



Este artigo está licenciado sob uma licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-Compartilhável 2.5 Brasil

Você tem o direito de:

- **Compartilhar** — copiar e redistribuir o material em qualquer suporte ou formato
- **Adaptar** — remixar, transformar, e criar a partir do material
- O licenciante não pode revogar estes direitos desde que você respeite os termos da licença.

De acordo com os termos seguintes:

- **Atribuição** — Você deve dar o **crédito apropriado**, prover um link para a licença **e indicar se mudanças foram feitas**. Você deve fazê-lo em qualquer circunstância razoável, mas de maneira alguma que sugira ao licenciante a apoiar você ou o seu uso.
- **NãoComercial** — Você não pode usar o material para **fins comerciais**.
- **Compartilhável** — Se você remixar, transformar, ou criar a partir do material, tem de distribuir as suas contribuições sob a **mesma licença** que o original.

Sem restrições adicionais — Você não pode aplicar termos jurídicos ou **medidas de caráter tecnológico** que restrinjam legalmente outros de fazerem algo que a licença permita.



This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 2.5 Brazil

You are free to:

- **Share** — copy and redistribute the material in any medium or format
- **Adapt** — remix, transform, and build upon the material

The licensor cannot revoke these freedoms as long as you follow the license terms.

Under the following terms:

- **Attribution** — You must give **appropriate credit**, provide a link to the license, and **indicate if changes were made**. You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use.
- **NonCommercial** — You may not use the material for **commercial purposes**.
- **ShareAlike** — If you remix, transform, or build upon the material, you must distribute your contributions under the **same license** as the original.

No additional restrictions — You may not apply legal terms or **technological measures** that legally restrict others from doing anything the license permits.

Esta licença está disponível no endereço: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/br/>

Artigo

Estudo Teórico dos Parâmetros de Modelagem da Superfície Apolar do Óxido de Zinco

Lima, I. P.;* Martins, J. B. L.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (2), 384-393. Data de publicação na Web: 15 de março de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>**Theoretical Study of Modeling Parameters for the Non-Polar Zinc Oxide Surface**

Abstract: Modeling in solid state involves the analysis of a varied number of parameters in order to determine if the proposed model is in accordance with experimental and theoretical results. In general, cut-off energy and k points are used as parameters yielding results that are comparable to experimental data. These data, as shown in this work, should be carefully studied before proceeding to more advanced stages of modeling. In this work we analyzed the cut-off energy, the number of k-points used and their influence on the geometry of solid zinc oxide. The cut-off energy and its relation to a more precise model were also discussed.

Keywords: Zinc oxide; modeling; cut-off energy.

Resumo

A modelagem de sólidos envolve a análise de diversos fatores, para determinar se o modelo em questão está ou não de acordo com os dados obtidos experimentalmente, assim como com demais dados teóricos. De modo geral, valores como a energia de corte e número de pontos k são parâmetros que geram resultados comparáveis aos obtidos experimentalmente. Esses valores, conforme mostrado neste trabalho, devem ser bem avaliados antes de se prosseguir para estágios mais avançados de modelagem. Neste artigo, foram analisados a energia de corte, os pontos k e sua influência em fatores geométricos do óxido de zinco. Também é discutida a energia de superfície, bem como a sua relação com um modelo mais acurado.

Palavras-chave: Óxido de zinco; modelagem; energia de corte.

* Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, CEP 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

✉ italoplima@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20160028](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160028)

Estudo Teórico dos Parâmetros de Modelagem da Superfície Apolar do Óxido de Zinco

Ítalo P. de Lima,* João B. L. Martins

Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, CEP 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

* italoplima@gmail.com

Recebido em 15 de março de 2016. Aceito para publicação em 15 de março de 2016

1. Introdução
2. Metodologia
3. Resultados e discussão
 - 3.1. Análise da energia de corte
 - 3.2. Análise dos pontos k
 - 3.3. Análise da energia de superfície
4. Conclusões

1. Introdução

A utilização do óxido de zinco é bem variada, possuindo aplicações em medicamentos como também em borracha, cerâmica, entre outros.¹ Devido à preocupação cada vez maior com o aumento do efeito estufa, atualmente uma importante aplicação é a utilização na síntese de metanol através de gás de síntese.

Olah² propõe que a utilização de metanol, como alternativa a combustíveis fósseis, seria viável e de relativamente fácil implantação, quando comparadas a alternativas mais drásticas e ainda em desenvolvimento, como é o caso de células de hidrogênio.

Óxido de zinco apresenta diferentes superfícies, as mais estudadas são as duas faces polares, (0001) terminada em zinco e (000 $\bar{1}$) terminada em oxigênio, e a face

apolar ($10\bar{1}0$) terminada em zinco e oxigênio. Embora existam vários estudos teóricos³⁻¹⁰ e experimentais¹¹⁻²³ envolvendo ZnO as faces polares apresentam, comparativamente, um volume de estudos muito maior que faces apolares e, devido a isso, a superfície apolar foi escolhida para análise no presente estudo.

O objetivo deste artigo é a identificação de fatores importantes para a modelagem do ZnO sólido, objetivando reduzir, de maneira consistente, erros comuns resultantes da modelagem sem que, para isso, seja necessário um método que demande muitos recursos computacionais. A modelagem foi realizada no software VASP²⁴⁻²⁷ utilizando DFT com dois funcionais, PW91^{28,29} e PBE.^{30,31} Foi analisada a superfície apolar ($10\bar{1}0$) do óxido de zinco e ondas planas como funções de base e potenciais do tipo PAW³² que acompanham o software. A discussão tem

como base a variação de parâmetros comumente empregados em um cálculo de sólido, são eles: pontos k e energia de corte para a convergência da energia de superfície. Por um lado, a amostragem de pontos k define as bandas de energia, enquanto que a energia de corte controla a função de base. Assim a precisão do vasp é controlada principalmente pela energia de corte e amostragem de pontos k.

2. Metodologia

A célula unitária utilizada foi obtida do arquivo *crystallographic information file* (CIF) de Xu e Ching.³³ O estudo sobre a variação da energia de corte e do funcional foi inicialmente realizado para determinar o efeito dos funcionais, bem como o efeito da alteração da energia de corte. Para isto, as células unitárias foram otimizadas completamente.

Dentre os funcionais GGA disponíveis, foram escolhidos dois, PBE^{30,31} e PW91,^{28,29} com pseudo-potencial PAW (“Projector

augmented-wave”). A análise utiliza o único pseudo-potencial disponível para o zinco. No caso do oxigênio foram avaliados dois pseudo-potenciais. O pseudo-potencial do tipo “hard” para o oxigênio, cuja valor de corte é 700 eV. Devido a isso, foi feita a escolha do intervalo de análise da energia de corte de 500-900 eV, utilizando intervalos de 100 eV. Numa segunda etapa, foi utilizado outro pseudopotencial para o oxigênio que tem uma energia de corte menor, de 400 eV, para diminuir o custo computacional.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise da energia de corte e do funcional

A análise da energia de corte para a influência dos funcionais nos parâmetros de rede da célula unitária do ZnO estão apresentados nas Tabelas 1 (PW91) e 2 (PBE).

Tabela 1. Dados para o funcional PW91. Entre parênteses está o erro percentual em relação ao valor experimental. Amostragem de pontos k em 8x8x8

Energia de corte (eV)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
500	3,070 (5,5)	3,070 (5,5)	4,917 (5,6)
600	3,166 (2,6)	3,166 (2,6)	5,071 (2,6)
700	3,228 (0,6)	3,228 (0,6)	5,171 (0,5)
800	3,262 (0,4)	3,262 (0,4)	5,247 (0,8)
900	3,276 (0,8)	3,276 (0,8)	5,280 (1,4)
Experimental ³³	3,249	3,249	5,207

Tabela 2. Dados para o funcional PBE. Entre parênteses está o erro percentual em relação ao experimental. Amostragem de pontos k em 8x8x8

Energia de corte (eV)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
500	3,075 (5,3)	3,075 (5,3)	4,924 (5,4)
600	3,169 (2,4)	3,169 (2,5)	5,076 (2,5)
700	3,232 (0,5)	3,232 (0,5)	5,179 (0,5)
800	3,266 (0,5)	3,266 (0,5)	5,253 (0,9)
900	3,280 (0,9)	3,280 (0,9)	5,285 (1,5)
Experimental ³³	3,249	3,249	5,207

A diferença relativa entre os resultados dos dois funcionais, PW91 e PBE, não é significativa, com a maior diferença encontrada para o parâmetro c, em 700 eV. Segundo Orita e colaboradores,³⁴ o erro não ultrapassa 6% e os dois funcionais apresentam a mesma tendência.

De acordo com Farias e colaboradores,³⁵ o funcional PW91 apresenta resultados consistentes quando comparado com dados experimentais. O funcional PW91 apresenta um grande número de resultados na literatura para estudos de adsorção, sendo já utilizado em estudos anteriores.³⁵ Portanto, o funcional PW91 será usado em todas as análises a partir deste ponto. Uma análise mais criteriosa das Tabelas 1 e 2 pode levar à conclusão de que independentemente do funcional a ser escolhido, a energia de corte deveria ser no mínimo 700 eV. Isso ocorre devido ao pseudo-potencial utilizado para o oxigênio ser do tipo “hard”, que necessita de uma energia de corte mínima de 700 eV. Entretanto, o uso de uma energia de corte

tão elevada acarreta um alto custo computacional, já que a função de base é composta de todas as ondas planas com energia cinética menor que a energia de corte. Por outro lado, este pseudo-potencial acarretaria cálculos mais acurados, podendo ser usado então como uma referência.

Análise dos pontos k

Uma segunda análise realizada foi a da dependência do tamanho do espaço de pontos k e da variação da energia de corte para o funcional PW91. Para avaliar essa alteração, foram feitas otimizações envolvendo três valores para os pontos k e para a energia de corte, conforme mostrados na Tabela 3. Através da Tabela 2 já foi verificada a energia de corte mínima de 700 eV, portanto a análise na Tabela 3 inicia em 800 eV, o qual mostrará a importância dos pontos k para a escolha da energia de corte. Estas conclusões também serão válidas para a energia de 700 eV.

Tabela 3. Variação de pontos k e da energia de corte. Erros percentuais entre parênteses. Pontos k com valor “N” representam “NxNxN”

Pontos K	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Energia de corte
2	3,245 (0,1)	3,245 (0,1)	5,295 (1,7)	800 eV
4	3,261 (0,4)	3,261 (0,4)	5,248 (0,8)	
8	3,262 (0,4)	3,262 (0,4)	5,247 (0,8)	
2	3,260 (0,3)	3,260 (0,3)	5,331 (2,4)	1200 eV
4	3,278 (0,9)	3,278 (0,9)	5,286 (1,5)	
8	3,279 (0,9)	3,279 (0,9)	5,284 (1,5)	
2	3,260 (0,3)	3,260 (0,3)	5,335 (2,5)	1600 eV
4	3,279 (0,9)	3,279 (0,9)	5,286 (1,5)	
8	3,280 (0,9)	3,280 (0,9)	5,285 (1,5)	
<i>Experimental</i> ³³	3,249	3,249	5,207	-

A Tabela 3, em cada um dos seus três conjuntos de dados, mostra que o aumento de pontos k tende a convergir para o valor do vetor da célula. Como o sistema utilizado para esse cálculo inicial foi somente uma célula unitária de wurtzita, o aumento de pontos k deveria não apresentar um impacto significativo sobre a modelagem, já que o sistema real é pequeno. A tendência da energia de corte mostra que seu aumento para valores superiores ao do pseudo-potencial do oxigênio produz um erro maior já que, ao se comparar com o valor experimental retirado do CIF, todas os parâmetros de rede estão aumentando com o aumento da energia de corte e, portanto, o erro associado. É esperado que a energia de corte superior a 700 eV tornaria cálculos mais complexos inviáveis, como por exemplo em

adsorção. Desta forma, buscamos um pseudo-potencial com valor de energia de corte menor para o oxigênio. O pseudo-potencial encontrado foi o denominado normal, cuja energia de corte é de 400 eV. Os resultados encontram-se na Tabela 4. Tendo o pseudo-potencial de 700 eV do oxigênio como referência, pode ser visto que o erro está abaixo dos valores até agora obtidos. Ao mesmo tempo em que diminui o tempo computacional, por diminuição da energia de corte envolvida. A Tabela 4 mostra que os resultados obtidos são pequenos, cujo maior erro está no vetor c da célula unitária, da ordem de 0,02 Å. Assim, o pseudo-potencial normal foi selecionado para os próximos resultados. A partir deste ponto, não foi mais realizada a alteração do volume e da forma da célula para as otimizações.

Tabela 4. Sistema utilizando oxigênio com energia de corte de 400 eV

energia de corte	a (Å)	b (Å)	c (Å)
<i>Teórico</i>	3,250	3,250	5,228
<i>Experimental</i> ³³	3,249	3,249	5,207
<i>Erro</i>	0,001	0,001	0,021
<i>Erro(%)</i>	0,0	0,0	0,4

Análise da energia de superfície

Utilizando a célula unitária descrita na seção anterior (Tabela 4), foram construídas algumas supercélulas, para avaliar qual seria adequada para ser utilizada no estudo de adsorção. As supercélulas criadas são compostas de seis células unitárias em cada camada. Com células desta dimensão será possível realizar diversos estudos de adsorção. O vácuo de 20 Å foi adicionado na orientação $(10\bar{1}0)$ e as supercélulas foram otimizadas. Como parâmetro de escolha da

supercélula foi utilizada a energia de superfície. A Tabela 5 apresenta energia de superfície para cada supercélula, variando o número de camadas. Na superfície utilizada, os eixos **b** e **c** da supercélula são 9,7872 Å e 10,4942 Å, respectivamente, o que resulta em uma área superficial de, aproximadamente, 102,709 Å². A Figura 1 mostra representações da supercélula de seis camadas, com vácuo, sem otimização. Após a otimização, os sítios superiores da primeira camada ficam inclinados conforme mostra a Figura 2.

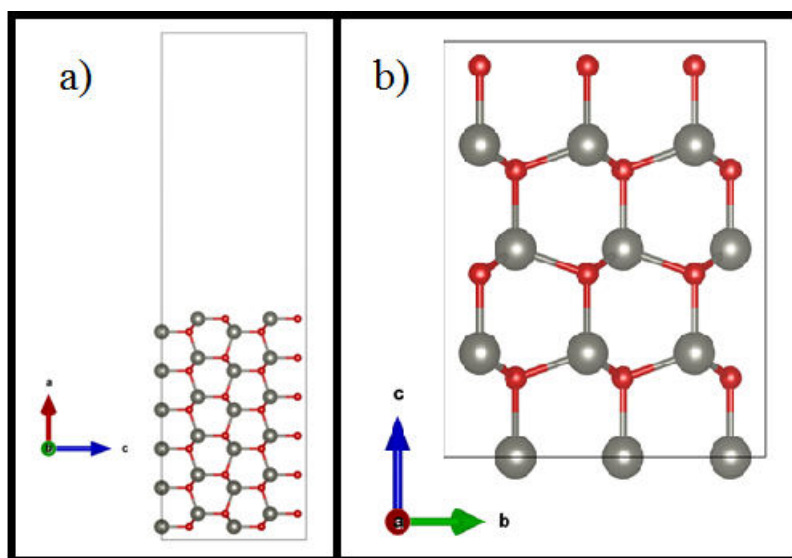


Figura 1. a) Representação da supercélula no eixo “b” (visão lateral) somente com vácuo, ideal (não otimizada). b) Representação da supercélula no eixo “a” (superfície em estudo). Zinco e oxigênio são representados na cor cinza e vermelho, respectivamente

Tabela 5. Convergência da energia de superfície com o número de camadas

Número de camadas	Energia de superfície (eV/Å ²)	Energia de superfície (J/m ²)
2	0,07507	1,202
4	0,05858	0,938
6	0,05817	0,932
8	0,05824	0,933
10	0,05785	0,926

Todas as células com diferentes camadas foram calculadas com o mesmo vácuo, aumentando a quantidade de camadas. Pode-se observar que a energia para o sistema com oito camadas apresenta uma certa flutuação, pois possui uma energia de superfície superior à energia do sistema com seis camadas. É importante ressaltar que essa mesma flutuação ocorre, como pode ser visto

no artigo de Hu e colaboradores.³⁶ O sistema de dez camadas feito por eles apresenta, qualitativamente, esse comportamento. Como a energia para sistemas com quatro ou seis camadas são bastante similares, em teoria qualquer um deles poderia ser usado para realização de estudos de adsorção, já que houve a convergência da energia de superfície.

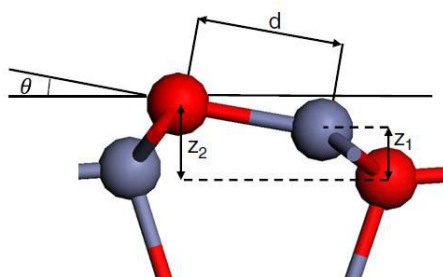


Figura 2. Representação dos deslocamentos e ângulos da superfície ($10\bar{1}0$) do ZnO. Vermelho e cinza representam os átomos de oxigênio e zinco, respectivamente. Retirado da ref. 10

Recentemente Bendavid e Carter¹⁰ estudaram a junção $\text{Cu}_2\text{O}(111)/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$, abordando a estrutura do $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ e a energia de superfície. No citado trabalho foi aplicado o termo de Hubbard³⁷ (PBE+U), este termo é desejável quando se trata de materiais altamente correlacionáveis, com grande repulsão entre elétrons localizados, principalmente para descrever metais de transição com camadas *d* e *f* semipreenchidas e semicondutores. Em seu artigo é defendido que o modelo utilizando PBE+U em modelo contendo 8 camadas apresenta diferenças negligenciáveis quando comparado o funcional híbrido HSE³⁸ com o mesmo número de camadas, além de apresentar

convergência nos parâmetros estruturais do ZnO. Outro ponto ressaltado no citado artigo é o fato de que, quando comparado a cálculos com modelos mais finos (menor número de camadas), o ângulo θ da camada do meio não se aproxima ao ideal (sólido). Os resultados destes autores em conjunto com os nossos resultados são apresentados na Tabela 6. Os dados seguem a notação da Figura 2. Como pode ser visto, a energia de superfície é semelhante ao obtido com PBE. Os outros valores também encontram-se em boa concordância com o resultado teórico,¹⁰ com bom resultado também para o ângulo θ (Figura 2) da camada mais interna entre as duas bordas do modelo.

Tabela 6. Comparativo entre os resultados apresentados e da literatura.¹⁰ Notações utilizadas de acordo com a Figura 2

Número de camadas	Energia de superfície (J/m ²)	z ₁ (Å)	z ₂ (Å)	θ(°)	d(Å)	Camada do meio θ(°)	Camada do meio d (Å)
PBE+4(12) ¹⁰	0,90	0,625	0,933	9,6	1,849	0,6	1,988
Exp.	-	0,54±0,1 ³⁹	0,94±0,1 ³⁹	11,5±5 ³⁹	2,010 ³⁹	0	1,989-1,990 ^{40,41}
Este trabalho PW91(6)	0,932	0,662	0,958	9,182	1,855	0,4	1,993

4. Conclusões

Embora seja uma prática comum realizar um aumento na energia de corte para modelagem de sólidos, os resultados deste estudo mostraram que isso pode não apresentar uma convergência, como é de se esperar teoricamente. Esse comportamento pode ser observado para energias muito altas. Os resultados para a energia da superfície mostraram que a convergência da energia de superfície foi obtida. As variações dos pontos k e da energia de corte mostraram que a melhor relação entre custo computacional e precisão dos resultados pode ser alcançada com: energia de corte de 400 eV, supercélula de 6 camadas, 2x2x2 pontos k para a superfície e potencial normal para o oxigênio, com funcional PW91.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte do CNPq, CAPES e FINATEC.

Referências Bibliográficas

¹ Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B., Zinc oxide particles: Synthesis, properties and

applications. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 185-186, 1. [CrossRef]

² Olah, G. A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 2636. [CrossRef]

³ Jaffe, J. E.; Harrison, N. M.; Hess, A. C. Ab initio study of ZnO (101̄0) surface relaxation. *Physical Review B* **1994**, 49, 11153. [CrossRef]

⁴ Schröer, P.; Krüger, P.; Pollmann, J. Self-consistent electronic-structure calculations of the (101̄0) surfaces of the wurtzite compounds ZnO and CdS. *Physical Review B* **1994**, 49, 17092. [CrossRef]

⁵ Casarin, M.; Maccato, C.; Vittadini, A. A theoretical investigation of the relaxation effects induced on the ZnO(1010) surface by the chemisorption of H₂ and CO. *Applied Surface Science* **1999**, 142, 192. [CrossRef]

⁶ Wander, A.; Harrison, N. M. An ab initio study of ZnO(1010). *Surface Science* **2000**, 457, L342. [CrossRef]

⁷ Meyer, B.; Marx, D. First-principles study of CO adsorption on ZnO surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, 15, L89. [CrossRef]

⁸ Lopes Martins, J. B.; Longo, E.; Rodríguez Salmon, O. D.; Espinoza, V. A. A.; Taft, C. A. The interaction of H₂, CO, CO₂, H₂O and NH₃ on ZnO surfaces: an Oniom Study. *Chemical Physics Letters* **2004**, 400, 481. [CrossRef]

- ⁹ Zhao, Y.-F.; Rousseau, R.; Li, J.; Mei, D. Theoretical Study of Syngas Hydrogenation to Methanol on the Polar Zn-Terminated ZnO(0001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 15952. [CrossRef]
- ¹⁰ Bendavid, L. I.; Carter, E. A. First principles study of bonding, adhesion, and electronic structure at the Cu₂O(111)/ZnO interface. *Surface Science* **2013**, *618*, 62. [CrossRef]
- ¹¹ Esser, P.; Göpel, W. "Physical" adsorption on single crystal zinc oxide. *Surface Science* **1980**, *97*, 309. [CrossRef]
- ¹² Burch, R.; Golunski, S. E.; Spencer, M. S. The role of copper and zinc oxide in methanol synthesis catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1990**, *86*, 2683. [CrossRef]
- ¹³ Scarano, D.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Lamberti, C. Lateral interactions in CO adlayers on prismatic ZnO faces: a FTIR and HRTEM study. *Surface Science* **1992**, *276*, 281. [CrossRef]
- ¹⁴ Nakamura, J.; Nakamura, I.; Uchijima, T.; Kanai, Y.; Watanabe, T.; Saito, M.; Fujitani, T. A Surface Science Investigation of Methanol Synthesis over a Zn-Deposited Polycrystalline Cu Surface. *Journal of Catalysis* **1996**, *160*, 65. [CrossRef]
- ¹⁵ Nakamura, J.; Uchijima, T.; Kanai, Y.; Fujitani, T., The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Catalysis Today* **1996**, *28*, 223. [CrossRef]
- ¹⁶ Yoshihara, J.; Campbell, C. T. Methanol Synthesis and Reverse Water–Gas Shift Kinetics over Cu(110) Model Catalysts: Structural Sensitivity. *Journal of Catalysis* **1996**, *161*, 776. [CrossRef]
- ¹⁷ Fujitani, T.; Matsuda, T.; Kushida, Y.; Ogihara, S.; Uchijima, T.; Nakamura, J. Creation of the active site for methanol synthesis on a Cu/SiO₂ catalyst. *Catalysis Letters* **1997**, *49*, 175. [CrossRef]
- ¹⁸ Spencer, M. S., Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts. *Catalysis Letters* **1998**, *50*, 37. [CrossRef]
- ¹⁹ Topsøe, N.-Y.; Topsøe, H. FTIR studies of dynamic surface structural changes in Cu-based methanol synthesis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *141*, 95. [CrossRef]
- ²⁰ Choi, Y.; Futagami, K.; Fujitani, T.; Nakamura, J. The difference in the active sites for CO₂ and CO hydrogenations on Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts. *Catalysis Letters* **2001**, *73*, 27. [CrossRef]
- ²¹ Santiago, M.; Barbera, K.; Ferreira, C.; Curulla-Ferré, D.; Kolb, P.; Pérez-Ramírez, J. By-product co-feeding reveals insights into the role of zinc on methanol synthesis catalysts. *Catalysis Communications* **2012**, *21*, 63. [CrossRef]
- ²² Martin, O.; Perez-Ramirez, J. New and revisited insights into the promotion of methanol synthesis catalysts by CO₂. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 3343. [CrossRef]
- ²³ Yang, Y.; Mims, C. A.; Mei, D. H.; Peden, C. H. F.; Campbell, C. T. Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water. *Journal of Catalysis* **2013**, *298*, 10. [CrossRef]
- ²⁴ Kresse, G.; Hafner, J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* **1993**, *47*, 558. [CrossRef]
- ²⁵ Kresse, G.; Hafner, J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B* **1994**, *49*, 14251. [CrossRef]
- ²⁶ Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15. [CrossRef]
- ²⁷ Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **1996**, *54*, 11169. [CrossRef]
- ²⁸ Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and

- correlation. *Physical Review B* **1992**, *46*, 6671. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **1993**, *48*, 4978. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1396. [[CrossRef](#)]
- ³² Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1994**, *50*, 17953. [[CrossRef](#)]
- ³³ Xu, Y.-N.; Ching, W. Y. Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. *Physical Review B* **1993**, *48*, 4335. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Orita, H.; Itoh, N.; Inada, Y. All electron scalar relativistic calculations on adsorption of CO on Pt(111) with full-geometry optimization: a correct estimation for CO site-preference. *Chemical Physics Letters* **2004**, *384*, 271. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Farias, S. S.; Longo, E.; Gargano, R.; Martins, J. L. CO₂ adsorption on polar surfaces of ZnO. *Journal of Molecular Modeling* **2013**, *19*, 2069. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Hu, H.; Lv, Z.; Cui, S.; Zhang, G. Theoretical study of ZnO(10-10) and M/ZnO(10-10) (M=Cu, Ag and Au) surfaces with DFT approach. *Chemical Physics Letters* **2011**, *510*, 99. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1963**, *276*, 238. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 8207. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Duke, C. B.; Meyer, R. J.; Paton, A.; Mark, P. Calculation of low-energy-electron-diffraction intensities from ZnO(10-10). II. Influence of calculational procedure, model potential, and second-layer structural distortions. *Physical Review B* **1978**, *18*, 4225. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Liu, H.; Ding, Y.; Somayazulu, M.; Qian, J.; Shu, J.; Häusermann, D.; Mao, H.-K. Rietveld refinement study of the pressure dependence of the internal structural parameter *u* in the wurtzite phase of ZnO. *Physical Review B* **2005**, *71*, 212103. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Desgreniers, S. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Physical Review B* **1998**, *58*, 14102. [[CrossRef](#)]