lambda = 442,8$  nm), a terceira em  $E(\hbar\omega) = 3,55$  eV, correspondendo a absorção de um fóton com um

comprimento de onda na região violeta ( $\lambda = 349,3$  nm) e quarta em  $E(\hbar\omega) = 3,60$  eV, correspondendo a absorção de um fóton com um comprimento de onda na região violeta-UVI ( $\lambda = 344,4$  nm) do espectro eletromagnético, ou seja, o dobro de picos de excitação óptica quando comparados com o caso anterior, a adsorção do benzeno nesta superfície.

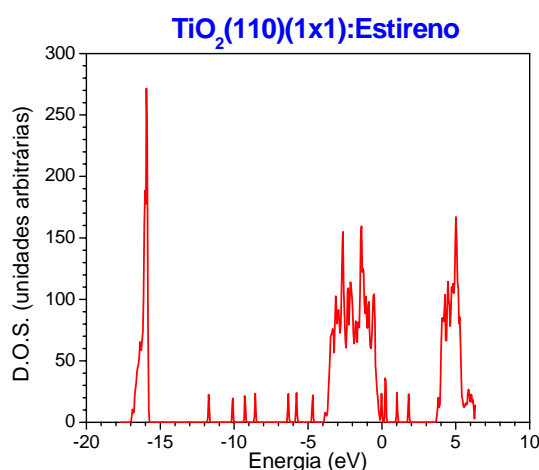


Fig 4.11: Densidade de estados da adsorção do estireno sobre a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$

Há uma mudança nas energias adsorvidas em virtude da adsorção do estireno sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  para a região do visível do espectro eletromagnético. A presença do vinil aumenta tanto o número de excitações ópticas, como a distribuição destas excitações na região visível do espectro eletromagnético. Baseado nos resultados obtidos, uma vez que toda a região do espectro eletromagnético visível foi aproveitada, as células solares utilizando polímeros à base de estireno terão condições em aumentar consideravelmente a sua eficiência. Novamente, a análise feita a respeito da adsorção do estireno sobre a superfície é apenas qualitativa, uma vez que não efetuamos os cálculos necessários. Desta forma, fica assim em aberto esta questão de tal forma que poderá ser abordada em cálculos futuros.

Outra característica importante dos estados induzidos pelos polímeros no gap da estrutura eletrônica da superfície é a sua função de onda. Na Figura 4.12 mostramos as funções de onda para o estado mais alto ocupado no gap da adsorção do benzeno (HOMO),



plotada em dois planos perpendiculares à superfície: um que passa pelos átomos de átomos de Titânio (o plano (002)) e outro que passa pelos átomos de oxigênio (o plano (001)). Podemos deduzir, de nossos cálculos, que a função de onda deste estado está localizada no benzeno e é composta pelos orbitais que descrevem os elétrons  $\pi$  do benzeno.

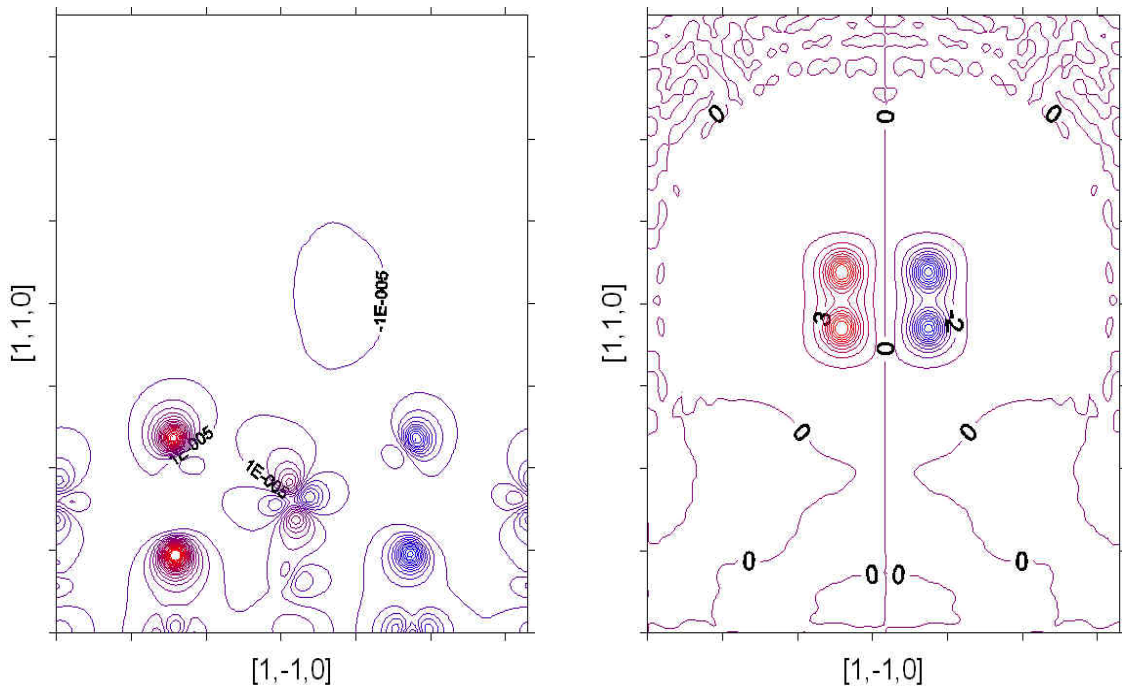


Fig. 4.12: Curvas de nível, variando de: a) 0,00002 elétrons, para a função de onda do estado mais alto ocupado no gap da adsorção do benzeno (HOMO) no plano (001) da supercélula e b) 1 elétron, para a função de onda no plano (002) da supercélula. As linhas variam do maior valor negativo (em azul) para o maior valor positivo (em vermelho) da função onda.

Já na Figura 4.13, mostramos as funções de onda do estado mais baixo desocupado (LUMO) que está na banda de condução. Estas funções foram plotadas conforme está descrito no parágrafo anterior. Pode-se notar que esta função de onda está na superfície e é parecida com a função de onda do estado de superfície para a superfície limpa. Logo, a excitação mais baixa (do primeiro pico da DOS para o fundão da banda de condução) é a promoção de um elétron  $\pi$  do benzeno para o estado livre da superfície, ou seja, o sistema funciona bem para o dispositivo fotovoltaico nos moldes em que descrevemos no Capítulo 1.

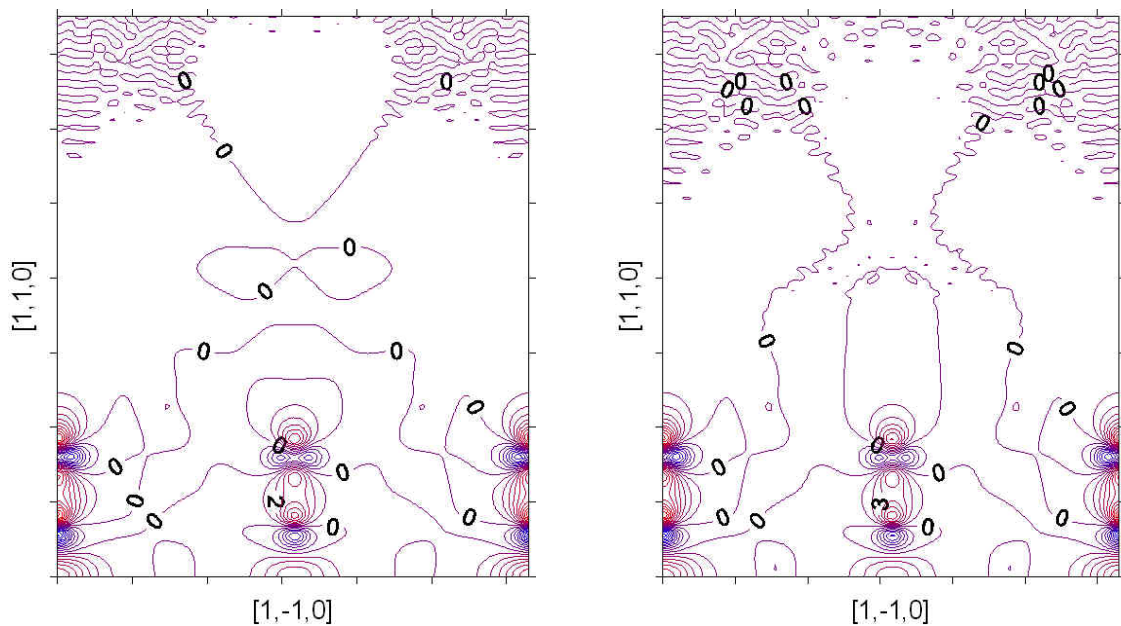


Fig. 4.13: Análogo à Fig. 4.13, para o estado mais baixo desocupado (LUMO), onde, para ambos os planos, cada contorno vale 1 elétron.

Finalmente, na Fig. 4.14, mostramos a função de onda para o nível de energia, induzido pela presença do benzeno na superfície de  $\text{TiO}_2$  a  $E_v + 0.12$  eV. Pela análise da sua função de onda, podemos inferir que este estado aparece no gap devido à pequena perturbação do sistema devido à presença do benzeno, uma vez que não há indícios de benzeno e, a função de onda está totalmente localizada nos átomos de oxigênio, que formam o topo da banda de valência do  $\text{TiO}_2$ . Como resultado desta perturbação, este nível é atraído para o gap, com caráter semelhante aos níveis rasos de impurezas em semicondutores. Logo, o nível de energia que terá o papel fundamental no processo de excitação eletrônica necessário para o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico baseado neste sistema é o HOMO, ou seja, o nível de energia situado a  $E_v + 1.07$  eV, que está descrito na Fig. 4.12.

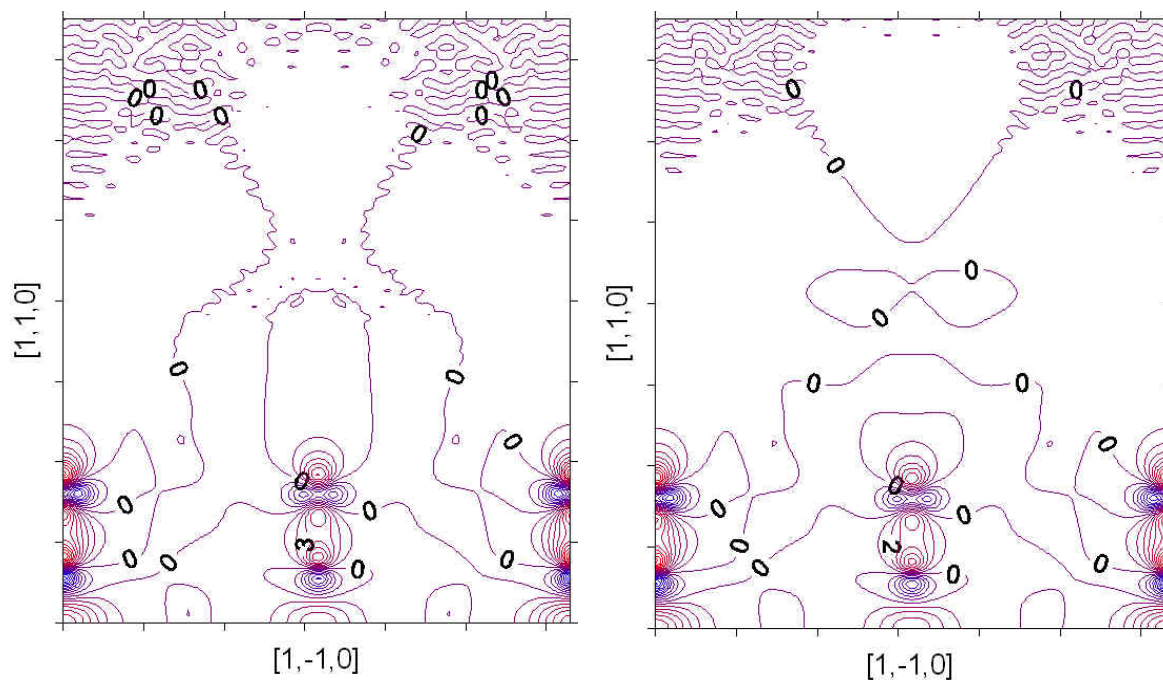


Fig. 4.14: Curvas de nível, variando de: a) 0,001 elétrons, para a função de onda do estado do gap em  $E_v + 0,12$  eV da adsorção do benzeno (HOMO) no plano (001) da supercélula e b) 0,1 elétrons, para a função de onda no plano (002) da supercélula. As linhas variam do maior valor negativo (em azul) para o maior valor positivo (em vermelho) da função onda.

## Capítulo 5

---

### Conclusões e Considerações Finais

Neste trabalho, apresentamos as propriedades estruturais e eletrônicas do “bulk” do  $\text{TiO}_2$  nas fases rutila e anatase, e da superfície (110) de sua fase rutila no padrão de reconstrução  $(1 \times 1)$ . Mostramos, também, os resultados obtidos para as mudanças estruturais decorrentes da adsorção do benzeno e do estireno sobre a superfície (110)  $(1 \times 1)$  do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila nos seus possíveis sítios de adsorção.

Os valores obtidos para os parâmetros de rede das estruturas estudadas, rutila e anatase, estão em boa concordância tanto com os dados experimentais, como com os outros resultados teóricos. Os valores encontrados para o “Bulk Modulus” destas fases também apresentam boa concordância com os dados experimentais. Verificamos que o ordenamento da estabilidade das estruturas rutila e anatase do  $\text{TiO}_2$ : para cálculos ajustados pelo método DFT-LDA tem-se  $E_{\text{anatase}} < E_{\text{rutila}}$ , confirmando as conclusões do trabalho teórico de Muscat e colaboradores [57]. Enquanto que, para ajustes através do método DFT-TB, o oposto é obtido, ou seja, a estrutura rutila é cerca de 4,67 meV/átomo mais estável que a estrutura anatase. Todavia, os resultados experimentais não conseguem discernir se é a fase anatase ou a fase rutila a mais estável, devido à pequena diferença dos valores da energia total destas duas estruturas. Além disto, as bandas de energia eletrônica obtidas pelos dois métodos, Abinit e DFT-TB, são semelhantes, diferindo apenas na energia do “bandgap”: enquanto os valores de cálculos de primeiros princípios baseados na aproximação local do termo de troca-correlação (LDA) subestimam o valor deste, os resultados usando o DFT-TB seguem a mesma tendência observada para a aproximação do gradiente generalizado da densidade eletrônica (GGA), ou seja, tendem a ser superestimados mas, neste caso, os valores obtidos são próximos ao valor experimental.

Os parâmetros estruturais para o  $\text{TiO}_2$  *bulk* e para a superfície (110) do  $\text{TiO}_2$  na reconstrução  $(1 \times 1)$  estão em boa concordância com os valores experimentais. Nossos

resultados para a relaxação calculada concordam, na maioria, com todas as referências consultadas, tanto para o cálculo DFT-LDA como o DFT-TB.

Com relação à adsorção do benzeno e do estireno sobre a superfície (110) (1×1) do TiO<sub>2</sub> na fase rutila, os nossos resultados mostraram que o benzeno prefere ser adsorvido sobre o átomo de Ti. Além disso, a posição mais estável do benzeno é quando ele está inclinado em relação à superfície. Como consequência, a presença do benzeno induz ao aparecimento de dois níveis de energia totalmente ocupados no “bandgap” da banda de energia do “bulk” projetada na superfície (110) (1×1) do TiO<sub>2</sub>, com valores próximos ao topo da banda de valência. Desta forma, podemos inferir, baseados nos resultados obtidos, que o processo de absorção óptica dos elétrons, quando este sistema sofrer incidência, controlada em seu comprimento de onda, de luz monocromática, os elétrons destes níveis de interface, localizados no benzeno, serão excitados para a banda de condução, porém, a energia destas excitações estão na parte visível (região azul) do espectro eletromagnético, quando comparadas com energia de excitação destes elétrons do benzeno em sua fase gasosa que, neste último caso, estão na região UV do mesmo espectro eletromagnético. Podemos concluir, então, que isto é devido às propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub>.

Da mesma forma que o benzeno, o estireno também prefere ser adsorvido sobre o átomo Ti da superfície. Neste caso, a presença do estireno na superfície de TiO<sub>2</sub> estudada, quando forma a interface TiO<sub>2</sub>/estireno, induz ao aparecimento de quatro níveis de energia totalmente ocupados no “bandgap”, todos localizados no estireno. Usando os mesmos argumentos empregados para o caso do benzeno, a absorção óptica agora passa a ser reforçada com picos na região do vermelho, azul e violeta do espectro eletromagnético, ampliando a região de adsorção e favorecendo a sua utilização em dispositivos fotovoltaicos. Como no caso do benzeno, o espectro de absorção óptica do estireno em sua fase gasosa também está na região UV do espectro eletromagnético.

Finalmente, esperamos que os nossos resultados sirvam de guia para a realização de novos experimentos nestes sistemas, que caracterizam as novas abordagens para a construção de novos dispositivos fotovoltaicos, de interesse para a sociedade no cotidiano.

Como perspectivas futuras, esperamos estender o estudo da adsorção de oligômeros de M3EH-PPV ao longo da superfície do TiO<sub>2</sub> na fase rutila para verificar se a inclusão de radicais em posições perpendiculares à direção da cadeia do polímero aumenta o número de

níveis de energia no gap da superfície, aumentando o número de excitações ópticas na região do visível do espectro eletromagnético. Além disto, pretendemos realizar cálculos usando a DFT dependente do tempo em todos estes sistemas para que tenhamos uma descrição quantitativa destes sistemas, incluindo agora os efeitos de muitos corpos, que são presentes nos processos de excitação eletrônica.

## Referências Bibliográficas

---

- [1] AGNALDO, J. S., BASTOS, J.B.V., CRESSONI, J.C. e VISWANATHAN, G.M., *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, pp. 77 – 84 (2006) e referências aí contidas.
- [2] TANG, C. W., *Two-layer organic photovoltaic cell*, *Applied Physics Letters*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185 (1986).
- [3] FURTADO, LUIZ FERNANDO DE O., *Desenvolvimento de Dispositivos Moleculares Voltáicos*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, SP (2007), e referências aí contidas.
- [4] KRISHNA, M. M. G., *J. Phys. Chem. A*, 103 (19), 3589 (1999).
- [5] HUNGERFORD, G., FERREIRA, J. A., *J. Lumin.*, 93 (2), 155 (2001).
- [6] SOUZA, R. L., *Modos Vibracionais do PPP e do PPV*, Dissertação de Mestrado, UFSJ, São João del Rei, MG (2005) e referências aí contidas.
- [7] CARTER, S. A., KREGER, M., NAKAZAWA, Y., CHASTEEN, S., FORESTER, G., *Polymer Hybrid Photovoltaics for Inexpensive Electricity Generation*, Proceedings of the National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting, NREL, pp. 683-687 (2203)
- [8] TANG, C. W. e ALBRECHT, A. C., *Photovoltaic effects of metal – chlorophyll-a – metal sandwich cells*, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 6, pp. 2139–2149 (1975).
- [9] XUE, J., UCHIDA, S., RAND, B. P., e FORREST, S. R., *4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances*, *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 16, pp. 3013–3015 (2004).
- [10] XUE, J., RAND, B. P., UCHIDA, S. e FORREST, S. R., *Mixed donoracceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance*, *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 12, Article ID 124903, 9 pages (2005).
- [11] HALLS, J. J. M.; PICHLER, K.; FRIEND, R. H.; MORATTI, S. C. e HOLMES, A. B., *Applied Physics Letters*, v. 68,n. 22,pp. 3120 (1996).

- [12] YU, G. e HEEGER, A. J., *Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunction*, Journal of Applied Physics, vol. 78, no. 7, pp. 4510–4515 (1995).
- [13] HALLS, J. J. M., WALSH, C. A., GREENHAM, N. C., et al., *Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks*, Nature, vol. 376, no. 6540, pp. 498–500 (1995).
- [14] TILLMANN, H. e H'ORHOLD, H.H., *Synthesis, optical and redox properties of novel segmented cyano-PPV derivatives*, Synthetic Metals, vol. 101, no. 1, pp. 138–139 (1999).
- [15] BREEZE, A. J., SCHLESINGER, Z., CARTER, S. A., et al., *Nanoparticlepolymer and polymer-polymer blend composite photovoltaics*, in *Organic Photovoltaics*, vol. 4108 of Proceedings of SPIE, pp. 57–61, San Diego, Calif, USA (2001).
- [16] BREEZE, A. J., SCHLESINGER, Z., CARTER, S. A., TILLMANN, H., e H'ORHOLD, H.H., *Improving power efficiencies in polymer—polymer blend photovoltaics*, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 83, no. 2-3, pp. 263–271 (2004).
- [17] SCHNADT, J., BRÜHWILER, P.A., PATTHEY, L., O'SHEA, J.N., SÖDERGREN, S., ODELIUS M., AHUJA, R., KARIS, O., BÄSSLER, M., PERSSON, P., SIEGBAHN, H., LUNELL, S. e MÄRTENSSON, N., *Experimental evidence for sub-3fs charge transfer from an aromatic adsorbate to a semiconductor*, Nature 418, 620-623 (2003).
- [18] DIEBOLD, U., *The surface science of titanium dioxide*, Surf. Sci. Rep. 48, 53-229 (2003), e referências aí contidas.
- [19] HOHENBERG, P., KOHN, W., *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. v. 136, pp. B864 – B871 (1964).
- [20] KOHN, W., SHAM, L. J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review v. 140, n. 4A, pp. A 133- A 1138, (1965).
- [21] PAYNE, M.C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., et al., *Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. v. 64, 1045 -1097 (1992).



- [22] PERDEW, J. P., ZUNGER, A., *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Physical Review B v. 23, n. 10, pp. 5048-5079 (1981).
- [23] CEPERLEY, D. M., ALDER, B. J., *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, Phys. Rev. Letters v. 45, pp. 566 - 569 (1980).
- [24] STAMPLF, C., VAN DE WALLE, C. G., *Density-functional calculations for III-nitrides using the local-density approximation and generalized gradient approximation*, Phys. Rev. B, v. 59, pp. 5521 – 5535 (1999).
- [25] FUCHS, M., DA SILVA, J. L. F., NEUGEBAUER, J., et al., *Cohesive properties of group-III nitrides: A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation*, Phys. Rev. B, v. 65, pp. 245212 - 245224, (2002).
- [26] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., *Solid State Physics*, Florida, Harcourt College Publishers (1976).
- [27] PERDEW, J. P., ZUNGER, A., *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electrons*, Phys. Rev. B, v. 23, pp. 5048 - 5079 (1981).
- [28] TROULLIER, N., MARTINS, J. L., *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B, v. 43, pp. 3063 – 3075 (1991).
- [29] STICK, I., PARRINELLO, R., CARONI, S., *Conjugate gradient minimization of the energy functional: A new method for electronic structure calculation*, Phys. Rev. B, v. 39, pp. 4997 -5004 (1989).
- [30] BALERESCHI, A. *Mean-value point in the Brillouin zone*, Phys. Rev. B, v.7, pp. 5212 – 5215 (1973).
- [31] CHADI, D. J., COHEN, M. L., *Special points in the Brillouin Zone*, Phys. Rev. B, v.8, pp. 5747 – 5753 (1973).
- [32] MONKHORST, H. J., PACK, J. D., *Special points for Brillouin zone integrations*, Phys. Rev. B, v.13, pp. 5188 – 5192 (1976).
- [33] HELLMANN, H., *Einführung in die Quantenchemie (Denticke, Leipzig)* (1937).
- [34] FEYNMAN, R. P., *Force in molecules*, Phys. Rev., v. 56, pp. 340 – 343 (1939).
- [35] ATKINS, P.W., FRIEDMAN, R.S., *Molecular Quantum Mechanics*, 3<sup>a</sup> edição, Oxford (1999).

- [36] LIPKOWITZ, K.B., BOYD, D.B., *Reviews in Computational Chemistry*, VCH Publishers, NY (1994).
- [37] VIANNA, J.D.M., FAZZIO e CANUTO, A. S., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos. Simulação Computacional*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [38] SAITO, R., DRESSELHAU, G. S, DRESSELHAUS, M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [39] ASHCROFT, N.W., MERMIN, N.D., *Solid State Physics*, CBS Publishing Ásia LTD (1988).
- [40] KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, Seven Edition, John Wiley&Sons (1996).
- [40] KLEINMAN, L. e BYLANDER, D. M., *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425 (1982)
- [41] JUNQUERA, J., PAZ, O. e ARTACHO, E., *Phys. Rev. B*, 64, 235111 (2001).
- [42] WANG W., VARGHESE, O. K., PAULOSE, M., GRIMES, C. A., *J. Mater. Res.* 19, 417 (2004)
- [43] HOLZAPFEL, W.B., *Physics of Solids under strong compression*, Reports on Progress in Physics, Bristol, v.59 n.1 pp.29-90 (1996).
- [44] DUFFY, T.S., WANG, Y., Pressure-volume-temperature equations of state. In: HEMLEY, R. J.(Ed), *Ultrahigh-pressure mineralogy*, Washington: mineralogical Society of America, pp. 425-457 (1998)
- [45] MURNAGHAN, F. D., *The compressibility of Media under Extreme Pressures*, Proceedings of the National Academy of Sciences v. 30, pp. 244-247 (1944).
- [46] STEWART, J.W., *El Mundo da la alta presion*, Ed. Reverté Mexicana, México (1968)
- [47] GALLARDO, P.G., *Etude par diffraction X du tellrure de mercure HgTe sous haute pressions et temperatures*, Thèse Doctorat Sciences des Materiaux, Universite Pierre et Marie Curie, Paris 6 (1995).
- [48] VINET, P. Et al., *A universal equation of state for solids*, Journal of Physics C: Solid State Physics, Bristol, v.19 n.20, pp. L467-L473 (1986).

- [49] GONZE, X., BEUKEN, J. -M., CARACAS, R., DETRAUX, F., FUCHS, M., RIGNANESE, G. -M., SINDIC, L., VERSTRAETE, M., ZERAH, G., JOLLET, F., TORRENT, M., ROY, A., MIKAMI, M., GHOSEZ, Ph., RATY, J.-Y., ALLAN, D. C. *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*, Computational Materials Science v. 25, pp. 478-492, 2002.
- [50] CEPERLEY, D. M., ALDER, B. J., *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Physical Review Letters v. 45, n. 7, pp. 566-569 (1980).
- [51] PERDEW, J. P., ZUNGER, A., *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Physical Review B v. 23, n. 10, pp. 5048-5079 (1981).
- [52] FUCHS, M., SCHEFFLER, M., *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory*, Computer Physics Communications v. 119, pp. 67-98 (1999).
- [53] KOHN, W., SHAM, L. J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review v. 140, n. 4A, pp. A 133- A 1138, (1965).
- [54] BROYDEN, C. G., *A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations*, Mathematics of Computation v. 19, n. 92, pp. 577-593, (1965).
- [55] MURNAGHAN, F. D., *The compressibility of Media under Extreme Pressures*, Proceedings of the National Academy of Sciences v. 30, pp. 244-247 (1944).
- [56] FRITSCH, J., ECKL, C., PAVONE, P., et al., *Ab initio calculation of the structure and dynamics of III-V semiconductor surfaces*, Festkörperprobleme, Adv. In. Solid State Phys., v.36, pp. 135-162 (1997).
- [57] MUSCAT, J. SWAMY, V., HARRISON, N. M. *First-principles calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>*, Physical Review B v. 65, pp. 224112-1-224112-15, (2002).
- [58] RAMAMOORTHY, M., VANDERBILT, D., KING-SMITH, R. D., *First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> surfaces*, Physical Review B v. 49, n. 23, pp. 16721-16727, (1994).
- [59] LEE, C., GHOSEZ, P., GONZE, X., *Lattice dynamics and dielectric properties of incipient ferroelectric TiO<sub>2</sub> rutile*, Physical Review B v. 50, n. 18, pp. 13379-13387, (1994).

- [60] GLASSFORD, K. M., CHELIKOWSKY, J. R., *Structural and electronic properties of titanium dioxide*, Physical Review B v. 46, n. 3, pp. 1284-1298 (1992).
- [61] LINDAN, P. J. D., HARRISON, N. M., HOLENDER, J. M., GILLAN, M. J., PAYNE, M. C., *The TiO<sub>2</sub> (100) (1x3) reconstruction: insights from ab initio calculations*, Surface Science v. 364, pp. 431-438 (1996).
- [62] BURDETT, J. K., HUGHBANKS, T., MILLER, G. J., RICHARDSON, J. W., Jr., SMITH, J. V. *Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K*, Journal of the American Chemical Society v. 109, pp. 3639-3646 (1987).
- [63] ARLT, T., BERMEJO, M., BLANCO, M. A., GERWARD, L. JIANG, J. Z., OLSEN, J. S., RECIO, J. M., *High-pressure polymorphs of anatase TiO<sub>2</sub>*, Physical Review B v. 61, n. 21, pp. 14414-14419 (2000).
- [64] CANGIANI, GIOVANNI, *Ab-initio Study of the Properties of TiO<sub>2</sub> Rutile e Anatase Polytypes*, Tese de Doutorado, Itália (2003) e referências aí contidas.
- [65] LEITE ALVES, H. W., SILVA, C. C., LINO, A. T., BORGES, P. D., SCOLFARO, L. M. R. e DA SILVA JR., E. F., *Electronic, vibrational and related properties of group IV metal oxides by ab initio calculations*, Appl. Surf. Sci. 255, 752-754 (2008).
- [66] TASKER, P. W., *J. Phys. C* 12 4977 (1979)
- [67] SRIVASTAVA, G. P., *Theory of semiconductor surface reconstruction*, Rev. Prog. Phys. 60, 561 – 613 (1997).
- [68] CHARLTON, G. *et al*, *Phys. Rev. Lett.* 78, 495 (1997).
- [69] HARRISON, N. M. *et al*, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 114, 305(1999);
- [70] LINDSEY *et al*, *Phys. Rev. Lett.* 94, 246102 (2005).
- [71] ALVES, J. L. A., HEBENSTREIT, J., SCHEFFLER, M., *Calculated atomic structures and electronic properties of GaP, InP, GaAs and InAs (110) surfaces*, *Phys. Rev. B* 44, 6188 – 6198 (1991).
- [72] COX, P. A., *Transition Metal Oxide — A Introduction to their Electronic Structure*, Propriets, Claredon Press, Osford (1992).

- [73] LI, M., HEBENSTREIT, W., GROSS, L., DIEBOLD, U., HENDERSON, M. A., JENNISON, D. R., SCHULTZ, P. A., SEARS, M. P., *Surf. Sci.* 437, 173 (1999).
- [74] VOGTENHUBER, D., PODLOUCKY, R., NECKEL, A., STEINEMANN, S. G., FREEMAN, A. J., *Phys. Rev. B* 49, 2099 (1994).
- [75] REINHARDT, P., HEB, B. A., *Phys. Rev. B* 50, 12015 (1994).
- [76] OLIVER, P. M., PARKER, S. C., PURTON, J., BULLETT, D. W., *Surf. Sci.*, Part B, 307-309, 1200 (1994)
- [77] LINDAN, P. J. D., HARRISON, N. M., GILLAN, M. J., WHITE, J. A., *Phys. Rev. B* 55, 15919 (1997).
- [78] BATES, S. P., KRESSE, G., GILLAN, M. J., *Surf. Sci.* 385, 386 (1997).
- [79] NOGUEIRA, SANDRA LUCIA, *Estudo das Propriedades Ópticas, Estruturais e Elétricas do Compósito MEH-PPV/SWNT*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia (2008), e referências aí contidas.
- [80] HAINES, J. e LÈGER, J. M., *Physics B* 192, 233 (1993).
- [81] LAGAREC, K. e DESGRENIERS, S., *Solid State Commun.* 94, 519 (1995)
- [82] BURDETT, J. K., HUGHBANKS, T., MILLER, G. J., RICHARDSON, J. W., e SMITH, J. V., *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3639 (1987).
- [83] WYCKOFF, R., *Crystal Structures*, Interscience, New York, vol.1, 2nd ed. (1964).
- [84] MING, L. C. e MANGHNANI, M. H., J., *Geophys. Res.* 84, 4777 (1979).
- [85] GERWARD, L. e OLSEN, J. S., *J. Appl. Crystallogr.* 30, 259 (1997).
- [86] LINO, ANDRÉ ALVES, *Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Nanotubos de Dióxido de Titânio por Primeiros Princípios*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, MG (2007), e referências aí contidas.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)