



***ANÁLISE DA REPRESENTATIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS VIA  
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE***

***Priscila Pereira Fávero***

Tese apresentada à Universidade de Brasília,  
como requisito para obtenção do título de  
Doutor em Física, Área de Concentração:  
Física Teórica.

Brasília

Abril/2009



***ANÁLISE DA REPRESENTATIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS VIA  
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE***

***Priscila Pereira Fávero***

Tese apresentada à Universidade de Brasília,  
como requisito para obtenção do título de  
Doutor em Física, Área de Concentração:  
Física Teórica.

Brasília

Abril/2009

## *DEDICATÓRIA*

*À minha família que, de geração em geração,  
tem ensinado a não esmorecer.*

*“Se tive o privilégio de ver mais longe que outros,  
é porque estava de pé sobre ombros de gigantes.”*

*Sir Isaac Newton*

## *AGRADECIMENTOS*

Agradeço:

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo durante estes quatro anos de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ronei Miotto, meu orientador, pela confiança, estímulo e tempo dedicado às correções dos meus trabalhos e ensinamentos da área.

Ao Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt, do grupo de física de superfícies da Universidade de Paderborn, Alemanha, pela orientação durante o desenvolvimento do projeto de curta duração no exterior. Ao Prof. Dr. Patrick Vogt, Prof. Dr. Norbert Esser e aluna Regina Passman, da Universidade Técnica de Berlin, pela colaboração com os dados experimentais.

Aos demais professores da Universidade de Brasília, UnB, particularmente ao Instituto de Física pelos ensinamentos e disponibilidade.

Aos amigos e professores do Laboratório de Espectroscopia Óptica e em especial, à minha família, pelo apoio e pelos momentos de alegria.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
INTRODUÇÃO.....	001
CAPÍTULO 1 - ASPECTOS TEÓRICOS: TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE E SUPERFÍCIES SEMICONDUTORAS.....	007
1.1 – INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO - O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS.....	007
1.2 – APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	009
1.3 – DINÂMICA MOLECULAR.....	011
1.4 – TEOREMAS DE HOHEMBERG-KOHN.....	013
1.5 – FORMULAÇÃO DE KOHN-SHAM.....	016
1.6 – FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	018
1.7 – BASE DAS FUNÇÕES DE ONDA.....	021
1.8 – PONTOS ESPECIAIS NO ESPAÇO RECÍPROCO.....	024
1.9 – FUNDAMENTOS DA FÍSICA DE SUPERFÍCIES.....	026
CAPÍTULO 2 - ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS DE ÁCIDO VINILACÉTICO E ÁCIDO ACRÍLICO SOBRE A SUPERFÍCIE DE SILÍCIO (001).....	030
2.1 - INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO.....	030
2.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	031
2.3 – METODOLOGIA.....	032
2.4 - RESULTADOS.....	036
2.4.1 - Resultados Preliminares.....	036
2.4.2 - Adsorção de AAc e VAA na superfície de Si(2 X 2)--(001).....	038
2.5 - CONCLUSÃO DO CAPÍTULO.....	051

<i>CAPÍTULO 3 - ADSORÇÃO DA MOLÉCULA ORGÂNICA CICLOPENTENO EM InP(001): ANÁLISE ESTRUTURAL E ÓPTICA DO SISTEMA ADSORVIDO E DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DAS COMPONENTES INIBIDORAS E CONTRIBUINTES PARA A ADSORÇÃO.....</i>	<i>053</i>
<i>3.1 – INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO.....</i>	<i>053</i>
<i>3.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</i>	<i>055</i>
<i>3.3 – METODOLOGIA.....</i>	<i>059</i>
<i>3.4 – RESULTADOS.....</i>	<i>062</i>
<i>PARTE 1 - ANÁLISE ESTRUTURAL E ÓPTICA DO SISTEMA CICLOPENTENO ADSORVIDO EM InP(001).....</i>	<i>062</i>
<i>3.4.1 - Caracterização do cristal perfeito de InP.....</i>	<i>062</i>
<i>3.4.2 - Caracterização da superfície InP(001)-(2x4) dímero-misto e da molécula livre de ciclopenteno.....</i>	<i>063</i>
<i>3.4.3 - Obtenção da configuração mais provável do sistema ciclopenteno adsorvido em InP(001)-(2x4) dímero-misto.....</i>	<i>066</i>
<i>3.4.4 - Testes com estruturas alternativas para identificar eventuais estados mais estáveis.....</i>	<i>069</i>
<i>3.4.5 - Espectros de reflectância anisotrópica e deslocamento dos níveis de caroço.....</i>	<i>072</i>
<i>PARTE 2 - DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DAS COMPONENTES INIBIDORAS E CONTRIBUINTES PARA A ADSORÇÃO.....</i>	<i>083</i>
<i>3.4.6 - Caracterização do processo de adsorção do ciclopenteno em InP(001).....</i>	<i>083</i>
<i>a. Alteração da geometria e do elemento químico que constitui o dímero.....</i>	<i>083</i>
<i>b. Alteração da estequiometria.....</i>	<i>091</i>
<i>    i. 2x2.1D.....</i>	<i>091</i>
<i>    ii. 2.2.2D.....</i>	<i>093</i>
<i>    iii. Alfa.....</i>	<i>094</i>
<i>    iv. Beta2.....</i>	<i>096</i>
<i>3.4.7 – Avaliação das componentes da função que rege o processo da adsorção.....</i>	<i>098</i>
<i>a. Avaliação da geometria dos principais elementos na adsorção.....</i>	<i>098</i>

<i>b. Relação entre a energia de adsorção e a energia de ligação.....</i>	<i>099</i>
<i>c. Relação entre a energia de adsorção e a deformação da superfície.....</i>	<i>100</i>
<i>d. Função que rege a energia de adsorção.....</i>	<i>102</i>
<i>3.4.8 – Caracterização da energia de ligação pelos diagramas de diferença de carga.....</i>	<i>105</i>
<i>3.5 – CONCLUSÃO.....</i>	<i>107</i>

*CAPÍTULO 4 – ORIGEM DO ESPALHAMENTO RAMAN DE LUZ NA SUPERFÍCIE DO InP (110).....109*

<i>4.1 – INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO.....</i>	<i>109</i>
<i>4.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</i>	<i>110</i>
<i>4.3 – METODOLOGIA.....</i>	<i>116</i>
<i>4.4 – RESULTADOS.....</i>	<i>117</i>
<i>4.4.1 – Caracterização da superfície de InP(110) livre e adsorvida pela monocamada de Sb.....</i>	<i>117</i>
<i>4.4.2 – Cálculo do Potencial Elétrico.....</i>	<i>119</i>
<i>4.4.3 – Cálculo do Campo Elétrico.....</i>	<i>123</i>
<i>4.4.4 - Cálculo da função auxiliar <math>F(z)</math>, Amplitude e Intensidade do espalhamento Raman com modo LO.....</i>	<i>126</i>
<i>4.4.5 - Delimitação do limite da integração no cálculo da amplitude da intensidade do modo Raman LO.....</i>	<i>134</i>
<i>4.5 – CONCLUSÃO.....</i>	<i>139</i>

*CAPÍTULO 5 - ANÁLISE DA REPRESENTATIVIDADE ESTRUTURAL DA NANOPARTÍCULA DE CdS E DA SUA AUTOORGANIZAÇÃO EM SUPERESTRUTURAS.....142*

<i>5.1 – INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO.....</i>	<i>142</i>
<i>5.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</i>	<i>143</i>
<i>5.2.1. Motivação.....</i>	<i>143</i>
<i>5.2.2. Características das amostras experimentais apresentadas na literatura.....</i>	<i>146</i>
<i>5.2.3. Modelamento Teórico das Nanopartículas.....</i>	<i>154</i>
<i>5.3 – METODOLOGIA.....</i>	<i>158</i>
<i>5.4 – RESULTADOS.....</i>	<i>163</i>

5.4.1 – Nanopartículas pequenas.....	163
5.4.1.1 – Características geométricas.....	163
5.4.1.2 – Confinamento eletrônico.....	178
5.4.1.3 – Energia de formação.....	181
5.4.2 – Nanopartícula com 2nm.....	182
5.4.3 – Superfícies planas.....	187
5.4.3 – Identificação de níveis por Espectro de Densidade Eletrônica e Imagem de Densidade de Carga Parcial.....	197
5.4.3.1 – Nano Cd <sub>28</sub> S <sub>19</sub> =CdS(001)(2x2)S term. 2V <sub>S</sub> +CdS(111)(2x2)Cd term. unicamente ligado à subcam. + CdS(111)(2x2)Cd term. duplamente ligados à subcam.....	198
5.4.3.2 – Nano Cd <sub>19</sub> S <sub>28</sub> =sup(110) ideal + sup. (001)Cd term. com 2V <sub>Cd</sub> +(111)S term. com 1V <sub>S</sub> e 1V <sub>Cd</sub> .....	204
5.4.4 – Nanopartículas grandes.....	210
5.4.4.1 – Nanopartícula com 2nm Cd <sub>128</sub> S <sub>141</sub> .....	210
5.4.4.2 – Nanopartícula com 2nm Cd <sub>128</sub> S <sub>133</sub> .....	214
5.4.5 – Aglomerados.....	216
5.4.6 – Adsorção do grupo tiol nos protótipos de nanopartículas ricas em S.....	220
5.4.6.1 – Geometria das estruturas testadas.....	220
5.4.6.2 – Energias características do sistema.....	224
5.4.6.3 – Espectros de Densidade de Estados Eletrônicos.....	226
5.4.7 – Protocolo.....	231
5.4.8 - Anisotropia na distribuição de carga e auto-organização das nanopartículas.....	239
5.5 – CONCLUSÃO.....	247
 CONCLUSÃO.....	 255
 BIBLIOGRAFIA.....	 265

## *RESUMO*

Recentemente, vários modelos estruturais, baseados na Teoria do Funcional da Densidade, têm sido amplamente empregados para representar nanopartículas. Dentre os modelos mais comuns, citamos os aglomerados de 1 a 10 átomos, superfícies planas e pequenas nanopartículas com até 100 átomos. Sabemos que os aglomerados e as superfícies planas descartam a curvatura da nanopartícula e os efeitos de confinamento de exciton. Por outro lado, são modelos muito econômicos do ponto de vista computacional e seriam úteis para o estudo de adsorção de moléculas grandes. Com o intuito de avaliar os pontos positivos e as limitações de cada modelo, nós investigamos rigorosamente a representatividade da nanopartícula de CdS na fase cúbica. Para tanto, nós utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade implementada no programa VASP. Assim, comparamos os protótipos dos tipos nanopartícula pequena, conjunto de superfícies planas e aglomerados a partir da avaliação da relaxação das superfícies, das imagens de densidade de carga e dos espectros de densidade de estados eletrônicos. Identificamos o deslocamento para o azul, a anisotropia de carga superficial, a formação de dipolos e de superestruturas. Finalmente, estudamos a adsorção do grupo tiol (HS) na superfície dos modelos de nanopartícula de CdS.

A partir da avaliação dos modelos estudados foi possível sugerir um protocolo para a construção de protótipos de nanopartículas que representassem uma nanopartícula maior sem desprezar aspectos relevantes do sistema.

## *ABSTRACT*

Nowadays, several structural models based on the Density Functional Theory have been widely employed in order to represent nanoparticles. The most significant models are clusters containing up to ten atoms, flat surfaces, and small nanoparticles containing up to a hundred atoms. It is well-known that clusters and flat surface models do not take the nanoparticle's curvature and the exciton's confinement effects into account. On the other hand, such models are very economical from the computation point of view and because of this, studying bigger molecules would be quite suitable. With the intention of evaluating the advantages and limitations of each model, the representativity of cubic CdS nanoparticles was extensively and rigorously investigated herein. For this purpose, the VASP code (where computations are performed within the Density Functional Theory formalism) was applied to compare nanoparticles prototypes represented by each one of the structural models above. In order to make such comparisons, the following physical properties were evaluated: surface relaxation, charge-density images, and electronic density of state spectra. Numerical findings are as follows: Occurrence of band gap blue-shift, surface-charge anisotropy, dipoles and super-structures formation. In addition to this, the thiol-group (HS) adsorption on the surface of CdS nanoparticles prototypes was studied.

By means of the evaluation of each structural model investigated herein, it has been possible to suggest a routine for constructing nanoparticles which may represent bigger nanoparticles, overcoming typical computational difficulties without neglecting crucial aspects of the system.

## INTRODUÇÃO

Em 1965, Gordon Moore [1], um dos fundadores da Intel Corporation, elaborou uma previsão empírica enunciando que a cada 2 anos a capacidade de processamento dos computadores dobraria. Esta lei foi obedecida durante os últimos 40 anos com apenas uma divergência de tempo entre 1.5 e 2 anos. No entanto, o próprio G. Moore reconhece a limitação da condensação de informações utilizando a tecnologia atual. Assim, novos modelos de transistores são estudados na tentativa de alcançar valores superiores de armazenamento.

Uma perspectiva de novos limites para a miniaturização e condensação de informações foi verificada em 1974. Este ano é um marco para a ciência dos materiais e também para a eletrônica pois foi a primeira vez que pesquisadores apontaram a possibilidade de se produzir componentes eletrônicos através da deposição de uma única molécula entre dois eletrodos [2]. Desde então, a produção e caracterização destes componentes inspira uma grande quantidade de pesquisas que requerem, ainda, uma visão multidisciplinar. Dentre as diversas aplicações possíveis, destacam-se os retificadores moleculares, transistores moleculares, entre outros [3-5].

O princípio destes componentes é a deposição de uma molécula entre dois eletrodos, seguido pela caracterização do mesmo. Estas propriedades eram atribuídas às moléculas que estavam entre os eletrodos. Recentemente, Flood [6], salienta que esta é uma interpretação imprecisa visto que, na maioria dos dispositivos moleculares, a interface molécula/eletrodo influencia fortemente as propriedades de condução. Como em uma medida experimental não é possível

identificar o elemento responsável por uma dada propriedade, pois a medida representa o comportamento médio do sistema composto pelos eletrodos e a molécula, uma avaliação teórica da interface se torna imprescindível.

Além das aplicações tecnológicas citadas anteriormente, o estudo de adsorção de moléculas orgânicas sobre superfícies inorgânicas tem um objetivo de pesquisar a reatividade e a seletividade de vários grupos funcionais no processo de adsorção contribuindo para um estudo de aspectos fundamentais.

Destaca-se, além dos sistemas moléculas + superfícies, o estudo da superfície semicondutora livre. Sua relevância é atribuída à verificação de propriedades diferentes daquelas do cristal perfeito. As novas propriedades de superfície são decorrentes dos processos de reconstrução e relaxação atômica que ocorrem devido ao fato das ligações pendentes causarem uma instabilidade energética e estrutural no sistema e este tende então, a buscar uma configuração de menor energia [7]. Além disso, pelo processo de miniaturização, os efeitos de superfície se tornam dominantes em detrimento das propriedades do cristal.

A teoria utilizada para abordar os sistemas multiatômicos propostos neste trabalho, via Mecânica Quântica, é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e tal abordagem é detalhada no capítulo 1, bem como alguns dos fundamentos da física de superfícies. O capítulo 1 tem o objetivo de permitir uma compreensão da proposta do trabalho mesmo àqueles que não possuam uma especialização no estudo de superfícies e teoria do funcional da densidade.

Os demais capítulos contém os resultados das investigações originais desta tese. A disposição dos capítulos mostra o acúmulo de conhecimento e testes de confiabilidade do programa utilizado (VASP), necessários para estudarmos o sistema mais complexo deste trabalho, cuja literatura é bastante escassa: a nanopartícula de CdS. Inicialmente, a superfície de silício é escolhida devido ao grande número de

trabalhos publicados. Assim, adquirimos o conhecimento e a confiança na utilização de algumas ferramentas necessárias para a abordagem de sistemas mais complexos. Em seguida, estudamos superfícies de InP pois, assim como o CdS, elas apresentam ionicidade. O deslocamento de densidade de cargas e os campos elétricos devido à relaxação, foram estudados no contexto das superfícies de InP e aplicados novamente no estudo das interações dipolares das superfícies das nanopartículas de CdS.

Baseados na explanação anterior, podemos enfatizar que um dos objetivos da escolha das superfícies era adquirir a experiência e segurança no método utilizado para a posterior implementação do mesmo na investigação da nanopartícula. No entanto, além deste estudo, apresentamos resultados originais e importantes no acúmulo de conhecimento de cada superfície escolhida, conforme é enfatizado a seguir.

O segundo capítulo aborda a interação do ácido acrílico (AAc) e ácido vinilacético (VAA) com a superfície de silício (001). Este sistema é investigado usando a teoria do funcional da densidade (DFT) implementada no programa VASP. Neste contexto, a DFT é utilizada como uma ferramenta de previsão da estrutura adsorvida mais provável, do caminho de reação da quimissorção e do cálculo da barreira de energia entre o estado metaestável (molecular) e o estável (dissociado). Além disso, as propriedades do sistema são caracterizadas via cálculo da densidade de estados eletrônicos (DOS), modos vibracionais e imagem de Microscopia de Tunelamento (STM). Um outro objetivo do trabalho era testar a extensividade das moléculas orgânicas com o grupo C=O, i.e, se o aumento da cadeia C-H não modificaria a configuração da interface. Isso faz do AAc um bom protótipo para cadeias orgânicas que contenham o radical C=O.

No capítulo 3, utilizamos a DFT aplicada ao código VASP como ferramenta de caracterização do material e previsão estrutural. Neste trabalho

estudamos a dependência da reconstrução da superfície livre de InP(001) com a estequiometria e as características energéticas destas estruturas. Modelos de adsorção do ciclopenteno nestas superfícies foram testados. Comparamos os resultados obtidos com os processos de adsorção do ciclopenteno no Si(001)-2x2, dada a vasta literatura disponível sobre esse sistema. Sub-rotinas obtidas em cooperação com o grupo teórico da Universität Paderborn permitiram a caracterização do material com o cálculo da diferença de carga devido a ligação, cálculo de propriedades ópticas (função dielétrica e espectro de reflectância anisotrópica (RAS)) e cálculo de níveis de caroço. Neste trabalho, a principal contribuição foi o estudo das propriedades do sistema molécula de ciclopenteno adsorvido na superfície de InP(001). O cálculo do espectro RAS e deslocamento dos níveis de caroço deram suporte teórico aos resultados experimentais, obtidos na Technische Universität Berlin, e isso fortaleceu a cooperação com o grupo.

No quarto capítulo, apresentamos um estudo da reconstrução do InP (110) livre e adsorvido por Sb, no contexto das medidas do espalhamento Raman induzido pelo campo elétrico com origem na deformação da superfície. Em colaboração com o grupo experimental de Berlin, que mede o sinal Raman longitudinal nas amostras de superfície livre e adsorvida, calculamos a dependência do sinal Raman com o campo elétrico produzido pelos átomos. Para tanto, as estruturas mais estáveis foram determinadas via DFT e, a partir destas, obteve-se o potencial elétrico médio por camada. A grande contribuição deste trabalho foi a manipulação dos dados de saída do cálculo da DFT (potencial elétrico) através de programas escritos por mim:

- cálculo numérico do gradiente do potencial para obter o campo elétrico atômico,
- estudo sistemático de diferentes métodos para se obter um valor macroscópico a partir de uma variável microscópica (média espacial,

convolução usando função gaussiana) e avaliação das diferenças numéricas dos mesmos,

- programa numérico para o cálculo da intensidade Raman a partir do campo elétrico calculado,
- programa que seleciona os estados possíveis para a transição Raman, multiplica a densidade de carga espacial relativa a estes estados pela probabilidade de transição resultando na descrição espacial de estados que realizam a transição.

Em geral, as rotinas implementadas no pacote VASP são usadas para caracterização do material estudado, já a utilização de dados de saída como variáveis de um programa escrito por nós permite a investigação de outras propriedades físico-químicas. Este foi o caso estudado. Não se tem conhecimento na literatura de nenhum trabalho que apresenta o efeito Raman calculado por primeiros princípios.

No capítulo cinco, salientamos que apesar do indiscutível sucesso na obtenção de resultados obtidos pelos grupos experimentais, constata-se uma carência de estudos e predições teóricas da estrutura atômica das nanopartículas investigadas, bem como, cálculos de propriedades físicas que possam dar suporte às medidas realizadas.

Dentro da cadeia envolvida no processo de pesquisa, desenvolvimento e transferência de tecnologia, o estudo das superfícies das nanopartículas tem o papel fundamental de descrever detalhadamente os processos de reconstrução e relaxação da superfície livre, identificar como as moléculas orgânicas do surfactante são adsorvidas nesta superfície e como as propriedades do sistema são alteradas. Além disso, é possível apontar novas geometrias para as nanoestruturas de forma a corresponderem aos objetivos do pesquisador (desenho de nanopartículas do tipo

esférica, arroz, pirâmides, etc). Assim, são estabelecidos dois sentidos na comunicação da teoria e do experimento: além de prever a estrutura da nanopartícula crescida é possível sugerir formas de estruturas que atendam melhor às necessidades que o problema físico impõe. Neste capítulo, iniciamos o estudo de nanopartículas com o semicondutor CdS. Além do subsídio para os experimentos, o estudo da nanopartícula de CdS tem o intuito de estabelecer um protocolo de pesquisa de nanopartículas sob o ponto de vista teórico.

Vale ressaltar ainda que os capítulos 2, 3, 4 e 5 apresentam uma revisão bibliográfica dos estudos mais recentes e relevantes aos respectivos trabalhos. Além disso, sempre que possível, uma comparação direta entre os resultados teóricos e experimentais é realizada. Essa comparação visa permitir uma melhor análise dos resultados obtidos e uma integração teoria-experimento. O leitor que desejar aprofundar seus conhecimentos a cerca das formas de síntese e caracterização das estruturas estudadas, bem como da aplicação de outros modelos teóricos aos sistemas em questão, deve recorrer às referências bibliográficas que constam no final desta tese.

## *CAPÍTULO 1*

### *ASPECTOS TEÓRICOS: TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE E SUPERFÍCIES SEMICONDUTORAS.*

#### *1.1 – INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO - O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS*

Neste trabalho, focalizamos nosso interesse na questão estrutural, bem como, na dinâmica de relaxação e nas interações entre átomos dos sistemas estudados. Desta forma, as propriedades investigadas são uma função da posição das partículas do sistema (elétrons e núcleos) e da interação entre elas.

Algumas das vantagens de tal tratamento são:

- 1) o detalhamento estrutural que permite estimar a localização de cada átomo do sistema,
- 2) o cálculo das forças interatômicas que direciona o processo de relaxação e reconstrução (conceitos discutidos na seção 1.9),
- 3) o cálculo da energia de formação do sistema, que propicia a seleção da estrutura mais provável dentre as várias estruturas estudadas,
- 4) o estudo dos efeitos de superfícies, único método teórico que permite prever a formação de níveis proibidos devido aos efeitos de superfície. Tais níveis muitas vezes são atribuídos a impurezas na amostra e propomos esta ferramenta

como um identificador da origem de tais níveis,

5) a obtenção da função de onda do sistema que permite uma vasta exploração de características macroscópicas do sistema, pelo cálculo da densidade de carga.

Em contrapartida, uma desvantagem do método é decorrente do grande número de interações dos constituintes dos sistemas que limita a investigação a sistemas pequenos.

Vamos considerar, como exemplo, uma nanopartícula de 3 nm. Para o caso do CdS, tal nanopartícula é constituída de aproximadamente 500 átomos e 16000 elétrons. Visto que as interações entre elétrons e núcleos são do tipo Coulombianas, as forças produzidas pelas mesmas são de longo alcance. Assim, as interações de todos os elétrons entre si e com os núcleos não podem ser desprezadas. Desta forma, a Hamiltoniana para o caso estudado é, em unidades atômicas:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{\nabla_i^2}{m_i} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2} \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (1.1)$$

onde  $m_i$  é a massa do elétron  $i$ ,  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$ ,  $Z_A$  é o número atômico,  $r_{iA}$  é a distância do elétron  $i$  ao núcleo  $A$ ,  $r_{ij}$  é a distância do elétron  $i$  ao elétron  $j$  e  $R_{AB}$  é a distância entre núcleos. Utilizando as unidades atômicas,  $m_i=c=\hbar=1$ . Os somatórios correspondentes a  $i$  e  $j$  variam de 1 a 16000, ou seja,  $N=16000$  e os somatórios em  $A$  e  $B$  variam de 1 a 500. O primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo, energia cinética dos núcleos, o terceiro corresponde às interações elétron-elétron e o quarto termo é o termo de interação núcleo-núcleo. Pela discussão apresentada, é fácil concluir que a resolução do problema exemplificado é impossível analiticamente. De fato, até o presente momento apenas sistemas de dois corpos são tratados analiticamente, como é o caso do átomo de hidrogênio.

Uma vez identificado que o limitador na resolução do problema de muitos corpos é o número de interações entre partículas, o próximo passo foi iniciar uma seqüência de aproximações com o intuito de tornar o problema solúvel. A primeira delas, que será discutida a seguir, é a aproximação de Born-Oppenheimer (seção 1.2) [8], e tem como consideração inicial, a verificação de que a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron. As conseqüências de tal aproximação são muito relevantes no processo de solução do problema de muitos corpos.

A aproximação subsequente pressupõe que os elétrons são não interagentes. Nesta consideração, utilizada no modelo de Thomas-Fermi [9], no método Hartree-Fock [10] e na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [11],[12], um elétron interage com um potencial efetivo produzido pelos demais elétrons do sistema. A princípio, tal consideração resulta em valores imprecisos para a energia do sistema. No entanto, a informação perdida é recuperada por métodos variacionais como a Interações de Configurações (CI) ou perturbativos [13]. O grande mérito da formulação da Teoria do Funcional da Densidade é apresentar uma função analítica aproximada que descreve a energia desprezada devido à utilização do potencial efetivo, e incluí-la na Hamiltoniana do sistema não interagente, sem acréscimo de dificuldade no método computacional (seções 1.4 e 1.5) [11][12].

## *1.2 – APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER*

Como a massa do núcleo é pelo menos 3 ordens de grandeza maior que a massa do elétron, pode-se considerar que, para pequenos intervalos de tempo, o elétron é submetido a um campo produzido por núcleos fixos. Esta aproximação é

denominada aproximação de Born-Oppenheimer e é avaliada como a base para todo o cálculo da física molecular e estado sólido.

Na aproximação estudada, o movimento dos elétrons depende de forma paramétrica do movimento dos núcleos, ou seja, a posição dos núcleos apenas define o valor do potencial externo aplicado ao elétron e, naquele intervalo de tempo, é considerado fixo. Desta forma, como o movimento dos núcleos independe do movimento dos elétrons, estes movimentos são considerados como eventos independentes [8].

A probabilidade de se encontrar uma dada configuração  $\{\vec{r}\}$  de elétrons é dada por:

$$\phi(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\})\phi^*(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\}) \quad (1.2)$$

onde  $\phi(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\})$  é a função de onda eletrônica e  $\{\vec{R}\}$  define a posição dos núcleos.

A probabilidade de se encontrar uma dada configuração  $\{\vec{R}\}$  de núcleos é dada por:

$$\chi(\{\vec{R}\})\chi^*(\{\vec{R}\}), \quad (1.3)$$

onde  $\chi(\{\vec{R}\})$  é a função de onda nuclear.

Assim, a probabilidade de se ter um sistema composto pela configuração  $\{\vec{R}\}$  de núcleos e a configuração  $\{\vec{r}\}$  de elétrons é o produto das duas configurações anteriores.

$$\psi(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\})\psi^*(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\}) = \phi(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\})\phi^*(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\})\chi(\{\vec{R}\})\chi^*(\{\vec{R}\}). \quad (1.4)$$

A função de onda do sistema é então, um produto da função de onda nuclear com a função de onda eletrônica.

$$\psi(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\}) = \phi(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\})\chi(\{\vec{R}\}) \quad (1.5)$$

A partir da equação 1.5 pode-se realizar o processo de separação de variáveis e, conseqüentemente, obter uma equação para a função nuclear e outra

para a eletrônica,

$$\begin{aligned} H_{el}\phi(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\}) &= E_{el}\phi(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\}) \\ H_{nuc}\chi(\{\vec{R}\}) &= E\chi(\{\vec{R}\}) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Da equação de Schrödinger eletrônica é possível calcular a energia de formação, a superfície de energia potencial, momento de dipolo, modos de vibração entre outros. Enquanto a equação de Schrödinger nuclear resulta nos valores dos modos de vibração, rotação e translação do sistema estudado.

### 1.3 – DINÂMICA MOLECULAR

A aproximação de Born-Oppenheimer tem como uma das aplicações um método computacional que é utilizado neste trabalho: a dinâmica molecular. Ela é a ferramenta do processo de relaxação e reconstrução da estrutura. Parte-se de uma configuração tentativa, ou seja, uma disposição geométrica inicial dos átomos e sua evolução levam à configuração de menor energia do sistema estudado. Este sistema é caracterizado por uma função de onda expandida em uma base de ondas planas. No início do cálculo, os coeficientes que configuram o espaço de Hilbert são valores aleatórios. Então, inicia-se um processo de iteração que consiste na procura de uma convergência dos valores dos coeficientes, cuja variação, entre duas iterações consecutivas, do valor da energia do sistema, seja menor que o critério de convergência. Em seguida, calculam-se as forças interatômicas como um teste de estabilidade do sistema. O cálculo das forças de uma estrutura atômica foi primeiramente proposto por Hellmann [14] e Feynman [15] e consiste na obtenção da força pelo gradiente da energia.

A força pode ser dividida em dois termos:

- a força exercida sobre o íon pelos outros íons. Assumindo a simetria

esférica e sem sobreposições,

- a força exercida nos íons pelos elétrons. Assume-se uma interpretação clássica considerando-se a equação de Poisson.

Ao tomarmos apenas os elétrons de valência, o espaço de Hilbert das autofunções é projetado no pseudoespaço conforme é detalhado no item 1.7. Assim, a formulação de Hellmann e Feynman considera a força exercida no íon pelos outros íons e pela nuvem eletrônica dos elétrons de valência.

Uma vez calculadas a força e a energia deste sistema, compara-se com a força obtida no passo anterior. Se a diferença entre os dois passos subsequentes for menor que um critério estabelecido, a configuração de equilíbrio estará determinada. Vale enfatizar que o modelo que rege a movimentação dos átomos consiste na solução da função de Lagrange, em outras palavras, busca-se a minimização da trajetória de uma partícula na superfície de energia.

A figura 1.1 mostra esquematicamente o processo de deslocamento atômico e cálculo da energia em função desta posição  $E_{\text{tot}}(\mathbf{R}_A)$ .

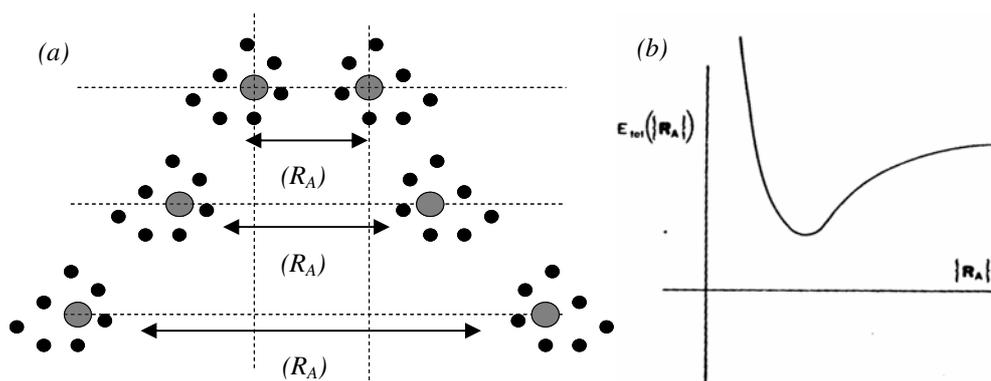


Fig. 1.1 - Esquema de um processo de dinâmica molecular. Figura (b) extraída de [8].

## 1.4 – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Apesar da idéia do funcional da densidade já ter sido utilizada em 1927 por Thomas-Fermi [9], a primeira descrição formal da existência de um potencial que possui uma dependência funcional da densidade só foi concebida em 1964 por Hohenberg e Kohn [11]. Com isso, os teoremas estabelecidos serviram como suporte para o desenvolvimento proposto por Kohn-Sham [12] no ano posterior.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn demonstra que a densidade pode ser usada como a função básica que caracteriza unicamente o sistema. Desta forma, através do princípio variacional, encontra-se a configuração da densidade eletrônica no estado estável, ou seja, caracterizando o estado de menor energia do sistema. A partir desta função pode-se encontrar o potencial externo que está relacionado univocamente com a distribuição da densidade eletrônica encontrada. A figura 1.2 representa o processo de atribuímos a cada configuração espacial dos átomos de Na e Cl a distribuição de uma densidade de carga distinta,  $n(\vec{r})$ , e conseqüentemente a produção de um potencial que atua sobre o elétron,  $v(\vec{r})$ .

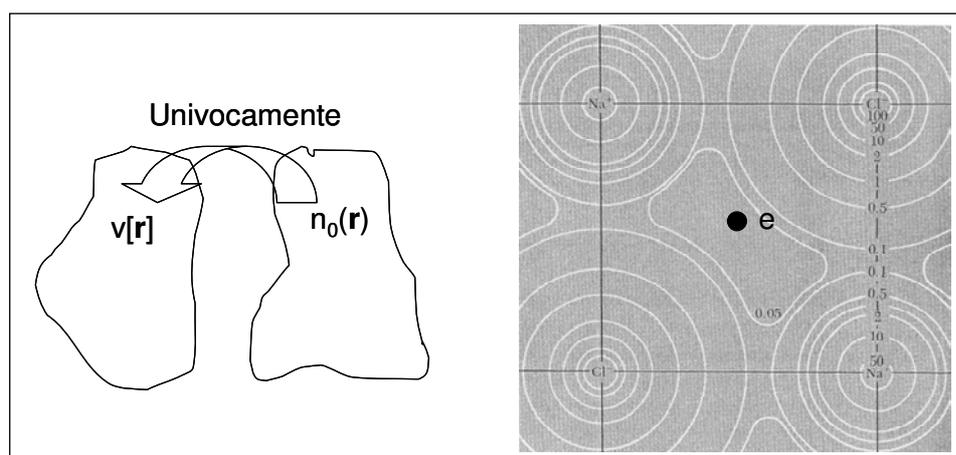


Fig. 1.2 – Diagrama esquemático que relaciona univocamente cada distribuição da densidade eletrônica a um potencial. Figura à direita retirada da Ref [16].

O primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn enuncia que:

Para um sistema isolado composto por um número arbitrário de elétrons sujeitos a um potencial externo  $v(\vec{r})$ , este potencial é determinado univocamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental, ou seja,  $v(\vec{r})$  é um funcional único de  $n(\vec{r})$  do estado fundamental [11].

A prova de que  $v(\vec{r})$  é um funcional único de  $n(\vec{r})$ , desconsiderando uma constante, em um sistema descrito por uma Hamiltoniana  $H$  e autovalor  $E$ , foi feita através da redução ao absurdo [11]:

Assumindo que um outro potencial  $v'(\vec{r})$ , com um estado fundamental  $\psi'$ , Hamiltoniana  $H'$  e autovalor  $E'$ , gera a mesma densidade  $n(\vec{r})$ , então:

$$E' = (\psi', H' \psi') < (\psi, H' \psi) = (\psi, (H + V' - V) \psi) \quad (1.7)$$

Logo:

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.8)$$

Trocando linha por sem linha teremos de forma análoga:

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.9)$$

A adição das equações leva a uma inconsistência:

$$E + E' < E + E' \quad (1.10)$$

Uma vez verificado que o potencial é determinado univocamente pela densidade do estado fundamental, exceto por uma constante, Hohenberg-Kohn utilizaram a relação da função de onda com a densidade  $\psi$  para evidenciar que a energia total do sistema também é um funcional da densidade. Claramente, se for encontrado o valor estacionário da densidade,  $n_0(\vec{r})$ , a energia correspondente refere-se ao estado fundamental. Este estado é representado pela equação:

$$E_v[n] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n], \quad (1.11)$$

onde  $F[n]$  é um funcional da densidade que representa a energia cinética e de interação eletrônica.

A discussão apresentada é resumida através do enunciado do Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn:

*A energia total exata do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons sujeito a um potencial externo  $v(\vec{r})$  é um funcional da densidade de carga  $n_0(\vec{r})$  associada a este potencial [11].*

Vale salientar que a função  $F[n]$ , apresentada na equação 1.11, é uma função universal e se ela for conhecida e suficientemente simples, o problema de determinar o estado fundamental de energia em um dado potencial externo será simples, visto que ela requer apenas a minimização do funcional da densidade. O desafio é a descrição adequada deste funcional.

Assim como os modelos propostos por Hartree e Hartree-Fock [10], parte-se do princípio de que o sistema é composto por elétrons não interagentes e que os mesmos produzem um potencial efetivo uns sobre os outros. Neste caso,  $F[n]$  pode ser escrita como:

$$F[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + G[n] , \quad (1.12)$$

onde  $G[n]$  inclui a energia cinética dos elétrons e a energia de troca e correlação, que corresponde a informação perdida ao se desprezar as interações elétron-elétron.

Nesse mesmo trabalho de 1964 [11], Hohenberg e Kohn introduziram uma discussão sobre o formato algébrico para as funções de troca e correlação nos casos em que a densidade eletrônica é constante e em que ela varia lentamente. O estudo destes casos é retomado no trabalho de 1965, onde Kohn e Sham [12] propõem uma

formulação para a energia de troca e correlação conhecida como aproximação da densidade local (LDA) e introduzem a expansão do gradiente da densidade.

### 1.5 – FORMULAÇÃO DE KOHN-SHAM

Dando continuidade à procura de um funcional universal que representasse o sistema adequadamente, Kohn e Sham apresentaram um conjunto de equações que são análogas às equações de Hartree e Hartree-Fock [12].

Consideremos novamente o funcional da energia definido por Hohenberg-Kohn:

$$E = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + G[n] \quad (1.12)$$

O primeiro termo é a energia devido à interação dos elétrons do sistema com o potencial nuclear. O segundo termo é a interação elétron-elétron, porém o potencial  $\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$  é um potencial efetivo pois o elétron descrito pela densidade em  $\vec{r}$  é perturbado pelo potencial descrito pela densidade  $n(\vec{r}')$  em todo espaço  $\vec{r}'$ . Visto que a interação elétron-elétron é substituída pela interação elétron-potencial efetivo, perde-se informação sobre a correlação eletrônica. Tal energia de correlação deve estar contida no termo  $G[n]$  para descrever o sistema exatamente.

Outro ponto que deve ser salientado é a escolha do formato algébrico da densidade eletrônica. Kohn-Sham apresentam dois formalismos para a densidade eletrônica para efeito de comparação. No primeiro, a densidade eletrônica é análoga ao produto de Hartree. Neste caso, além dos elétrons serem não interagentes, a propriedade de antissimetria da função de onda não é contemplada. Assim, a energia

de troca que aparece naturalmente quando se usa o determinante de Slater é perdida. Por isso, a energia de troca e correlação é inserida em  $G[n]$  como um funcional que corrige a perda das considerações de elétrons não interagentes e com função de onda não antissimétrica.

Em seguida, Kohn e Sham apresentam o formalismo a partir da consideração da densidade eletrônica análoga ao determinante de Slater. Como a energia de troca aparece naturalmente, o termo adicionado em  $G[n]$  é apenas a energia de correlação. Como no método baseado no determinante de Slater, os efeitos de troca são tratados exatamente, é esperado que os resultados sejam mais precisos que aquele em que a energia de troca é inserida pelo funcional. Por outro lado o processo de cálculo para este último, baseado no produto de Hartree, requer menos memória que o outro. Por este motivo, usualmente escolhe-se inserir artificialmente a energia de troca e correlação no funcional  $G[n]$ .

Neste caso, a equação de Schrödinger independente do tempo (em Hartrees) é escrita como:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(n(\vec{r}))] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad , \quad (1.13)$$

onde  $\varphi(\vec{r})$  é o potencial efetivo:

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad , \quad (1.14)$$

e  $\mu_{xc}(n)$  é a contribuição do potencial químico de um gás uniforme

$$\mu_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{\partial(n\varepsilon_{xc}(n))}{\partial n} \quad , \quad (1.15)$$

e a densidade eletrônica,  $n(\vec{r})$ , é dada por :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.16)$$

A equação de Schrödinger deve ser resolvida de forma autoconsistente, método SCF, visto que o potencial  $\varphi(\vec{r})$  depende da função de onda dos outros elétrons e assim, a Hamiltoniana depende de sua própria autofunção. Desta forma, a resolução desta equação é feita de modo iterativo: inicia-se com um  $n(\vec{r})$  arbitrário, constrói-se  $\varphi(\vec{r})$  e  $\mu_{xc}(n)$ , encontra-se o novo  $n(\vec{r})$  a partir da equação de Schrödinger e de (1.16), constroem-se novo  $\varphi(\vec{r})$  e  $\mu_{xc}(n)$  e assim sucessivamente até que as diferenças entre as energias calculadas em duas iterações consecutivas sejam menores que o padrão pré-estabelecido. A energia é, então, dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})[\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))]dr \quad (1.17)$$

Apesar da procura da melhor função de troca e correlação ser ainda objeto de pesquisa em vários grupos, o trabalho apresentado por Kohn e Sham[12] foi responsável pela solução exata do problema de muitos corpos.

## 1.6 – FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

A formulação para a energia de troca e correlação introduzida por Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham foi objeto de diversos estudos que levaram a diferentes formulações para esse funcional. Um dos esquemas mais utilizados é o de Ceperley e Alder [17], com parametrização proposta por Perdew e Zunger [18]. Esta forma de funcional do termo de troca e correlação é uma aproximação de densidade local, LDA.

Nesta formulação, a energia de troca calculada, para átomos e moléculas, é tipicamente subestimada por 10%. Por outro lado a energia de correlação é

superestimada por um fator de 2 ou 3. Visto que para muitos sistemas de interesse físico e químico, a energia de troca é 10 vezes maior que a de correlação, a superestimação do termo de correlação é compensada pela subestimação do termo de troca, e a energia de troca e correlação total é tipicamente subestimada em cerca de 7% [19].

Além do esquema LDA, outras tentativas de descrever o funcional de troca e correlação foram propostas. Como um aprimoramento ao LDA, foi proposto o LSDA que inclui a separação de spin,  $n_{\uparrow}(\vec{r})$  e  $n_{\downarrow}(\vec{r})$  [20], [21].

A partir da década de 90 novos funcionais foram propostos, com o intuito de contemplar a variação espacial da densidade, já que a maioria dos sistemas apresenta uma grande modulação na densidade eletrônica. Na maior parte desses funcionais, considera-se o gradiente da densidade, sendo denominados aproximação do gradiente generalizado (GGA) [22]:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, |\nabla n_{\uparrow}|, |\nabla n_{\downarrow}|] = \int dr f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, |\nabla n_{\uparrow}|, |\nabla n_{\downarrow}|). \quad (1.18)$$

A melhor escolha para a função  $f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, |\nabla n_{\uparrow}|, |\nabla n_{\downarrow}|)$  ainda é uma questão em debate. A construção destas funções inciou-se de uma forma semiempírica, mas apresentou falhas para elétrons delocalizados como no caso de metais. O GGA numérico parte do princípio de um ajuste analítico da densidade eletrônica obtida através de modelos da química quântica, como a formulação de Perdew-Wang (PW) [23]. A vantagem deste esquema, PW, é o sucesso do tratamento de não homogeneidades. No entanto, este método possui uma formulação complicada que exige um grande esforço computacional. Esse problema foi contornado por Perdew-Burke-Ernzerhof em seu artigo “Generalized Gradient Approximation Made Simple” [24]. Em contraste com a construção PW que foi desenhado para satisfazer o maior número de condições possíveis sobre a densidade do sistema, o GGA PBE satisfaz somente aqueles que são energeticamente significativos.

Assim, no GGA parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof todos os parâmetros são constantes, sendo a energia de troca dada por:

$$E_x^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_x[n(\vec{r})] F_x(s) \quad , \quad (1.19)$$

onde,

$$\begin{aligned} \varepsilon_x[n(\vec{r})] &= -\frac{3k_F}{4\pi} \\ k_F &= (3\pi^2 n(\vec{r}))^{1/3} \\ s &= \frac{|\vec{\nabla}n(\vec{r})|}{2k_F n(\vec{r})} \quad . \end{aligned} \quad (1.20)$$

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}$$

e  $\mu = 0.21951$ ,  $\kappa = 0.804$ .

A energia de correlação, por sua vez, é dada por:

$$E_c^{GGA} = \int d\vec{r} n[\vec{r}] (\varepsilon_c(r_s) + H(r_s, t)) \quad , \quad (1.21)$$

onde,

$$\begin{aligned} r_s &= \left( \frac{3}{4\pi n(\vec{r})} \right)^{1/3} \\ t &= \frac{|\vec{\nabla}n(\vec{r})|}{2k_s n(\vec{r})} \\ k_s &= \left( \frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad . \end{aligned} \quad (1.22)$$

$$H = \gamma \ln \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_c}{\gamma} \right\} - 1 \right]^{-1}$$

Com  $\gamma = 0,031091$ ,  $\beta = 0,066725$  e  $\varepsilon_c$  é a energia de correlação por partícula do gás de elétron uniforme.

## 1.7 – BASE DAS FUNÇÕES DE ONDA

É conhecido que uma função pode ser descrita por uma expansão em série que pode ser finita ou não. No contexto do cálculo de estrutura eletrônica, tal expansão tem o objetivo de facilitar a determinação de integrais de difícil solução quando se utiliza a função de onda real.

Este conceito foi utilizado por S. F. Boys em seu artigo “*Electronic wave functions I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system*” [25] que é considerado como um marco para a química quântica. Naquela época era comum usar-se funções do tipo Slater devido a sua proximidade com o formato dos orbitais atômicos:

$$\phi = (\zeta, (\vec{r} - \vec{R}_A)) = \left( \frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta |\vec{r} - \vec{R}_A|}. \quad (1.23)$$

Boys mostra as vantagens de se expandir as funções do tipo Slater em uma série de funções Gaussianas.

$$\phi = (\alpha, (\vec{r} - \vec{R}_A)) = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_A|^2} \quad (1.24)$$

Tal mudança de base teve uma extraordinária repercussão facilitando os cálculos e sendo implementada no programa que hoje é chamado de Gaussian [26].

Na escolha da base, deve-se levar em consideração as facilidades do cálculo que ela proporciona e sua semelhança com a função original, pois quanto mais diferente elas forem maior a ordem na expansão.

Usualmente, escolhem-se gaussianas para moléculas porque elas se aproximam da forma das funções de onda orbitais. Para sólidos, escolhe-se uma base de ondas planas pois essa aproxima-se das funções de Bloch:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (1.25)$$

onde

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T}), \quad (1.26)$$

e  $\vec{T}$  é um vetor de translação da rede [16]. Como parâmetro de entrada do programa utilizado, escolhemos a energia de corte como limite superior da expansão da função

de onda, ou seja, o vetor de onda da exponencial em (1.25), pois  $E = \frac{\hbar k^2}{2m}$

Funções de onda de materiais reais têm comportamentos muito diferentes nas diferentes regiões do espaço: na região próxima ao núcleo a função de onda oscila rapidamente, mas é suave nas outras regiões. Tais comportamentos devem ser corretamente descritos pelos métodos utilizados para expandir as funções de onda. Eles podem ser divididos em dois:

- Método “*all electron*” linearizado – trata todos os elétrons envolvidos, tanto os do caroço como os de valência. É possível aplicar o método para todos os elementos da tabela periódica dentro das mesmas condições, incluindo os orbitais d e f. Uma possível aplicação foi descrita por Andersen a partir da linearização do “*augmented-plane-wave*” (APW) [27], [28]. A partir deste princípio é feita uma decomposição das funções de onda nas duas partes que caracterizam o problema real: uma região suave entre os caroços e outra oscilante próxima do caroço. Para tanto duas bases são usadas: a região suave é caracterizada por uma combinação linear de ondas planas enquanto a região do caroço é expandida em funções do tipo atômicas, 1s, 2s... É possível descrever o caroço em termos de ondas planas, mas se por um lado essa descrição traz a vantagem de simplicidade formal por outro lado se utiliza uma longa série de funções.
- Método do pseudopotencial – é usado para simplificar os cálculos substituindo o problema de todos os elétrons “*all electrons*” (AE) por um

problema que envolve somente os elétrons de valência [29]. Apesar de reduzir o esforço computacional, o método do pseudopotencial, quando aplicado tanto para elementos da primeira coluna ou para átomos que possuem orbitais d e f, ainda requer um conjunto grande de funções de base em sua expansão. O pseudopotencial *ultrasoft* de Vanderbilt [30] tem melhorado esta situação significativamente relaxando a condição de conservação da norma que, em geral, era imposto.

Em um artigo de 1994 P.E. Blochl [32] apresenta um método que combina a versatilidade do método LAPW com a simplicidade formal da aproximação do pseudopotencial de ondas planas. A idéia é transformar as funções de onda do espaço de Hilbert, definido por todas as funções de onda ortogonais dos estados do caroço em um novo, chamado, pseudo (PS) espaço de Hilbert. Mapeiam-se as funções de onda de valência neste espaço PS fictício. Transforma-se as funções relevantes AE em funções do PS que são mais convenientes computacionalmente. As funções PS são identificadas como as funções envelope do método linear ou as funções de onda do pseudopotencial. Sabendo que a transformação de uma função de onda de PS,  $|\tilde{\psi}\rangle$ , para uma AE,  $|\psi\rangle$ , é dada por:

$$|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle \quad (1.27)$$

A particularidade atômica pode ser ajustada pelo parâmetro local  $\tau_R$ :

$$\tau = 1 + \sum_R \hat{\tau}_R \quad (1.28)$$

Como é conhecida nos métodos lineares (LAPW), a base das funções AE,  $|\phi_i\rangle$ , é formada por soluções radiais da equação de Schrödinger de um átomo isolado que são ortogonais aos estados do caroço. Cada função de onda é expandida nesta base:

$$|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (1.29)$$

$$|\phi\rangle = \tau |\tilde{\phi}\rangle, \quad (1.30)$$

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (1.31)$$

com coeficientes idênticos.

Conforme o nome deste método, “*projector augmented-wave functions*” define-se um projetor para cada função de onda PS parcial:

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1. \quad (1.32)$$

Que pode ser substituído pelos casos particulares da transformação local

$$\tau = 1 + \sum_i \left( |\tilde{\phi}_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i|. \quad (1.33)$$

Assim, a transformação entre as funções de valência e a PS fictícia é obtida e a função de todos os elétrons, AE, é obtida por PS através de :

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i \left( |\tilde{\phi}_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle. \quad (1.34)$$

Os métodos de expansão de base, aqui apresentados, são opções que podem ser utilizadas no cálculo das estruturas estudadas. A escolha do método em particular depende do desempenho e rapidez. Até o presente momento, utilizamos preferencialmente o método PAW pelas vantagens globais que ele apresenta, como rapidez e boa descrição dos orbitais d e f.

### 1.8 – PONTOS ESPECIAIS NO ESPAÇO RECÍPROCO.

A implementação da Teoria do Funcional da Densidade em um algoritmo passa pela escolha do número de pontos necessários para um mapeamento espacial (*grid*). De fato, no lugar do espaço direto todos os cálculos são convertidos para o

espaço recíproco. Inicialmente os cálculos de densidade de carga espacial, por exemplo, envolviam uma média sobre a zona de Brillouin. Cálculos precisos requerem um grande número de pontos  $\mathbf{k}$  do espaço recíproco e assumem métodos de interpolação e aproximação que potencializam o erro na estimativa. Ao verificarem tais limitações, um grupo de pesquisadores independentes (A.Baldereschi [32] e D.J. Chadi e Marvin L. Cohen [33]) iniciou uma busca de técnicas simplificadoras. Elas se baseiam na procura de pontos representativos da rede recíproca, ou seja, pontos que possuem alta simetria. Desta forma, aqueles pontos que são produtos de uma operação de simetria podem ser descartados. Vale ressaltar que os pontos especiais não são necessariamente os pontos K, L, M,  $\Gamma$  da rede recíproca.

Partindo da média da função de onda  $\bar{f}$  sobre toda a zona de Brillouin, temos:

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} f(\vec{k}) d^3k , \quad (1.35)$$

onde  $\Omega$  é o volume da célula primitiva e,

$$f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) . \quad (1.36)$$

O valor exato da integral em 1.35 seria obtido imediatamente se existissem um conjunto de pontos que satisfizessem

$$A_m(\vec{k}) = 0, m = 1, 2, 3, \dots, N \quad \text{com} \quad N = \infty . \quad (1.37)$$

Mas de fato, esta condição não existe. No entanto Baldereschi obteve, para cristais cúbicos, o ponto  $\mathbf{k}$  que satisfaz a equação 1.37 para  $N=2$  e  $N=3$ .

Em um trabalho independente, Chadi verificou que a equação (1.37) seria satisfeita impondo-se um fator peso  $\alpha_i$  e as condições:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i A_m(\vec{k}_i) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (1.38)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i = 1 . \quad (1.39)$$

Usando as equações 1.36, 1.38 e 1.39, a média sobre a zona de Brillouin é dada por  $f_0$ :

$$f_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i f_i(\bar{k}_i) - \sum_m \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i f_m A_m(\bar{k}_i) . \quad (1.40)$$

Como a expansão dos coeficientes  $f_m$  normalmente cai rapidamente em magnitude quando  $m$  cresce, teremos uma boa aproximação da média para  $N$  grande o suficiente:

$$f_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i f_i(\bar{k}_i) . \quad (1.41)$$

Chadi e Cohen [33] enfatizam que a equação 1.41 apresenta uma forma simples de calcular a média sobre a zona de Brillouin de uma função periódica.

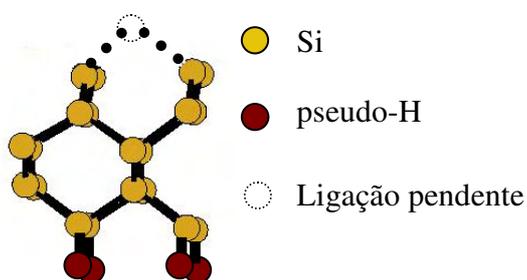
Atualmente o algoritmo de obtenção dos pontos especiais, bem como a melhor malha para mapear o espaço recíproco é obtido automaticamente pelo algoritmo de Monkhost-Pack [34] no pacote VASP. Cabe ao pesquisador escolher um número mínimo de pontos em cada direção  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$ , de forma a garantir um mapeamento do espaço que descreva adequadamente o sistema em estudo.

## 1.9 – FUNDAMENTOS DA FÍSICA DE SUPERFÍCIES

Como mencionado na introdução, o avanço no processo de miniaturização permitiu que as superfícies se tornassem uma alternativa real para a produção de sensores mais eficientes e dispositivos moleculares, além de resultar no acesso mais amplo do espectro de emissão nos casos de lasers orgânicos.

As superfícies apresentam ainda, propriedades ligeiramente diferentes daquelas do cristal perfeito, em decorrência das ligações faltantes. As quebras de

ligação representam uma carga parcial na superfície aumentando a energia do sistema. Esta energia pode ser minimizada pela passivação, relaxação ou reconstrução da superfície, processos que serão discutidos a seguir. A figura 1.3 apresenta uma configuração de superfície de Si na qual o lado de baixo é passivado com pseudohidrogênios e o lado de cima é mantido livre. A técnica da passivação com pseudohidrogênios tem como objetivo a diminuição do número de camadas nas estruturas teste. Assim, apesar de termos poucas camadas de material, a estrutura simula a continuação do cristal e isso evita a necessidade da construção de uma estrutura muito grande, que requer muito esforço computacional. Vamos exemplificar a passivação utilizando uma superfície de InP completamente terminada por In, átomo da coluna III. Como esta estrutura é do tipo blenda, os 3 elétrons são distribuídos nas 4 ligações, portanto são  $\frac{3}{4}$  de elétrons por ligação. Se construirmos um pseudopotencial que faz 1 ligação com carga efetiva de  $\frac{1}{4}$  e completarmos as ligações faltantes da superfície, os átomos de In atingirão a configuração de equilíbrio semelhante à encontrada no cristal perfeito. Estes átomos responsáveis por esta passivação são também chamados pseudohidrogênios. Para uma superfície de silício, como mostrado na Fig. 1.3, o pseudo H tem carga efetiva igual a 1.



*Fig. 1.3 – Representação esquemática de uma superfície tipicamente construída para o estudo via primeiros princípios.*

O lado de cima da estrutura mostrada na figura 1.3 é o local onde se encontra a entidade física a qual queremos estudar. Em uma superfície livre, sem passivação, as ligações faltantes geram uma instabilidade energética local e, por isso,

existe uma tendência de reajuste dos átomos formando dímeros, trímeros ou adsorvendo outros átomos e moléculas com o objetivo de baixar a energia local. Este reajuste se classifica como uma **relaxação da rede**, caso não exista uma alteração na periodicidade da rede cristalina. No entanto, se o volume cristalino e a superfície possuírem periodicidades diferentes, classificamos a movimentação dos átomos como uma **reconstrução da rede**. Padroniza-se a identificação da superfície a partir da periodicidade em  $x$  e em  $y$ , entre parênteses, ou seja, se a estrutura se repete a cada 2 células unitárias em  $x$  e 4 células unitárias em  $y$ , ela será identificada como (2x4). As estruturas periódicas que possuem mais de uma célula unitária são denominadas supercélulas.

Com o auxílio de técnicas experimentais como o STM pode-se sugerir uma coleção de estruturas possíveis que obedeçam as características observadas da imagem e então fazer os cálculos de primeiros princípios determinando a estrutura mais provável.

Além dos métodos experimentais, M.D. Pashley [35] propôs um modelo que prevê o número de componentes, chamados dímeros e não-dímeros, na supercélula de modo a neutralizar a carga excedente da superfície, resultando em características semicondutoras. Este modelo é denominado regra de contagem de elétrons. O autor exemplificou esta técnica para a superfície de GaAs(001) e ZnSe(001) prevendo as reconstruções (2x4) e (4x2) respectivamente. Além de uma regra para a reconstrução das superfícies, também era ansiada uma generalização dos resultados para os elementos similares, como por exemplo: verificar se a reconstrução obtida para o GaAs seria estendida para o InP. Apesar de razoáveis, estas duas hipóteses não se mostraram válidas pois resultados teóricos e experimentais apontam que a reconstrução do GaAs(001) é muito mais complexa que a prevista pelo método da regra de contagem. Além disso, ela é muito diferente da

reconstrução sugerida para o InP(001)[36]. Em geral, o que se observa é uma série de estruturas em que as respectivas energias de formação dependem da temperatura de crescimento, temperatura local da medida e estequiometria de crescimento. Portanto, em condições particulares tal regra de contagem não se aplica. Assim, a construção do máximo de configurações teste possível ainda é necessária para a previsão teórica da reconstrução de uma determinada superfície.

## *CAPÍTULO 2*

### *ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS DE ÁCIDO VINILACÉTICO E ÁCIDO ACRÍLICO SOBRE A SUPERFÍCIE DE SILÍCIO (001).*

#### *2.1 - INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO*

Neste capítulo, estudamos a interação do ácido vinilacético (VAA)  $C_4H_6O_2$  e do ácido acrílico (AAc)  $C_3H_4O_2$  com a superfície de silício (001), com o objetivo de entender o processo de adsorção destas moléculas e testar a extensividade das propriedades encontradas em outras moléculas orgânicas que possuem o grupo  $C=O$ . Para isso, nós empregamos métodos de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da Densidade. Calculamos a energia total e modos de vibração para os diversos modelos estudados e os resultados concordam com o processo de adsorção previsto experimentalmente para o VAA [37]. Além disso, nós apresentamos imagens de microscopia de tunelamento (STM) teóricas e uma análise das mudanças na estrutura eletrônica do silício sob a adsorção de VAA e AAc.

## 2.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos, o sucesso no estudo de propriedades intrínsecas de sistemas orgânicos resultou na busca de novos dispositivos com as características inerentes a estes materiais. A diversidade de propriedades que tornam os materiais orgânicos tão atraentes é exemplificada pelos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) que foram capazes de acessar o espectro completo na região do visível[38]. Além das aplicações tecnológicas, o crescimento do estudo relacionado às interações orgânicas-inorgânicas em superfícies semicondutoras está relacionado a seus aspectos fundamentais. O estudo de moléculas multifuncionais se destina à descrição da competição e seletividade observadas entre as reações de superfície. Moléculas bifuncionais, como o ácido vinilacético (VAA)  $C_4H_6O_2$  e o ácido acrílico (AAc)  $C_3H_4O_2$ , têm atraído um grande interesse, principalmente devido ao fato de tais sistemas oferecerem uma variedade de combinações possíveis de cobertura, dependendo do substrato, e uma subsequente reação com outras moléculas.

O ácido acrílico, também conhecido como ácido propenóico, e o ácido vinilacético, também chamado ácido butenóico, são monômeros típicos que contêm tanto o grupo vinil ( $H_2C=CH-$ ) quanto o carboxílico ( $-COOH$ ), permitindo seus usos em uma variedade de sistemas.

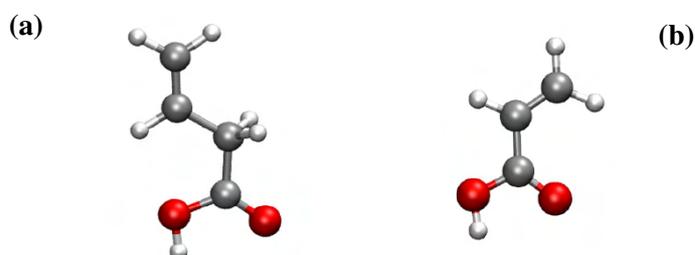


Fig. 2.1 – Representação das moléculas orgânicas: ácido vinilacético (a) e ácido acrílico (b), em fase gasosa, onde a esfera vermelha representa átomos de O, a cinza de C e a branca de H.

O AAc e sua forma polimérica foram usados por Li e Ruckenstein [39] para obter uma boa estabilidade da fotoluminescência de nanocristais de silício em solução aquosa. Tais sistemas seriam empregados em bio-imagem. A bifuncionalidade do VAA foi usada por Hoare e Pelton [40] para construir microgéis sensíveis à temperatura [40]. Eles desenvolveram microgéis copolimerados de ácido vinilacético/N-isopropilacrilamida que contém grupos funcionais de ácido carboxílico localizados na superfície do microgel. Eles sugerem que esta nova configuração seria ideal para aplicações como: separadores biomoleculares, diagnósticos médicos e carreadores de drogas. Um outro sistema de carreamento usando VAA foi proposto por Hillery *et al* [41]. Eles construíram uma droga nanoparticulada co-polimérica onde o VAA se liga ao LHRH (*luteinizing hormone releasing hormone*), um protótipo de hormônio humano.

Recentemente uma outra investigação sobre a reatividade dos grupos funcionais do VAA foi realizada por Han-Na Hwang *et al* [37]. Eles estudaram a adsorção do VAA em superfície de silício por difração de elétrons de baixa energia, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X e espectroscopia de fotoemissão de radiação *synchrotron*. Os dados experimentais sugerem que o grupo carboxílico do VAA quebra uma ligação resultando na configuração final  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}$  e H ligados aos átomos do dímero da superfície de silício Si--Si.

### 2.3 - METODOLOGIA

A superfície de Si (001) foi modelada em uma geometria de supercélula com seis camadas de Si e uma região de vácuo equivalente a oito camadas atômicas. A unidade celular para a superfície (2 X 2) tem como vetores de base:  $\mathbf{a}_1=a(1,1,0)$  e  $\mathbf{a}_2 = a(-1,1,0)$ . O valor teórico da constante de rede do cristal de Si  $a$  foi usado nos cálculos

da superfície. No lado de cima da supercélula, nós posicionamos as moléculas de VAA ou AAc em diferentes configurações. No lado de baixo, a superfície é passivada por átomos de hidrogênio arranjados de forma a completar as ligações tetraédricas do Si. Além disso, para os cálculos da energia de adsorção, nós posicionamos uma única molécula de VAA (AAc) ao centro de uma caixa de 22 Å de aresta. A interação elétron-íon entre os átomos de Si, C, O, e H é descrita por potenciais *Projector Augmented Wave* (PAW)[42][43] (discutidos no item 1.7) e as energias de troca e correlação elétron-elétron foram consideradas usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA-PBE)[23] aplicada à teoria do funcional da densidade (item 1.6). A distribuição eletrônica gaussiana nos níveis de energia foi escolhida com o intuito de simularmos uma temperatura diferente de 0K no sistema. Os orbitais de partícula única são expressos em uma base de ondas planas com corte da energia cinética em 400 eV, enquanto o corte para as cargas de augmentação é de 460 eV. O aumento do corte de energia para 450 eV não altera os parâmetros estruturais por mais de 0.4%. A diferença entre os valores da energia total calculada usando as duas expansões de onda é menor que 0.1%. Para o conjunto de pontos especiais da zona de Brillouin (item 1.8), apenas um ponto  $\{\mathbf{k}\}$  foi usado nos cálculos da molécula livre, enquanto quatro pontos especiais  $\{\mathbf{k}\}$  são considerados para o caso da superfície. Os graus de liberdade eletrônicos e iônicos são relaxados pela utilização do pacote *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP)[44]. Assumimos que os átomos estão relaxados quando as forças de atuação nos íons são menores que 0.005 eV/Å.

Os caminhos mais prováveis e energias previstas da fase gasosa da molécula para os estados adsorvidos foram obtidos usando o método *nudged elastic band* (NEB)[45],[46], implementado no VASP. Todos os caminhos de difusão de energia NEB foram calculados considerando o mesmo número de pontos  $\{\mathbf{k}\}$  e energia de corte usados na minimização de energia. Este método visa à identificação

do caminho de mínima energia (MEP) na transição de um grupo de átomos de uma configuração para outra. Tais caminhos são freqüentemente usados para definir a “coordenada de reação” [47] em transições como as reações químicas, mudanças em conformações moleculares ou processos de difusão em sólidos. A máxima energia potencial ao longo do MEP informa a barreira de energia de ativação, uma quantidade de importância central para estimar a taxa de transição entre os estados estudados. Consideramos que esta taxa de transição e a barreira térmica seguem o padrão fenomenológico na forma da equação Arrhenius [48],[49].

$$-\frac{d[M]}{dT} = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2.1)$$

onde  $[M]$  é a concentração de moléculas,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura do sistema.

O método NEB se baseia na consideração de uma força total atuante no sistema como o parâmetro indutor da transição entre estados [46]. Esta força é decomposta em duas partes, que representam: o gradiente da energia e a outra, uma força restauradora. Esta última simula o mínimo local, ou seja, no caso em que haja um estado com energia maior que o fundamental, mas menor que a barreira, o sistema tende a recuperar o estado de menor energia. Deste modo, a força total é:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i) + \vec{F}_1^S, \text{ onde} \quad (2.2)$$

$$\vec{F}_1^S = k_{i+1}(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) - k_i(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}) \quad (2.3)$$

A implementação desta equação acarreta em um deslocamento nos valores de energia devido ao acoplamento da componente perpendicular da força elástica e da componente  $\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)$  paralela ao caminho. Para se contornar esta imprecisão, as componentes perpendicular da força elástica e a paralela da  $\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)$  são desprezadas [45],[46].

$$\vec{F}_i^0 = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)\Big|_{\perp} + \vec{F}_i^S \cdot \hat{t} \hat{t} \Big|_{\parallel} \quad (2.4)$$

Estas projeções de força desacoplam a dinâmica de caminho de uma particular seqüência de imagens. A força elástica não interfere na relaxação das imagens perpendiculares ao caminho e a configuração relaxada das imagens satisfaz a restrição de  $\bar{\nabla}V(\bar{R}_i) = 0$  na posição de MEP.

A energia de adsorção,  $E_{conf}^{ads}$ , para as moléculas de VAA ou AAc foi calculada a partir da equação:

$$E_{conf}^{ads} = E_{ref} - E_{conf} \quad (2.5)$$

onde  $E_{conf}$  é a energia total para a configuração considerada,  $E_{ref}$  é a energia total para a superfície livre Si(001)--(2 X 2) adicionada da energia total para as moléculas livres de VAA ou de AAc em uma caixa com 22 Å de aresta. As geometrias de adsorção foram usadas para calcular os modos vibracionais de zona central com o esquema do fônion congelado [50]. O método consiste no cálculo da segunda derivada da energia, com relação às posições, gerando uma matriz chamada Matriz Hessiana. Nesta matriz, os autovalores da equação de movimento oscilatório são os modos de vibração.

Para calcular a matriz Hessiana, usa-se o método das diferenças finitas, isto é, cada átomo é deslocado em relação ao eixo de coordenadas cartesianas e, pelo cálculo das forças, a matriz Hessiana é determinada. Somente as freqüências do ponto central (ponto-  $\Gamma$ ) são calculadas.

Para obtermos a estrutura adsorvida mais provável, utilizamos a dinâmica molecular implementada no pacote VASP utilizando o formalismo do algoritmo do gradiente conjugado. Neste esquema, uma série de configurações iniciais, não relaxadas, foi submetida à busca do estado de menor energia, cujas estruturas finais são discutidas na próxima seção.

Como um estudo complementar, simulamos as imagens STM das estruturas adsorvidas mais prováveis. Uma imagem STM representa o mapa da

densidade de probabilidade de tunelamento dos estados eletrônicos perto no nível de Fermi. Para obtê-la, nós empregamos o formalismo Tersoff-Hamann [51]. Neste esquema, encontram-se expressões analíticas simples para a corrente de tunelamento em condições de aplicação de pequenas voltagens ( $\sim 10\text{mV}$ ) e baixas temperaturas.

Partindo de simplificações algébricas (como a consideração da simetria esférica para a função de onda na ponta de prova, e decaimento exponencial da densidade de probabilidade de todas as funções de onda a grandes distâncias do núcleo), obtém-se uma corrente de tunelamento com um decaimento exponencial em  $d$  (distância entre a superfície e a ponta de prova) e uma dependência linear com a voltagem de aplicação  $V$ , conforme descrito na equação 2.6.

$$I_t \propto V \exp\left[-\frac{\sqrt{8m_e\phi}}{\hbar} d\right] \quad (2.6)$$

onde  $I_t$  é a corrente de tunelamento,  $V$  é a voltagem aplicada,  $m_e$  é a massa do elétron,  $\phi$  é a função trabalho da superfície,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ .

Este resultado sugere que somente orbitais moleculares que estão perto da ponta de prova têm uma contribuição significativa. Além disso, a condição de participação destes orbitais no processo de tunelamento é possuírem uma energia próxima à energia de Fermi.

## 2.4 - RESULTADOS

### 2.4.1 - Resultados Preliminares

Nesta seção, apresentamos resultados de cálculos de superfícies e estruturas cristalinas já conhecidas para nos certificarmos de que eles apresentam boa concordância com os relatados na literatura. Para o cristal perfeito de silício,

nossos cálculos de primeiros princípios forneceram os valores 5,42Å para a constante de rede no equilíbrio ( $a_0$ ), 0,86 GPa para o *bulk modulus* (BM), e 4,39 eV para a energia de coesão, todos em boa concordância com os valores experimentais apresentados na Ref.[52]. A constante de rede teórica obtida para o cristal de silício foi usada para os cálculos de superfície. A superfície livre Si(001)(2 X 2) é caracterizada por dímeros Si--Si alternadamente inclinados, i.e. um dos componentes do dímero está na posição mais alta que o outro, mas os componentes dos dímeros vizinhos apresentam uma direção com inclinação oposta.

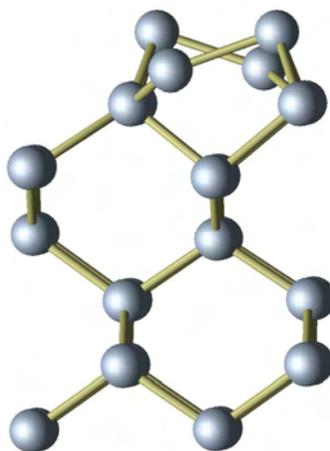


Fig. 2.2 – Representação esquemática da reconstrução da superfície livre do Si (001). Na reconstrução (2x2) fica evidente que os dímeros são dispostos alternadamente.

A inclinação dos dímeros permite a transferência de carga do átomo mais baixo (que apresenta uma ligação planar ou  $sp^2$ ) para o de cima (que tem uma ligação piramidal ou  $s^2p^3$ ). Assim, o átomo de Si mais baixo apresenta deficiência de carga eletrônica enquanto o Si mais alto apresenta excesso de carga eletrônica. Nossos cálculos corroboram com este modelo: o dímero de Si--Si possui um comprimento de ligação de 2,30 Å e um *buckling* vertical de 0,73 Å, indicando um ângulo de inclinação

equivalente a  $17,8^\circ$ .

Para testar a transferibilidade dos potenciais PAW atômicos construídos para o carbono, nitrogênio e hidrogênio (que são os principais elementos das moléculas orgânicas), nós realizamos cálculos adicionais. Para o diamante cúbico, nós obtivemos 3,60 (3,57) Å, 4,53 (4,42) GPa e 7,28 (7,37) eV para a constante de rede cúbica, *bulk modulus*, e energia de coesão, respectivamente. Todos se aproximam dos valores experimentais [52] entre parênteses.

O comprimento de ligação da molécula de água, O--H de 0,97(0,96) Å, e ângulo de ligação H—O--H de  $104,4(104,4)^\circ$ , também estão em excelente concordância com os dados experimentais [52] mostrados entre parênteses. De modo análogo, para o cristal de gelo na fase Ih, nós encontramos um parâmetro de rede de 4,43 Å, que se aproxima do valor experimental de 4,50 Å para a constante de rede [53]. Apesar do nosso resultado para a energia de coesão (0,67eV) exceder o valor experimental, de 0,58 eV [54], ele está em boa concordância com outros cálculos recentes (ver Ref.[55] e referências internas).

Finalmente, os valores dos comprimentos de ligação para as moléculas de VAA e AAc para C--C, C=C, C--O, C=O, O--H, e C--H são 1,49 Å, 1,34 Å, 1,37 Å, 1,22 Å, 0,98 Å, e 1,09Å, respectivamente, em boa concordância com os valores experimentais geralmente encontrados para moléculas orgânicas [52].

#### 2.4.2 - Adsorção de AAc e VAA na superfície de Si(2 X 2)(001)

Sabe-se que, a baixas temperaturas, a superfície (001) do silício exibe uma reconstrução c(4 X 2). No entanto, o limite de resolução temporal das medidas não permite a percepção de troca de carga entre os átomos do dímero. Esta troca proporciona um rápido movimento oscilatório, à temperatura ambiente, criando a

impressão de uma reconstrução (2 X 1) para a superfície [56]. Apesar da maioria dos experimentos serem realizada de forma que somente a reconstrução (2 X 1) é observada, nós consideramos uma reconstrução (2 X 2) para a superfície com o intuito de estabelecer claramente o papel da interação inter-dímeros na adsorção do VAA e do AAc.

A interação do VAA e do AAc com a superfície de silício (001) foi investigada considerando uma série de sítios de adsorção possíveis. Como muitas das estruturas testadas são energeticamente instáveis, no presente trabalho nós vamos focalizar nossa atenção somente nas estruturas adsorvidas obtidas via processo exotérmico, i.e. quando o sistema adsorvido tem uma energia menor em comparação aos seus precursores: a molécula livre e a superfície livre de silício (001). Nós determinamos as geometrias de equilíbrio do VAA e do AAc adsorvidos na superfície de Si(001) para:

- dissociação da ligação OH no grupo carboxílico, i.e.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COO}$  (ou  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}$ ) e subsequente adsorção do H e da molécula à diferentes componentes do dímero como na Fig.2.2(a) (referenciado como dis).
- a ligação molecular em um dos lados do dímero de Si, i.e. VAA (ou AAc) como na figura Fig.2.2(b) (referenciado como mol).
- dissociação do radical OH, i.e.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}$  (ou  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}$ ) como na figura Fig.2.2(c), e referenciado como  $\text{diss}_{\text{[OH]}}$ .
- dissociação do radical carboxílico, i.e.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$  (ou  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ) e COOH ligados a diferentes componentes do dímero, como na Fig.2.2(d), e referenciado como  $\text{diss}_{\text{[carb]}}$ .

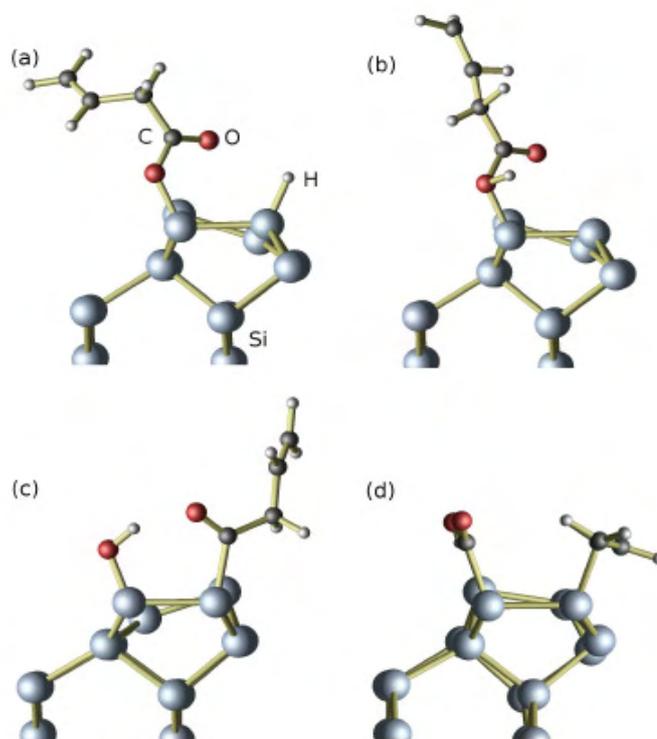


Fig. 2.2 – Representação esquemática dos modelos de adsorção para o VAA e (AAc) em Si(001)(2 X 2) (a) dissociado, i.e.  $H_2C=CH-CH_2-COO$  (ou  $H_2C=CH-COO$ ) e H ligados a diferentes componentes do dímero, (b) molecular, i.e. VAA (ou AAc) ligados a um átomo do dímero de Si), (c) dissociação do radical OH, i.e.  $H_2C=CH-CH_2-CO$  (ou  $H_2C=CH-CO$ ) e OH ligados a diferentes componentes do dímero), e (d) a dissociação do radical carboxílico, i.e.  $H_2C=CH-CH_2$  (ou  $H_2C=CH$ ) e COOH ligados a diferentes átomos do dímero.

A energia de adsorção dos modelos possíveis, para a interação do VAA (ou AAc) com a superfície do Si(001)-(2 X 2), são resumidas na tabela 2.1. As simulações sugerem que o modelo dissociativo de adsorção (diss), mostrado na Fig.2.2(a), é energeticamente mais favorável que o estado molecular (mol) (Fig.2.2(b)) por 2,28 eV para o VAA e 2,36 eV para o AAc.

Nossos cálculos de primeiros-princípios também mostraram que o sistema adsorvido molecularmente é 0,01 (0,03) eV mais estável que o sistema composto pela

superfície de silício livre e a molécula de VAA (AAc) na fase gasosa, sugerindo que o sistema molecularmente adsorvido corresponde a uma configuração metaestável. Tal verificação está de acordo com observações experimentais de adsorção seletiva do grupo carboxílico com dissociação do VAA em R--COO--Si e H--Si na superfície de silício, sob baixa exposição de cobertura [37], à temperatura ambiente.

Estruturas	(a)	(b)	(c)	(d)
VAA	-2,28	-0,01	-2,19	+0,94
AAc	-2,36	-0,03	-2,20	+1,01

Tab. 2.1 - Energias de adsorção (em eV) para os modelos estudados do VAA (ou AAc) na superfície de Si(001)--(2 X 2) apresentados na Fig.2.2: (a) dissociado, (b) molecular, (c) dissociação do radical OH e (d) a dissociação do radical carboxílico. Valores negativos indicam um processo exotérmico.

A Fig. 2.3 é uma representação esquemática de caminhos de reação possíveis para os processos de adsorção, obtidos via método NEB. As barreiras térmicas foram estimadas seguindo a modelagem fenomenológica na forma da equação de Arrhenius [48], com a escolha do fator A entre  $10^{13}$  -  $10^{15}$  s<sup>-1</sup>, e considerando a dissociação completa dos reagentes em produtos, i.e., todas as moléculas dissociadas em H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-COO (ou H<sub>2</sub>C=CH-COO) e H ligados em diferentes componentes do dímero.

Nossos resultados indicam que a adsorção molecular é possível e ocorreria a coberturas mais altas, quando duas moléculas de VAA são adsorvidas em ambos os lados de dímeros de Si, ou a baixas temperaturas onde a energia de ativação (em torno de 150 K) levaria o sistema para o estado de quemissorção dissociativo. Uma barreira de energia similar (0,31 eV ou 110 K) foi encontrada para a adsorção molecular do AAc. A dissociação em ambos os casos acontece com uma barreira de

energia muito pequena, correspondendo a uma ativação térmica menor que 50K. Isso é consistente com o modelo experimental dissociativo do VAA a temperatura ambiente descrito por Hwang *et al* [37] e é coerente com os canais de dissociação preditos por Chowdhury [57].

No entanto, deve-se enfatizar que a aplicação dos pseudopotenciais e da teoria do funcional da densidade resultam em uma subestimação da energia de ativação. O grau de subestimação é muito dependente do sistema, e foi encontrado como sendo da ordem de 10 kcal/mol para o Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> em um modelo de dessorção do H<sub>2</sub> em Si(001) [58]. Assim, os valores numéricos apresentados aqui devem ser considerados com cuidado. Além das limitações inerentes ao modelo, deve-se ter em mente que as barreiras de energia são estimadas considerando que todas as moléculas são adsorvidas na superfície. Também a predição dos caminhos de reação não necessariamente corresponde às reações observadas experimentalmente, visto que a existência de mínimos locais pode ter um papel decisivo neste processo. Assim, nossa previsão do caminho dissociativo deve ser considerada como uma descrição geral da reação.

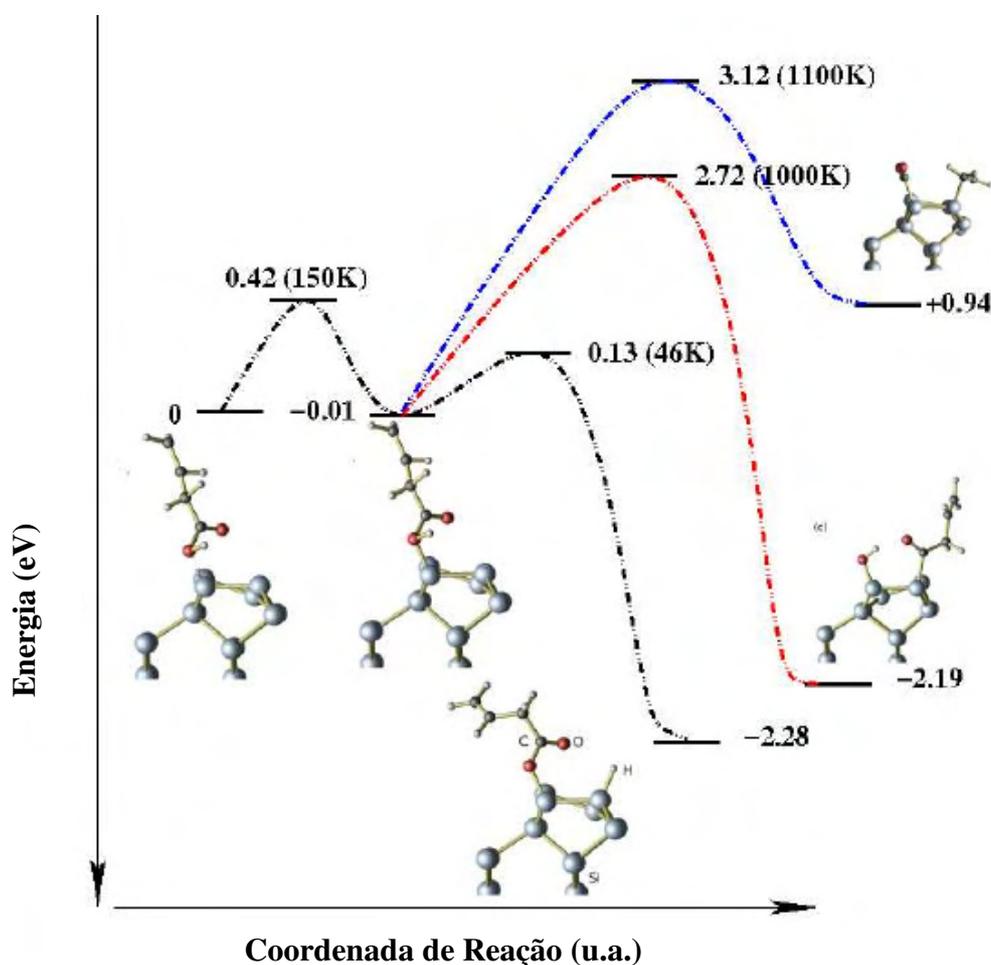


Fig. 2.3 - Esquema do diagrama de energia de superfície para modelos de adsorção possíveis de uma única molécula de VAA sobre a superfície de Si(001):(2 X 2). Os valores entre parênteses correspondem ao intervalo de temperatura de ativação para as correspondentes energias de ativação (sem correções de ponto zero).

Em um estudo subsequente, nós investigamos a possibilidade de adsorção de uma segunda molécula de VAA (ou AAc) (cobertura de 1 monocamada). Nossos dados indicam que a adsorção de uma segunda molécula em um dímero de Si-Si vizinho resulta em um ganho de energia muito próximo do observado para a primeira molécula: em torno de 2,1 eV.

As barreiras de difusão calculadas (145 e 70 K para a adsorção molecular e processo de dissociação, respectivamente) também são muito similares às aquelas obtidas para cobertura de 0,5 monocamada. Tal observação sugere que a adsorção de uma segunda molécula é tão provável quanto a adsorção de uma única molécula e está de acordo com os dados experimentais obtidos por Hwang *et al* [37].

Da tabela 1, podemos avaliar que existe ao menos uma outra possibilidade de reação envolvendo a formação do radical OH e um grupo CO—R, tanto no caso de adsorção do VAA quanto do AAc. No entanto, as barreiras de energia dos caminhos de reação descartam esta possibilidade. Isto se deve ao fato desta dissociação envolver uma energia de ativação em torno de 1000 K para ambos.

Como mais uma alternativa de investigação, nós avaliamos a reação de cicloadição [2+2], como um possível processo de adsorção. Ele é um mecanismo bem conhecido, envolvendo a quebra de uma ligação C=C de moléculas de hidrocarbonetos não saturados e a quebra de um orbital  $\pi$  do dímero de Si—Si e a subsequente formação de uma ligação do tipo  $\sigma$  para cada par de C e Si. Um estudo recente da interação do ácido acético com a superfície de silício, de Kim e Cho [59], sugere que a atração do oxigênio carboxílico aos átomos de Si resulta na formação da configuração di- $\sigma$ , onde a ligação  $\pi$  na ligação dupla de C é quebrada para formar duas ligações  $\sigma$  novas com o dímero de Si. Os autores sugerem que as espécies quemissorvidas di- $\sigma$  podem facilmente desorver para o estado gasoso. Tal resultado corrobora com o observado experimentalmente para adsorção de ácido fórmico na superfície de silício [60] e com investigações por espectroscopia da perda de energia eletrônica com alta resolução (HREELS) (*High resolution electron energy loss spectroscopy*) sobre a adsorção de ácido benzóico [61],[62] e 4-aminobenzóico[63] na mesma superfície.

Apesar do sucesso na interpretação de cicloadição para o caso do ácido

fórmico, não se encontram evidências de uma ligação Si—C para o caso da adsorção do VAA investigada via dados de deslocamento do nível do caroço (*core level shift*) da superfície [37]. Como mais uma tentativa de estudar o modelo de cicloadição, nós testamos estruturas di- $\sigma$  híbridas e caminhos de dissociação envolvendo ligações de carbono, como apresentado na Fig.2.2(d). No entanto, em concordância com os dados experimentais disponíveis, todos os casos considerados teoricamente resultam em estruturas instáveis do ponto de vista energético, como indicado na Tabela1. Além disso, os cálculos de caminho de dissociação de algumas destas estruturas sempre envolvem barreiras de energia térmica maiores que 1000 K, como pode ser visto para a dissociação do radical (i.e.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$  (ou  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ) e  $\text{COOH}$  ligado a componentes diferentes do dímero) mostrado em Fig.2.3.

Um resultado relevante deste trabalho decorre da verificação das energias de adsorção e caminhos de reação para o VAA e o AAc. Observa-se que, para todas as estruturas consideradas, os valores de energias do VAA e do AAc são muito próximos. Esta é uma indicação de que a enlogação da cadeia orgânica não afeta decisivamente a interação do grupo carboxílico com o substrato de silício e que a interação do grupo vinílico com o substrato é provavelmente muito pequena. Desta forma podemos considerar o AAc como um protótipo para esta classe de moléculas orgânicas.

Observa-se, ainda, que sob a adsorção do VAA, tanto no modelo molecular como no dissociado, o dímero de Si alonga-se por aproximadamente 6%, passando a ter um comprimento de ligação de 2,40-2,41 Å. Por outro lado, a adsorção molecular mantém uma configuração assimétrica do dímero de Si--Si, com ângulo de inclinação de  $12,0^\circ$  enquanto que no sistema dissociado, o dímero torna-se quase simétrico, apresentando um ângulo de  $1,7^\circ$ .

A expansão do comprimento do dímero de Si, observado em nosso

trabalho para ambos os modelos, indica um enfraquecimento na ligação do dímero. Resultados similares foram obtidos para a adsorção de outras espécies, como  $\text{NH}_3$  [64] e  $\text{NF}_3$  [65] sobre a superfície de silício. Tais resultados sugerem uma redistribuição de carga, inicialmente localizada entre os dímeros, em direção às novas ligações de Si e a molécula.

Para o modelo molecular, nós calculamos um comprimento de ligação Si--O de 1,95 Å, em contraste com o valor bem menor de 1,73 Å, obtido para o modelo dissociado. O alongamento da ligação Si--O observado para o modelo molecular está provavelmente relacionado à ausência de transferência de carga do oxigênio para o silício.

Com relação à normal a superfície, a inclinação da ligação Si--O é de  $\theta=22^\circ$  para o modelo molecular, é de somente  $12^\circ$  para o modelo dissociado. Esta diferença é uma consequência direta da inclinação do dímero:  $12^\circ$  para o caso molecular, é  $1,7^\circ$  para o caso dissociado. Em outras palavras, se a inclinação do dímero de Si--Si é subtraída do  $\theta$ , então ambas inclinações são muito similares. Além disso, nós constatamos que tanto o VAA quanto o grupo  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}$  preservam a estrutura molecular quase intacta, i.e., ângulos e comprimentos de ligação dos sistemas adsorvidos são muito similares àqueles observados para a molécula livre. Isso mostra que a interação do dímero se restringe ao primeiro átomo do grupo funcional e, concluímos mais uma vez, que a alongação da molécula pela adição de -CH- não altera significativamente o processo de adsorção.

Quando o modelo dissociado é considerado, o H adsorvido por outro componente do dímero de Si está a uma distância de 1,51 Å, exatamente o mesmo valor é obtido para a adsorção da molécula de amônia [64]. O mesmo nível de concordância foi observado para o ângulo de inclinação do Si--H:  $\varphi = 20,7^\circ$  com relação à superfície normal. Nossos dados estruturais também são consistentes com

as observações teóricas de Kim e Cho [59] para a adsorção de ácido acético na superfície de silício.

Para calcular os modos ópticos, uma matriz Hessiana com dimensão de 42 X 42 (36 X 36) para o VAA (AAc) é utilizada. A partir de seus autovalores e auto-funções, identificamos os modos que descrevem um caráter pronunciado de superfície. Os resultados dos nossos cálculos e dados experimentais disponíveis na literatura, para os modelos de adsorção molecular e dissociado, assim como os dados para as moléculas de VAA e AAc nos estados gasosos, são apresentados na tabela 2.2.

	Fase Gasosa			Molecular		Dissociada		Diss. OH	
	VAA	AAc		VAA	AAc	VAA	AAc	VAA	AAc
	Teórico	Teórico	Exp.	Teórico	Teórico	Teórico	Teórico	Teórico	Teórico
O-H <sub>s</sub>	3702	3612		3452	3405			3378	3300
C-H <sub>as</sub>	3180	3192	3112	3181	3250	3166	3185	3173	3152
C-H <sub>s</sub>	3131	3104	3076	3108	3112	3091	3123	3107	3080
Si-H <sub>s</sub>						2151	2147		
C=C <sub>op</sub>	1749	1776	1728	1817	1789	1696	1667	1657	1694
C=C <sub>ip</sub>	1651	1637	1660	1660	1646	1615	1623	1613	1593
CH <sub>scissors</sub>	1411	1389	1434	1411	1418	1412	1395	1414	1397
CH <sub>bend</sub>	1376	1368	1388	1391	1398	1363	1363	1356	1357
OH <sub>bend</sub>	1296	1307	1296	1295	1311	1285	1268	1288	1256
Si-O <sub>s</sub>				1101	1103	1214	1239	1280	1187
C-C <sub>ip</sub>	1201	1154	1232	1111	1147	1178	1010	1177	1078
CH <sub>2rock</sub>	1098	1055	1069	1027	1012	1080	996	1098	1000

s=simétrico, as=antisimétrico, op=fora de fase, ip=em fase.

Tab. 2.2 – Modos vibracionais calculados para os modelos de adsorção do VAA (ou AAc) sobre o Si(001)--(2 X 2): molecular (i.e. VAA (ou AAc) ligados em um lado do dímero de Si), dissociado (i.e. H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-COO (ou H<sub>2</sub>C=CH-COO) e H ligados a diferentes componentes do dímero e a dissociação do radical OH (i.e. H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-CO (ou H<sub>2</sub>C=CH-CO) e OH ligados a diferentes componentes do dímero). Nossos resultados teóricos para a molécula livre de VAA (ou AAc) e os dados experimentais disponíveis(exp) [66] para o AAc são apresentados.

Todos os valores são em cm<sup>-1</sup>.

Para a molécula livre de AAc, nossos cálculos das frequências de vibração concordam com os valores experimentais [66], sugerindo que os cálculos apresentados realmente descrevem bem os sistemas estudados. Vale salientar, ainda, que ambos os modos de vibração dos modelos molecular e dissociados de adsorção possuem valores próximos dos calculados para as moléculas gasosas. Como esperado, as principais diferenças são observadas para as ligações oxigênio interagindo com os dímeros de silício. A partir desta verificação, nós entendemos que uma investigação experimental das propriedades dinâmicas dos primeiros estágios da interação do VAA e do AAc com a superfície de silício seria de grande valor na validação dos caminhos de adsorção discutidos no presente trabalho.

O próximo passo do nosso estudo foi simular imagens STM para os modelos de adsorção molecular e dissociativo, com o intuito de investigar se realmente os domínios mistos (com adsorção molecular e dissociativo) poderiam coexistir na superfície de silício. A Fig.2.4 mostra as imagens STM teóricas obtidas para uma voltagem aplicada de -2,0 eV para estados ocupados do sistema VAA:Si(001)--(2 X 2) considerando os modelos de adsorção molecular (esquerda) (i.e. AAc ligado a um lado do dímero de Si), dissociado (direita) (i.e.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COO}$  e H ligados a diferentes componentes do dímero). A reconstrução (2 X 2) é facilmente identificada em todas as imagens teóricas. Tal qualidade de imagem não é verificada em resultados experimentais já que, em contraste com as condições experimentais, na nossa simulação os valores de corrente de tunelamento são considerados e representados por uma luminosidade diferente. Considerando as regiões brilhantes, somente as regiões adsorvidas e os dímeros de Si--Si podem ser identificados.

VAA e AAc são muito similares, e para ilustrar este fato, nós mostramos na Fig.2.4, o modelo de adsorção molecular para o AAc (esquerda) e o modelo

dissociativo para o VAA (direita). As diferenças entre as duas imagens da simulação STM são muito pequenas. Apesar de sabermos que o STM é uma técnica de análise de superfícies muito poderosa, é aceito que a análise estrutural baseada em imagens STM deve ser interpretada com muito cuidado. Sabe-se que a imagem STM deve ser interpretada como uma manifestação de uma estrutura eletrônica perto do nível de Fermi e não necessariamente uma geometria atômica da superfície [50]. Assim, nós acreditamos que as imagens STM não são suficientes para distinguir se as estruturas moleculares e dissociadas podem coexistir em um padrão misto.

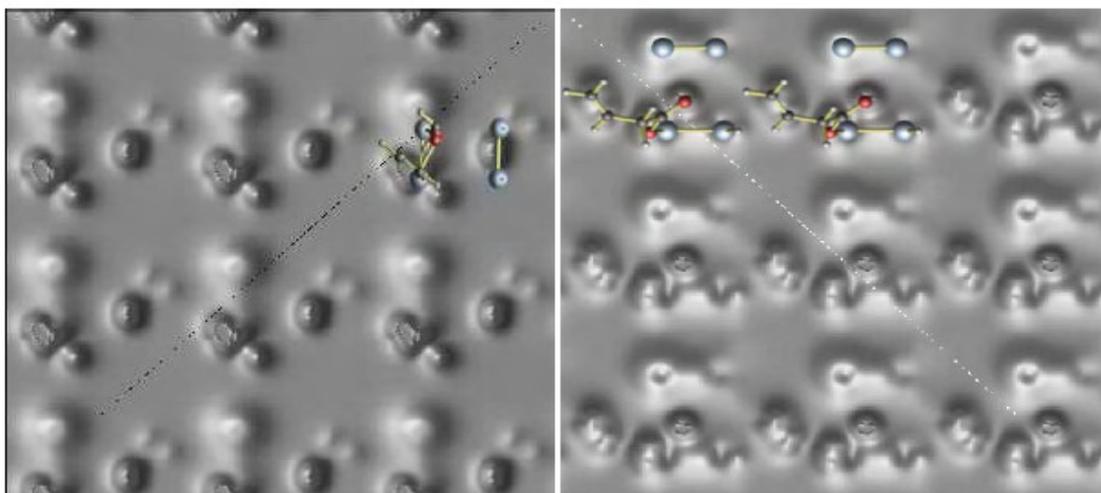


Fig. 2.4 – Imagem STM obtida para uma voltagem aplicada de  $-2,0$  V para os modelos de adsorção molecular (esquerda) e dissociativo (direita) do AAc e do VAA, respectivamente. Uma representação esquemática do sistema adsorvido é também apresentada.

Finalmente, nós estudamos as mudanças na estrutura eletrônica do substrato de silício sob a adsorção do VAA e do AAc. A figura 2.5 mostra a densidade de estados eletrônicos (DOS) para a superfície livre Si(001):(2 X 2) e para o mesmo sistema, depois da sua interação com a molécula de VAA, considerando somente o modelo dissociativo. Para fazer uma análise das mudanças na estrutura eletrônica, nós consideramos a adsorção de uma monocamada cheia, i.e. uma molécula de VAA

por dímero de silício. O espectro sugere que a superfície de silício é passivada sob a adsorção do VAA, pois os estados de superfície localizados no meio da região proibida de energia somem. O mesmo espectro sugere que a adsorção do VAA induz novos estados de superfície logo abaixo do nível de Fermi.

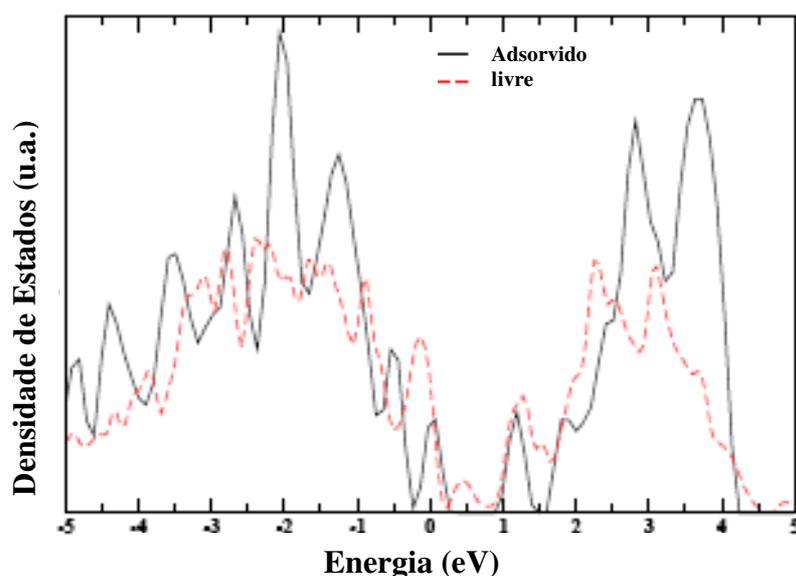


Fig. 2. 5 – Densidade de estados eletrônicos (DOS) para a superfície livre do Si(001)--(2 X 2) (linha pontilhada) e para uma monocamada de molécula adsorvida (i.e. uma molécula de VAA por dímero de Si) no modelo de adsorção dissociado (linha cheia).

Da figura 2.6 verifica-se que estes novos estados eletrônicos estão relacionados ao VAA, já que a densidade de carga do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) está concentrada não somente abaixo do dímero de Si, mas também ao redor dos átomos de oxigênio. Nós gostaríamos de enfatizar que, para melhor visualizar as figuras de contorno de densidade, somente uma molécula de VAA é mostrada. O efeito de passivação da superfície, que segue o processo de adsorção dissociativa, já foi observado para moléculas inorgânicas [64] e orgânicas

mesmo considerando grupos com radicais diferentes [67],[68]. Um resultado similar (não mostrado aqui) foi obtido para o sistema de AAc adsorvido. Essa é uma outra indicação de que a interação de ambas as moléculas com a superfície de silício é muito similar.

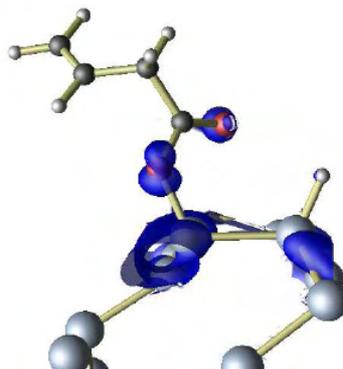


Fig. 2.6 – Imagem da densidade de carga para o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o modelo de adsorção dissociado do VAA sobre a superfície de Si (001). Por simplicidade, somente uma molécula de VAA é mostrada. O desenho está no plano [001]-[110]. O valor do contorno está em unidades de  $10^{-3}$  elétrons por célula unitária.

## 2.5 - CONCLUSÃO

- O modelo dissociativo de adsorção, i.e, a dissociação da ligação OH no grupo carboxílico ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COO}$  (ou  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}$ ) e subsequente adsorção do H e da molécula à diferentes componentes do dímero), é energeticamente mais favorável que as demais estruturas testadas.
- O sistema molecularmente adsorvido corresponde a uma configuração metaestável.
- O cálculo do caminho de reação apresenta uma barreira de 150K para a adsorção molecular e de 50K para a adsorção dissociada.

- A adsorção de uma segunda molécula é tão provável quanto à adsorção de uma única molécula.
- As quatro conclusões anteriores são consistentes com os resultados experimentais obtidos por Hwang *et al* [37].
- A semelhança dos resultados obtidos para a adsorção da molécula de VAA e de AAc mostra que a alongação da cadeia orgânica não afeta decisivamente a interação do grupo carboxílico com o substrato de silício e a interação do grupo vinílico com o substrato é pequena. Por isso, consideramos o AAc como um protótipo para esta classe de moléculas orgânicas.
- Os valores dos modos de vibração são calculados e as principais diferenças se manifestam nos modos relacionados à ligação do O com Si. Os demais modos se mantêm semelhantes aos das moléculas livres.
- Calculamos as imagens STM como um dado que pode ser útil para comparação com resultados experimentais que possam vir a ser obtidos.
- O espectro DOS sugere que a superfície de silício é passivada pela adsorção das moléculas, pois estados de superfície do meio da região proibida de energia desaparecem. Também verificamos que a adsorção das moléculas induz novos estados de superfície logo abaixo do nível de Fermi.

## *CAPÍTULO 3*

### *ADSORÇÃO DA MOLÉCULA ORGÂNICA CICLOPENTENO EM InP(001): ANÁLISE ESTRUTURAL E ÓPTICA DO SISTEMA ADSORVIDO E DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DAS COMPONENTES INIBIDORAS E CONTRIBUINTES PARA A ADSORÇÃO.*

#### *3.1 – INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO*

Neste capítulo apresentamos um estudo acerca da adsorção da molécula orgânica ciclopenteno em superfície semicondutora de fosfato de índio InP(001). Uma breve revisão teórica na seção 3.2, traz os principais resultados publicados recentemente. A seção 3.3 contém um detalhamento do modelo de superfície adotado por nós e da metodologia utilizada, como a obtenção do espectro de reflectância anisotrópica. Os nossos resultados são apresentados na seção 3.4. Esta seção é dividida em 2 partes mais relevantes:

- Na parte 1, iniciamos nossa investigação caracterizando a molécula de ciclopenteno na fase gasosa e a superfície livre de InP(001) com reconstrução (2x4)-dímero-misto. Em seguida, testamos uma série de configurações

possíveis para a adsorção e a partir do cálculo da energia total, obtivemos a estrutura mais provável. Após determinarmos esta estrutura, calculamos o Espectro de Reflectância Anisotrópica (RAS) deste sistema, considerado uma ferramenta muito poderosa na comprovação da estrutura geométrica resultante. Também realizamos um estudo do deslocamento dos níveis de caroço, fundamental na sugestão da adsorção de uma segunda molécula na estrutura. Os nossos resultados são um material relevante para subsidiar os dados experimentais do grupo de física de superfícies da Technische Universität Berlin, com o qual temos uma colaboração. Os dados medidos são apresentados neste trabalho apenas com o intuito de corroboração dos nossos cálculos, vale enfatizar que nós não participamos da investigação experimental.

- Na parte 2 prosseguimos nossos estudos a fim de descrever detalhadamente o processo da adsorção da molécula de ciclopenteno na superfície de InP(001) e caracterizar os elementos relevantes do processo de adsorção. Para tanto, alteramos a composição química e a geometria do dímero no qual a molécula é depositada e testamos a adsorção do ciclopenteno em outras reconstruções de InP(001), modificando a estequiometria da superfície. A obtenção da função que rege a energia de adsorção do sistema permitiu a avaliação quantitativa das componentes principais que contribuem e inibem a adsorção. Obtivemos que a função que determina a energia de adsorção do processo de adsorção do ciclopenteno sobre o InP(001) é:

$$(E_{lig} - \Delta E_{Sup}) = a + bE_{ads} \quad \text{com} \quad , \quad \mathbf{a = -2,26eV} \quad \mathbf{e} \quad \mathbf{b = 1},$$

onde  $E_{lig}$  e  $\Delta E_{Sup}$  são a energia de ligação e energia de deformação da superfície. Também estudamos o caso da adsorção de uma segunda molécula e avaliamos o caso de adsorção em seqüência e adsorção simultânea. Para esta última

situação, obtivemos a equação:

$$E_{ads} = E_{lig}(sítio1) + E_{lig}(sítio2) - \Delta E_{sup} - 2\Delta E_{mol},$$

onde  $\Delta E_{mol} = 2,6eV$  para a molécula de ciclopenteno.

### 3.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo investigamos a interação da molécula ciclopenteno ( $C_5H_8$ ) com a superfície semicondutora de fosfato de índio (InP). A escolha da molécula se deve ao fato do ciclopenteno ser considerado um protótipo muito bom para o estudo da adsorção de moléculas orgânicas, particularmente os hidrocarbonetos, sobre superfícies semicondutoras. O ciclopenteno possui ligações típicas como as duplas C=C e simples C-C, bem como, C-H. Assim, é possível estudar alterações em orbitais, como  $\sigma$  e  $\pi$  da molécula, devido ao processo de adsorção sobre as superfícies. De fato, é bem conhecido na literatura, que a molécula de ciclopenteno interagente com dímeros de Si da superfície (001) é caracterizada por um processo de cicloadição [2+2] [69],[70],[71]. Neste processo, duas ligações  $\pi$  provenientes do C=C e do Si=Si são quebradas e duas novas ligações  $\sigma$  Si-C são formadas. Além disso, tais estudos mostram que a caracterização do processo de adsorção do ciclopenteno sobre o Si pode ser estendido para outros hidrocarbonetos como ciclohexano e 1,4-cyclohexadieno [71]. Este resultado indica novamente que o ciclopenteno é uma molécula considerada um protótipo para os outros hidrocarbonetos.

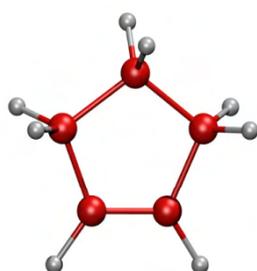


Fig. 3.1 – Representação esquemática da molécula ciclopenteno (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>).

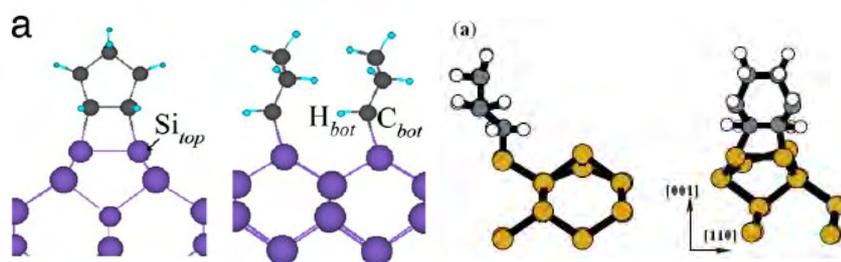


Fig. 3.2 - Comparação do processo de adsorção do ciclopenteno, à esquerda (S. Y. Quek et al ) [69], e do ciclohexano à direita (Ferraz et al) [71].

Apesar de se observar um grande volume de artigos sobre a adsorção do ciclopenteno em Si, poucos estudos a respeito da interação de moléculas orgânicas em superfícies de materiais do tipo III-V são encontrados. Além do interesse no estudo da interação do carbono com os átomos de índio e fósforo, a estequiometria da superfície de InP é uma variável que permite diferentes tipos de reconstruções diferentes, as quais podem ser um substrato para adsorção [72]. Assim, a reconstrução é um parâmetro flexível que se pode acessar de acordo com as propriedades que se quer obter. Teoricamente, de acordo com o diagrama de fases, mostrado na figura 3.4, que relaciona a energia da superfície com o potencial químico, para amostras ricas em fósforo, a reconstrução 2x2 com 1 dímero, (2x2)-1D, e 2 dímeros, (2x2)-2D, são as mais prováveis [72]. Estas reconstruções estão mostradas na figura 3.3.

Para amostras ricas em índio, as reconstruções chamadas alfa, beta2 e dímeros-mistos, mostradas na fig. 3.5, são outras reconstruções possíveis [72].

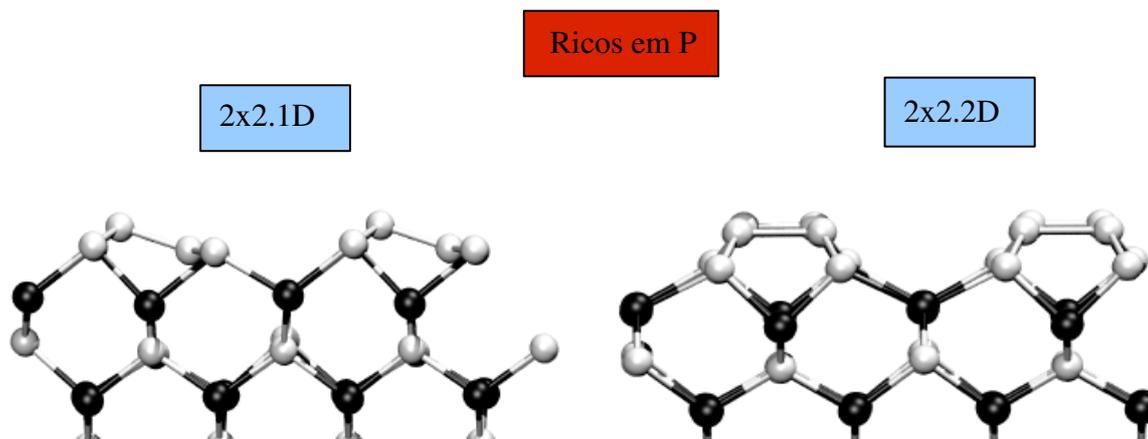


Fig. 3.3 - Representação esquemática das estruturas (2x2)-1D e (2x2)-2D, estruturas mais prováveis para amostras ricas em P. Tais reconstruções serão utilizadas no presente estudo para avaliação do processo de adsorção do ciclopenteno, onde esfera escura representa In e esfera clara representa P.

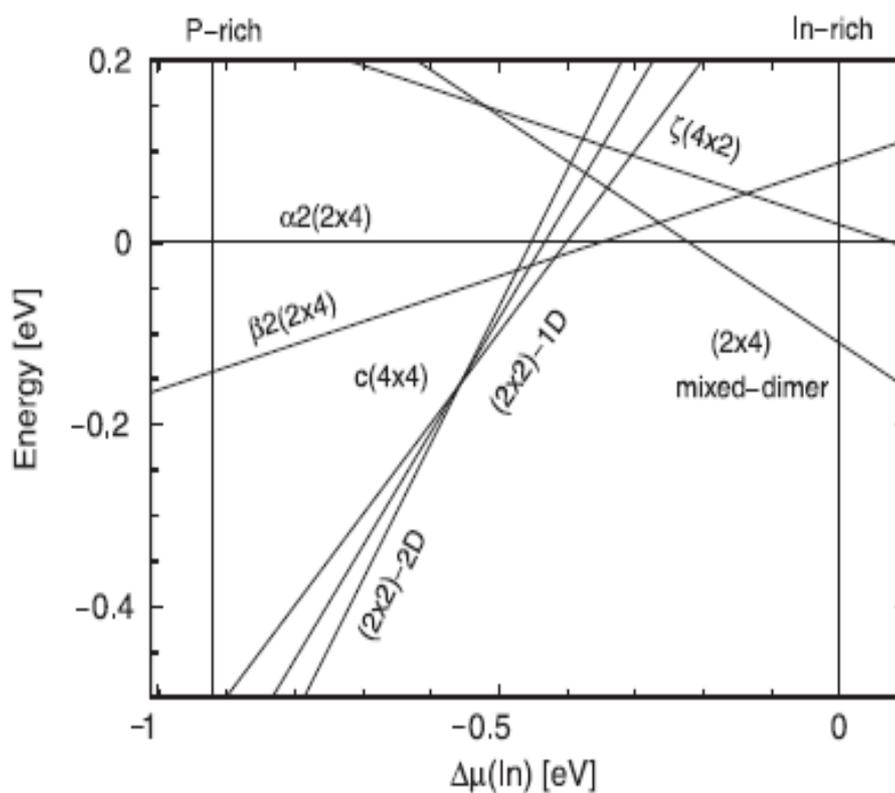


Fig. 3.4 - Diagrama de fases que relaciona a energia da superfície com o potencial químico. Este esquema traz, comparativamente, a probabilidade de existência de cada reconstrução [72].

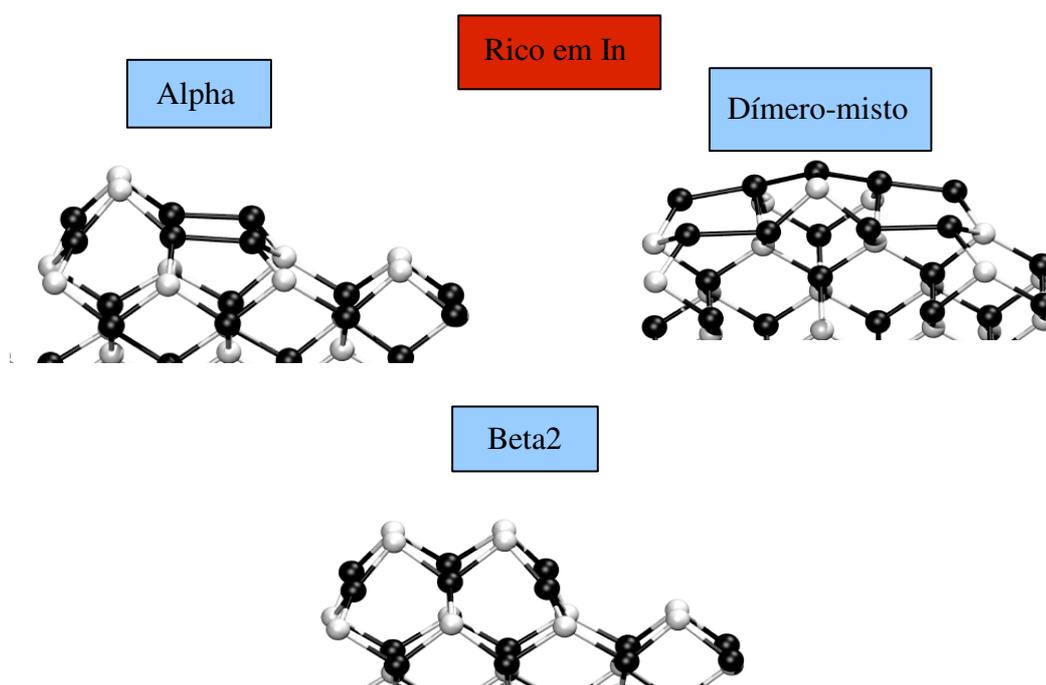


Fig. 3.5 Representação esquemática das amostras ricas em In mais prováveis: Alfa, Dímero-misto e beta2. Todas estas reconstruções serão avaliadas como substrato no processo de adsorção do ciclopenteno, onde esfera escura representa In e esfera clara representa P.

Apesar dos cálculos preverem tais configurações, experimentalmente se observa apenas a reconstrução dímero-mistos. Como um dos objetivos deste trabalho é dar um suporte teórico para o grupo experimental da Technische Universität Berlin, com o qual temos uma colaboração, iniciamos nossa investigação escolhendo a superfície de InP(001)-2x4 do tipo dímero-misto. No entanto, estendemos também nossos estudos para as superfícies 2x2-1D, 2x2-2D, beta2, alfa e dímero de fósforo, visto que ligeiras variações no método experimental podem resultar nestas estruturas, cuja existência é prevista teoricamente. Além disso, o estudo de outras reconstruções tem o objetivo de contribuir para o entendimento do processo de adsorção do ciclopenteno na superfície de InP(001).

### 3.3 – METODOLOGIA

As superfícies de InP (001) foram modeladas em uma geometria de supercélula com nove camadas e uma região de vácuo equivalente a sete camadas atômicas. A unidade celular para a superfície (2 X 2) e (2 X 4) tem como vetores de base:  $\mathbf{a}_1 = a(1,1,0)$  e  $\mathbf{a}_2 = a(-1,1,0)$ . O valor teórico da constante de rede do cristal perfeito de InP,  $a$ , foi usado nos cálculos da superfície. No lado de cima da supercélula, nós posicionamos as moléculas de ciclopenteno em diferentes configurações, no lado de baixo, a superfície é passivada por pseudo-hidrogênios arranjados de forma a completar as ligações tetraédricas do InP. Além disso, para os cálculos da energia de adsorção, nós posicionamos uma única molécula de ciclopenteno no centro de uma caixa de 15 Å de aresta. A interação elétron-íon entre os átomos de In, P, C, O, e H é descrita por potenciais Projector Augmented Wave (PAW)[42],[43] (discutidos no item 1.7) e as energias de troca e correlação elétron-elétron foram consideradas usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA)[23] aplicada à teoria do funcional da densidade (item 1.6). A distribuição eletrônica gaussiana nos níveis de energia foi escolhida com o intuito de simularmos uma temperatura diferente de 0K no sistema. Os orbitais de uma única-partícula são expressos em uma base de ondas planas com corte da energia cinética em 400 eV. Um teste de convergência para a energia de corte foi realizado no cálculo do espectro de Reflectância Anisotrópica. Um aumento para 450 eV não apresentou alteração no espectro RAS. Os graus de liberdade eletrônicos e iônicos são relaxados pela utilização do pacote Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)[44]. Para o conjunto de pontos especiais da zona de Brillouin (item 1.8), 10 e 770 pontos  $\mathbf{k}$  foram usados para os cálculos da estrutura eletrônica e caracterização óptica do cristal perfeito, respectivamente, enquanto 4 e 16 pontos  $\mathbf{k}$  foram usados para o caso da superfície. Um aumento para 32 pontos  $\mathbf{k}$  no

cálculo do espectro RAS, da superfície livre e adsorvida, não resultou em alteração significativa no perfil do espectro obtido. Seguindo o algoritmo do gradiente conjugado, uma série de configurações é submetida à procura do mínimo de energia, cujas estruturas finais reconstruídas são discutidas na seção seguinte. Assumimos que os átomos estão relaxados quando as forças que atuam nos íons são menores que 0,01 eV/Å. A estrutura final mais provável foi obtida via critério de energia adsorção, que é calculado considerando a equação:

$$E_{conf}^{ads} = E_{ref} - E_{conf}, \quad (3.1)$$

onde  $E_{conf}$  é a energia total para a configuração considerada,  $E_{ref}$  é a energia total para a superfície livre adicionada da energia total para a molécula livre de ciclopenteno em uma caixa com 15 Å de aresta.

Uma vez que a configuração adsorvida é determinada, o Espectro de Reflectância Anisotrópica (RAS) para esta estrutura é calculado. Este espectro se tornou uma poderosa ferramenta na caracterização do processo de adsorção e das propriedades ópticas do material obtido. No caso experimental, a diferença na refletividade é medida a partir da incidência normal de uma luz linearmente polarizada ao longo dos eixos da superfície cristalina e depende da frequência da luz incidente (geralmente do visível até UV próximo). Como o substrato é opticamente isotrópico, o sinal medido depende somente das propriedades da superfície. Para o caso particular da adsorção do ciclopenteno em InP, este espectro foi medido pelo grupo de física de superfícies da Technische Universität Berlin e, no nosso trabalho, ele foi determinado, a partir de cálculos de primeiros princípios.

Para calcular o espectro RAS por primeiros princípios, parte-se da aproximação das partículas independentes, a parte imaginária da função dielétrica (ou em termos computacionais, a polarizabilidade da metade da super-célula) é calculada pela soma simples sobre as contribuições independentes vindas dos pares

de banda de valência e condução para os diferentes pontos  $\mathbf{k}$  da zona de Brillouin[73].

A obtenção do espectro RAS segue uma seqüência onde primeiro calcula-se as partes imaginárias dos elementos do tensor dielétrico de segunda ordem  $\epsilon_{ab}(\omega)$  ou a polarizabilidade  $\alpha_{ab}(\omega)$ . A partir da aproximação de partículas independentes e os limites ópticos temos [74,75]:

$$Im\alpha_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{V} \sum_{c,v} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle c\mathbf{k}|v_{\alpha}|v\mathbf{k}\rangle \langle v\mathbf{k}|v_{\beta}|c\mathbf{k}\rangle}{[\epsilon_c(\mathbf{k}) - \epsilon_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega]} \delta[\epsilon_c(\mathbf{k}) - \epsilon_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega], \quad (3.2)$$

onde  $|n\mathbf{k}\rangle$  são as autofunções de Bloch pertencentes ao índice de banda  $n = v, c$  (ocupado, vazio),  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda na primeira zona de Brillouin (BZ), e  $\epsilon_n$  são os autovalores das bandas de energia.

No caso da incidência normal a carga relativa induzida pela polarização é dada pela equação (3.3), onde  $\epsilon_b(\omega)$ ,  $\epsilon_{110}^{slab}(\omega)$  e  $\epsilon_{\bar{1}\bar{1}0}^{slab}(\omega)$  são as funções dielétrica do cristal perfeito e da superfície respectivamente nas direções  $[\bar{1}\bar{1}0]$  e  $[110]$  e  $d$  é a espessura da superfície e  $\omega$  é a frequência da luz incidente [76].

$$\frac{\Delta r}{r}(\omega) = \frac{(2\omega d)}{c} Im \frac{\epsilon_{110}^{slab}(\omega) - \epsilon_{\bar{1}\bar{1}0}^{slab}(\omega)}{(\epsilon_b(\omega) - 1)} \quad (3.3)$$

As quantidades críticas, no caso estudado, são a energia e as funções de onda dos estados excitados, que são geralmente obtidos a partir do estado fundamental do sistema sob a teoria do funcional da densidade. Por causa da dificuldade em obter os estados excitados acuradamente, a faixa de energia proibida do material é geralmente subestimado e isso gera um deslocamento no espectro óptico. Tais limitações para os casos excitados são corrigidas pela inserção da aproximação GW [73]. No entanto, como a obtenção do espectro de reflectância anisotrópico tem o objetivo particular, no presente trabalho, de ser comparado ao espectro experimental, consideramos que o DFT-GGA traz informações precisas o suficiente para a proposta.

## 3.4 – RESULTADOS

PARTE 1 - ANÁLISE ESTRUTURAL E ÓPTICA DO SISTEMA CICLOPENTENO  
ADSORVIDO EM InP(001)

Esta pesquisa segue uma seqüência de investigações e testes que são detalhadamente descritas a seguir com o intuito de justificar os procedimentos adotados e as conclusões obtidas.

## 3.4.1 - Caracterização do cristal perfeito de InP

Com o objetivo de testar a transferibilidade do potencial empregado, o primeiro passo do estudo envolve a determinação das propriedades estruturais do cristal perfeito de InP. A tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos, bem como, uma comparação com resultados experimentais disponíveis na literatura. A inspeção da tabela abaixo nos permite inferir que os potenciais utilizados descrevem adequadamente o sistema estudado.

	Calculado	Experimental [77]
Constante de rede (Å)	5,95	5,87
Bulk modulus (GPa)	6,85	7,11

Tab. 3.1 – Comparação dos valores obtidos para a constante de rede e o bulk modulus do cristado InP calculados por nós e o resultado experimental presente na literatura[77].

### 3.4.2 - Caracterização da superfície InP(001)-(2x4) dímero-misto e da molécula livre de ciclopenteno

O modelo da reconstrução InP(001)-(2x4) dímero-misto foi proposto pelo grupo de W.G Schmidt [78] com o intuito de atender as interpretações das imagens STM do estado fundamental, que predizem a formação de ligações de In–P na primeira camada atômica, sugerida por Shimomura *et al.* [79], bem como a presença de ligações In–In na segunda camada atômica, proposta por MacPherson *et al.* [80]. A superfície livre do InP(100)-(2x4) dímero-misto, representada na figura 3.6, foi vastamente estudada por cálculos de primeiros princípios por Schmidt *et al* [72],[78],[81-84]. Segundo a proposta do grupo, a primeira camada é caracterizada pela presença de dímeros paralelos à direção [110] e ligações In–In são formadas na segunda camada atômica, ao longo da direção [110], como pode ser visto na figura 3.6.

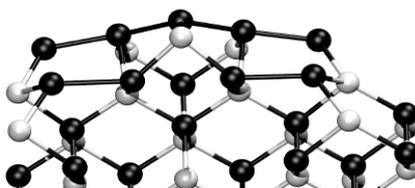


Fig. 3.6 - Representação da estrutura da superfície InP(001)-(2x4) com dímero-misto. (Esferas pretas=In, esferas brancas= P)

Uma vez que o sistema já é bem conhecido, nosso objetivo nesta seção é verificar se nossa estrutura possui propriedades semelhantes às obtidas por Schmidt *et al.* A tabela 3.2 traz nossos resultados para o comprimento de ligação do dímero-misto e para o comprimento de inclinação do mesmo com relação ao plano da superfície, assim como aqueles obtidos na Ref [78]. Vale observar que os comprimentos de ligação do dímero para os dois casos mostrados na tabela são

muito próximos dos comprimentos de ligação do cristal ideal, 2,58 Å e 2,46 Å, respectivamente.

	Calculado por nós	Ref [78]
Comprimento de ligação do dímero-misto (Å)	2,60	2,44
Comprimento da inclinação (Å)	0,52	0,46

Tab. 3.2 – Comparação dos valores comprimento de ligação e do comprimento da inclinação do dímero-misto calculado por nós e pela ref. [78].

Pela avaliação da tabela apresentada, inferimos que a estrutura InP(001)-(2x4) dímero-misto utilizada por nós possui parâmetros estruturais semelhantes ao registrado anteriormente. As diferenças verificadas nos valores podem ser atribuídas principalmente ao pseudopotencial utilizado. Enquanto nós adotamos o GGA, os autores da ref. [78] utilizam o LDA. Este último geralmente resulta em parâmetro de rede e comprimento de ligação menores que o obtido usando GGA.

Dando seqüência à caracterização da superfície estudada, enfatizamos que a assinatura do modelo de dímero-misto é a assimetria do dímero de In-P. Na estrutura relaxada, o átomo de In assume uma configuração tipo-sp<sup>2</sup>, quase planar, enquanto o átomo P forma aproximadamente um ângulo reto com os átomos da segunda camada (91,1°), também verificado por Schmidt e Bechstedt [78]. Este tipo de ligação entre cátions e ânions é típico para superfícies semicondutoras do tipo III-V [81-86].

O próximo passo para o estudo da superfície de InP(001)-(2x4) foi a avaliação da distribuição de cargas, na superfície, referente ao primeiro (Fig 3.7(a)) e segundo (Fig 3.7(b)) estados ocupados de maior energia. Pela análise das imagens,

verificamos que o estado de superfície mais alto ocupado (HOMO) apresenta ligações s entre o átomo In do dímero e os In da subcamada (Fig 3.7(a)). O segundo estado de maior energia possui uma aglomeração de carga sobre o átomo de P que é atribuído às ligações faltantes localizadas sobre este átomo, como pode ser visto na Fig 3.7(b). Tais distribuições de carga são coerentes com as obtidas no estudo do grupo de Schmidt *et al* [87].

Também vale enfatizar que a sobreposição das imagens de densidade de elétrons, devido a estes dois estados, resulta em um triângulo isósceles com três máximos de carga (um sobre P e os outros dois nas ligações In-In), que está de acordo com o verificado em imagens STM. Além disso, a segunda camada de átomos de In se ajusta às linhas do tipo *zig-zag* discutidos na Ref. [80].

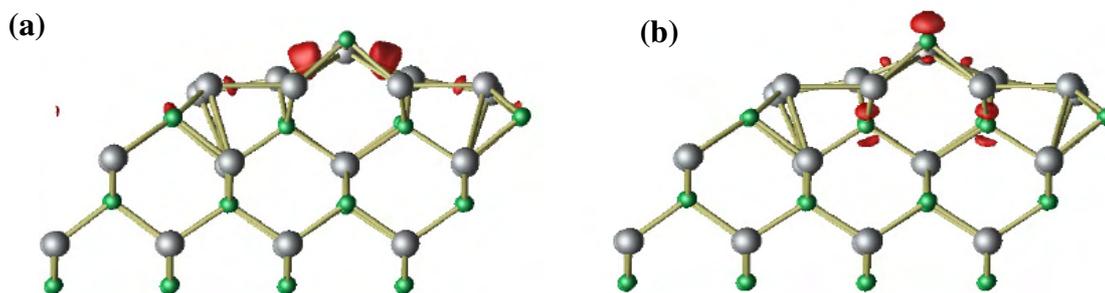


Fig. 3.7 – Distribuição de carga referente ao estado de maior energia (HOMO) (a) e ao segundo estado de maior energia ocupado (b). (Esferas verdes=P, esferas cinzas=In, região vermelha= densidade de carga eletrônica)

Para finalizar a avaliação dos constituintes originais deste sistema, estudamos a molécula de ciclopenteno no estado gasoso. Nossos cálculos de primeiros princípios resultaram em um comprimento de ligação de 1,51 Å para C-C, 1,34 Å para C=C e 1,10 Å para C-H. Todos em boa concordância com os valores experimentais [52]. Enquanto as ligações C-C são do tipo  $\sigma$ , a dupla C=C é caracterizada por uma ligação forte  $\sigma$  e outra fraca  $\pi$ .

### 3.4.3 - Obtenção da configuração mais provável do sistema ciclopenteno adsorvido em InP(001)-(2x4) dímero-misto.

Nesta seção, a interação do ciclopenteno com o InP(001)-(2x4) dímero-misto é investigada considerando uma série de configurações possíveis que incluem: (a) tipo cis (hidrogênios do mesmo lado da molécula), (b) tipo trans (hidrogênios em lados opostos da molécula), (c) dissociada (hidrogênios são dissociados da molécula e transferidos para o dímero-misto) e (d) a molécula é unicamente ligada, conforme representadas na Fig 3.8.

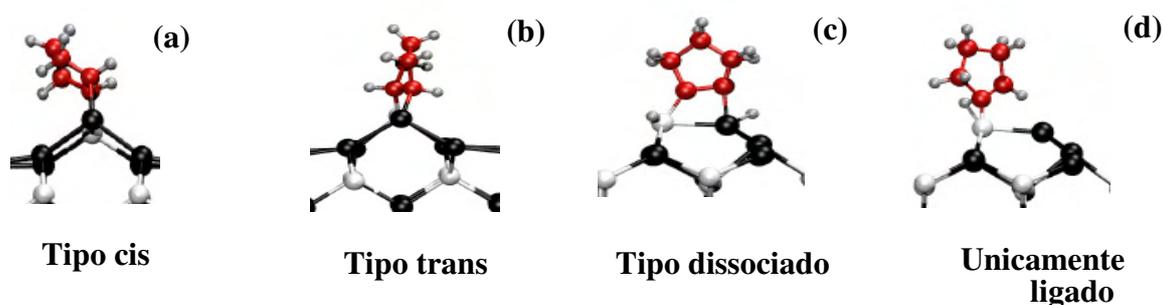


Fig. 3.8 – Configurações testadas para a adsorção da molécula de ciclopenteno.

(Esfera preta=In, branca=P, vermelha=C e cinza=H)

Podemos observar que a geometria final da molécula de ciclopenteno adsorvida pode ter uma curvatura para um dos lados (Fig 3.8(a)), no caso cis, ou para ambos os lados (Fig 3.8(b)), no caso trans. Esta deformação é resultado do balanço de carga entre os átomos de hidrogênio próximos ao dímero e o restante da molécula e qualitativamente, independe do semicondutor a qual a molécula é depositada. O mesmo comportamento pode ser observado na adsorção do ciclopenteno em Si(001) [70] ou na adsorção de ciclohexano e 1,4-cyclohexadieno em Si(001) [71].

Além do dímero-misto, os primeiros e segundos pares de In-In vizinhos ao

dímero-misto, paralelos (fig 3.9 (a)) e perpendiculares a ele (Fig 3.9 (b) e (c)), são testados como possíveis sítios de adsorção, totalizando 35 configurações avaliadas.

Para a avaliação da possibilidade de uma adsorção estável, calculamos a energia de adsorção,  $E_{ads}$ . Conforme a equação 3.1, ela é descrita como a diferença entre a energia da estrutura adsorvida  $E_{estr}$  e seus constituintes ( energia da superfície livre,  $E_{sup}$ , e a molécula na fase gasosa,  $E_{mol}$ ), :

$$E_{ads} = E_{estr} - E_{sup} - E_{mol} \quad (3.1b)$$

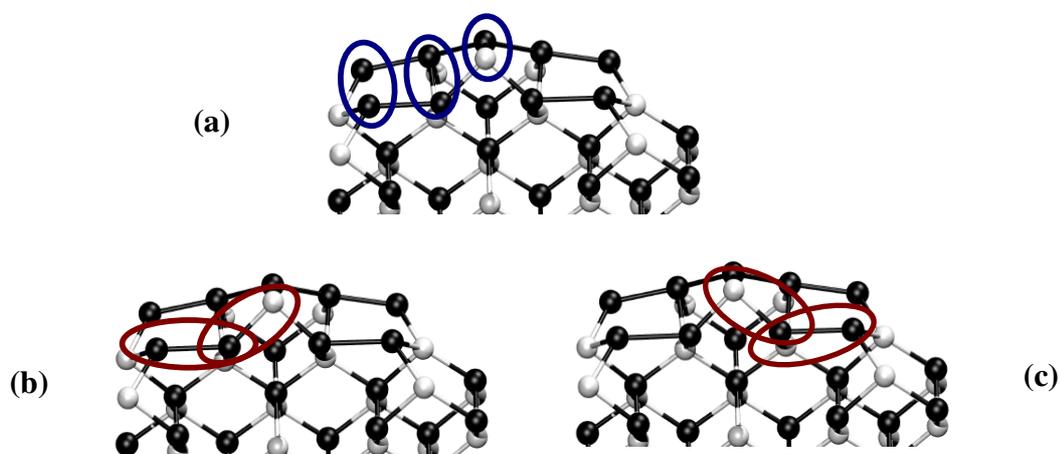


Fig. 3.9 – Sítios considerados para a adsorção da molécula na superfície InP(001)-(2x4) com dímero-misto.

Dentro das configurações testadas, somente uma resulta em um processo exotérmico (energia de adsorção negativa), i.e, reação provável. De acordo com nossos cálculos da energia total, a configuração mais provável é representada pela molécula do tipo cis adsorvida no dímero-misto, conforme a figura 3.10, com uma energia de adsorção de -0,28eV.

O módulo da energia de adsorção da estrutura mais provável é bastante baixo ( $|-0,28|$  eV) em comparação a adsorção do ciclopenteno em Si (001), cujo módulo da energia de adsorção calculada por nós é de  $|-1,90|$  eV. O processo de adsorção do ciclopenteno em Si (001) é caracterizado por uma cicloadição [2+2], ou

seja, uma ligação  $\pi$  do dímero de Si=Si é quebrada para formar uma ligação Si-C e outra ligação  $\pi$  do C=C é quebrada para a formação da outra ligação Si-C. Em analogia a este procedimento, estabelecemos a hipótese inicial de que uma ligação P-C seria proveniente da carga excedente do átomo de P e a outra ligação In-C seria resultado de uma quebra de ligação do dímero misto In-P. A formação de duas ligações  $\sigma$  entre a molécula e o dímero misto teria uma força da ordem da obtida pela ligação do ciclopenteno em Si(001). No entanto, a estrutura apresentada não possui a quebra do dímero-misto e, portanto, a segunda ligação do tipo  $\sigma$  entre o In e o C não tem origem semelhante à observada para o Si.

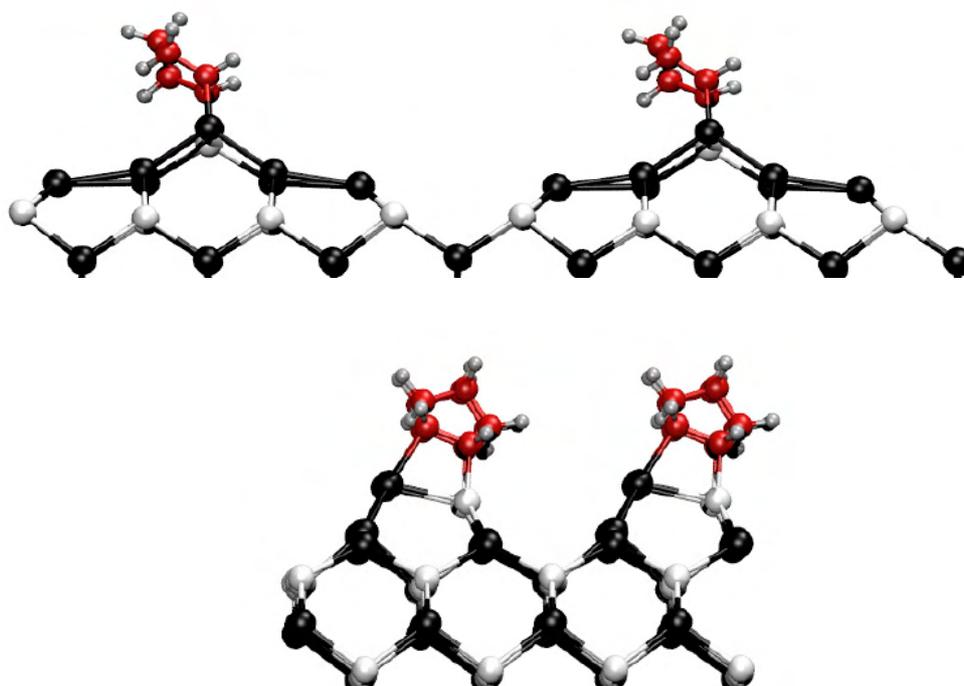


Fig. 3.10 – Representação esquemática da estrutura adsorvida de ciclopenteno sobre InP(001)-(2x4).

Uma das hipóteses que justificaria origens diferentes para as ligações advindas da adsorção do ciclopenteno sobre a superfície do Si e do InP é a possibilidade da estrutura obtida tratar-se de um estado metaestável. Por isso, realizamos uma seqüência de testes que são descritos a seguir.

### 3.4.4 - Testes com estruturas alternativas para identificar eventuais estados mais estáveis.

Sabemos que o programa utilizado busca a configuração com menor tensão entre os átomos, a partir de uma estrutura-teste inicial. Assim, é possível que mínimos locais de energia sejam obtidos devido a uma estrutura inicial aleatória. Por isso testamos algumas pequenas variações para verificarmos se existe uma outra estrutura que gere uma outra configuração mais estável.

Dím In-P	2,68Å	Dím Si-Si	2,36Å
In-C	2,28Å	Si-C	1,91Å
P-C	1,90Å		
C-C	1,56Å	C-C	1,55Å
C-H	1,10Å	C-H	1,10Å
InĈĈ	118°	SiĈĈ	115°
PĈĈ	114°		

Tab 3.3 – Comparação dos parâmetros geométricos das estruturas adsorvidas de ciclopenteno sobre InP(001)-(2x4) e Si(001).

Um ponto de partida inicial para a busca desta estrutura alternativa poderia ser obtido pela comparação entre os parâmetros geométricos da configuração adsorvida do ciclopenteno em InP(001)-(2x4) e em Si(001). Conforme pode ser visto na tabela 3.3, o comprimento de ligação do dímero de Si é menor que o do dímero-misto. Assim, testamos iniciar os cálculos com a diminuição do comprimento da ligação do dímero-misto. Também testamos o aumento do mesmo e a subsequente quebra da ligação de modo a corroborar com a hipótese de transferência de carga da ligação do dímero-misto para a ligação In-C.

*a. Quebra do dímero através do aumento do seu comprimento de ligação.*

Em nosso teste, variamos o tamanho do dímero e calculamos a energia nesta configuração fixa. Iniciamos com um dímero de 2,2 Å de comprimento e obtivemos uma energia de adsorção de +0,89 eV, ou seja, o processo de adsorção é endotérmico. Aumentando o comprimento para 2,36 Å, o tamanho do dímero de Si, a energia de adsorção cai para +0,15 eV. O padrão decrescente se mantém para o comprimento de 2,52 Å e uma energia de -0,15 eV. O mínimo da energia de adsorção (-0,28 eV) é atingido quando o dímero possui o comprimento original 2,68 Å. A partir daí a energia de adsorção atinge os valores -0,08 eV, -0,04 eV, +0,12 eV, +0,42 eV para os comprimentos: 2,9 Å, 3,0 Å, 3,2 Å e 3,4 Å, conforme pode ser observado na figura 3.11

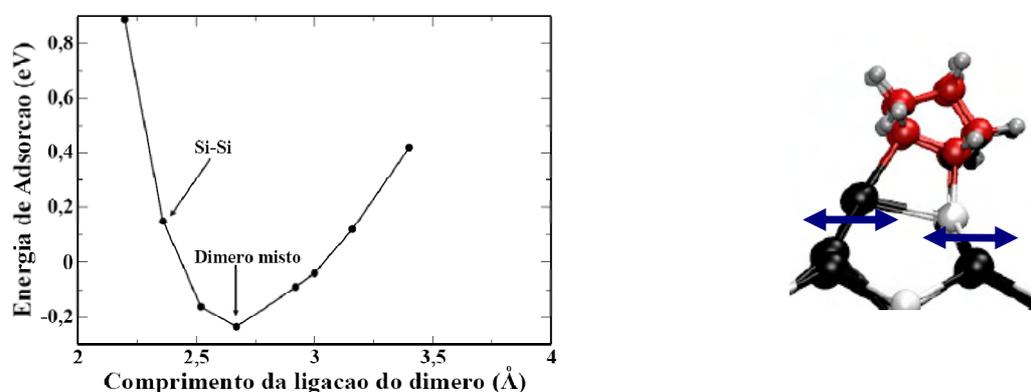


Fig. 3.11 – Dependência da energia de adsorção como uma função do comprimento de ligação do dímero misto.

Portanto, a estrutura mais provável equivale ao mínimo de energia e não encontramos uma outra estrutura mais estável devido à variação do tamanho do dímero. Quando o dímero de In-P possui o mesmo tamanho do dímero de Si-Si, o processo é considerado endotérmico, i.e, não é estável do ponto de vista energético.

*b. Quebra do dímero pela adsorção de hidrogênio no dímero.*

Uma outra maneira de verificar a quebra do dímero acontece na coadsorção de hidrogênio. Nos experimentos, este é o processo mais provável que origina a quebra de dímero, mas dificilmente estes hidrogênios são detectados. A figura 3.12 apresenta o teste com a adsorção de átomos de hidrogênio no dímero misto em posições diferentes com relação à molécula.

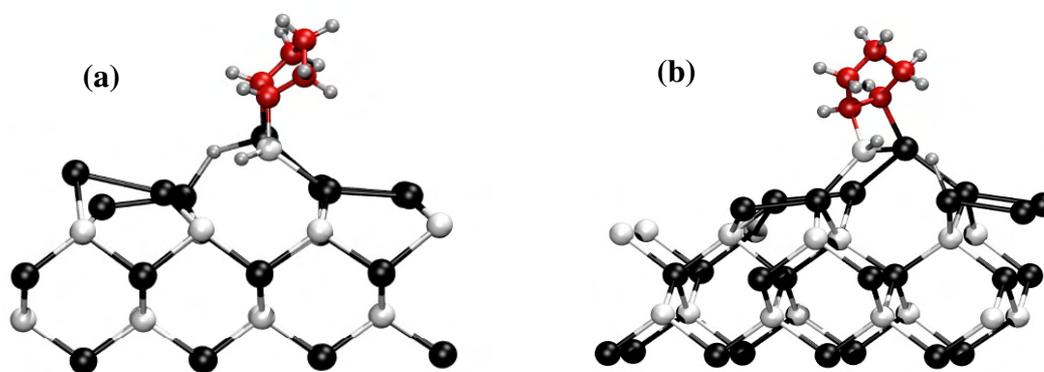


Fig. 3.11 – Estruturas testadas com dímeros quebrados pela passivação por hidrogênio.

As estruturas obtidas são menos estáveis do ponto de vista energético ( $E_{\text{ads}}(\text{a})=+0,4\text{eV}$  e  $E_{\text{ads}}(\text{b})=-0,01\text{eV}$ ) do que a considerada mais provável (molécula do tipo cis sobre o dímero-misto) sugerindo que não devam ser observadas experimentalmente. Portanto, a estrutura cis adsorvida em In-P ligado não é um estado metaestável e o módulo da energia de adsorção é realmente baixo em comparação com o do Si(001). Além dos testes apresentados, medidas de dessorção com o aumento da temperatura concordam com a estimativa de baixa energia de adsorção com relação ao sistema em Si. Segundo os experimentos, não publicados, do grupo de física de superfícies da Technische Universität Berlin, a temperatura de dessorção do ciclopenteno em InP é de 300-400K enquanto a temperatura para a

desorção em Si é muito maior (maior que 1200K).

Uma vez convencidos de que a estrutura obtida é a representante da interação do ciclopenteno com a superfície InP(100)-(2x4) dímero-misto, calculamos o espectro de reflectância anisotrópica e comparamos com o medido pelo grupo de Berlim.

### 3.4.5 - Espectros de reflectância anisotrópica e deslocamento dos níveis de caroço.

Com o objetivo de identificar a origem dos sinais observados no espectro de reflectância anisotrópica (RAS) e suas alterações devido à adsorção, nós calculamos o RAS de acordo com a equação 3.3.

$$\frac{\Delta r}{r}(\omega) = \frac{(2\omega d)}{c} \text{Im} \frac{\varepsilon_{110}^{slab}(\omega) - \varepsilon_{\bar{1}\bar{1}0}^{slab}(\omega)}{(\varepsilon_b(\omega) - 1)} \quad (3.3)$$

onde  $\omega$  é a frequência da luz incidente,  $d$  é espessura da amostra,  $c$  é a velocidade da luz, a  $\varepsilon_b(\omega)$ ,  $\varepsilon_{110}^{slab}(\omega)$  e  $\varepsilon_{\bar{1}\bar{1}0}^{slab}(\omega)$  são as funções dielétrica do cristal perfeito e da superfície, respectivamente, nas direções  $[1\bar{1}0]$  e  $[110]$ .

A fig 3.12, apresenta a evolução temporal, obtida experimentalmente, do sinal RAS sob deposição das moléculas de ciclopenteno na superfície de InP(001)(2 × 4). A deposição é realizada até não se observar mudanças no sinal RAS. Este ponto é definido como saturação e se refere aproximadamente a 1 monocamada (1 ML), também determinado por atenuação de intensidade de SXPS (*Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

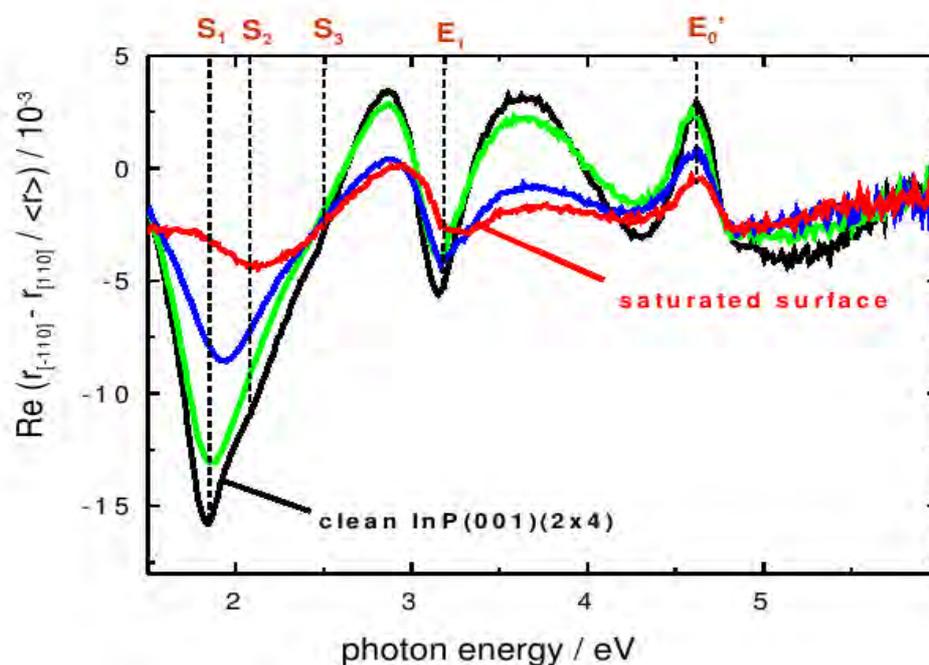


Fig 3.12 – Evolução do sinal RAS com o aumento no número de moléculas adsorvidas (Resultado experimental cordialmente cedido pelo grupo de ciências de superfície da Technische Universität Berlin).

Artefatos computacionais devido aos pseudo-hidrogênios no lado inferior da supercélula são descontados através da subtração do sinal da estrutura adsorvida pelo RAS da superfície livre ( $RAS_{\text{dif}}(\text{teor})$ ). Da mesma forma calcula-se a diferença do sinal medido antes e depois da adsorção ( $RAS_{\text{dif}}(\text{med})$ ). A figura 3.13 mostra a comparação do cálculo do  $RAS_{\text{dif}}(\text{teor})$ , para a estrutura do ciclopenteno adsorvido na superfície de InP(001)-(2x4) dímero-misto, com o experimento realizado pelo grupo da Technische Universität Berlin,  $RAS_{\text{dif}}(\text{med})$ . Pela análise da figura 3.13 concluímos que o espectro calculado apresenta um perfil semelhante ao espectro medido em laboratório. Também inferimos que aproximadamente todos os sítios de dímero-mistos estão cobertos porque a amplitude do RAS experimental é maior que o calculado.

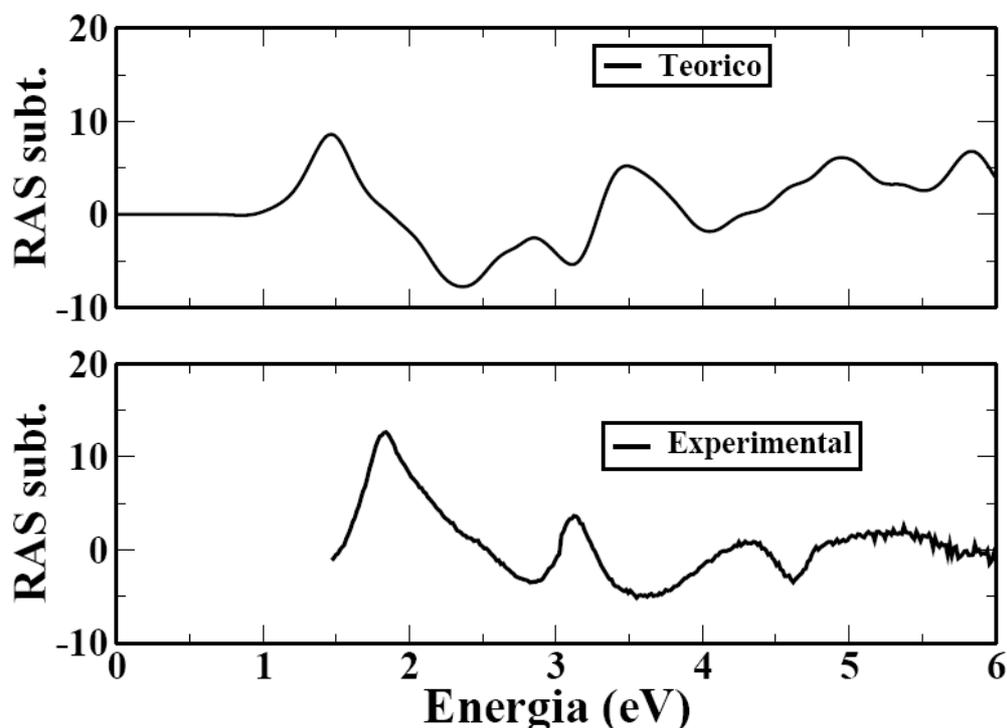


Fig. 3.13 – Comparação teórica e experimental da diferença do RAS entre a superfície livre e a adsorvida.

Apesar da concordância clara no perfil dos espectros, pode-se observar que os resultados experimentais possuem um deslocamento de 0,4 eV, para energias maiores, em comparação com os calculados. De fato, a subestimação das energias de excitação é um limite bem conhecido dos cálculos de DFT-GGA. Como recentemente salientado por Schmidt *et al* [84] e exemplificado na Fig. 3.14, tanto este deslocamento de energia quando a amplitude do sinal são corrigidos se usarmos a aproximação GW. No entanto, como o objetivo do trabalho é a confirmação da configuração estrutural do sistema adsorvido, uma concordância qualitativa é adequada.

Como discutido na Ref. [84] (e seguindo a notação ali apresentada) o estado S1 da superfície está relacionado a ligações entre os cátions da primeira e segunda camada, S2 é gerado por transições que envolvem principalmente a segunda camada de In-In, e S3 advém da quebra de simetria induzida pelo dímero misto nas

ligações In-In da segunda camada atômica, em conjunto com a ligação do dímero. Tais conclusões foram também verificadas por nós conforme pode ser visto na figura 3.15. A figura 3.15a mostra a densidade de elétrons envolvida na transição S1, a fig. 3.15b se refere à transição S2 e a fig. 3.15c mostra que ambos o dímero e átomos de In da subcamada estão envolvidos na transição S3.

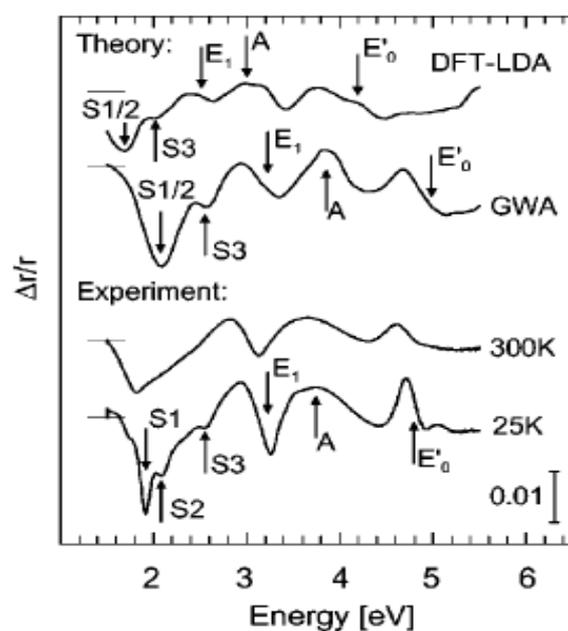


Fig. 3.14 – Espectro RAS experimental e teórico (DFT-LDA) e com a aproximação GW para o InP(001) do tipo dímero-misto [84].

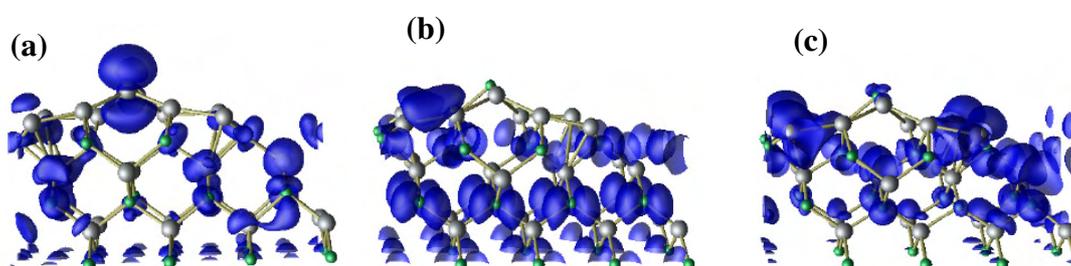


Fig. 3.15 – Imagens da densidade de carga relativa às transições S1, S2 e S3 na superfície livre de InP(001)-(2x4) dímero-misto.

Com base nas imagens mostradas na fig 3.15 e no estudo da ref [84], concluímos que uma adsorção nos dímero In-In modificaria a assinatura RAS. Inspirados por estas previsões nós estendemos nosso estudo investigando a possibilidade de uma adsorção de uma segunda molécula de ciclopenteno em um dímero de In-In perpendicular ao dímero-misto, como pode ser visto na fig 3.16.

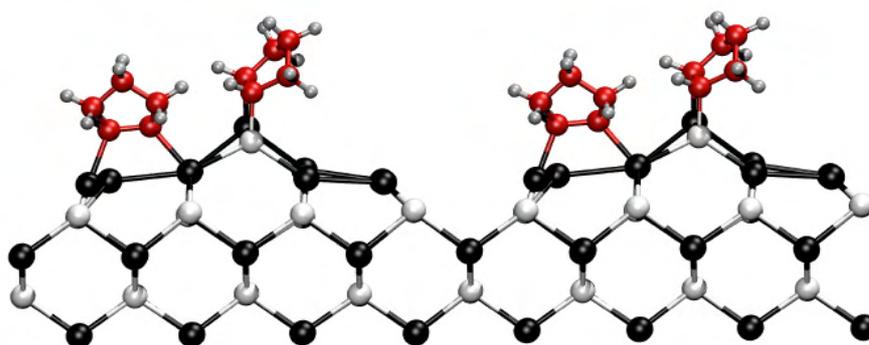


Fig. 3.16 – Estrutura mais provável da segunda molécula adsorvida em um dímero In-In.

Nossos dados indicam que a configuração da adsorção mostrada na fig. 3.16 é um processo favorável com uma energia de adsorção de  $-0,1\text{eV}$ . O decréscimo na energia de adsorção, quando comparado com a adsorção da primeira molécula, sugere um decremento no coeficiente de adsorção. Apesar da adsorção da segunda molécula não resultar em uma configuração de menor energia, é interessante enfatizar que a adsorção no dímero In-In só é possível se previamente houver uma adsorção do ciclopenteno no dímero-misto.

A principal diferença entre os espectros de adsorção de uma única molécula e de duas moléculas é mostrada na fig. 3.17 e está relacionada aos estados S2 e S3. Estas mudanças em S2 e S3 estão de acordo com a caracterização da superfície livre que prediz que S2 e S3 estão relacionados às ligações In-In da subcamada. No caso de uma única adsorção, o sinal decresce monotonicamente na região de energia S2/S3 até o vale, enquanto para o modelo com duas moléculas, ele

apresenta uma constante seguida por um decréscimo até o vale.

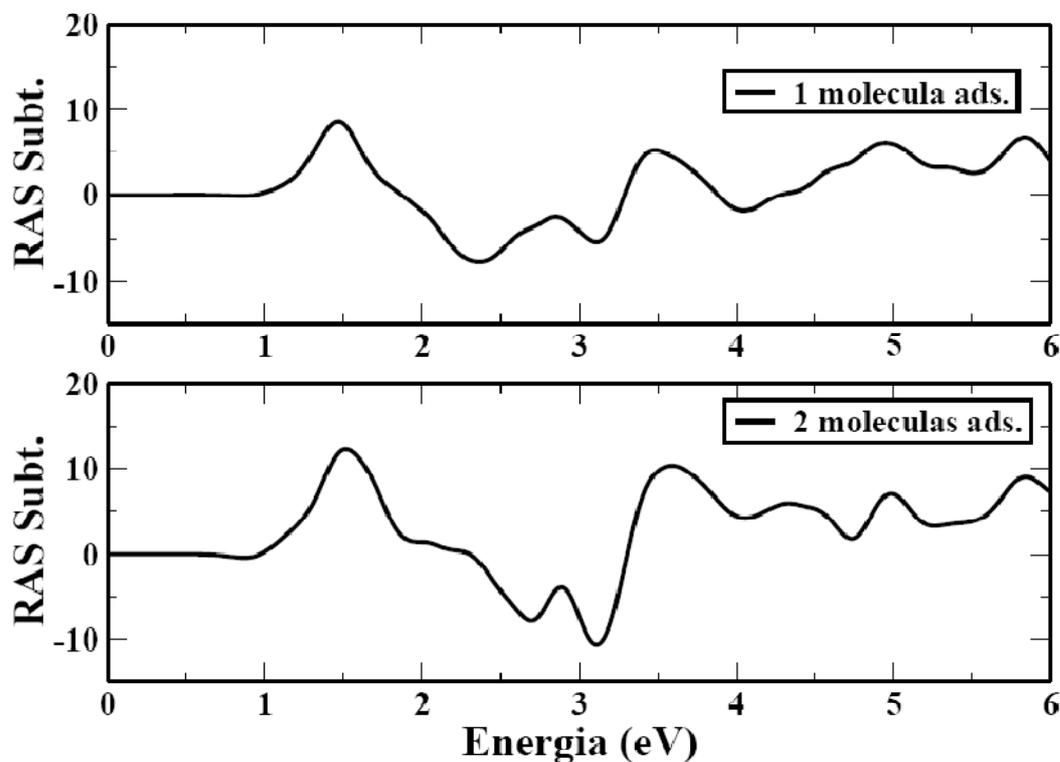


Fig. 3.17 – Comparação dos espectros obtidos para sistemas com 1 e duas moléculas adsorvidas.

Com o intuito de identificar qual dos dois processos de adsorção do ciclopenteno na superfície InP(001)(2 × 4) é o mais provável, nas condições do experimento realizado na Technische Universität Berlin, o grupo mediu o deslocamento dos níveis de energia do caroço para a amostra de InP (001)(2x4) livre e adsorvida. As inferências sobre resultados experimentais foram subsidiadas pelos nossos cálculos, realizados via DFT. O deslocamento dos níveis de caroço é obtido seguindo a metodologia sugerida por Köhler e Kresse [88].

Na Fig. 3.18 a) e Fig. 3.19 a), as medidas dos níveis de caroço In 4d e P 2p para a superfície livre de InP(001)(2 × 4), adsorvida sem saturar e saturada são

mostradas. A fig. 3.18 a) mostra a presença de dois tipos de sinais dos níveis de caroço pertencentes ao átomo de In:

- um triplamente ligado, ou seja, o dímero-misto, e com energia de caroço deslocada de +0,45eV em direção a energias cinéticas mais altas (em relação à componente do cristal perfeito),
- outro com quatro ligações, relacionado aos átomos de In da segunda camada ligados ao dímero-misto, com energia de caroço deslocada de -0,38eV em direção a energias cinéticas mais baixas (em relação à componente do cristal perfeito).

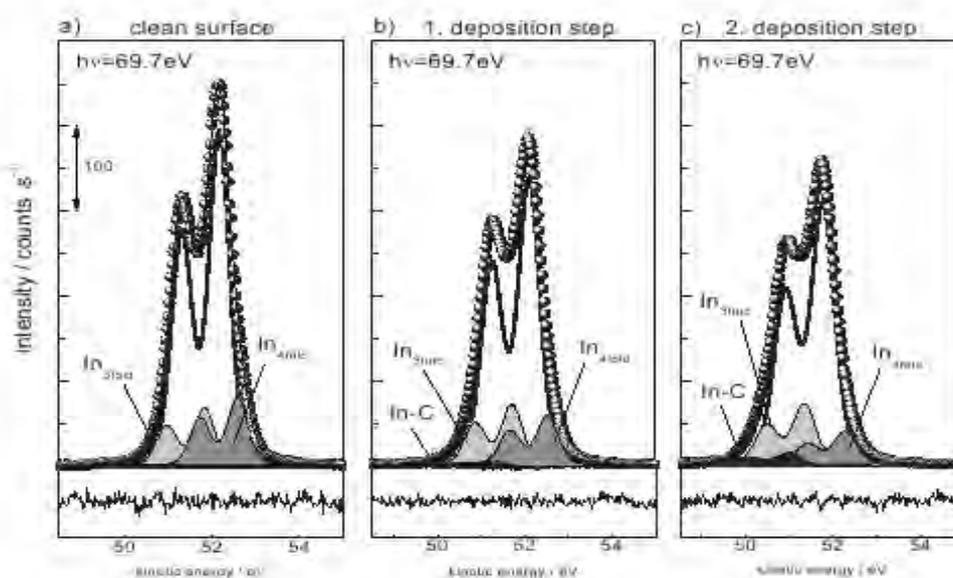


Fig. 3.18. Nível de caroço In 4d para a superfície InP(001)(2 × 4) dímero-misto sem adsorção (esquerda), parcialmente coberta com ciclopenteno (centro) e saturada com ciclopenteno (direita) (Resultado experimental cordialmente cedido pelo grupo de ciências de superfície da Technische Universität Berlin).

Durante a deposição do ciclopenteno, o formato da linha de emissão do nível de caroço In 4d é modificada (Fig. 3.18 b) e c)). A componente In<sub>4fold</sub> (átomos de

In com 4 ligações) decresce enquanto a segunda componente da superfície, In<sub>3fold</sub> (átomos de In com 3 ligações) aumenta até o nível de saturação. Além disso, uma nova componente de superfície, devido à ligação In–C do dímero-misto com a molécula de ciclopenteno, é obtida, apresentando um deslocamento de  $-0,84$  eV em direção à energia cinética mais baixa. A componente In–C aumenta até a saturação.

Para o nível de caroço P 2p, verifica-se uma componente da superfície com um deslocamento de  $+0,31$ eV para energias cinéticas mais altas. Durante a deposição, o nível de caroço P 2p, mostrado nas Fig. 3.19 (b) e (c), apresenta uma nova componente nas superfícies parcialmente coberta e saturada, que é deslocada de  $-0,59$  eV em direção a energias cinéticas menores. Esta componente, P–C, está relacionada à adsorção da molécula de ciclopenteno no dímero-misto.

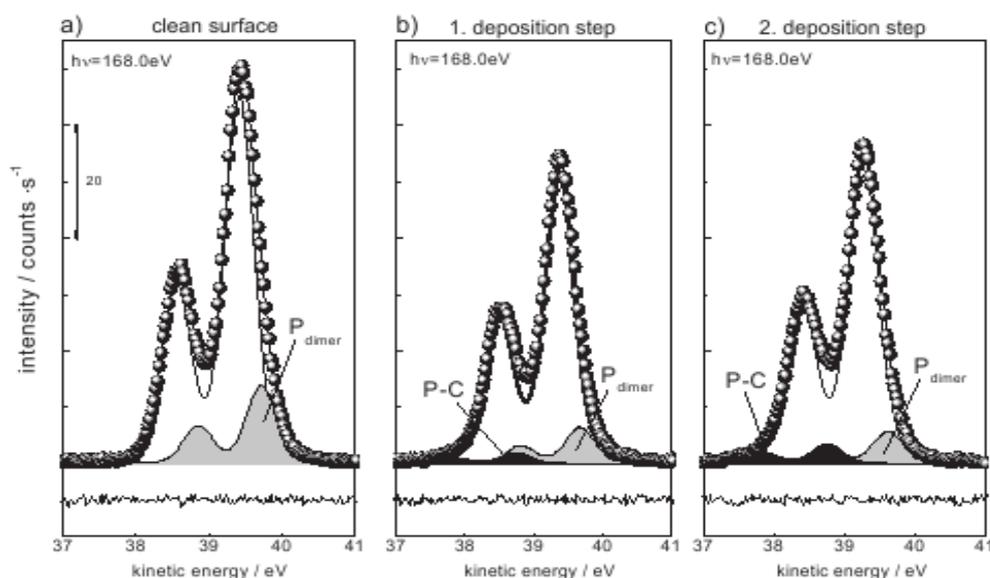


Fig. 3.19 - Nível de caroço P 2p para a superfície InP(001)(2 × 4) dímero-misto sem adsorção (esquerda), parcialmente coberta com ciclopenteno (centro) e saturada com ciclopenteno (direita) (Resultado experimental cordialmente cedido pelo grupo de ciências de superfície da Technische Universität Berlin).

Na Fig. 3.20 os níveis C 1s correspondentes são mostrados. A quarta

componente pequena é deslocada de  $-1,17$  eV em direção a energias cinéticas mais baixas em relação à componente C–C e pode ser explicada como resultado dos átomos de carbono que participam da ligação dupla C=C do ciclopenteno que já foi observada em outro trabalho [89]. No entanto, como esta componente é bem menor, pode-se concluir que para os ciclopentenos ligados ao dímero-misto InP, a ligação dupla é quebrada passando para uma simples.

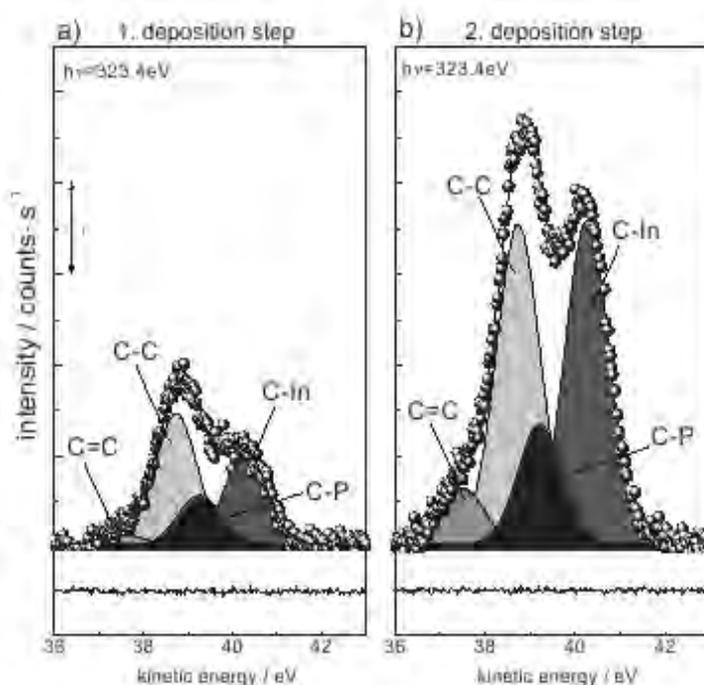


Fig. 3.20 - Nível de caroço C 1s para a superfície InP(001)( $2 \times 4$ ) dímero-misto parcialmente coberta com ciclopenteno (esquerda) e saturada com ciclopenteno (direita) (Resultado experimental cordialmente cedido pelo grupo de ciências de superfície da Technische Universität Berlin).

Estas ligações explicam todas as novas componentes dos níveis de caroço dos átomos participantes. No entanto, é verificado na Fig. 3.20 que entre os dois passos de deposição, não somente a intensidade da emissão do nível de caroço C 1s muda, mas também o formato da linha de emissão. Este é um resultado do

incremento relativo da componente C–In em relação às outras, em particular à componente C–P. A mudança no formato da linha indica a possibilidade de um segundo sítio de ligação na superfície. Ao mesmo tempo que se observa o forte decaimento da componente  $In4_{fold}$  do In 4d, verifica-se um pequeno aumento do nível  $In3_{fold}$  na segunda deposição (na Fig. 3.18 c)). Isso significa que, na segunda deposição, existem mais átomos de In do que P envolvidos na formação da ligação do ciclopenteno.

O sítio de ligação mais provável, que explica estes resultados, é o dímero da segunda camada, que consiste de átomos de In com coordenação três e quatro. Como um resultado desta ligação a componente  $In4f$  antiga decresce mais fortemente na segunda deposição. No entanto, para as ligações do dímero In–In, poderia se esperar que uma nova componente do In 4d apareceria, e este não é o caso. Uma possível explicação para isso é que a nova componente estaria muito perto energeticamente, da primeira componente In–C e não seria possível resolvê-las devido às limitações experimentais. Outra possibilidade seria que a componente In–C está relacionada à ligação nos sítios In–In enquanto as ligações no dímero de In–P resulta em uma componente que é energeticamente muito próxima à componente  $In3_{fold}$ . Isso explicaria o porquê da componente  $In3_{fold}$  se tornar um pouco mais intensa com a deposição.

Nossos cálculos via DFT, apresentam para a reconstrução  $InP(001)(2 \times 4)$  livre de adsorção, duas componentes diferentes de níveis de caroço para o In 4d deslocadas de +0,48 e –0,42 eV em direção a energias cinéticas maiores e menores respectivamente, o que é consistente com os deslocamentos experimentais observados de +0,45 e –0,38 eV. Após a adsorção do ciclopenteno e a formação das ligações covalentes entre o dímero-misto In–P e a molécula, a componente do nível do caroço In 4d é deslocada de –0,65 eV em direção a energias cinéticas menores. Este

valor está em boa concordância com o observado experimentalmente para a componente In–C, deslocada de  $-0,84$  eV. O deslocamento do nível de caroço In 4d calculado para a ligação da molécula no dímero de In–In é de  $-0,72$  eV, que é muito próximo ao da adsorção da molécula no dímero de In–P ( $-0,65$  eV). Visto que estes dois deslocamentos possuem uma diferença muito pequena, não é possível resolvê-los nos espectros de SXPS devido aos limites experimentais.

***Resumindo :***

De acordo com nossos cálculos da energia total, a configuração mais provável é representada pela molécula do tipo cis adsorvida no dímero-misto, com uma energia de adsorção de  $-0,28$ eV. Uma segunda adsorção no sítio do dímero In–In da segunda camada é possível, porém o coeficiente de adsorção é menor que a primeira adsorção. A energia de adsorção para este sistema é de  $-0,10$ eV.

Apresentamos o espectro de reflectância anisotrópico experimental para os sistemas unicamente e duplamente adsorvidos e ambos possuem elementos que concordam com o espectro experimental. Para auxiliar na definição do sistema mais provável, realizamos o cálculo do deslocamento de níveis de caroço para a superfície livre, unicamente adsorvida e duplamente adsorvida. A comparação dos cálculos com os resultados experimentais de SXPS, mostra que, sob as condições do experimento, as amostras são predominantemente adsorvidas no sítio do dímero-misto e no sítio de In–In da segunda camada.

*PARTE 2 - DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DAS COMPONENTES INIBIDORAS  
E CONTRIBUINTES PARA A ADSORÇÃO.*

Apesar dos resultados apresentados corroborarem com o modelo de duas moléculas de ciclopenteno adsorvidas da forma cis no dímero-misto e de In-In da superfície InP(001)-(2x4), realizamos uma seqüências de modelagens variando alguns parâmetros físicos da superfície com o intuito de estudarmos detalhadamente este processo.

*3.4.6 - Caracterização do processo de adsorção do ciclopenteno em InP(001).*

Para identificar os fatores que dominam as propriedades resultantes do sistema adsorvido, foram realizados testes alterando a geometria do sistema, os elementos químicos do dímero (onde a molécula é adsorvida) e a estequiometria da superfície.

*a. Alteração da geometria e do elemento químico que constitui o dímero*

Como foi detalhado na seção 3.4.4, uma das principais diferenças geométricas entre o dímero de Si e o In-P é o comprimento de ligação e a inclinação do mesmo com relação ao plano da superfície. Assim, estes parâmetros foram variados e a energia de adsorção foi calculada. Naquele trabalho concluímos que a variação do comprimento de ligação não favorece a adsorção. No entanto mostraremos aqui que a inclinação do dímero influencia decisivamente no valor da energia de adsorção. Isso se deve à relação da inclinação com a transferência de carga entre os átomos que constituem o dímero.

Para identificar o papel dos elementos químicos e da inclinação dos mesmos no processo de adsorção, testamos as seguintes configurações:

- dímero de In-In livre para relaxar
- dímero de In-In com geometria do dímero de In-P (comprimento de inclinação de 0,52 Å, ou seja, a diferença entre as componentes z dos átomos)
- dímero de P-P livre para relaxar (também chamado de “dímerno no topo”)
- dímerno de P-P com geometria do dímerno de In-P (comprimento de inclinação de 0,52 Å, ou seja, a diferença entre as componentes z dos átomos)

Neste momento definimos a energia de ligação,  $E_{lig}$ , como: a subtração da energia total do sistema adsorvido ( $E_{TOTAL}$ ) pela energia da estrutura deformada ( $E_{DEF}$ ), conforme é mostrado na equação (3.4). Esta última se refere à energia da superfície livre com geometria da superfície adsorvida e a energia da molécula livre com a geometria da molécula adsorvida, equação (3.5).

$$E_{lig} = E_{TOTAL} - E_{DEF} \quad (3.4)$$

$$E_{DEF} = E_{sup}(geom. ads.) + E_{mol}(geom. ads) \quad (3.5)$$

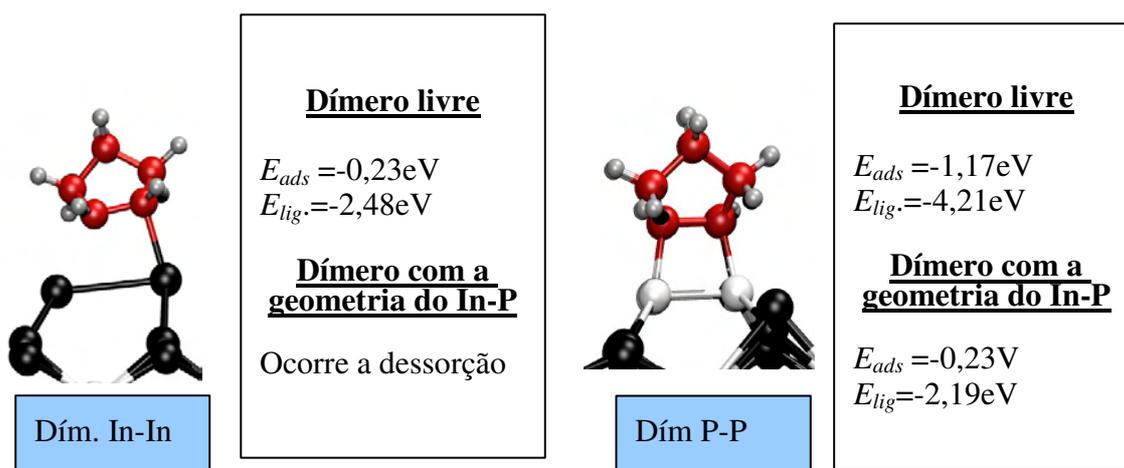


Fig. 3.21 – Dependência da energia de adsorção e ligação com a composição química e a geometria dos dímeros.

O teste de inclinação dos dímeros com a mesma geometria do dímero de In-P, comprimento de inclinação de 0,52 Å, resulta na dessorção da molécula, para o sistema com dímero de In-In. A energia de adsorção,  $E_{ads}$ , e energia de ligação,  $E_{lig}$ , são mostradas na figura 3.21 para cada caso testado. Na superfície com dímero de P-P, verificamos que a inclinação e a subsequente redistribuição de carga acarreta uma diminuição da energia de adsorção em 0.94eV (em módulo) e da energia de ligação em 2.02eV(em módulo), mostrando a relevância da redistribuição de carga. Tendo em vista que o átomo de In tem uma deficiência de elétrons em relação ao P, a energia de ligação e de adsorção, para a deposição do ciclopenteno no In-In, são muito menores que a adsorção sobre o P-P. No caso do dímero de P-P, cada átomo de P pode contribuir com um elétron na ligação com a molécula justificando a alta energia de ligação. Já para o dímero de In-In supomos que a ligação apenas aconteça devido à quebra de uma das ligações C=C.

A dependência da ligação com a inclinação do dímero é também mostrada no cálculo da diferença de carga devido à ligação, fig 3.22. Nesta notação, a região vermelha representa a densidade de carga do sistema antes da ligação ser formada, a região azul mostra a carga devido à ligação. Como pode ser observado na figura 3.22, todas as imagens mostram uma região vermelha abaixo e acima da ligação C=C. Este efeito caracteriza a quebra da ligação  $\pi$  e subsequente formação da ligação  $\sigma$ , região azul, sobre as ligações da molécula com a superfície.

Átomos de In (cinza) apresentam pouca transferência de carga (região vermelha) e isso se torna um fator limitante na formação da ligação da superfície com a molécula. Assim, tanto o sistema com dímero-misto quanto com o dímero In-In apresentam uma energia de adsorção baixa. Já o elemento P mostra uma redistribuição de carga grande pois ele possui um elétron excedente. A adsorção da molécula no dímero P-P tem uma energia de ligação e adsorção alta (figura 3.20),

mas quando a estrutura é submetida à geometria igual ao dímero-misto, esta energia cai. Segundo a imagem de diferença da densidade de carga, a inclinação resulta em uma distribuição de carga, no átomo de P inferior, equivalente ao do dímero misto, e uma densidade, para o P superior, semelhante ao do dímero de P-P. Uma comparação da distribuição de carga com o posicionamento dos dímeros será mais detalhada na seção 3.4.6 b).

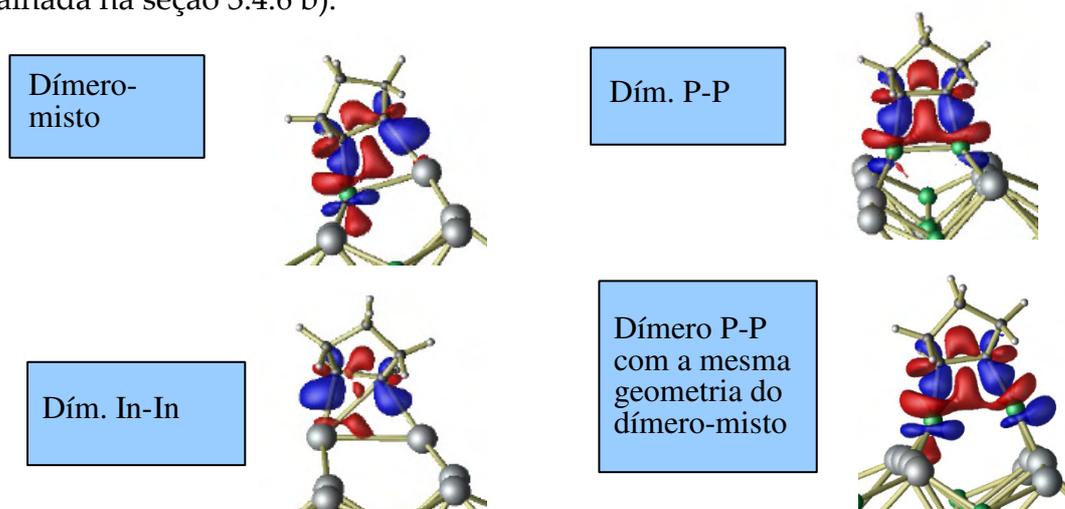


Fig. 3.22 – Diagrama da diferença de carga devido à ligação para sistemas com dímeros de In-P, In-In e P-P livres para relaxar ou com dímeros na configuração do In-P. A região vermelha representa a densidade de carga do sistema antes da ligação ser formada, a região azul mostra a carga devido à ligação

A evidência da redistribuição de carga após a adsorção da molécula se dá através do cálculo da densidade de carga relativa ao segundo estado de maior energia ocupado, como pode ser visto na figura 3.23. Nesta notação, a região vermelha representa a concentração de elétrons relativa ao estado estudado. Segundo este cálculo, para a superfície livre (a) a carga se concentra sobre o P e este átomo está em uma posição mais alta que o In. Após a adsorção do ciclopenteno, o dímero-misto é inclinado para o lado oposto. Este movimento sugere uma transferência de carga entre os átomos de In e P em analogia ao movimento do dímero de Si após a adsorção da mesma molécula.

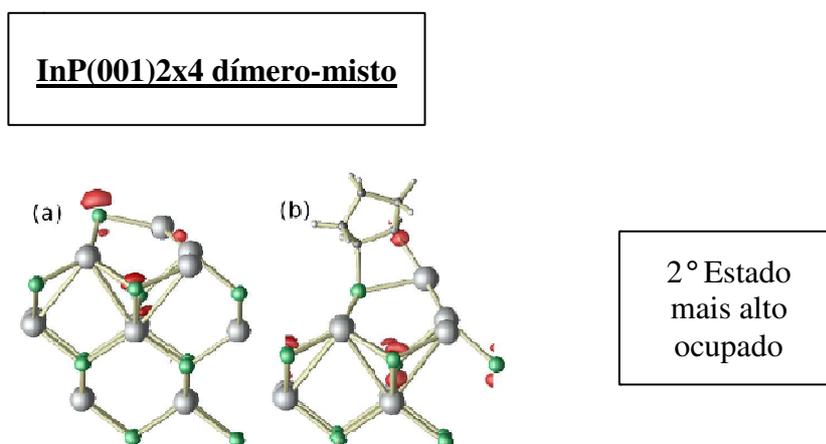


Fig. 3.23 – Imagem da densidade de carga do segundo estado mais alto ocupado para a superfície livre (a) e com ciclopenteno adsorvido (b). A região vermelha representa a concentração de elétrons relativa ao estado estudado.

Para o estado mais alto ocupado (Homo), fig 3.24, a densidade de carga sobre a ligação In-In, vizinha ao dímero-misto, se mantém aproximadamente constante antes e depois da adsorção. As ligações In-In dos segundos vizinhos do dímero-misto, perpendicular ao mesmo, possuem a densidade de carga eletrônica aumentada após a adsorção. Esta observação justifica o fato da adsorção da molécula no sítio In-In não ser exotérmica para a superfície livre mas ser exotérmica na adsorção da segunda molécula sobre a superfície previamente adsorvida com uma molécula.

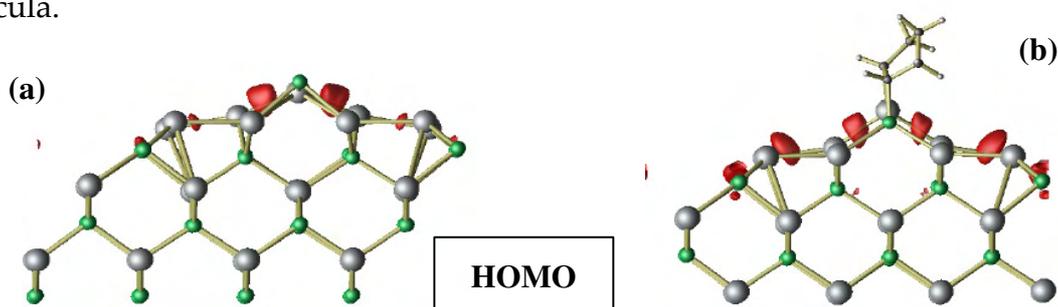


Fig. 3.24 – Imagem da densidade de carga do HOMO para a superfície livre (a) e com ciclopenteno adsorvido (b). A região vermelha representa a concentração de elétrons relativa ao estado estudado.

Na fig 3.25, estudamos a distribuição de carga da superfície de **Si(001)** no segundo maior estado ocupado e no HOMO, antes e depois da adsorção. Em comparação com as imagens anteriores, podemos inferir que, assim como o Si, o InP apresenta uma concentração de carga no átomo mais alto. No entanto, após a adsorção, o dímero-misto do InP apresenta uma inclinação oposta à inicial enquanto o dímero de Si se mantém planar em relação á superfície, ou seja, prevendo uma ligação sp<sup>2</sup>. A ligação planar ocorre porque, no caso do Si, os dois átomos do dímero atuam na ligação devido ao excesso de elétrons (3 ligações e 4 elétrons), e assim, as ligações Si-C para ambos são idênticas. Para o InP, a carência de elétrons do In gera uma ligação mais fraca que o P e, por isso, com comprimento de ligação maior.

Para o estado HOMO da superfície de silício adsorvida, verificamos que o dímero de Si-Si livre mantém aproximadamente a mesma densidade de carga que na superfície livre. Tal observação justificaria a constatação da adsorção da segunda molécula de ciclopenteno em Si ser tão provável quanto à primeira.

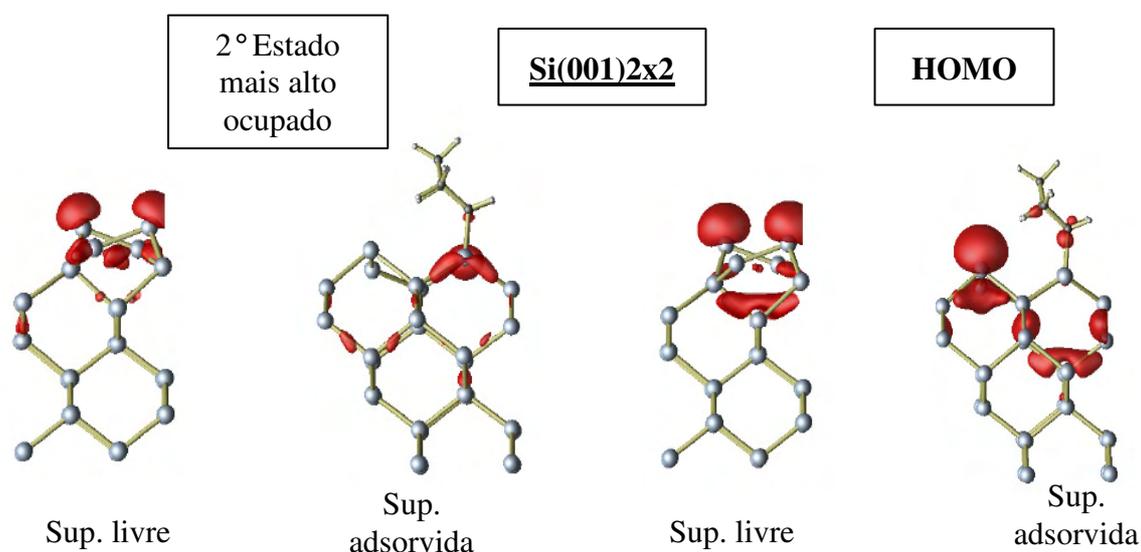


Fig. 3.25 – Imagem da densidade de carga do segundo maior estado ocupado e do HOMO para a superfície livre e com ciclopenteno adsorvido em Si(001)-2x2. A região vermelha representa a concentração de elétrons relativo ao estado estudado.

Para o segundo estado desocupado e o estado desocupado mais baixo (LUMO), fig. 3.26, a principal diferença está na concentração de carga que se localiza mais próxima do dímero misto. No caso da superfície livre, a carga está mais concentrada no átomo de P. Para a superfície adsorvida, a carga está ligeiramente mais afastada do átomo de P.

A partir da avaliação da distribuição de elétrons da superfície adsorvida, verificamos que tanto no estado HOMO quanto nos dois excitados avaliados, os átomos de In se tornam quimicamente reativos.

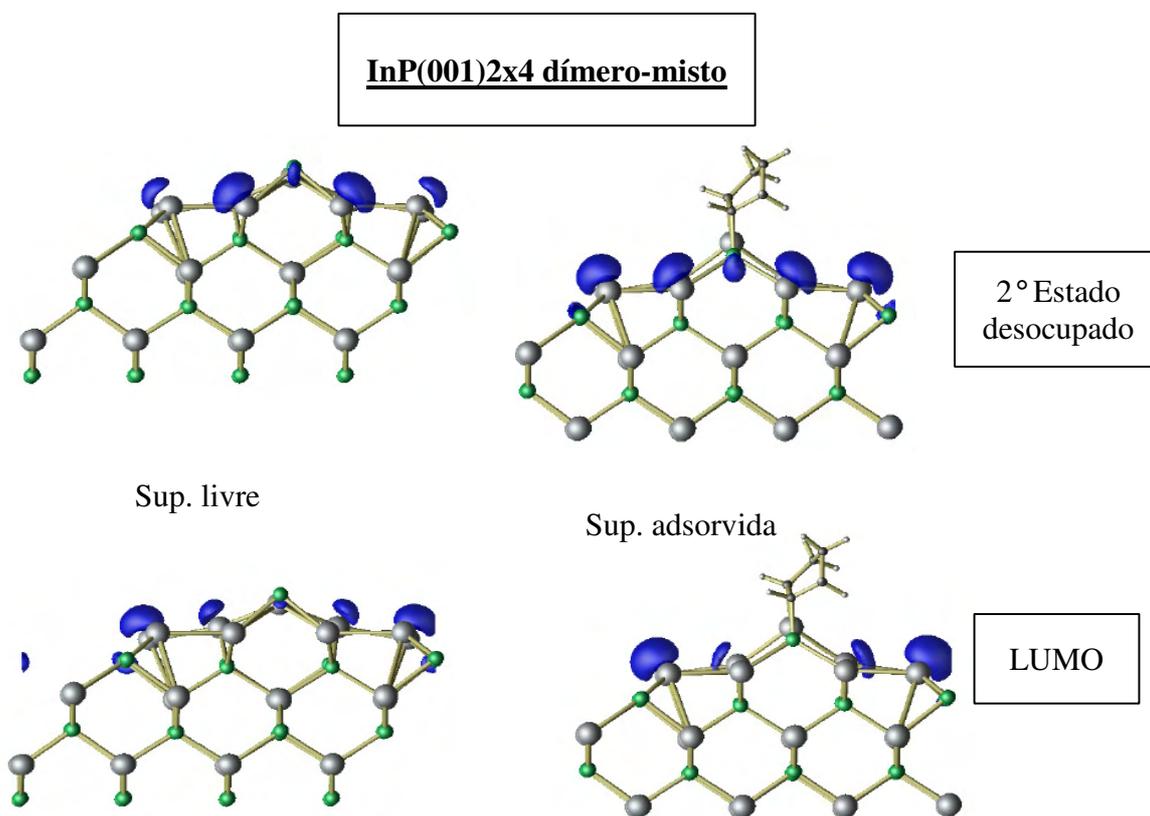


Fig. 3.26 – Imagem da densidade de carga do segundo estado desocupado e do LUMO para a superfície livre e com ciclopenteno adsorvido. A região azul representa a concentração de elétrons relativo ao estado estudado.

Na fig. 3.27, observamos que o segundo estado desocupado possui carga concentrada predominantemente no dímero de Si livre enquanto a parte adsorvida

não apresenta carga livre. Para o LUMO, observamos que a densidade de carga diminui drasticamente após a adsorção mostrando uma neutralidade da estrutura para este estado.

Assim, o papel do elemento químico, da inclinação dos átomos e as imagens da densidade de carga nos estados mais altos ocupados e mais baixos desocupados justificam e subsidiam parte das nossas conclusões no processo de adsorção do ciclopenteno sobre a superfície InP(001)--2x4 com dímero-misto. No entanto, seguimos nosso estudo para superfícies com diferentes reconstruções com o intuito de avaliarmos a importância dos átomos vizinhos na adsorção da molécula de ciclopenteno.

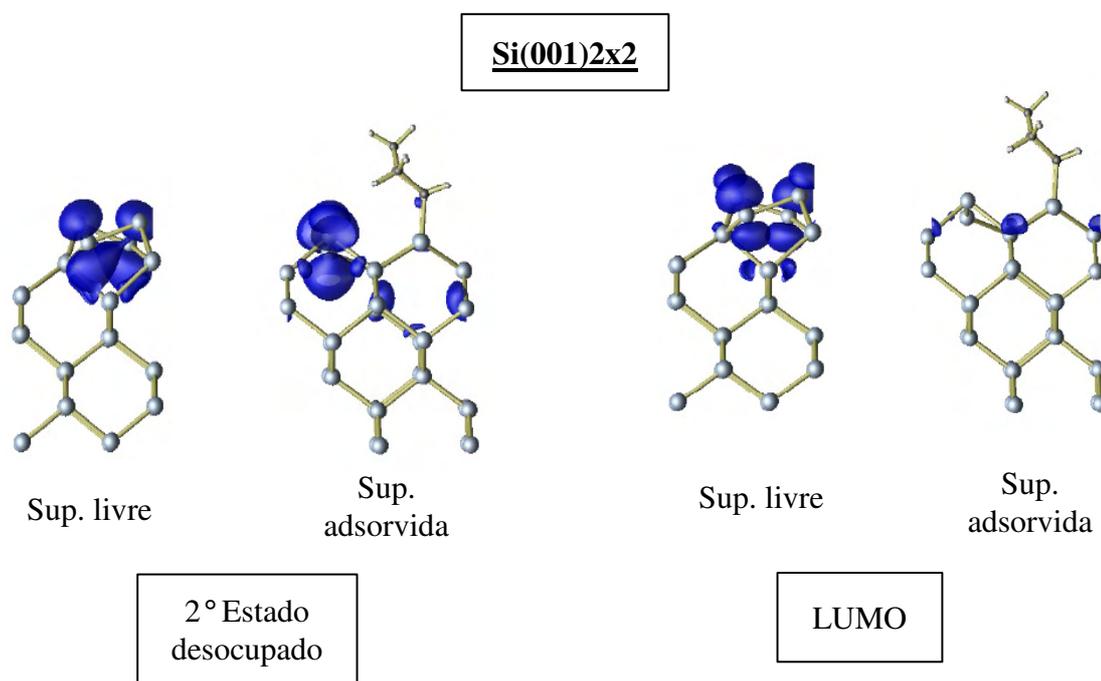


Fig. 3.27 – Imagem da densidade de carga do segundo estado desocupado e do LUMO para a superfície livre e com ciclopenteno adsorvido em Si(001)-2x2. A região azul representa a concentração de elétrons relativa ao estado estudado.

*b. Alteração da estequiometria*

Além da geometria do dímero e da constituição química do mesmo, sabemos que a reconstrução da superfície possui um papel relevante na distribuição de carga dos elementos com potencial de ligação. Assim, na seção seguinte, avaliamos o processo de adsorção do ciclopenteno nas demais reconstruções mais prováveis do InP (001). Para cada reconstrução, testamos configurações de adsorção com a molécula de ciclopenteno do tipo cis e trans. Os sítios mais prováveis de adsorção também foram investigados e as figuras apresentadas a seguir trazem a configuração de menor energia do sistema.

*i. 2x2.1D*

A superfície 2x2.1D é caracterizada pela presença de apenas um dímero de P—P em uma reconstrução 2x2, como mostrado na fig. 3.28. Assim como na superfície de Si(001), o dímero de P—P, em superfície livre, apresenta uma inclinação que advém da transferência de carga do átomo de P inferior para o P superior. Como comentado anteriormente, os átomos dos dímeros tendem a transferir periodicamente a carga de um átomo para outro resultando em uma oscilação que não pode ser observada experimentalmente pois ocorre em um intervalo de tempo menor que a medida temporal feita por equipamentos como o STM.

Após a adsorção (ver fig. 3.28), os átomos de P do dímero se mantêm alinhados em relação ao plano da superfície e a estrutura se mostra perfeitamente simétrica em relação à normal da superfície que passa pelo átomo superior da molécula. Assim como no caso do Si, os dois átomos de P se ligam aos átomos de C de forma idêntica e, por isso, os comprimentos de ligação são os mesmos, o que

justifica a simetria do dímero em relação à normal. O tamanho da ligação P-C indica a presença de uma ligação  $\sigma$  e o comprimento de ligação do dímero mostra uma ligação P-P forte em relação ao dímero-misto.

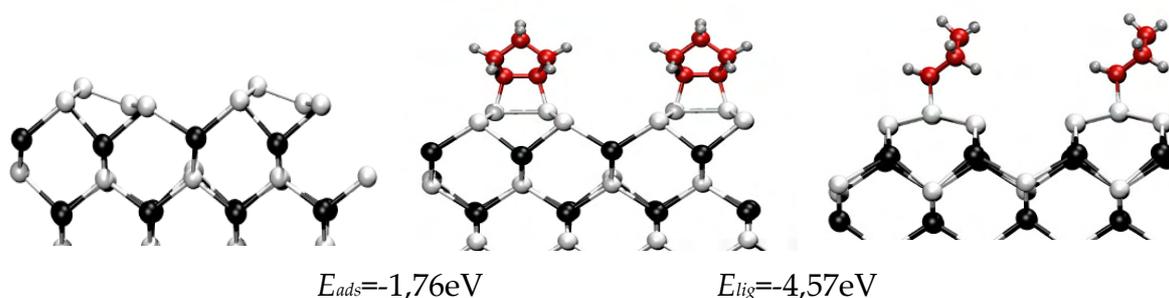


Fig. 3.28 – Estrutura da superfície livre do InP 2x2.1D e adsorvida com ciclopenteno.

A partir das equações 3.1b, 3.4 e 3.5 calculamos a energia de adsorção e a energia de ligação desta adsorção, cujos valores estão citados na figura 3.28. Ao compararmos a energia de adsorção do ciclopenteno no dímero de P-P (- 1,76eV) e no dímero de Si (- 1,90eV), poderíamos estabelecer a hipótese de que o processo de adsorção na estrutura 2x2-1D se assemelharia ao do Si(001): a cicloadição [2+2]. No entanto, os elétrons que fazem a ligação com o C são os elétrons excedentes provenientes dos átomos de P e também de uma quebra da dupla ligação C=C, enquanto os elétrons da ligação Si-Si advém da ligação  $\pi$  do dímero Si=Si e dos átomos C=C. Devido à disponibilidade dos elétrons dos átomos de P, a energia de ligação é bastante alta, -4,57eV. Os detalhes da distribuição eletrônica e a energia de ligação serão discutidos através de cálculos de diferença de carga na seção 3.4.8.

## ii. 2x2.2D

A reconstrução 2x2.2D se diferencia da estrutura comentada anteriormente pela presença de mais um dímero na superfície. Assim, no caso de condições de crescimento com concentrações maiores de P a configuração mostrada em 3.29 é mais provável.

Ao contrário da superfície 2x2.1D, a reconstrução com dois dímeros se mostra com uma distribuição de carga balanceada entre os dímeros que pode ser inferida pelo alinhamento dos mesmos. Assim, não se prevê uma transferência de carga entre os átomos, gerando inclinação, e tal alinhamento é resultado da interação entre dímeros. Para confirmar este resultado, nós iniciamos uma simulação com dímeros assimétricos. Mesmo sob estas condições, a estrutura final apresentou dímeros alinhados.

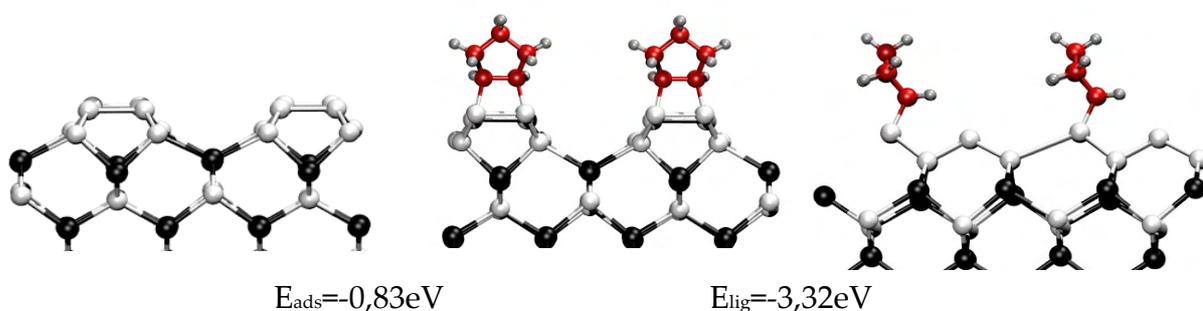


Fig. 3.29 – Estrutura da superfície livre do InP 2x2.2D e adsorvida com ciclopenteno.

Quando comparamos o comprimento do dímero nas estruturas adsorvidas em 2x2.1D (2,4 Å) e 2x2.2D (2,3 Å), podemos inferir que a interação P-P não é apenas dependente da constituição dos elementos químicos do dímero e da molécula mas também dos primeiros vizinhos do dímero de P. Como pode ser visto na figura 3.29, duas das ligações do dímero com a subcamada têm o comprimento maior que as

outras, (duas com 2,22 Å e outras duas com 3,46 Å (ligação quebrada)). Assim, apesar da subcamada das duas estruturas (2x2.1D e 2x2.2D) serem originalmente iguais, a presença de um dímero a mais resulta em uma distribuição de carga que atua sobre a ligação do dímero P-P e, conseqüentemente, nos valores das energias de adsorção e de ligação. Vale ressaltar que a molécula está inclinada em relação ao dímero formando um ângulo P $\hat{C}$ C de 113° em comparação com os 118° obtidos na estrutura 2x2.1D. Apesar desta relaxação, o comprimento de ligação P-C se mantém em 1,90 Å e isso mostra que a ligação do tipo  $\sigma$  entre o dímero e a molécula é idêntica às verificadas para as outras reconstruções.

Apesar da semelhança estrutural da reconstrução 2x2.2D com a 2x2.1D, as energias de adsorção e de ligação, na configuração com 2 dímeros, são, respectivamente, 0,93 eV e 1,25eV menores que a estrutura com 1 dímero. Aqui nós apenas constataremos tal diferença. A avaliação deste resultado será detalhada em conjunto aos resultados das outras reconstruções, na seção 3.4.8.

### *iii. alfa*

Passando nosso estudo para as estruturas (2x4), apresentamos uma investigação da adsorção do ciclopenteno na reconstrução denominada alfa, por Schmidt *et al*[83]. Mostramos na figura 3.30, a superfície relaxada utilizada como substrato para adsorção. Os recortes na direção <111> propiciam mais sítios diferentes para adsorção da molécula. Nesta superfície, algumas considerações valem ser ressaltadas:

- Apesar de termos dois dímeros de P—P na estrutura, prevemos uma probabilidade de adsorção diferente para cada um dos dímeros. Isso decorre da diferença na densidade de carga de cada região devido à vizinhança

atômica de cada sítio.

- Um átomo de In ligado a três átomos de P tetraedricamente apresenta uma movimentação na direção  $\langle 111 \rangle$  para a subcamada. Tal movimentação não é observada no sítio do átomo de In ligado a dois P e outro In. A presença de um dímero de In vizinho ao átomo de In, impede o deslocamento deste último para a subcamada.
- Após os testes de adsorção em vários sítios, observamos que o dímero de P–P é o sítio mais provável para adsorção de moléculas. Tal resultado é razoável visto que o átomo de fósforo possui elétrons excedentes que viabilizam uma ligação mais forte com a molécula.

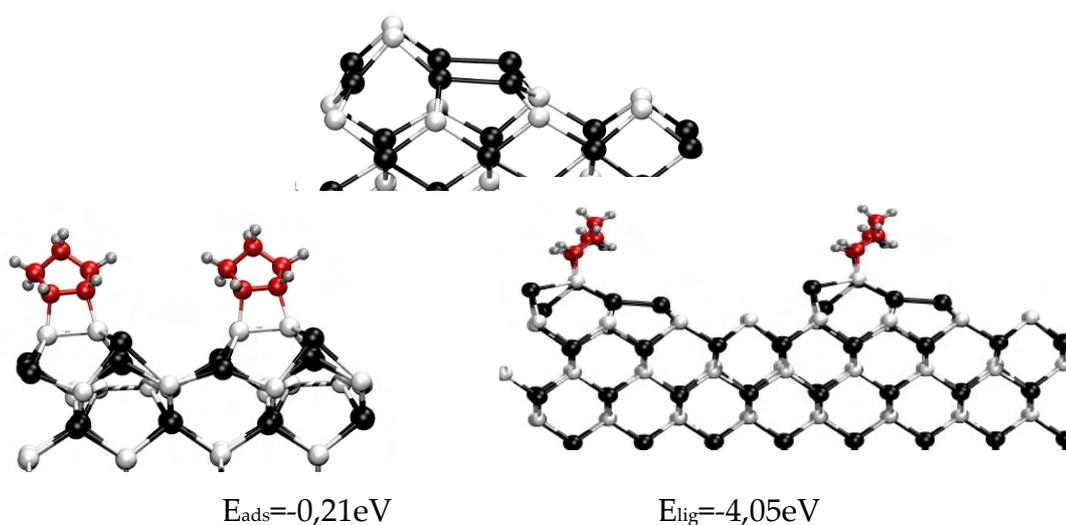


Fig. 3.30 – Estrutura da superfície livre do InP alfa e adsorvida com ciclopenteno.

A movimentação do átomo de In para a subcamada é intuitiva no caso de uma ligação de InP faltante. No entanto, após a adsorção, uma das estruturas volta para a configuração com ligações do tipo tetraédricas. Visto que o átomo de In vizinho não possui seu estado de carga alterado, ele se mantém na simetria trigonal. A proximidade dos dois átomos permite o estabelecimento da hipótese da interferência das funções de onda dos dois sítios, isso resultaria em uma

transferência de carga entre eles e uma oscilação dos dois átomos na direção  $\langle 111 \rangle$  devido à transição entre os estados  $sp^2$  e  $sp^3$  de cada átomo.

Apesar da energia de ligação nesta estrutura ser alta, a energia de adsorção é muito baixa e isso pode ser atribuído à relaxação da superfície. Parte da energia da ligação é devida à transição do In do estado  $sp^2$  para o  $sp^3$ . Como a energia de adsorção é baixa, a ligação se torna fraca após a adsorção. Assim, elétrons responsáveis pela ligação do substrato com a molécula são redistribuídos na superfície. Isso significa que o defeito compete elétrons com a ligação da molécula para realizar a transição de estado. O papel da relaxação da superfície é avaliado de forma quantitativa na seção 3.4.7 em conjunto com os resultados das outras reconstruções.

Com relação às estruturas ricas em P, avaliadas nos itens *i* e *ii*, verificamos um comprimento de ligação P-P menor que os anteriores, 2,22 Å, e o mesmo comprimento P-C de 1,9 Å. Já o ângulo de ligação da molécula ao dímero é de 118.6°. No entanto, a maior diferença local entre a reconstrução alfa e as 2x2.1D e 2x2.2D é a constituição química da subcamada. Enquanto as estruturas 2x4 foram construídas com subcamada predominantemente de In e última camada de P, temos para as 2x2 tanto a subcamada quanto a última camada compostas por P. Tal diferença, logicamente, propicia uma distribuição de carga distinta na superfície.

#### *iv. beta2*

Na reconstrução, chamada beta2, um par de átomos de P é adicionado à estrutura alfa, ver figura 3.31. Os dois sítios P-P de adsorção são simétricos e, por isso, podemos analisar apenas um dímero de P-P.

Neste sistema, verificamos novamente átomos de In, vizinhos aos dímeros

de P, com movimentação na direção  $\langle 111 \rangle$  no sentido da subcamada. Mais uma vez, a adsorção da molécula no dímero proporciona uma energia suficiente para que um átomo de In realize uma transição do estado  $sp^2$  para o  $sp^3$ . Vale ressaltar que testamos para esta superfície a molécula com os dois hidrogênios (modelo cis) para a direita e para a esquerda, ou seja, com os hidrogênios afastados do In (mostrado na figura 3.30) ou próximos a ele (como na figura 3.29). Tal teste mostra que a movimentação do átomo de In para fora da subcamada não é devida à interação do mesmo com átomos que constituem a molécula de ciclopenteno. Assim como a energia de ligação (que aumentou de 0,10eV em relação à configuração alfa), a energia de adsorção aumentou em módulo para 0,42eV.

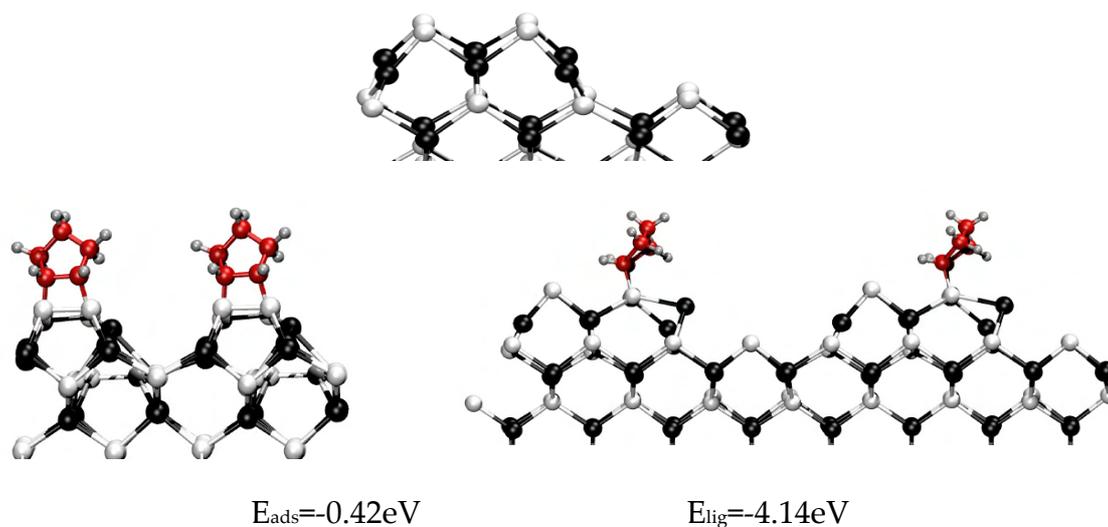


Fig. 3.31 – Estrutura da superfície livre do InP beta2 e adsorvida com ciclopenteno.

Quanto aos parâmetros geométricos, a estrutura beta2 possui comprimentos de ligação P-P e P-C muito próximos da configuração alfa (2,23 Å e 1,91 Å contra 2,22 Å e 1,90 Å respectivamente) e ângulo P $\hat{C}$ C de 117°, ou seja, apenas 1,6° de diferença. Assim, atribuímos a diferença nos valores das energias de

adsorção e de ligação à distribuição de carga do substrato, ou seja, à reconstrução.

Até o momento, avaliamos os papéis da constituição química do dímero de adsorção, da geometria da subcamada deste dímero e da inclinação destas ligações e, por último, analisamos a importância da reconstrução da superfície.

Assim, separamos as componentes que definem a energia de adsorção para identificar os elementos que dominam o processo.

### 3.4.7 – Avaliação das componentes da função que rege o processo da adsorção.

#### a. Avaliação da geometria dos principais elementos na adsorção.

Na tabela 3.4, apresentamos dados sobre as reconstruções avaliadas na seção anterior (2x2.1D, 2x2.2D, alfa e beta2), a dímero-misto, a Si(001)-2x2 e a reconstrução “dímero no topo” que possui a mesma estrutura do dímero-misto mas com um dímero de P no lugar do In-P. Tal estrutura foi estudada na seção 3.4.6a, no contexto da alteração do elemento químico do dímero. A tabela 3.4 traz a comparação da energia de adsorção e o comprimento do dímero onde a molécula de ciclopenteno é adsorvida. Também apresenta o comprimento de ligação do dímero com a molécula P-C e o ângulo P $\hat{C}$ C para cada reconstrução. **Os resultados mostram que não há uma dependência de crescimento ou decréscimo na energia de adsorção com estes parâmetros avaliados.** Ainda podemos verificar que a exatidão do valor do comprimento de ligação P-C mostra que, independente da reconstrução adotada, a interação entre o dímero e a molécula se dá da mesma maneira. Já o ângulo P $\hat{C}$ C de cada reconstrução mostra a interação das extremidades da molécula com os átomos vizinhos ao dímero. Apesar de não podermos ignorar tal interação, consideramos que esta variação de 4% não invalida nossas considerações acerca da

extensividade da molécula de ciclopenteno, ou seja, que os resultados obtidos para esta molécula podem ser aplicados para moléculas maiores.

Eads(eV)	Dímero (Å)	P-C (In-C) (Å)	PCC (InCC)(°)	PPC(°)
-1,76	2,40	1,90	118,7	76,3 e 76,3
-1,16	2,23	1,90		
-0,83	2,30	1,90	113,0	78,7 e 78,9
-0,42	2,23	1,90	116,9	78,3 e 81,1
-0,23	2,68	1,90 e (2,3)	114,8 e (117,1)	68,6 e 80,7
-0,21	2,22	1,90	118,6	80,5 e 79,1
-1,90	2,36	1,90		

Tab. 3.4- Comparação da energia de adsorção para cada reconstrução, disposta da maior para a menor (em módulo), com os parâmetros geométricos relacionados ao sítio de adsorção.

b. *Relação entre a energia de adsorção e a energia de ligação.*

Neste item, apresentamos na tabela 3.5, uma comparação da energia de ligação e a energia de adsorção para cada reconstrução estudada. **Apesar da energia de ligação ser o elemento fundamental que traz a informação sobre a transferência de carga na ligação e a força da ligação, ela não está linearmente relacionada à energia de adsorção para o caso estudado, como pode ser visto na fig 3.32.**

Ao avaliarmos a tabela 3.5 e a fig. 3.32, verificamos que em algumas estruturas, como a alfa, a energia de ligação é alta mas a energia de adsorção é a muito baixa. Tal efeito é atribuído à grande relaxação da rede no processo de adsorção, conforme avaliado na seção 3.4.6b (iii). Assim, parte da energia ganha na adsorção é retirada pela superfície para realizar uma transição para estados de maior energia. A componente responsável por esta variação na energia de adsorção será avaliada quantitativamente no próximo item.

	Eads (eV)		Elig (eV)
2x2.1D	-1,76	2x2.1D	-4,57
Dím no topo	-1,16	Dím no topo	-4,21
2x2.2D	-0,83	Beta	-4,14
Beta	-0,42	Alfa	-4,05
Dím. Misto	-0,23	Dím. Misto	-3,42
Alfa	-0,21	2x2.2D	-3,32
Si	-1,90	Si	-4,80

Tab. 3.5 – Comparação da energia de adsorção e energia de ligação para cada reconstrução. O crescimento dos valores para cada parâmetro ocorre de baixo para cima, em módulo.

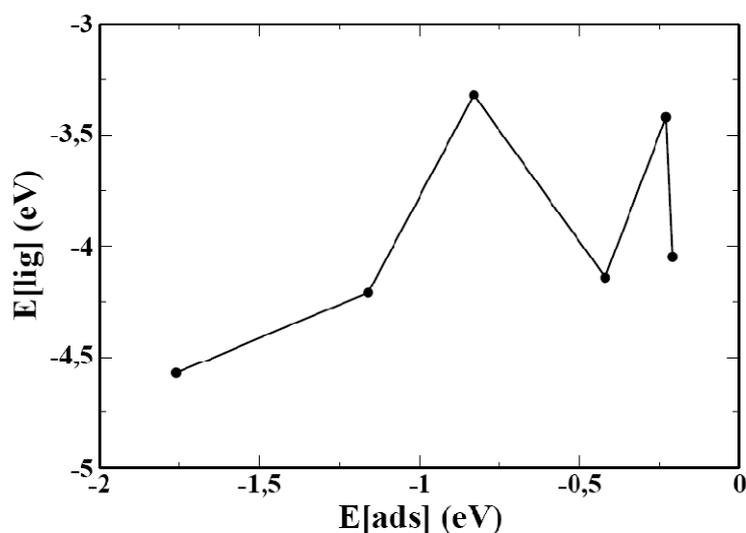


Fig. 3.32. Relação entre energia de adsorção e a energia de ligação do sistema InP(001) adsorvido com ciclopenteno.

c. Relação entre a energia de adsorção e a deformação da superfície.

Nesta seção avaliaremos o papel da relaxação da superfície no processo da adsorção do ciclopenteno sobre a superfície InP(001). Definimos como energia de deformação, a energia utilizada para relaxar os átomos da superfície após a adsorção.

Ela é a subtração da energia da superfície livre (relaxada) pela energia da superfície (com a geometria da superfície adsorvida).

$$\Delta E_{Sup} = E_{(sup. livre)} - E_{(sup. geom. Ads.)} \quad (3.7)$$

Utilizando a equação descrita em 3.7, obtivemos os valores da energia de deformação da superfície para cada reconstrução.

	E <sub>ads</sub> (eV)		$\Delta E_{Sup}$ (eV)
2x2.1D	-1,76	2x2.2D	-0,31
Dím no topo	-1,16	2x2.1D	-0,56
2x2.2D	-0,83	Dím no topo	-0,58
Beta	-0,42	Dím Misto	-0,90
Dím Misto	-0,23	Beta	-1,46
Alfa	-0,21	Alfa	-1,57

Tab. 3.6 – Comparação da energia de adsorção e energia de deformação da superfície para cada reconstrução avaliada.

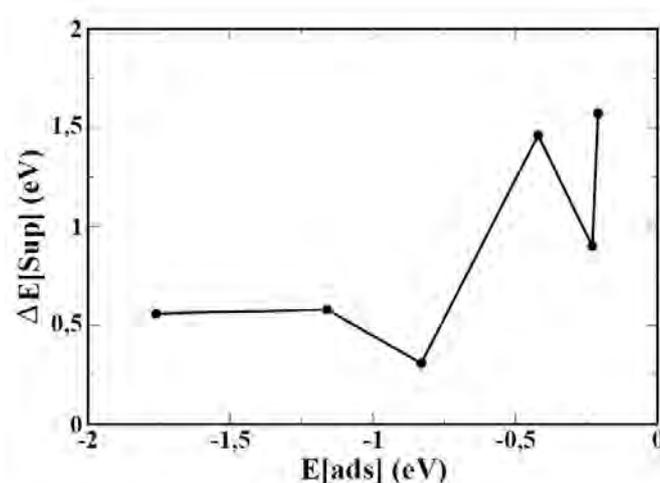


Fig. 3.33 – Relação da energia de relaxação da superfície com a energia de adsorção do sistema InP(001) adsorvido com ciclopenteno .

Novamente, pela análise da fig. 3.33, a energia relativa à deformação da superfície não pode ser descrita como uma única função simples da energia de

**adsorção.** Como avaliado na seção 3.4.6b (iii), a energia de deformação está relacionada à transferência de carga do processo de ligação da molécula para átomos da superfície que estão com ligações pendentes, como o In para o caso da reconstrução alfa. No caso desta reconstrução, parte da energia cedida na adsorção foi destinada a uma transição interna do átomo de In de um estado  $sp^2$  para um  $sp^3$ . A partir da verificação de que, quanto maior a superfície descoberta maior a quantidade de átomos com ligações faltantes, é razoável inferir que a energia de deformação será menor (em módulo) para superfícies com reconstrução 2x2 do que para superfícies 2x4, como pode ser visto na tabela 3.6. Também podemos concluir que as estruturas 2x4 mais recortadas, como a alfa e a beta2, tendem a ter uma energia de adsorção maior do que as 2x4 com subcamadas completas, dímero-misto e dímero no topo. Por fim, inferimos que a energia de adsorção do Si é maior que a energia do InP(001)-(2x4) dímero-misto devido ao alto valor na energia de ligação presente no processo de cicloadição [2+2] e à baixa quantidade de defeitos na mesma.

A partir da análise anterior sintetizamos nossas verificações em uma função que define o processo de adsorção para o ciclopenteno em InP (001), como veremos a seguir.

*d. Função que rege a energia de adsorção*

Assim como a energia de ligação é fundamental para determinar quão fortemente ligada está a molécula, a energia cedida para a superfície relaxar é relevante como uma componente que diminui a energia de adsorção.

Ao subtrairmos a energia de ligação pela energia de deformação da superfície obtemos uma dependência aproximadamente linear da energia de

adsorção, conforme pode ser visto em 3.34.

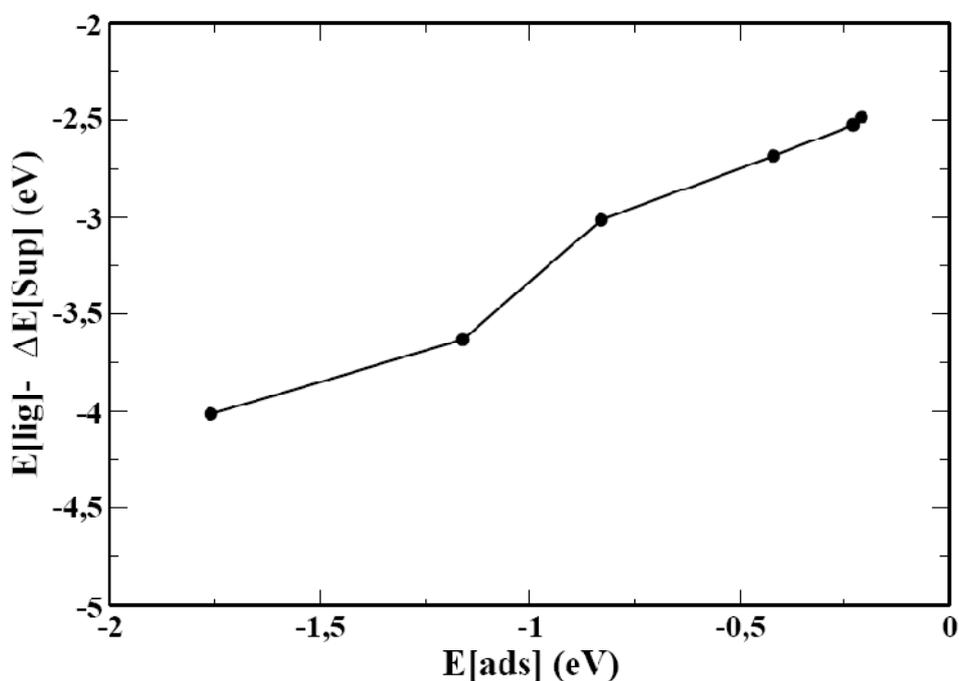


Fig. 3.34 – Representação da função linear da energia de adsorção para o sistema de ciclopenteno adsorvido em InP(001)

Um ajuste linear do gráfico resulta na função 3.8, a seguir:

$$(E_{lig} - \Delta E_{Sup}) = a + bE_{ads} \quad (3.8)$$

onde:  $a = -2,26\text{eV}$  e

$$b = 1$$

Como a condição para que haja adsorção é um processo exotérmico, ou seja, uma energia de adsorção negativa, temos:

$$(E_{ads}) < 0$$

$$(E_{lig} - E_{Sup}) < -2,26\text{eV}$$

Assim, a energia ganha na ligação da molécula à superfície e a energia cedida para a superfície devem possuir uma diferença maior que -2,26eV. Da mesma forma que a superfície, a molécula precisa de uma energia extra para se deformar,

pois a curvatura tipo cis não é a configuração de menor energia. Então o valor -2,26 eV está relacionado ao ganho energético na ligação cedido à molécula para ir ao estado deformado,  $\Delta E_{mol}$ . O fato deste valor ser uma constante, para todos os sistemas estudados, mostra que a geometria da molécula, após a adsorção depende pouco da reconstrução. Tal inferência já havia sido apontada quando verificamos que o comprimento de ligação P-C é o mesmo para todas as superfícies estudadas e o ângulo P $\hat{C}$ C é pouco dependente da reconstrução.

Concluimos então que a função que determina a energia de adsorção do processo de interação de uma molécula orgânica qualquer em uma superfície semicondutora é:

$$E_{ads} = E_{lig} - \Delta E_{Sup} - \Delta E_{mol}, \quad (3.9)$$

em condições onde a extensão da molécula interaja pouco com a superfície.

Para o caso particular do ciclopenteno  $\Delta E_{mol}$  vale -2,26eV. Para a adsorção da segunda molécula,  $\Delta E_{mol}$  permanece com o valor original, mas  $E_{lig}$  e  $\Delta E_{Sup}$  terão valores diferentes pois o sítio de ligação é diferente e a distribuição de carga é diferente. Para este caso,  $\Delta E_{Sup}$  é definido como a energia da superfície adsorvida com 1 molécula relaxada menos a energia da superfície com a geometria da superfície adsorvida com 2 moléculas. A equação 3.9 pode ser usada, pois trata-se de uma adsorção subsequente e não simultânea de duas moléculas. Para o caso simultâneo teríamos:

$$E_{ads} = E_{lig}(sítio1) + E_{lig}(sítio2) - \Delta E_{Sup} - 2\Delta E_{mol} \quad (3.10)$$

A consideração de  $2\Delta E_{mol}$  na equação é específica para o caso de moléculas cujas partes superiores não interajam com a superfície.

Uma vez entendido que a energia de deformação está relacionada ao número de átomos com ligações faltantes e estados de superfície, seguimos nosso

estudo na intenção de entendermos a dependência da energia de ligação com as reconstruções avaliadas.

### *3.4.8 – Caracterização da energia de ligação pelos diagramas de diferença de carga.*

Para caracterizarmos as ligações do ciclopenteno nos dímeros de cada reconstrução, aplicamos a técnica de obtenção de imagens por diferença de carga. Neste método calculamos a carga do sistema total, subtraímos a carga da superfície (com a geometria da estrutura adsorvida) e subtraímos a carga da molécula (com a geometria do sistema adsorvido). Na figura 3.35 mostramos a imagem de diferença da densidade de carga no processo de adsorção do ciclopenteno sobre as reconstruções avaliadas. A região vermelha significa a diferença da densidade de carga antes da adsorção e a região azul mostra a densidade de carga após a adsorção. Assim, a região azul traz as ligações realizadas.

De acordo com a figura 3.35, concluímos que a distribuição de densidade de carga a cima do dímero é muito semelhante para todas as estruturas. Nesta geometria, verificamos uma região vermelha sobre a ligação C=C que representa a quebra da ligação  $\pi$ , que ocorre em todas as estruturas. A diferença principal entre as imagens mostradas na fig 3.35 se dá abaixo do dímero, ou seja, na subcamada. Verifica-se que quanto maior a energia de ligação (diagramas 1 e 2) maior a densidade de carga abaixo do dímero, entre os átomos. Já para estruturas com baixa energia de ligação, a densidade de carga se concentra abaixo dos átomos e se distribue na subcamada, como no diagrama 7 da Fig. 3.35.

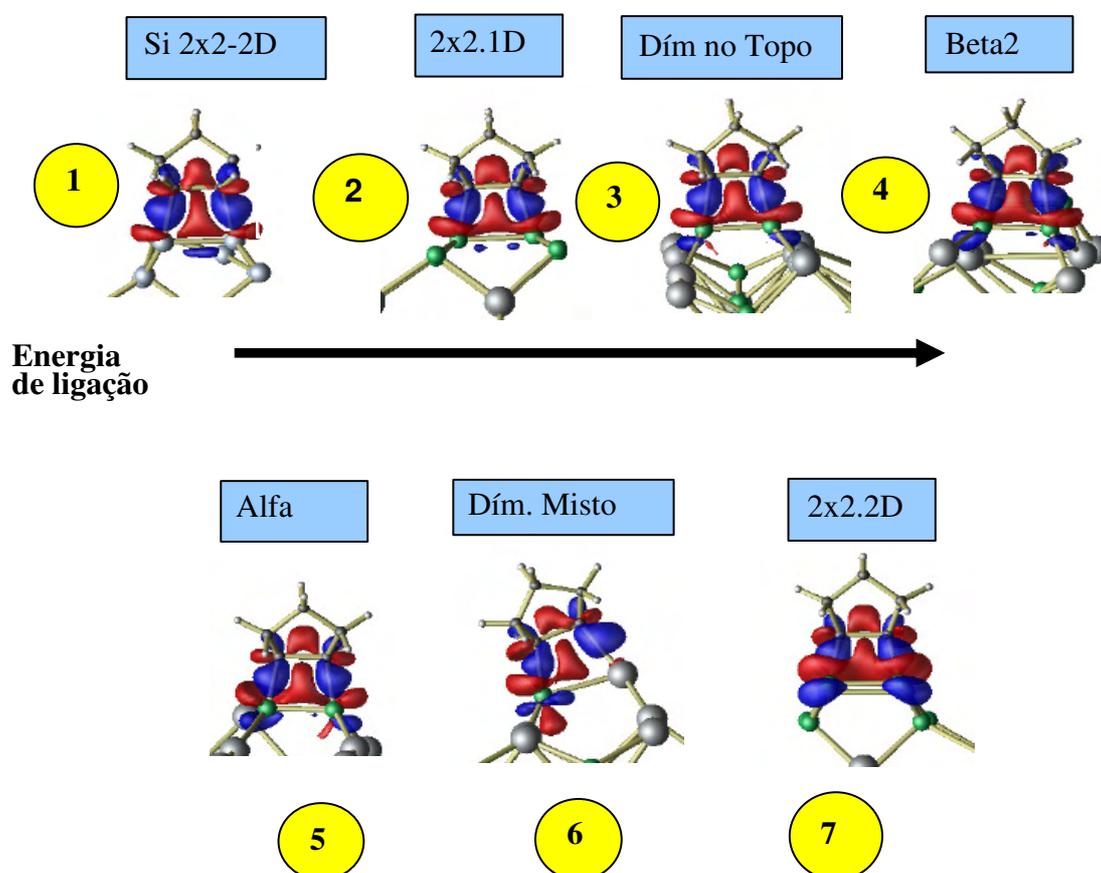


Fig. 3.35 – Diferença da densidade de carga devido à ligação do ciclopenteno ao dímero, para as diversas reconstruções.

Como enfatizado na seção 3.4.6b, a principal diferença entre a reconstrução 2x2.1D e 2x2.2D é o comprimento de ligação do dímero P-P com a subcamada. Para a estrutura 2x2.1D, todas as ligações são iguais e com comprimento de 2,16 Å, para reconstrução 2x2.2D, duas ligações possuem comprimento de 2,22 Å e duas com 3,45Å e, por isso, consideramos que estas duas últimas ligações não existem. A ausência destas ligações resulta em uma assimetria na distribuição de carga entre o dímero e subcamada e a forma de compensar a quebra de ligações é a concentração de carga sobre os átomos de P. Para as estruturas mais simétricas, como o Si(001)-2x2 e InP(001)-2x2.1D, a carga se concentra entre os dímeros na parte central. Assim,

concluimos que a energia de ligação é proporcional à simetria do dímero em relação às quatro ligações da subcamada.

### 3.5 – CONCLUSÃO

Com base na discussão apresentada podemos concluir que:

- De acordo com nossos cálculos da energia total, a configuração mais provável de adsorção da primeira molécula de ciclopenteno na superfície InP(001)-2x4, dímero-misto, é representada pela molécula do tipo cis adsorvida no dímero-misto, com uma energia de adsorção de -0,28eV.
- A combinação dos resultados das medidas de RAS e SXPS e dos cálculos de primeiros princípios, indica que a adsorção do ciclopenteno na superfície InP(001)-2x4 dímero-misto é entendida da seguinte maneira: a primeira adsorção ocorre no dímero-misto In-P, com geometria da molécula do tipo cis, e a segunda adsorção ocorre no dímero In-In da segunda camada. A adsorção no dímero In-In só ocorre quando precedido da adsorção no dímero-misto. De acordo com a comparação do espectro de reflectância anisotrópica, medido e calculado, o modelo de adsorção de duas moléculas do tipo cis concorda com o resultado obtido por SXPS.
- A estrutura mais provável do ciclopenteno em InP(001)-2x4 dímero-misto possui uma baixa energia de adsorção em comparação com a adsorção da mesma molécula em Si(001)-2x2 devido à:
  - baixa energia de ligação – atribuída à assimetria do dímero em relação à subcamada e devido a um elétron faltante no átomo de In que constitui o dímero,
  - alta energia de deformação da superfície – a superfície InP(001)-2x4

dímero-misto possui mais defeitos que a Si(2x2).

- Definimos uma equação geral para a adsorção de moléculas em superfícies semicondutoras  $E_{ads}=E_{lig}-\Delta E_{Sup}-\Delta E_{mol}$ . Tal equação está restrita apenas aos casos onde mais de um grupo funcional da molécula interage com a superfície. Segundo esta equação, a energia ganha na ligação da molécula à superfície e a energia cedida para a superfície relaxar, ou permitir defeitos transitarem para outros estados, devem possuir uma diferença maior que a energia de relaxação da molécula ao ser adsorvida.
- Para a condição particular da adsorção do ciclopenteno em InP (001) temos que a energia necessária para a molécula relaxar do estado gasoso para o tipo cis é de -2,26eV. O fato deste valor ser uma constante para este sistema mostra que a geometria da molécula, após a adsorção, depende pouco da reconstrução.
- Definimos uma condição para a adsorção exotérmica do ciclopenteno em InP(001):

$$(E_{bond}-E_{Sup}) < -2,26eV.$$

- Para a adsorção da segunda molécula,  $\Delta E_{mol}$  permanece constante, com o mesmo valor original, mas  $E_{lig}$  e  $\Delta E_{Sup}$  têm valores diferentes. Para este caso  $\Delta E_{Sup}$  é definido como a energia da superfície adsorvida com 1 molécula relaxada menos a energia da superfície com a geometria adsorvida com 2 moléculas. A equação 3.9 pode ser usada, pois trata-se de uma adsorção subsequente e não simultânea de duas moléculas.
- Para o caso simultâneo de adsorção de duas moléculas temos:

$$E_{ads}=E_{lig}(sítio1)+E_{lig}(sítio2)-\Delta E_{Sup}-2\Delta E_{mol} \quad (3.10)$$

A consideração de  $2\Delta E_{mol}$  na equação é específica para o caso de moléculas cuja parte superior não interage com a superfície.

## *CAPÍTULO 4*

### *ORIGEM DO ESPALHAMENTO RAMAN DE LUZ NA SUPERFÍCIE DO InP (110)*

#### *4.1 – INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO*

Neste capítulo realizamos um estudo acerca da origem do espalhamento da luz Raman com modo longitudinal óptico (LO) em uma superfície semicondutora InP(110). Tal modo usualmente não é observado nas medidas do cristal perfeito de InP por razões de simetria. Em superfícies livres de InP(110), o átomo de In movimenta-se para a subcamada como consequência da transferência de carga, resultante da diferença de ionicidade dos átomos de In e P. A inclinação verificada na primeira camada apresenta uma assimetria na rede e, conseqüentemente, verifica-se a presença do modo LO. Por outro lado, a adsorção de Sb em superfícies livres inibe a transferência de carga entre os átomos de In e P e mantém a rede cristalina próxima da ideal. Nestas amostras não se observa a presença de espalhamento LO, pois a simetria da rede é mantida.

Assim, neste capítulo investigamos a relação entre a quebra de simetria pela relaxação da rede e a intensidade da luz Raman LO. O parâmetro que relaciona

estas duas propriedades é o campo elétrico. Por isso calculamos o potencial elétrico das superfícies estudadas e, a partir dele, as outras variáveis de interesse.

#### 4.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido à fabricação de dispositivos cada vez menores, a presença e os efeitos de campos elétricos em superfícies semicondutoras e interfaces se tornaram um assunto cada vez mais relevante e estudado. Apesar das primeiras investigações datarem mais de vinte anos, muitos questionamentos ainda não foram completamente respondidos e se mantêm como pontos de controvérsia.

Um dos assuntos em debate é a origem do campo elétrico em superfícies pois, eles podem estar relacionados a diferentes origens físicas. O campo Schottky, por exemplo, é um campo que resulta da inclinação da banda e é relacionado ao alinhamento do nível de Fermi e à concentração da dopagem do cristal. Tal campo estende-se comumente de 10-100nm de profundidade. Ele tem grande impacto nas propriedades dos dispositivos semicondutores como a retificação nos contatos Schottky, a presença da função trabalho em superfícies semicondutoras, descasamento da banda (*band offset*) em interfaces heteroestruturadas assim como o comprimento de onda e intensidade da emissão ou absorção de luz [90–92].

Um outro campo elétrico forte, denominado dipolar, surge nas superfícies e interfaces dos semicondutores compostos devido ao deslocamento de carga dos átomos das subredes cristalinas [90–92]. Assim, o campo depende da carga parcial das diferentes espécies atômicas no composto, da rede cristalina ou do deslocamento dos átomos da rede regular devido ao tensionamento.

Em particular, para os semicondutores compostos com rede do tipo blenda (III-V, II-VI), sabemos que o campo dipolar é zero por razões de simetria. Entretanto, para o caso de uma superfície, a simetria é quebrada e o campo resultante não é mais nulo e a relaxação dos átomos dos sítios de rede originais ocorre em profundidades de até muitas camadas atômicas. Da mesma maneira, em interfaces heteroestruturadas, tais campos elétricos são originados do deslocamento atômico relacionado à deformação epitaxial [91,93]. De fato, quando superfícies, heterointerfaces ou nanoestruturas (pontos quânticos, fios...) são considerados, a deformação microscópica surge na escala de comprimento de algumas constantes de rede, gerando um forte campo elétrico dipolar.

Em comparação ao campo elétrico Schottky, o campo dipolar elétrico, relacionado ao deslocamento da rede, estende-se em uma escala de comprimento menor. No entanto, campos dipolares em compostos semicondutores polares podem facilmente se tornar muito mais intensos que o campo Schottky e influenciar decisivamente nas propriedades eletrônicas de semicondutores nanocristalinos [91, 94, 95].

Campos elétricos em semicondutores são geralmente caracterizados pela espectroscopia de modulação[94,95]. Somente recentemente, L. Lastras-Martinez *et al* [95] mostraram, através da comparação de resultados de superfícies de GaAs(001), com diferentes reconstruções, que a deformação induzida pela reconstrução da superfície gera um campo superficial significativo, que pode ser detectado por espectroscopia de reflexão óptica, a partir de efeitos não-lineares eletroópticos.

No presente trabalho, nós vamos demonstrar que uma dependência direta e quantitativa com o campo dipolar da superfície pode ser estabelecida por Espalhamento Raman Induzido por Campo Elétrico (*Electric Field Induced Raman Scattering* (EFIRS)). O efeito EFIRS mostra que o espalhamento do fônon LO, com

simetria proibida em materiais do tipo blenda, é induzido pela presença de um campo elétrico externo. Este mecanismo de espalhamento foi bastante aplicado experimentalmente há algumas décadas atrás [91–93]. A motivação desses trabalhos estava relacionada às controvérsias no entendimento das barreiras Schottky, i.e para estabelecer o EFIRS como um monitor das barreiras Schottky. Para semicondutores sujeitos a um campo externo, a amplitude do espalhamento LO está de fato relacionada linearmente com o módulo do campo elétrico [96–98].

Muitas aplicações das superfícies III-V e contatos metal-semicondutor-III-V foram sugeridas [99]. No entanto, a interpretação dos dados EFIRS, em termos das barreiras Schottky, não era satisfatória por não concordar quantitativamente com dados de fotoemissão. Uma razão importante para as discrepâncias entre fotoemissão e resultados de EFIRS é atribuída ao fato de que, além do campo Schottky, o campo dipolar da superfície também contribui para o EFIRS.

O efeito dos campos dipolares de superfície pode ser mais facilmente demonstrado através de EFIRS de um material com estrutura atômica bem conhecida: o Antimônio sobre InP(110) [100]. Sb sobre InP(110) é conhecido por manter epitaxialmente a estrutura da camada do material do cristal, i.e., a primeira monocamada do Sb adsorve no InP(110) adotando aproximadamente as mesmas posições da próxima camada de InP. A estrutura atômica e eletrônica da superfície livre bem como adsorvida por 1 camada de Sb já foi bastante estudada, a partir de muitas investigações experimentais incluindo STM/STS, SXPS/UPS, Raman, difração de elétrons e muitos cálculos teóricos [100], resultando na apresentação de um modelo completamente consistente.

Cálculos ab-initio e experimentos de espectroscopia de fotoemissão e STS mostram que a superfície não adsorvida é livre de estados eletrônicos de superfície. Em superfícies terminadas por monocamadas de Sb, estados de superfície são

encontrados com energias próximas à borda da banda de condução. Deste modo, espera-se uma banda plana na superfície livre e uma pequena inclinação para a terminada com a monocamada de Sb. Este comportamento é encontrado em experimentos de SXPS em InP(110) do tipo-n [101]. Sob deposição de Sb, uma inclinação de banda aparece para cobertura com uma monocamada e, em seguida, para coberturas acima de 1 ML, diminui novamente. O comportamento observado é explicado da seguinte maneira: quando Sb é depositado, pedaços da camada de Sb são formados em coexistência com as regiões não cobertas. Estados de superfícies das ilhas de monocamadas de Sb são gerados, o que induz a inclinação na banda. Com coberturas mais altas de Sb, a densidade de estados de superfície diminui, pois uma crescente parte da superfície é coberta com Sb. Conseqüentemente, a inclinação da banda é reduzida para valores próximos de 0,2eV, já que estados de superfícies da monocamada de Sb estão perto da borda da banda de condução[101, 102].

Os dados de EFIRS, ao contrário, mostram um comportamento quase oposto: o máximo de espalhamento EFIRS aparece na superfície livre, enquanto com a deposição de Sb até poucas ML a intensidade EFIRS decresce acentuadamente[102,103]. Somente para coberturas de Sb altas é que aparece um pequeno aumento da inclinação da banda. Esta inclinação está relacionada à transição de fase, de amorfa para cristalina, da cobertura de Sb.

De fato, a intensidade EFIRS não é um indicativo da barreira Schottky mas segue a evolução do campo dipolar da superfície. Esta hipótese baseia-se na verificação nas mudanças estruturais da superfície de InP(110) sob deposição de Sb e a relaxação da superfície de InP(110) livre. Em uma superfície livre, o átomo eletronegativo de P se move significativamente para fora e o átomo eletropositivo de In, significativamente, para dentro [100]. Como conseqüência, um forte campo dipolar é gerado, além de produzir um incremento 0,3eV na função trabalho. Sob

deposição de Sb, a relaxação da superfície de InP é muito pequena, e, conseqüentemente, o campo de superfície dipolar é reduzido significativamente[100]. Assim, o decréscimo na intensidade LO EFIRS, sob a deposição de Sb, somente reflete a redução do campo de superfície dipolar, associado com o aumento da parte da superfície coberta com uma monocamada de Sb. Como mencionado anteriormente, o aumento da intensidade LO EFIRS para algumas monocamadas de Sb está relacionado com a cristalização da camada de Sb sobre o substrato de InP. A cristalização do Sb obviamente induz uma tensão que é mostrada através de um aumento do campo dipolar associado com um aumento na intensidade LO EFIRS. Consistentemente, os resultados de fotoemissão à baixa temperatura e temperatura ambiente mostram uma banda plana, depois da clivagem em UHV, seguida por um aumento na inclinação da banda sob deposição Sb, no regime de cobertura de submonocamada. O LO EFIRS, mostra um comportamento contrário para ambas deposições, a baixa temperatura e temperatura ambiente. Assim, não existe uma correlação óbvia da inclinação da banda e a intensidade LO EFIRS.

De fato, EFIRS está relacionado à não relaxação da superfície de InP(110) induzida pela deposição de Sb com cobertura de submonocamada. Para altas coberturas de Sb EFIRS está correlacionada com a deformação de superfície no substrato de InP induzido pela cristalização da sobrecamada de Sb.

Para embasar nossas observações, nós gostaríamos de discutir em mais detalhes, o espalhamento Raman do InP(110) na região da superfície. A amplitude de espalhamento LO EFIRS é aproximadamente proporcional ao campo elétrico da superfície, na região próxima da superfície, não importando se o campo origina-se de dipolos ou de camadas carregadas espacialmente. A magnitude do campo elétrico total da superfície, sua dependência funcional com a profundidade  $z$  (na superfície  $z=0$ ) e a atenuação da luz de prova com a profundidade  $\alpha$  determinam a amplitude

de espalhamento  $A(z)$ , com a utilização da equação auxiliar  $F(z)$ , dadas nas equações 4.1 e 4.2.

$$F(z) = (\langle E_{REL}(z) \rangle + E_{SCHOT}(z)) e^{-\alpha z} \quad (4.1)$$

$$A(z) = -\int_{\infty}^0 F(z') dz' \quad (4.2)$$

O sinal Raman longitudinal nas amostras de superfície livre e adsorvidas foi medido pelo grupo de física de superfície da Technische Universität Berlin, coordenado pelo Dr Norbert Esser, e os parâmetros experimentais são apresentados a seguir. Para a luz incidente e a luz de espalhamento Raman, as constantes de absorção de luz ou penetração são quase iguais. Já para o espectro Raman EFIRS do InP(110), escolheu-se a radiação do laser de Kr (406,7nm (3,048eV)) com energia perto do gap do InP (3,16eV em 295K ). O comprimento de penetração da luz laser e Raman é de 27nm em 3,05eV. O campo elétrico relacionado à barreira Schottky pode ser estimado pela inclinação da banda e concentração de dopagem no substrato de InP. Para uma concentração de dopantes de  $6 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , como a usada nos experimentos de EFIRS o valor máximo da inclinação de banda de 0,4eV corresponde a um campo elétrico na superfície de  $1,3 \cdot 10^5 \text{V/cm}$  e uma camada de depleção de 70nm.

O campo Schottky segue a relação:

$$E_{SCHOTTKY} = 1.3 \cdot 10^{-3} \left( 1 - \frac{1}{d} \right) \quad (4.3)$$

onde  $d = 70 \text{nm}$  é a profundidade da camada de carga espacial.

Uma vez definido os parâmetros de medida e as equações a serem utilizadas, a nossa parcela na colaboração era determinar a dependência do sinal Raman com o campo elétrico produzido pela deformação da superfície. Para tanto, a DFT aplicada através do programa VASP, para a obtenção das estruturas mais

estáveis e, a partir daí, foi determinado o potencial elétrico médio, por camada. Sabendo que o negativo do gradiente do potencial é o campo, obtivemos a intensidade do campo dipolar e conseqüentemente a intensidade Raman.

### 4.3 – METODOLOGIA

As superfícies de InP(110) foram modeladas em uma geometria de supercélula com 77 camadas simétricas, em relação ao plano central {001}, e uma região de vácuo equivalente a sete camadas atômicas. O valor teórico da constante de rede do cristal perfeito de InP foi usado nos cálculos da superfície. Em ambos os lados posicionamos um átomo de Sb ligado ao In e outro ao P. A interação elétron-íon entre os átomos de In, P e Sb é descrita por potenciais *Projector Augmented Wave* (PAW)[41],[42] (discutidos no item 1.7) e as energias de troca e correlação elétron-elétron foram consideradas usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA)[43] (item 1.6). Os orbitais de uma única-partícula são expressos em uma base de ondas planas com corte da energia cinética em 270 eV. Uma distribuição eletrônica gaussiana nos níveis de energia foi escolhida com o intuito de simularmos uma temperatura diferente de 0K no sistema. Os graus de liberdade eletrônicos e iônicos são relaxados pela utilização do pacote VASP[44]. Para o conjunto de pontos especiais da zona de Brillouin (item 1.8), quatro pontos especiais  $\mathbf{k}$  foram usados para os cálculos da estrutura eletrônica e uma grade de 5.875.200 pontos para o mapeamento do potencial. Seguindo o algoritmo do gradiente conjugado, a superfície de InP(110) livre e adsorvida com 1 camada de Sb são submetidas à procura do mínimo de energia, cujas estruturas finais reconstruídas são discutidas na

seção seguinte. Assumimos que os átomos estão relaxados quando as forças que atuam nos íons são menores que  $0,01\text{eV}/\text{\AA}$ .

#### 4.4 – RESULTADOS

##### 4.4.1 – Caracterização da superfície de InP(110) livre e adsorvida pela monocamada de Sb.

Como mencionado na revisão bibliográfica deste capítulo, a superfície livre de InP(110) e a adsorvida com 1 camada de Sb são bem conhecidas e os modelos teóricos sustentam corretamente as propriedades medidas em laboratório. Assim, nesta seção nós comparamos os parâmetros geométricos principais obtidos neste trabalho com aqueles disponíveis na literatura, com o intuito de validarmos nosso modelo.

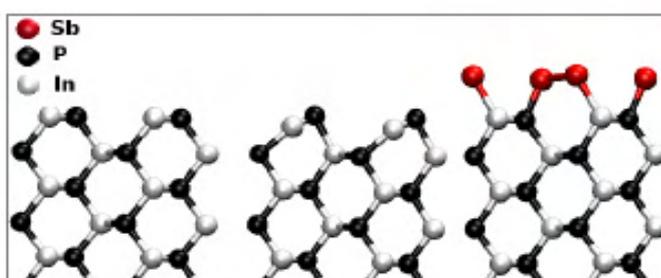


Fig 4.1 – Representação esquemática da estrutura da superfície de InP[110] ideal, relaxada e adsorvida com uma camada de Sb, respectivamente.

A figura 4.1 mostra uma representação esquemática das estruturas estudadas por nós: a superfície de InP ideal, a superfície de InP relaxada (com o átomo de In migrando para a subcamada) e a superfície de InP com uma camada de Sb adsorvida.

As componentes perpendiculares ( $\perp$ ) e paralelas ( $\parallel$ ) dos comprimentos de ligação na primeira e segunda camadas (representados por 1 e 2 na tabela 4.1), são comparadas com os dados experimentais e com a referência [101]. Assim,  $\Delta_{1,\perp}$  e  $\Delta_{1,\parallel}$  representam a diferença de comprimento entre o átomo de In e P da primeira camada na direção [110], [001] e  $\Delta_{2,\perp}$  e  $\Delta_{2,\parallel}$  a diferença na segunda camada na direção [110]. Os comprimentos  $d_{12,\perp}$  e  $d_{12,\parallel}$  referem-se à distância entre o In da primeira camada e o In da segunda camada nas direções [110] e [001] respectivamente.

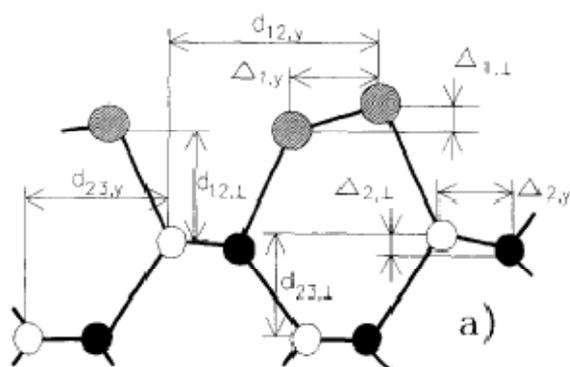


Fig. 4.2 – Descrição dos parâmetros geométricos utilizados como comparação dos resultados obtidos por nós e o observado na literatura retirado da ref. [101]

$a_0$ (Å)	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{1,\parallel}$	$\Delta_{2,\perp}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,\parallel}$	
5,869	0,730	4,598	0,140	1,549	3,382	Experimento[99,101]
5,950	0,700	4,588	0,085	1,604	3,369	Nossos Resultados
5,678	0,640	4,526	0,110	1,447	3,241	Ref [101] (8Ry)
5,662	0,670	4,517	0,117	1,435	3,216	Ref [101] (18Ry)

Tab. 4.1 – Comparação entre os parâmetros geométricos (em Å) da superfície livre de InP [110] relaxada, calculada por nós e resultados disponíveis na literatura.

A tabela 4.2 apresenta os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  que representam os ângulos

entre os átomos  $\text{In}_2\text{P}_1\text{In}_1$ ,  $\text{In}_2\text{P}_1\text{In}_2$  e  $\text{P}_1\text{In}_1\text{P}_2$  respectivamente, onde os índices 1 e 2 representam os átomos da última camada e subcamada.

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
89,6	116,6	123,8	Nossos Resultados
91,4	113,7	122,4	Ref.[101] (8Ry)
90,4	112,5	123,2	Ref.[101] (18 Ry)

Tab. 4.2 - Comparação entre os ângulos (em graus) da superfície livre de InP [110] relaxada, calculada por nós e os resultados publicados na literatura.

Conforme apresentado nas tabelas 4.1 e 4.2, a superfície de InP[110] livre estudada por nós possui valores das componentes geométricas próximos dos experimentais e dos obtidos via cálculos DFT com energias de corte de 8Ry e 18 Ry. Além disso, nossos resultados são maiores que os calculados na Ref[101] porque os autores usaram o funcional de troca e correlação LDA e nós GGA. Portanto, nossas estruturas são amostras válidas para o estudo do potencial elétrico e cálculos indiretos.

#### 4.4.2 – Cálculo do Potencial Elétrico.

O cálculo do potencial já está implementado no pacote VASP como uma subrotina. Ele tem como parâmetros de entrada a distribuição de cada átomo na rede ( $R_n$ ) (representa pela densidade de carga,  $\rho(\mathbf{r})$ ) e os respectivos pseudopotenciais atômicos ( $V(\mathbf{r})$ ). A partir destes dados, é possível facilmente realizar uma integração conforme a função mostrada na equação 4.4. O programa de integração numérica é baseado na discretização da integral em somatório. Assim, calculamos o produto da

densidade pelo potencial em cada diferencial de volume  $d^3r$  multiplicado pelo passo, ou seja, o  $d^3r$ .

$$\bar{V}(z) = \int V(\vec{r}) \rho(|\vec{r} - \vec{R}_n|) d^3\vec{r} \quad (4.4)$$

O arquivo de saída apresenta os valores do potencial tridimensional, ou seja,  $V(x,y,z)$ . Para visualizarmos o potencial por camada, na direção [110], realizamos uma média do potencial no plano {001}, segundo a equação 4.5.

$$V(z) = \frac{1}{A_{xy}} \int V(x, y, z) dx dy \quad (4.5)$$

O valor médio do potencial no plano {001}, para as superfícies de InP[110] livre ideal (sem relaxar), livre relaxada e com a deposição de uma camada de Sb, são mostrados na figura 4.2. As linhas pontilhadas representam a posição ideal dos planos de átomos. A relaxação na superfície é evidenciada pela modificação do potencial nas duas primeiras camadas no gráfico “Rel” da figura 4.2. A monocamada de Sb também se diferencia das demais camadas, apresentando aproximadamente o dobro de intensidade no potencial pois o número de elétrons no plano InP é menor que no plano Sb-Sb.

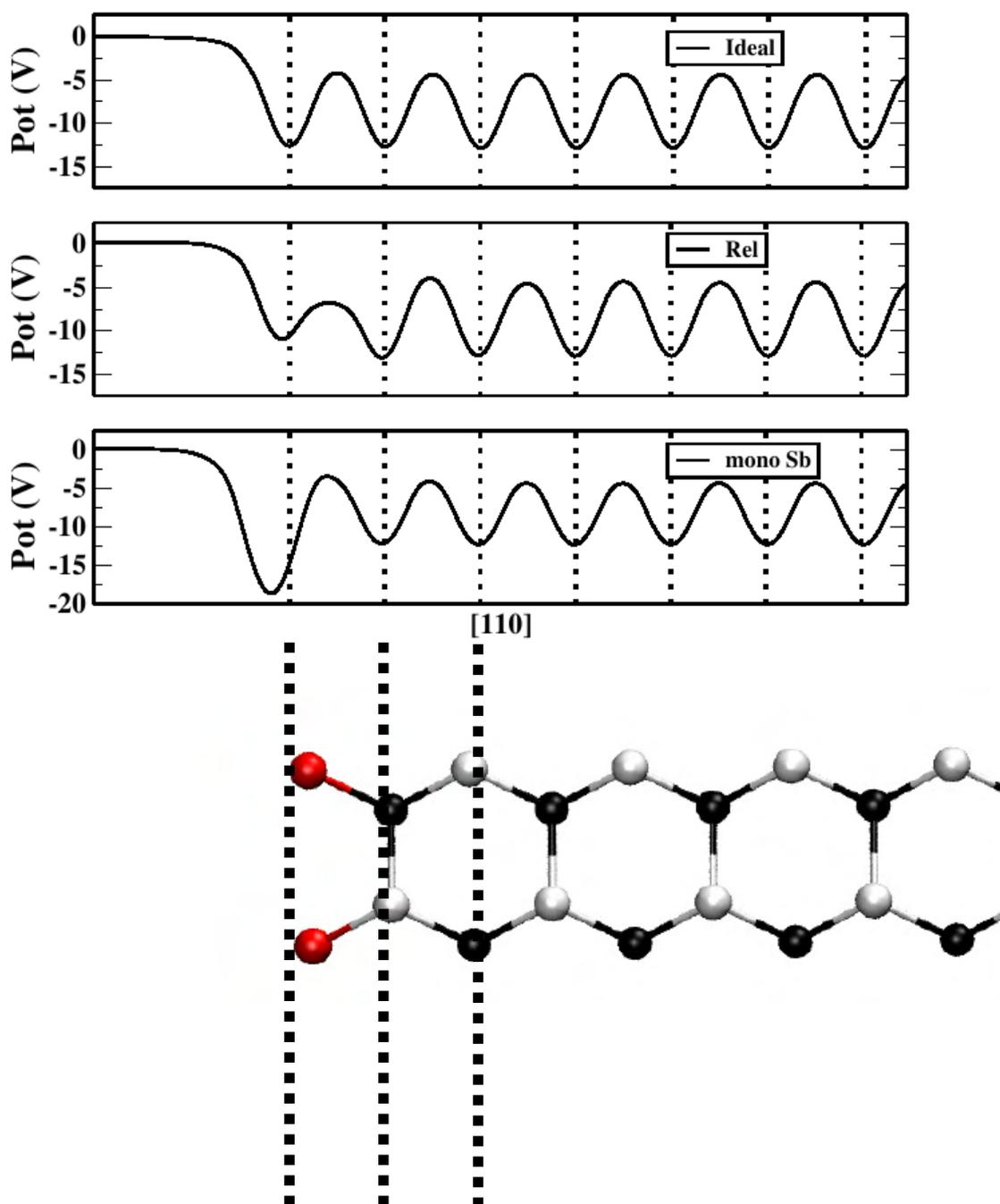


Fig. 4.2 – Distribuição do potencial médio por camada, na direção [110]. O painel superior traz o potencial da estrutura de InP ideal, o painel central se refere à superfície livre relaxada e o inferior mostra o potencial da superfície adsorvida com a monocamada de Sb.

Como foi comentado na introdução deste capítulo, descontinuidades nos materiais ou dopagens geram uma inclinação na banda. Para uma amostra de InP:Sb, os estados de superfície se encontram próximos à borda da banda de condução e por isso a inclinação da banda é de aproximadamente 0,2eV[12, 13]. Quando subtraímos o potencial médio da amostra InP:Sb pelo da superfície de InP relaxada, e fazemos uma média na direção de crescimento (equação 4.6), obtemos o gráfico mostrado na figura 4.3. Este gráfico mostra que o nível do potencial dentro da amostra é 0,26eV maior do que no vácuo e, assim, obtemos o deslocamento do nível de vácuo da nossa amostra.

$$\langle V(z) \rangle = \frac{1}{d_z} \int_{-\frac{d_z}{2}}^{\frac{d_z}{2}} V(z') dz' \quad (4.6)$$

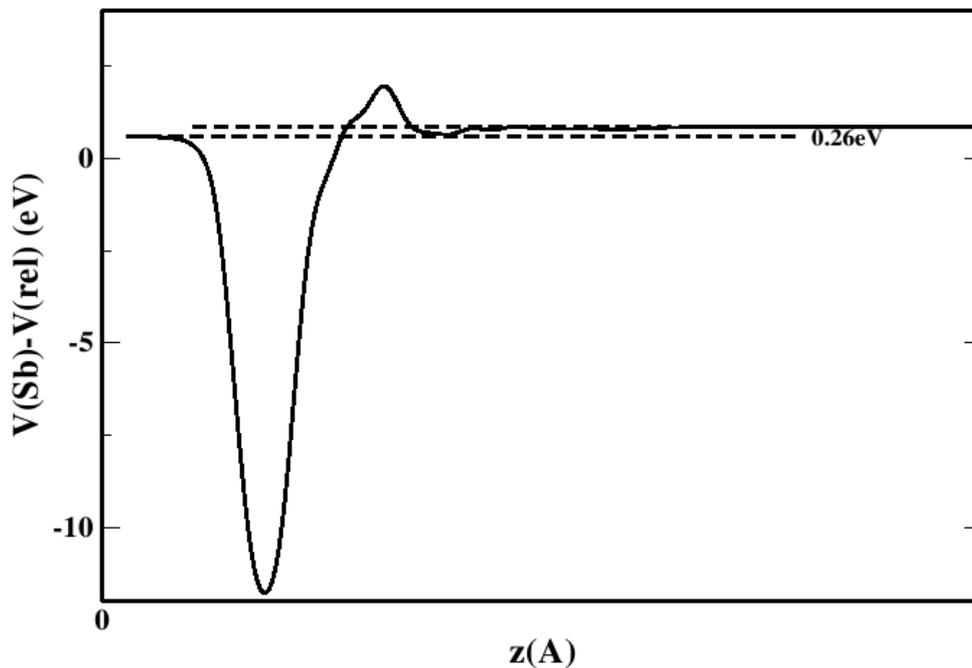


Fig 4.3 – Diferença do potencial médio entre a superfície adsorvida e a superfície livre relaxada ( $V(\text{Sb}) - V(\text{rel})$ ) em função da profundidade da amostra  $z(\text{Å})$ . Foi realizada uma média na direção  $z$ .

Apesar deste resultado poder dar uma estimativa do campo Schottky, sabemos que as amostras experimentais contém uma dopagem que gera uma inclinação de banda de 0,4 eV e, portanto, a estimativa da função Schottky é obtida a partir deste valor.

#### 4.4.3 – Cálculo do Campo Elétrico.

Uma vez obtido o mapa tridimensional do potencial nas superfícies e o valor médio por camada na direção [110], nós escrevemos um programa que calcula numericamente o campo elétrico. Para tanto, usamos o método de diferenças finitas para primeiros e segundos vizinhos, representado na equação 4.7.

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{12h} (y_{j-2} - 8y_{j-1} + 8y_{j+1} - y_{j+2}) \quad (4.7)$$

O resultado deste cálculo é apresentado na figura 4.4 para os três casos estudados (superfície de InP(110) ideal, relaxada e com uma camada de Sb). Novamente, as linhas pontilhadas representam as posições ideais dos átomos. Pela comparação dos gráficos do campo elétrico da superfície livre e relaxada podemos verificar que a principal alteração no campo dá-se entre a primeira e segunda camada. A alteração do potencial devido à adsorção de uma camada de Sb resulta em um forte campo elétrico confinado na primeira camada.

$$E(z) = \frac{1}{A_{xy}} \int E(x, y, z) dx dy \quad (4.8)$$

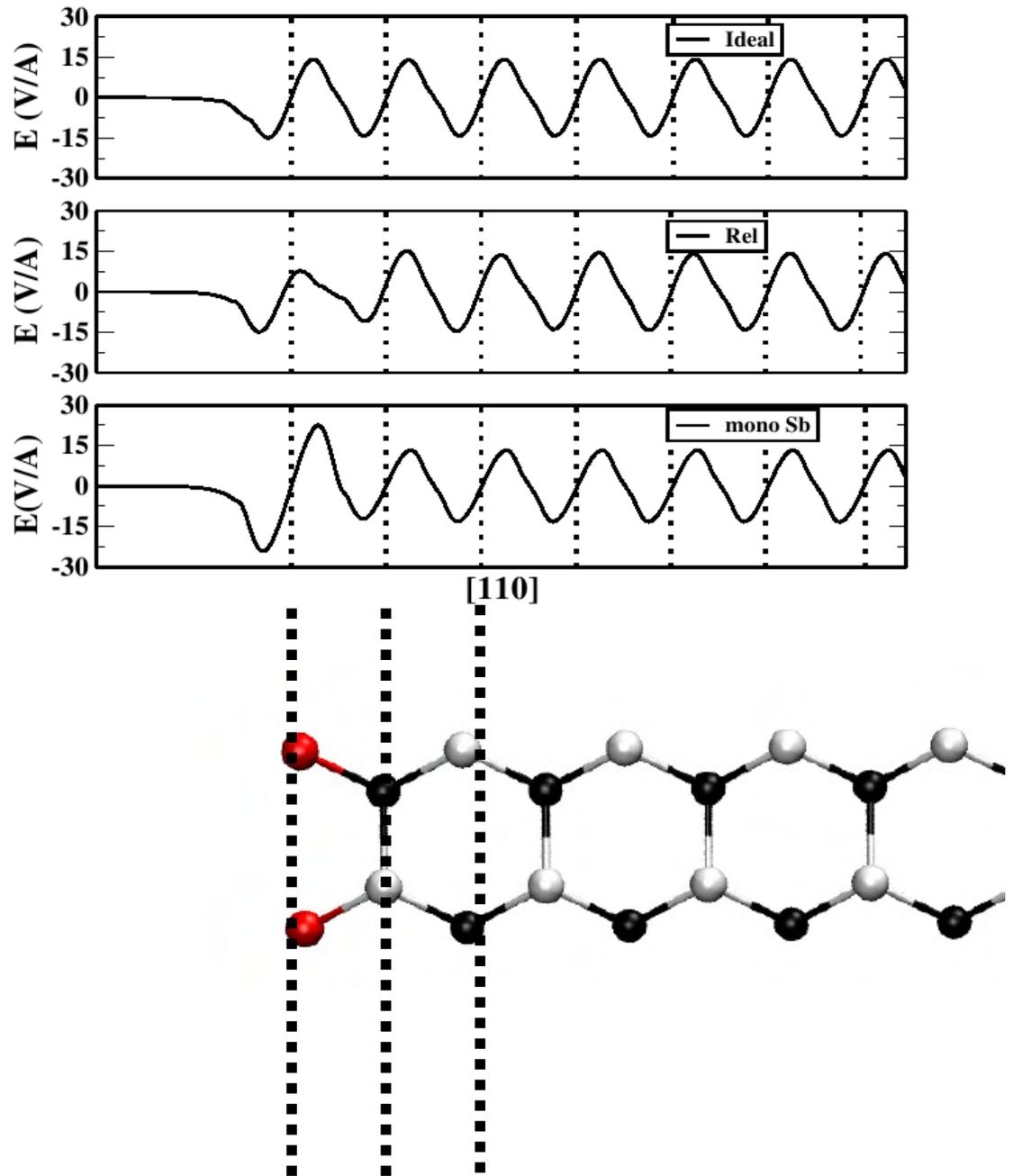


Fig. 4.4 – Campo elétrico médio por camada na direção [110]. O painel superior traz o campo elétrico da estrutura de InP ideal, o painel central se refere à superfície livre relaxada e o inferior mostra o campo elétrico da superfície adsorvida com a monocamada de Sb.

O efeito da relaxação das superfícies como indutores de um campo elétrico

fica mais evidente quando subtraímos das superfícies livre relaxada e adsorvida a superfície ideal, como pode ser visto na figura 4.5.

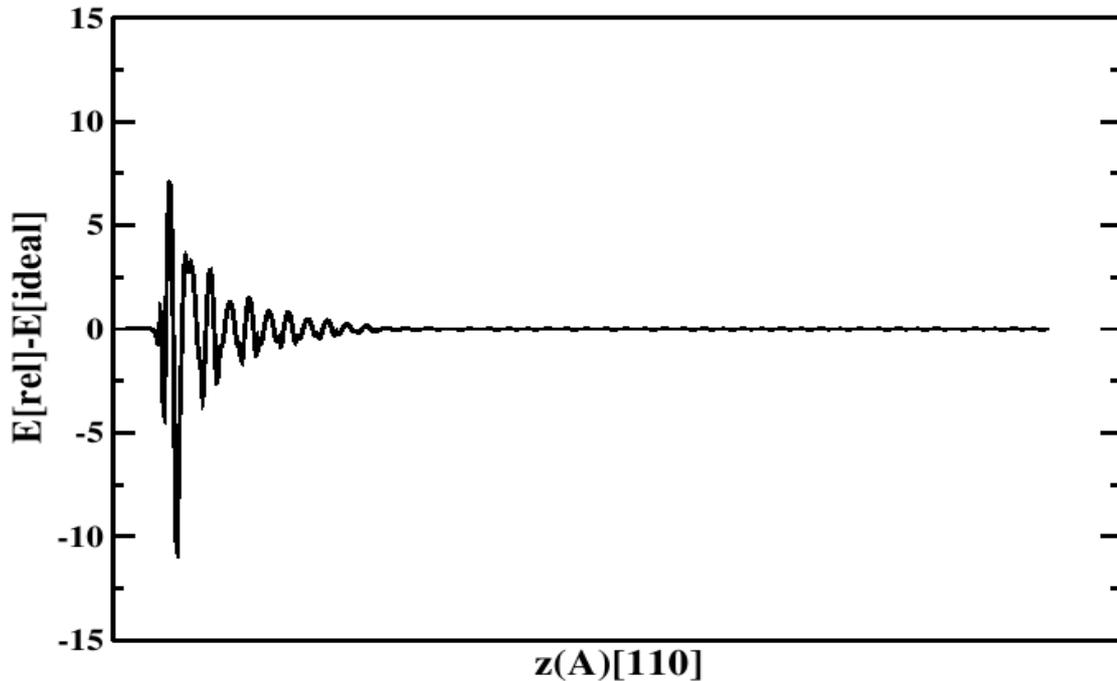


Fig. 4.5 – Distribuição espacial na direção [110] do campo elétrico resultante da subtração do campo elétrico médio da superfície livre relaxada pela superfície livre ideal.

A partir da figura 4.5, podemos concluir que apesar de utilizarmos na simulação computacional uma supercélula com 77 camadas de InP livres para relaxar, apenas 13 camadas apresentam desvios em relação ao posicionamento ideal dos átomos.

Para analisar detalhadamente os resultados, cabe ressaltar alguns pontos críticos no tratamento dos dados. A fortíssima oscilação do campo é uma propriedade em escala atômica enquanto o parâmetro medido em laboratório (intensidade da luz Raman relativa ao modo LO) é um dado macroscópico. A tradução deste elemento, de uma escala para outra, é fortemente dependente do

método utilizado e, por isso, pode acarretar uma inconsistência entre resultados. Salientamos, a seguir, os testes realizados e a justificativa do procedimento adotado:

- subtração dos campos elétricos das superfícies livre relaxada e adsorvida pela superfície ideal – o posicionamento da camada de Sb em relação à superfície livre ideal resulta em um falso campo elétrico de relaxação.
- Subtração do campo elétrico da superfície livre relaxada pela livre ideal e subtração da superfície adsorvida relaxada pela adsorvida ideal. - Nesta consideração, o campo dipolar devido à diferença de carga entre a primeira camada de Sb e a segunda de InP é desprezado. Como nossa avaliação enfatiza o campo dipolar, tal procedimento se torna incompleto.
- Retirada da oscilação via convolução da função campo elétrico pela função gaussiana, segundo a equação 4.9:

$$E(z) = \frac{1}{A\sqrt{2\pi\sigma}} \int dx dy dz' E_m(x, y, z') \Theta(z' - z_0) e^{-\frac{z-z'}{2\sigma^2}} \quad (4.9)$$

- como a função gaussiana mantém a norma, a intensidade da função campo elétrico convoluída é sempre a mesma. Por isso, este procedimento introduz um desvio sistemático nos resultados.

- Suavização da oscilação via média na direção [110] – esta média tem o inconveniente de não resultar em apenas 1 pico, ou seja, parte das oscilações se mantém. No entanto, ela preserva as características da função. diminuindo seu caráter atômico. Com base nestas verificações, escolhemos a média na direção [110] como um método para obter um pseudocampo macroscópico, dado por:

$$\langle E(z) \rangle = \frac{1}{d} \int_{z-d/2}^{z+d/2} E(z') dz' \quad (4.10)$$

*4.4.4 - Cálculo da função auxiliar  $F(z)$ , Amplitude e Intensidade do espalhamento Raman com modo LO.*

Uma vez determinado o campo dipolar, verificamos na equação 4.10 , a relação do mesmo com a amplitude da intensidade do espalhamento Raman com modo LO. Esta equação é considerada empírica pois advém das observações experimentais de que o espalhamento é proporcional ao campo aplicado e que ele diminui exponencialmente devido à atenuação da amplitude da luz incidente.

As funções: exponencial e Schottky, utilizadas são mostradas na figura 4.6. Elas possuem um ponto inicial  $x_0$  fora da superfície da amostra, pois cada superfície possui um comprimento suave no decaimento da nuvem eletrônica no vácuo. A partir da determinação da superfície como o início da interação da luz com o meio, o  $x_0$  será reposicionado.

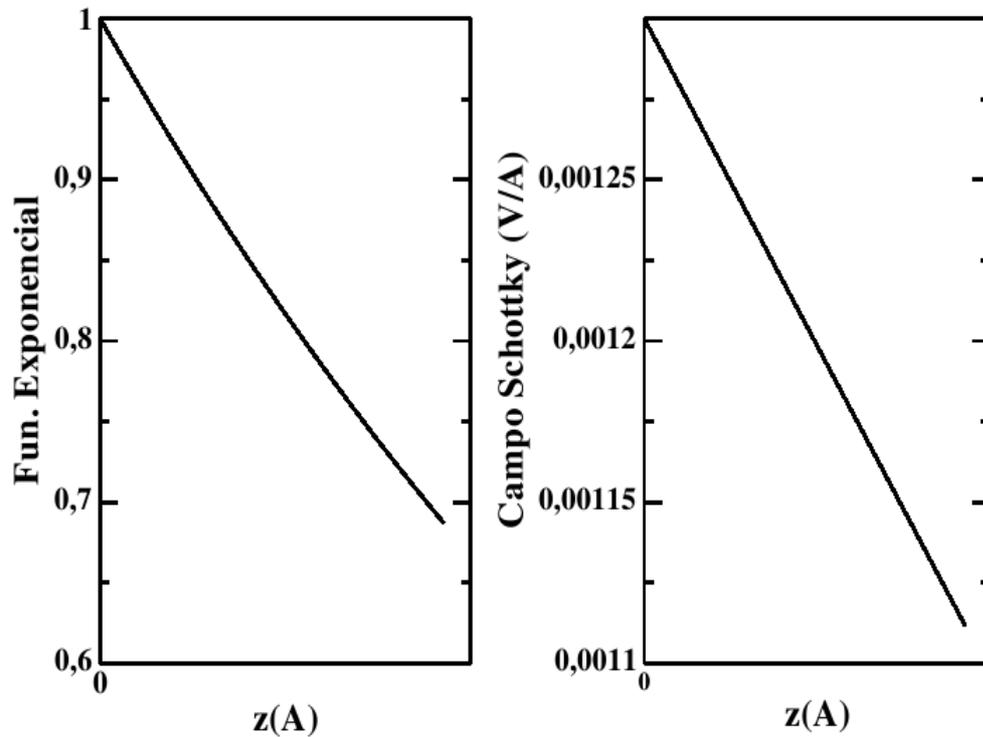


Fig. 4.6 – Função exponencial e função Schottky, utilizadas no cálculo da amplitude do espalhamento Raman com modo LO.

A partir das funções apresentadas na figura 4.6 e utilizando o campo médio de cada superfície estudada, calculamos a função  $F(z)$  pela equação 4.1 e mostrada na figura 4.7.

$$F(z) = (\langle E_{REL}(z) \rangle + E_{SCHOT}(z)) e^{-\alpha z} \quad (4.1)$$

O comportamento das funções  $F(z)$ , para cada superfície, mostra que o campo Schottky não contribui significativamente para a obtenção da amplitude do espalhamento. De fato, enquanto o campo dipolar possui uma ordem de grandeza de  $10^8$  V/cm, o campo Schottky estimado é de  $10^5$  V/cm. No entanto, o campo dipolar é confinado a poucas camadas enquanto o Schottky se estende por 27nm.

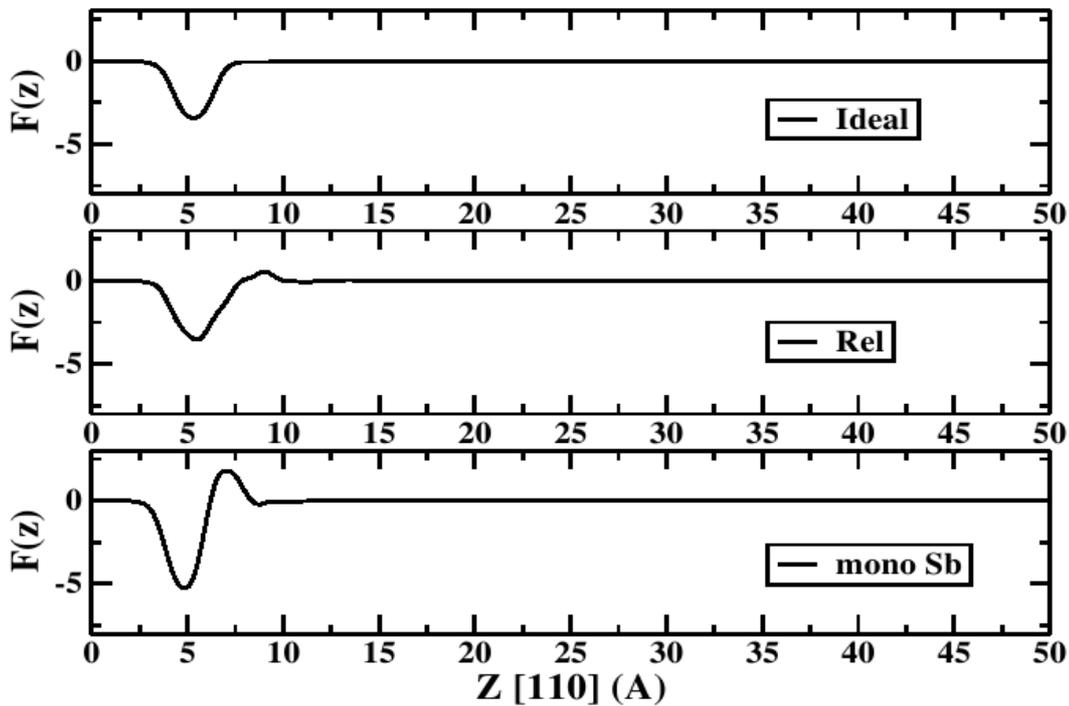


Fig. 4.7 – Distribuição espacial, na direção [110], da função  $F(z)$ .

Pela integração da função  $F(z)$  do cristal perfeito (em  $100\text{\AA}$ ) até o vácuo ( $0\text{\AA}$ ) obtemos a distribuição da amplitude do modo LO pelas camadas de InP e vácuo na direção [110], de acordo com a equação 4.2.

$$A(z) = -\int_{\infty}^0 F(z') dz' \quad (4.2)$$

O gráfico da figura 4.8 mostra que a amplitude do espalhamento Raman com modo LO possui maior magnitude nas primeiras camadas relativas ao campo dipolar resultante da relaxação da rede e carga parcial entre o Sb e o InP. No entanto, um aumento de escala na região de  $28\text{\AA}$  a  $100\text{\AA}$  com valores de amplitude entre 0 e -0,1, conforme pode ser visto na figura 4.9, mostra uma função linear (modulada pelas oscilações do campo) que é atribuída ao campo Schottky. Portanto, no volume cristalino, o efeito dominante é o espalhamento proveniente do campo Schottky

enquanto na superfície predomina o campo dipolar. O comprimento de depleção do campo Schottky é de  $270\text{\AA}$  enquanto nossos cálculos da amplitude correspondem a  $100\text{\AA}$ . Apesar de estimarmos uma contribuição maior do campo Schottky na amostra real, prevemos que a amplitude relativa ao campo Schottky apresentará uma contribuição com 2 ordens de grandeza menor que a amplitude resultante da relaxação da superfície e da carga parcial. Portanto, concluimos, a partir dos nossos cálculos, que a principal componente relativa ao espalhamento Raman com modo LO são provenientes do campo elétrico gerado por relaxação da superfície e da diferença de carga da camada de Sb com a de InP.

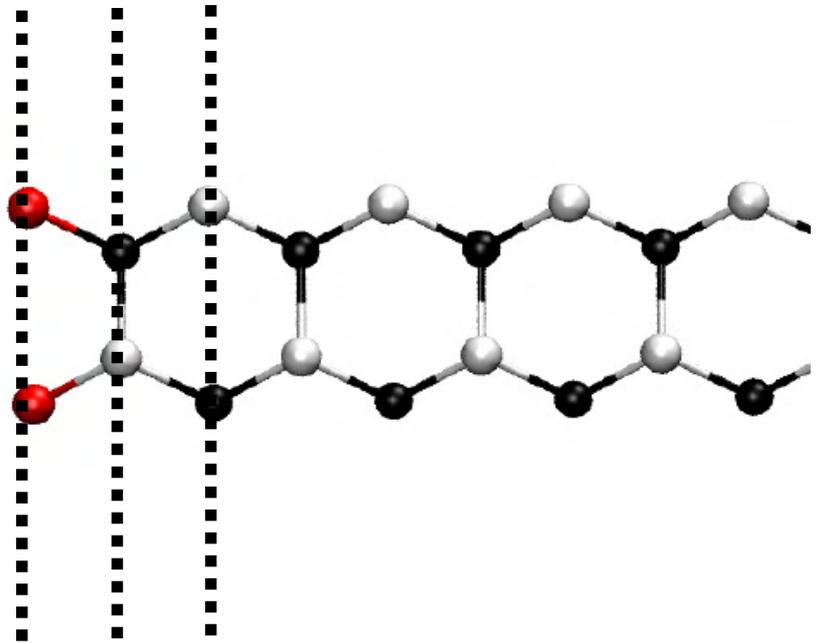
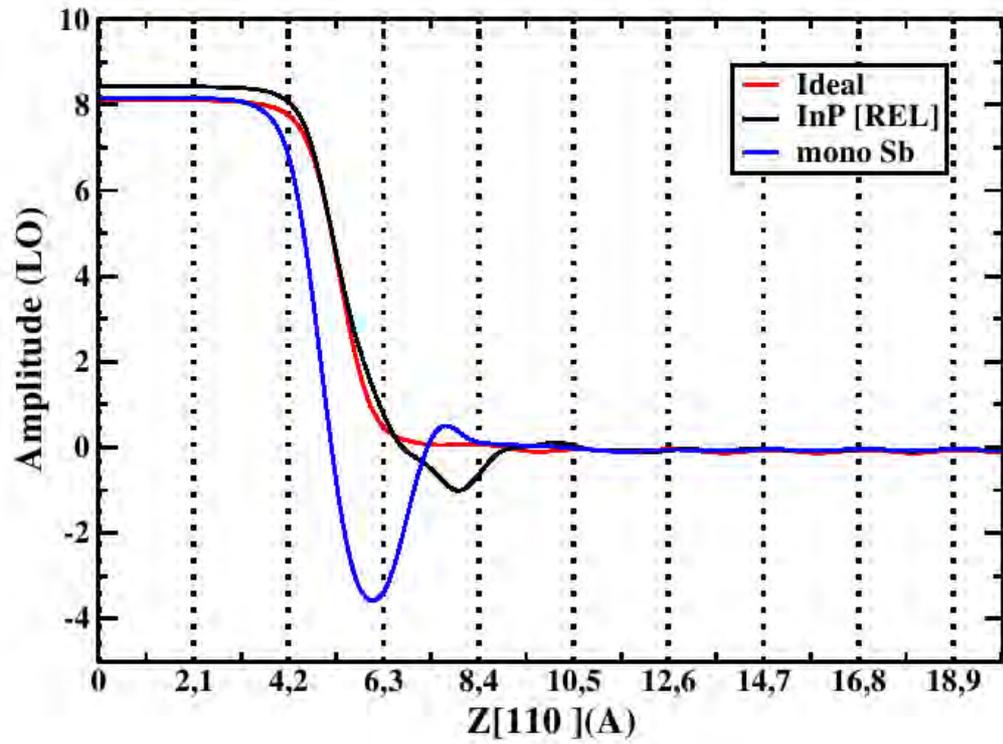


Fig 4.8 – Descrição espacial da amplitude do espalhamento Raman com modo LO, na direção [110].

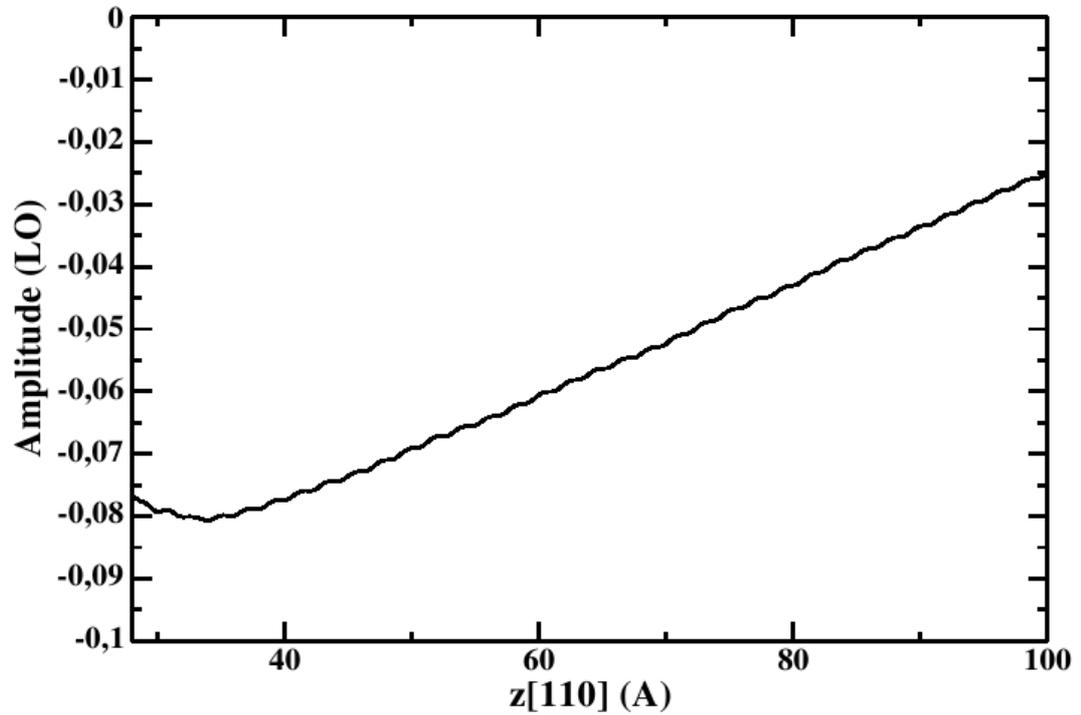


Fig 4.9 – Amplitude do espalhamento Raman LO no cristal perfeito como uma função espacial na direção [110].

Como o parâmetro de medida é a intensidade de luz Raman com modo LO, calculamos o quadrado da amplitude, como pode ser visto na figura 4.10.

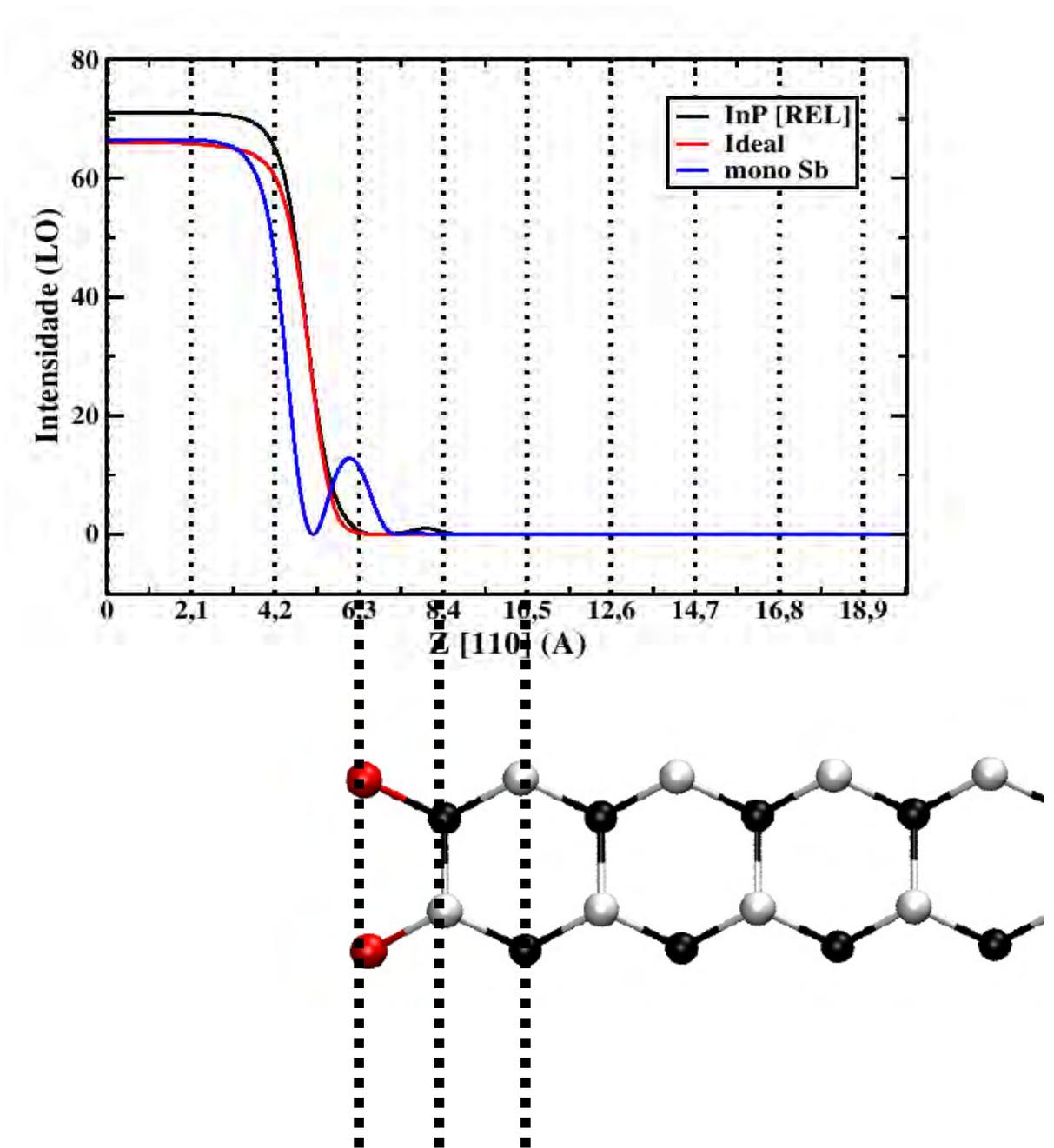


Fig 4.10 – Intensidade de luz Raman com modo LO como uma função da distância na direção [110].

Como a intensidade de luz Raman no modo LO apresenta comportamentos distintos, em função da distância, dividimos o gráfico de intensidade em quatro regiões:

- Volume cristalino – intensidade baixa (0,2) em comparação com a da superfície (80,0) com contribuição predominantemente do campo Schottky ( $z > 20 \text{ \AA}$ ).
- Segunda camada (região III da fig. 4.11) ( $7 \leq z \leq 10 \text{ \AA}$ )
- Primeira camada (região II da fig. 4.11) ( $5 \text{ \AA} \leq z \leq 7 \text{ \AA}$ )
- Região do vácuo (região I da fig. 4.11) ( $0 \text{ \AA} \leq z \leq 5 \text{ \AA}$ )

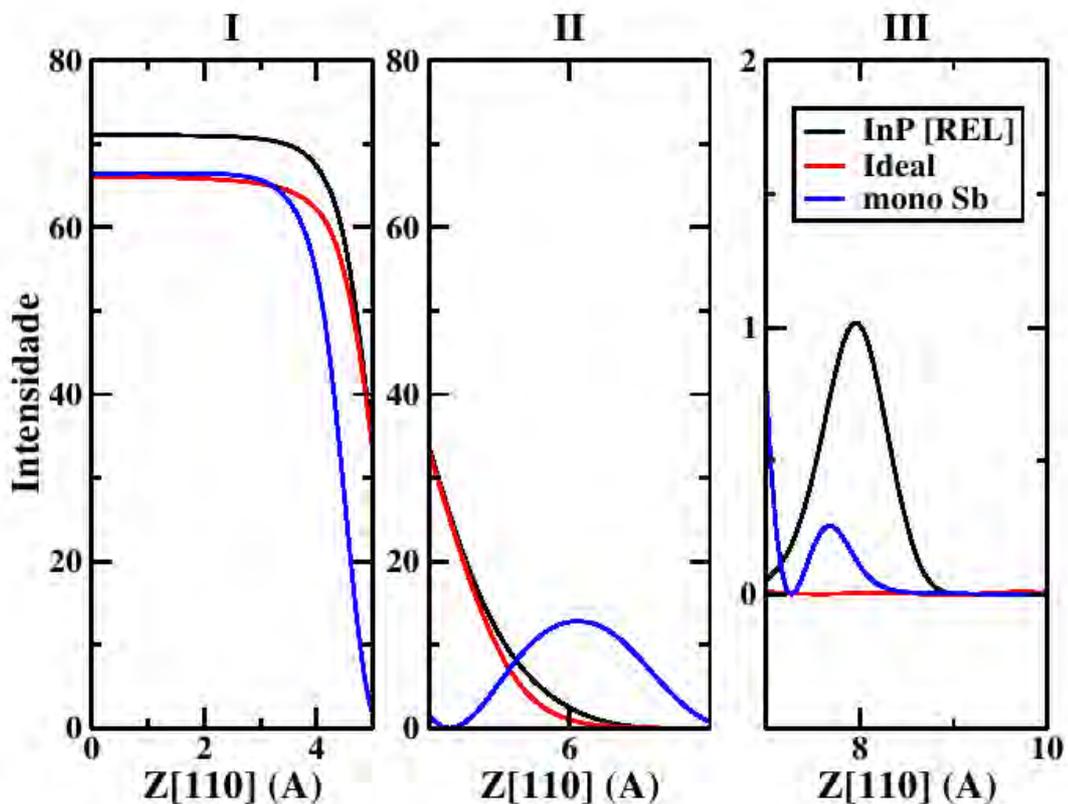


Fig. 4.11 – Intensidade de luz Raman LO dividido por regiões com comportamentos diferentes.

Nas duas primeiras camadas perto da superfície, o campo de relaxação e carga parcial são predominantes mas não mantêm uma tendência única. A figura 4.11 mostra que na segunda camada (região III da figura 4.11) a intensidade relativa à amostra InP livre relaxada é maior que a adsorvida com uma camada de Sb. Nesta região a intensidade de luz espalhada LO da amostra ideal pode ser desprezada.

A região II da figura 4.11, relativa à primeira camada, mostra que a superfície adsorvida possui uma intensidade alta e fortemente localizada sobre o átomo de Sb. Na região da primeira camada, as superfícies, livre ideal e relaxada, apresentam pouca diferença e seguem um aumento de magnitude em direção a superfície.

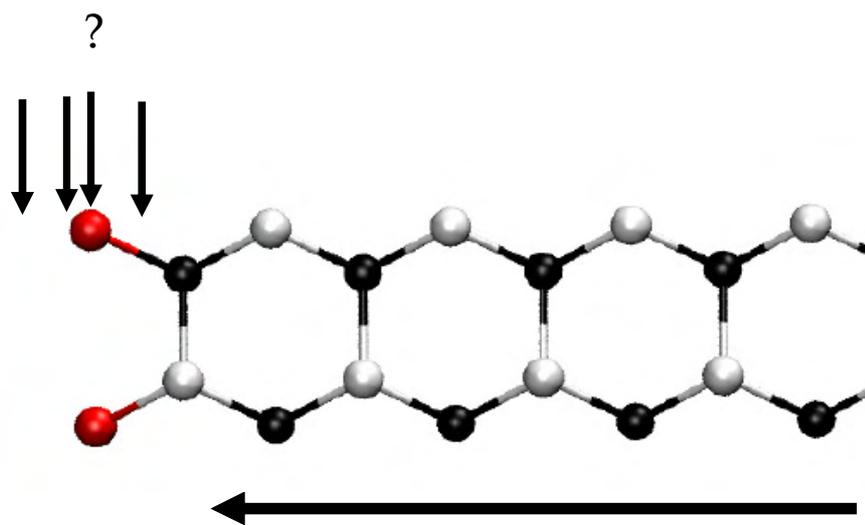
Na região I, correspondente ao final de cada nuvem eletrônica e vácuo, a intensidade aumenta (no decaimento da densidade de carga eletrônica) até atingir um valor constante na região do vácuo. Nesta posição, a superfície livre relaxada possui o maior valor de intensidade.

#### 4.4.5 - Delimitação do limite da integração no cálculo da amplitude da intensidade do modo Raman LO.

Lembrando que a figura 4.10 representa o quadrado de uma integral que se inicia em  $100\text{Å}$  até a região de vácuo ( $0\text{ Å}$ ), salientamos que não existe uma intensidade emitida na região do vácuo e, sim, que o campo é nulo e por isso a integral é constante. Assim, outro ponto crítico deste estudo é definir a superfície do ponto de vista físico, ou seja, o limite superior de integração, como mostrado esquematicamente na figura 4.12. A pergunta é: onde a luz começa a interagir com a matéria? Precisamos saber a resposta para estabelecer o limite da integral? Ainda salientamos que não há razão para a superfície física da amostra adsorvida ser a

mesma da amostra livre relaxada, conforme ilustrado na fig. 4.13

Fim da integração



Integração

Fig. 4.12 – Esquema da integração da função auxiliar  $F(z)$  que resulta na amplitude da intensidade do modo LO.

O valor da intensidade depende fortemente do ponto final de integração escolhido.

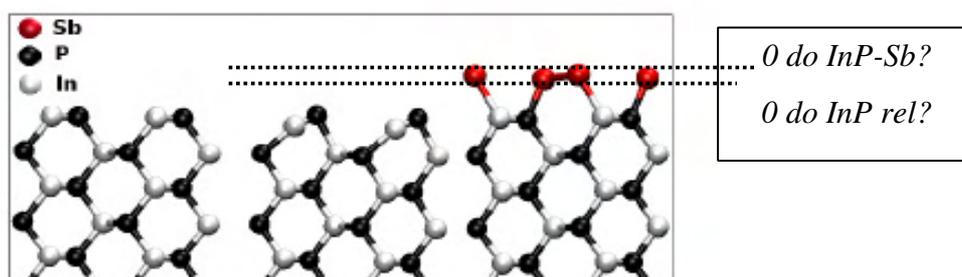


Fig. 4.13 – A ilustração mostra que o limite superior da integração para o InP relaxado (0 do InP rel) não é necessariamente igual ao da superfície adsorvida com Sb (0 do InP-Sb).

Com base nestes questionamentos, inferimos que o limite da integração deve ser definido como o fim da interação da luz com as funções de onda das superfícies. Como, experimentalmente, a energia da luz incidente é aproximadamente igual ao valor da banda E1 da amostra, nós calculamos o espectro de absorção de luz para o cristal perfeito de InP com o intuito de obtermos teoricamente o valor da energia da banda E1 do nosso modelo. Conforme pode ser visto na figura 4.14, a banda E1 corresponde à energia de 2,5 eV.

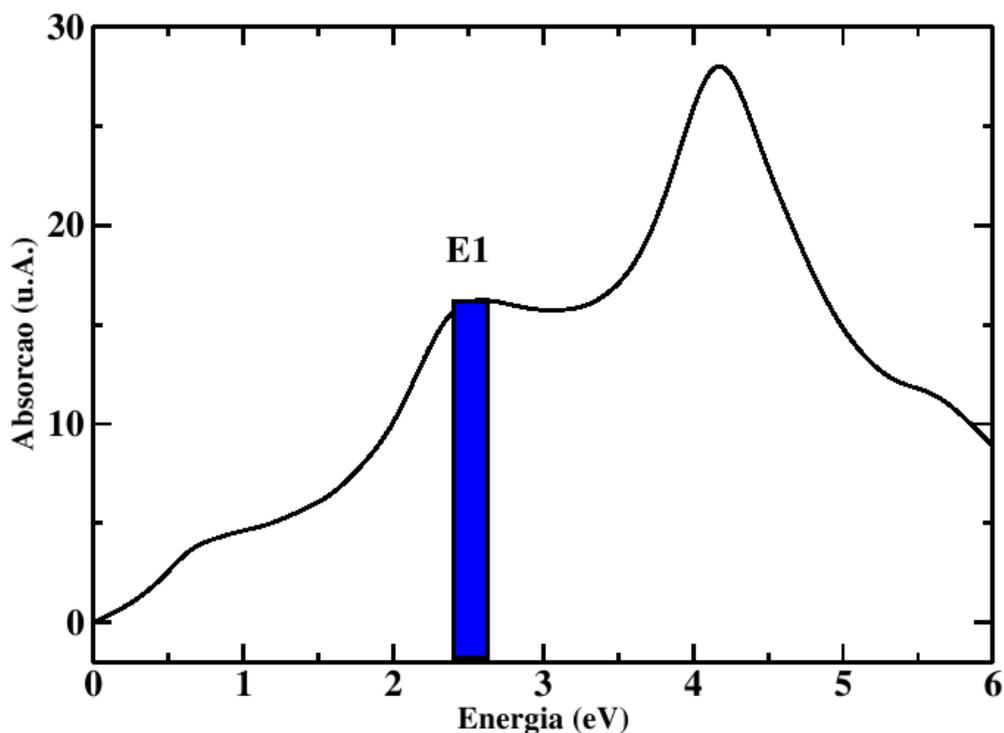


Fig. 4.14 – Espectro de absorção calculado para o cristal perfeito, apresentando energia de aproximadamente 2,5 eV referente à banda E1.

Como próximo passo, calculamos os espectros ópticos das superfícies livre e adsorvida selecionando todos os estados ocupados e desocupados cuja subtração da energia destes estados resultasse em uma energia dentro da janela de 2,4 a 2,6 eV

(retângulo azul da fig. 4.14). Desta maneira selecionamos os estados de valência e condução que podem apresentar uma transição óptica com energia de 2,5eV, como é representado na fig. 4.15.

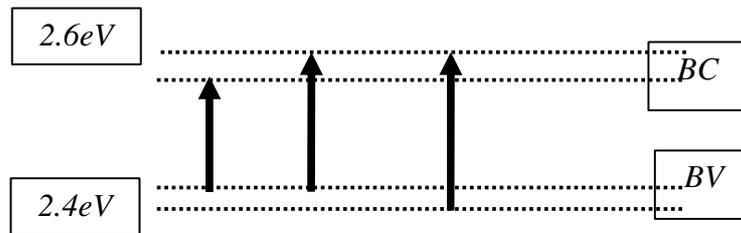


Fig 4.15 – Representação da seleção dos estados envolvidos na transição óptica com energia igual a banda E1.

Para, finalmente, termos uma descrição espacial da interação da luz com a superfície, calculamos a densidade de carga espacial de cada estado compreendido na janela de energia de 2,4 a 2,6 eV. Pelas características de ocupação, definimos os estados como pertencentes à banda de valência ou banda de condução.

Além disso, multiplicamos cada densidade por um peso, o elemento de matriz mostrado na eq. 4.11 relacionado à probabilidade de transição. Após este tratamento, somamos todas as densidades de valência e definimos como  $\rho_{VAL}$ , conforme a equação 4.12. Seguimos o mesmo procedimento para os estados da banda de condução obtendo a densidade de carga espacial representante da banda de condução  $\rho_{COM}$ , de acordo com a equação 4.13. Multiplicamos a densidade relativa ao estado de valência pela de condução e obtivemos o gráfico da figura 4.16. Este gráfico representa a distribuição de carga dos estados que realizam transição óptica com energia do fóton na região do *gap*.

$$M_{if} = \langle f | H | i \rangle \quad (4.11)$$

$$\rho_{VAL} = \sum_n (\rho_{VAL} M_{if})_n \quad (4.12)$$

$$\rho_{CON} = \sum_n (\rho_{CON} M_{if})_n \quad (4.13)$$

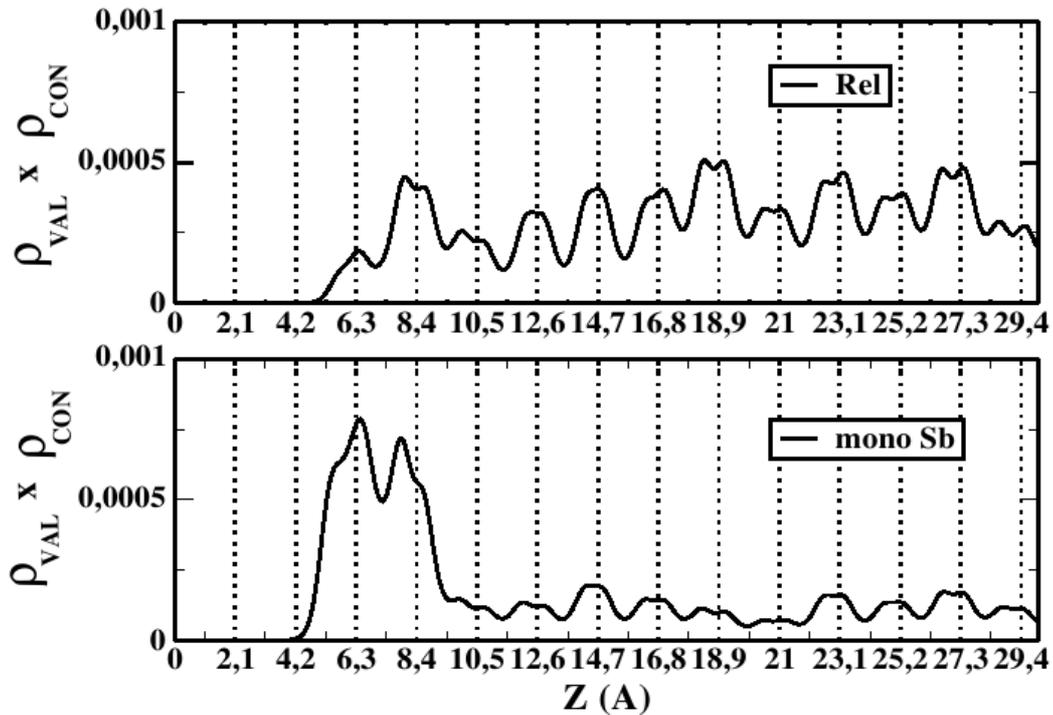


Fig. 4.16 – Multiplicação da densidade de carga referente aos estados de valência e condução que participam da transição relativa à banda E1 no espalhamento Raman.

A partir dos gráficos da figura 4.16 verificamos que a posição da meia altura da última camada da amostra de InP relaxada ocorre em aproximadamente 5,5Å e para a amostra com uma camada de Sb, em 5,1Å.

Para os valores escolhidos da janela de energia e assumindo que o fim da integração ocorre em 5,5 Å na superfície livre relaxada, o valor da intensidade de luz Raman espalhado com modo LO é 12 , segundo a fig. 4.10 e 4.11.

Para a superfície adsorvida, o gráfico da densidade de carga espacial, relativa aos estados que participam na transição óptica, apresenta uma forte densidade até os limites do átomo, devido à participação dos estados de superfície na

transição. A região de depleção da nuvem eletrônica do Sb situa-se no início do gráfico II da figura 4.11, e nesta região, a intensidade é baixa. Portanto o limite de integração acontece em uma região intermediária entre o centro do átomo e a zona de depleção. A posição de meia altura para o pico da amostra adsorvida acontece em torno de  $5,1\text{\AA}$  correspondendo a uma intensidade de 0,7.

O valor da razão entre a intensidade do espalhamento Raman com modo LO para a superfície livre e adsorvida é 17. O valor experimental é de aproximadamente 3. Atribuímos esta discrepância à nossa contagem de estados que participam da transição. Sabemos que existe uma imprecisão associada à largura do pico de adsorção. Assim, a posição de meia altura pode variar e isso gera uma forte alteração na razão entre a intensidade da amostra relaxada e a amostra adsorvida.

No entanto, qualitativamente concluímos que os valores de intensidade da luz Raman com modo LO calculados a partir do campo dipolar, apresentam magnitude maior para o espalhamento na superfície livre que para a adsorvida. Este resultado concorda com o medido em laboratório e **justifica a origem do modo LO como um resultado da indução do campo elétrico.**

#### 4.5 – CONCLUSÃO

O estudo da intensidade do espalhamento Raman com modo LO em amostras de InP livres e adsorvidas resultou na identificação da origem do modo LO, usualmente ausentes em semicondutores tetraédricos por questões de simetria. A partir dos cálculos apresentados, a contribuição de cada componente do campo

elétrico dipolar foi avaliada. Apesar do campo Schottky se estender até  $270\text{\AA}$  da superfície, a luz Raman proveniente deste campo apresenta amplitude 2 ordens de magnitude menor do que a correspondente ao campo gerado por relaxação da superfície e carga parcial.

Após a avaliação dos limites de integração do campo elétrico através dos gráficos de densidade de carga espacial dos estados envolvidos na transição óptica, concluímos que o valor da intensidade de luz Raman LO espalhado é maior na superfície livre relaxada do que na superfície adsorvida. Este resultado suporta as medidas experimentais realizadas pelo grupo do Prof. Esser e corrobora o modelo de associação do espalhamento Raman LO ao campo elétrico induzido pela deformação da superfície.

## *CAPÍTULO 5*

### *ANÁLISE DA REPRESENTATIVIDADE ESTRUTURAL DA NANOPARTÍCULA DE CdS E DA SUA AUTOORGANIZAÇÃO EM SUPERESTRUTURAS.*

#### *5.1 – INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO*

Neste capítulo, são apresentadas as contribuições no estudo da nanopartícula de CdS. Inicialmente, uma revisão bibliográfica é exposta na seção 5.2, com o intuito de discutir os principais trabalhos que subsidiam a presente pesquisa, justificando os procedimentos adotados na escolha do material (item 5.2.1), na configuração do nanocristal (item 5.2.2) e no modelamento teórico adotado (item 5.2.3). A metodologia é descrita na seção 5.3 e os resultados e as discussões dos cálculos na seção 5.4.

Um estudo comparativo da representação das nanopartículas por pequenas nanopartículas, superfícies planas e aglomerados é realizado a partir da análise do processo de relaxação das superfícies, das imagens de densidade de carga e dos espectros de densidade de estados eletrônicos (DOS). Por fim, estudamos a adsorção do grupo tiol (HS) na superfície dos modelos de nanopartículas de CdS.

Ainda no estudo do modelamento teórico, o deslocamento para o azul (confinamento) é avaliado. Propriedades decorrentes dos efeitos de superfícies são salientadas, tais como: a anisotropia da superfície de carga, a formação de dipolos decorrentes da superfície e o alinhamento, formando superestruturas.

## 5.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 5.2.1. Motivação

O sulfeto de cádmio (CdS) volumétrico é um material com importância reconhecida devido às suas propriedades permitirem aplicações em optoeletrônica [105]. Ele é usado para detecção de luz na região do visível, tendo uma sensibilidade máxima em aproximadamente  $2.582\text{\AA}$ [52] que corresponde à faixa proibida de energia do material (*gap*). Assim, trata-se de um material apropriado para a construção de células solares [105], dentre outros dispositivos fotocondutores.

Algumas propriedades do cristal perfeito, como a fotoestabilidade, são estendidas para amostras de dimensões nanométrica. No entanto, valores relacionados à emissão e absorção de luz, bem como fotocondutividade, são alterados devido aos efeitos de confinamento. Quando a amostra tem seu tamanho da ordem, ou menor, que o diâmetro do exciton do cristal perfeito, o confinamento do par elétron-buraco aumenta o tamanho da faixa proibida em relação ao cristal perfeito (deslocamento para o azul). Para o CdS, o diâmetro do exciton é de 5-6 nm [106]. Assim, o controle do tamanho da nanopartícula permite a sintonização da faixa proibida para gerar as propriedades ópticas e eletrônicas requeridas. Em particular, amostras de nanopartículas de CdS com 1,3 nm já foram obtidas, o que

corresponde a uma faixa proibida (*gap*) de 4,4 eV [107].

As nanopartículas de CdS, CdSe e CdTe são consideradas fáceis de serem crescidas e apresentam uma banda de emissão na região do visível. Essas propriedades tornam estes materiais um dos mais promissores para a fabricação de filmes finos fluorescentes [108]. A partir da técnica de fotolitografia combinada com o método de organização camada por camada, obtém-se um controle preciso da deposição dos pontos quânticos e, por isso, os dispositivos produzidos apresentam alta qualidade. Em particular, é possível verificar a produção de filmes multicoloridos através da deposição de pontos quânticos de CdS revestidos por CdSe em *poly(diallyldimethylammonium chloride)* (PDDA) [109], ou em vidro de óxido de íntio-estanho (ITO) [108].

O revestimento do CdS por um surfactante semiconductor vem sendo amplamente usado para a confecção de dispositivos emissores de luz como HgS/CdS [110], PbS/CdS [111],[112], CdS/HgS [113]. Também é conhecido o preparo de sistemas como ponto-quântico-poço-quântico como CdS/HgS/CdS que consiste de um núcleo de CdS, de 1 a 3 monocamadas de HgS e um surfactante com espessura de 1 a 5 monocamadas de CdS [114]. Este sistema apresenta propriedades do confinamento quântico da nanopartícula e características originadas pelo poço quântico gerado pelas barreiras de potencial das camadas de CdS com o HgS. No entanto, a interface entre os dois materiais, em geral, apresenta tensionamento ou defeitos que funcionam como armadilhas de carga e diminuem a luminescência do material [115].

Uma outra propriedade das nanopartículas de CdS é a forte dependência do parâmetro susceptibilidade elétrica em função do campo elétrico, o que resulta em efeitos ópticos não-lineares intensos e a geração de harmônicos de ordem superior. Uma das aplicações relacionadas a esse efeito e sugerida por Mohanta *et al* [116] é a

detecção de comprimento de onda na região do terceiro harmônico das nanopartículas de CdS [116].

Vale salientar ainda, que as nanopartículas possuem uma alta sensibilidade na detecção de moléculas como uma propriedade inerente à geometria da partícula. Isso ocorre devido à grande superfície das nanopartículas comparada com o volume. Assim, os efeitos de superfícies se tornam dominantes com relação aos do volume. Cobrindo as nanopartículas com monocamadas moleculares ou filmes finos, pode-se introduzir unidades funcionais como sítios de reconhecimento destinados à detecção de uma substância em particular.

O CdS é um material bastante utilizado para a detecção de DNA [117] e reconhecimento de peptídeos [118]. Para a detecção de DNA, Zhang *et al* [119] mostram que nanopartículas de CdS são capazes de medir porções na ordem de zeptomoles.

Na mesma linha de estudo, Chen *et al* [120] sugerem que as nanopartículas de CdS funcionalizadas com ácido tiouvânico podem ser usadas como pontas de prova de fluorescência na detecção ultrasensível de peptídeos com grupos mercapto (GN-9). Também detectam-se os grupos GA-8 e MT-25 pela análise da inibição da fluorescência da nanopartícula funcionalizada na presença destes peptídeos [120].

Ainda pela funcionalização do CdS, Wang *et al* [121] mostram a possibilidade da utilização das nanopartículas para a detecção de albumina serumina humana (HSA), albumina serumina bovina (BSA) e gama-globulina (gamma-IgG). Vale salientar que, devido ao caráter semicondutor, as nanopartículas são mais brilhantes e mais estáveis em comparação com fluoróforos orgânicos e, por isso, são normalmente utilizadas para tal fim [121].

A surfactação das nanopartículas também pode ter o intuito de torná-las

biocompatíveis. Sondi *et al* [122] prepararam nanopartículas de CdS com polissacarídeos derivados de amido (aminodextrans) como agentes estabilizantes. Observou-se que o complexo Amdex-CdS pode ser ativado e conjugado com anticorpos como o anti-CD4 monoclonal. De acordo com os autores, após a inserção em sangue, o anticorpo T4 do conjugado estava presente especificamente em linfócitos [122].

O conjunto de trabalhos discutido permite inferir que a pesquisa sobre nanopartículas de CdS é motivada pelos potenciais usos em vários ramos, tais como da óptica não linear, dispositivos emissores de luz, células solares, marcadores biológicos, eletrônica, dentre outros. Também foi salientada a importância da funcionalização das nanopartículas de CdS em aplicações com fins biológicos. A superfície modificada da partícula pode então ser usada para acoplar propriedades do nanocristal, como a estabilidade, com as da molécula, para obter do sistema, novos comportamentos. Além disso, devido à superfície da nanopartícula ter efeito dominante, os detectores nanoestruturados apresentam uma ultrasensibilidade quando comparados à detectores tradicionais

### 5.2.2. Características das amostras experimentais apresentadas na literatura.

Durante o século passado, verificou-se um intenso estudo das técnicas de crescimento de semicondutores em busca do controle de suas propriedades físicas, por meio da variação dos parâmetros de crescimento das amostras. Em métodos como o Czochralski, a velocidade de puxamento, a temperatura do meio e a concentração de cada componente são exemplos de variáveis que determinam a estequiometria e a presença de defeitos de rede na amostra [123].

Da mesma forma, os estudos recentes visam o controle do crescimento de

nanopartículas com a qualidade e as propriedades requeridas pelo pesquisador. Para tanto, verifica-se na literatura, um grande volume de resultados que consistem na variação da técnica experimental aplicada e na caracterização da amostra obtida. Assim como no caso das amostras volumétricas, as propriedades das nanopartículas carregam consigo as informações do método de síntese. Tal assinatura é verificada especialmente em sua superfície.

Existem relatos da preparação de nanopartículas desde o século dezanove. Tais experimentos foram realizados por Faraday que obteve nanopartículas de ouro com uma relativa monodispersividade [124]. Muitos métodos de preparo de nanopartículas inorgânicas têm sido relatados, incluindo precipitação controlada, crescimento por sementes e síntese por confinamento em meios estruturados (*templates*), que discutiremos brevemente.

No caso da precipitação controlada, as reações químicas resultam na separação das nanopartículas, que se mantêm suspensas. À solução de crescimento, podem ser adicionadas partículas muito pequenas, como sementes, para a obtenção de nanopartículas maiores. A técnica de precipitação no preparo de CdS é utilizada por muitos pesquisadores por ser considerada simples e de baixo custo. Dentre vários estudiosos, Rossetti *et al* [125] descrevem um processo de preparo de nanopartículas de CdS que envolve a nucleação do CdS a partir da mistura de soluções aquosas de  $\text{CdSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . O uso de acetonitrila, como um solvente, ou a adição de copolímeros anídricos estireno/maleico, permitem o preparo de nanopartículas de CdS estáveis e com um tamanho médio de 3,4 nm e 4,3 nm, respectivamente [125]. Em meio aquoso e soluções metanóicas sem surfactantes orgânicos (agentes de surfactação), nanocristais de CdS na fase cúbica foram obtidos [126].

Da mesma forma, Ladizhansky *et al* [127] cresceram CdS pelo método de

precipitação com  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{CdSO}_4$  sem cobertura. O estudo feito por NMR revelou que nanopartículas de CdS preparadas com **excesso de Cd** apresentaram 3 bandas: uma referente ao material volumétrico correspondendo ao Cd ligado a 4 átomos de S, uma banda larga referente aos átomos de Cd da superfície e outra linha fina devido ao  $\text{CdSO}_4$  em solução. Além disso, amostras **ricas em S** também foram sintetizadas.

Também pelo uso do método de precipitação, Fisher *et al* [128] estudaram dois processos de obtenção de nanopartículas de CdS monodispersas: cromatografia e gel electroforese, sendo que o último mostrou-se mais eficiente que o primeiro. Um outro método de separação foi apresentado por Torimoto *et al* [129], baseado no efeito de fotocorrosão, para o preparo de nanopartículas monodispersas. Esta é uma aplicação decorrente da propriedade de degradação dos semicondutores calcogênicos, quando excitados com energia ressonante à faixa proibida em solução aquosa. Como a faixa proibida do CdS é uma função do tamanho das amostras, para nanopartículas menores que 6,0 nm, a monodispersividade das nanopartículas é apenas controlada pelo comprimento de onda da luz incidente. Além disso, a importância dos sítios de armadilhas de buracos nas fotodissoluções de CdS cúbico é discutida.

O estudo da influência de defeitos radiativos e não radiativos da superfície na intensidade de emissão da fluorescência também foi realizado por Spanhel *et al* [130]. Eles verificaram a variação do comprimento de onda da luminescência como uma função do pH da solução de crescimento, bem como a interação dos componentes responsáveis pelo pH com os defeitos de superfícies.

Vale salientar que defeitos aparecem tanto dentro da nanopartícula e quanto na superfície, decorrentes das baixas temperaturas tipicamente usadas no método de soluções. Wang *et al* [131], discutem uma rota química simples, à temperatura ambiente, para sintetizar nanocristais de CdS. No método apresentado,

pó de  $\text{CdCl}_2$ , S elementar e  $\text{KBH}_4$  reagem, à temperatura ambiente, na presença de vários solventes orgânicos e o efeito do solvente na qualidade da nanopartícula é investigado. O tetrahydrofurano é considerado o solvente que auxilia o crescimento de nanopartículas com melhor qualidade [131].

Recentemente, Sedagha *et al* [132] também salientam o papel da temperatura no crescimento da nanopartícula de CdS a partir de  $\text{CdSO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , como precursores, e tioglicerol (TG) como agente de surfactação. Foi demonstrado que o tamanho da nanopartícula está relacionado com a temperatura e que a fase cúbica é favorecida em temperaturas mais altas. Eles também mostraram que a alteração do pH resulta no desbalanço estequiométrico da amostra. **Para pH menores prevalecem amostras ricas em S.**

Um outro método bastante estudado é o de crescimento em um meio estruturado. Na literatura, observa-se uma grande variedade de matrizes usadas para o preparo de nanopartículas semicondutoras como, por exemplo, zeolitas, sólidos lamelares [133], peneiras moleculares, géis poliméricos de micelas/microemulsões e vidros. Essas matrizes podem ser consideradas como nanocâmaras que limitam o crescimento dos nanocristais. É fundamental salientar que as propriedades dos nanocristais são determinadas também pelas propriedades do sistema, que incluem superfície interna e externa da matriz. Wang e Herron [107] estudaram as propriedades ópticas das nanopartículas de CdS encapsuladas em zeolitas. Eles verificaram que o tamanho dos agregados de CdS depende da quantidade de átomos de cádmio dentro da zeolita. Para uma taxa de Cd/S de 1/1, ou seja, estequiometricamente balanceado, foram obtidos agregados de CdS com tamanho médio de **1,3nm** que resulta em um pico de absorção de 280nm em seu espectro óptico. Quando um excesso de Cd é usado, os grupos de átomos se agregam em uma estrutura estendida, modulada por cavidades internas da zeolita

que resulta em nanopartículas de 2,8nm de diâmetro. Este pequeno tamanho é comum quando zeolita é usada como estrutura hospedeira. Uma forma alternativa na síntese de nanocristais em matrizes foi desenvolvida por Choi e Shea [134], que reportaram o uso de xerogel inorgânico-orgânico poroso (*polysilsesquioxanes*) para produzir CdS (6,0 e 9,0 nm). Dopando CdS no material inicial, duas **fases diferentes** são obtidas.

No caso de matrizes sólidas, as nanopartículas são incrustadas dentro da matriz e, por isso, nem sempre é possível remover as matrizes depois da síntese. Por outro lado, meios estruturados como micelas e vesículas podem produzir e estabilizar nanopartículas em um processo simples. Além disso, redes ordenadas de nanopartículas têm sido obtidas via rota polimérica micelar, sendo que as matrizes podem ser removidas completamente por plasma de oxigênio [135]. No entanto, os meios estruturados se mostraram instáveis e isso limita as aplicações deste método.

O uso de meios do tipo microemulsão, como o empregado por Ohde *et al* [136], resultou em nanopartículas de CdS com faixas proibidas de 3,50 e 3,15 eV, que correspondem a um diâmetro de 2,8 e 3,4 nm, respectivamente. Já Koetz *et al* [137] utilizaram a microemulsão de base inversa fofatil-dicolina (PC) como um modelo para a formação de nanopartículas de CdS, com diâmetros de 4-5nm. Durante o processo de evaporação do solvente, as nanopartículas se agregaram formando um nanocubo. Sob a presença de dodecilsulfato de sódio, os nanocubos são estáveis até 800°C. Koetz *et al* verificaram, ainda, que a ordenação dos nanocubos não ocorre na presença de polieletrólitos. Em geral, a organização de uma superestrutura, que inibe a fusão de cubos individuais, depende principalmente da cobertura dos cubos por surfactantes [137].

Uma outra superestrutura de CdS foi obtida a partir da deposição de uma gota contendo as partículas em um substrato sólido, com atmosfera de nitrogênio,

que permite a evaporação do solvente. Conseqüentemente, multicamadas com a forma de anel apareceram na periferia da gota, cuja espessura do anel depende do volume fracional das nanopartículas [138].

A auto-organização também foi verificada por Tang *et al* [139]. No caso apresentado, nanopartículas de CdTe reorganizam-se espontaneamente formando nanofios cristalinos. Tal efeito ocorre a partir da remoção controlada da cobertura protetora de estabilizante orgânico. Neste caso, a interação dipolo-dipolo foi sugerida como a responsável pela força que dirige a auto-organização. Em um trabalho recente do grupo, Castro e colaboradores [140] indicam que as interações dipolares e de van der Waals são as mais relevantes no processo da auto-organização de nanopartículas com núcleos de magnetita. Os nanocristais de CdTe têm uma estrutura do tipo blenda e o crescimento do nanofio é acompanhado de uma transição de fase para a fase hexagonal (*wurtzita*). O diâmetro do fio tem o mesmo tamanho das nanopartículas que o originaram.

Um outro método de preparo de nanopartícula semicondutora foi descrito por Murray, Novis e Bawendi [141]. Soluções de  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$  e seleneto de tri-n-octilfostina (TOPSe) são injetados em óxido de tri-n-octilfostina (TOPO) a uma temperatura de 120 a 300°C. Neste método, o TOPO é utilizado como elemento surfactante do nanocristal de CdSe. A distribuição de tamanho das nanopartículas é controlada pela temperatura de síntese. O método TOPO tem a vantagem de quase monodispersividade. A natureza da superfície do CdSe/TOPO vem sendo estudada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Por este método a cobertura da superfície aumenta de 30% para 60% com a diminuição da nanopartícula de 6,0 nm para 1,8 nm. **De fato, Murray, Novis e Bawendi [141] sugerem que as superfícies de nanocristais são facetadas com direções cristalográficas preferenciais de crescimento, produzindo partículas não**

**esféricas com propriedades físicas distintas.**

Um método eletroquímico de preparo de nanopartículas de CdS sem cobertura foi descrito por Yang *et al* [142]. Ouro é usado como eletrodo, a -0,1 V, em uma solução a 70°C de etileno glicol (EG), de S elementar e sal de cádmio. **A análise por difração de raios X indica a produção de CdS puro, sem surfactante, na fase cúbica.**

Concomitante aos métodos de síntese apresentados, verifica-se na literatura testes das influências de excitações ópticas [143] e microondas no crescimento de nanopartículas [144].

Com base na revisão apresentada, conclui-se que os diversos parâmetros dos métodos de crescimento são responsáveis pelas propriedades físicas das nanopartículas.

1. Verificamos que o tamanho da nanopartícula é dependente do tipo de solvente [125], do pH [130] e da temperatura [132], no caso do método de precipitação. O tamanho também depende da estequiometria dentro das câmaras de zeolitas [107] e da temperatura para nanopartículas surfactadas por TOPO [141].
2. Como foi mencionado anteriormente, a presença de defeitos altera as propriedades ópticas e eletrônicas das nanopartículas e estes defeitos de superfícies dependem do pH da solução [130]. A qualidade da nanopartícula é uma função da temperatura e do solvente [131] no crescimento em solução.
3. A fase estrutural também se mostrou dependente do método de síntese. No entanto, observa-se sempre que alguns elementos induzem uma fase predominante. Na ausência de surfactante, essa fase é a cúbica [125]. A dopagem [134] e a temperatura [132] também são parâmetros relevantes na determinação da fase estrutural.

4. As propriedades da superfície são dependentes da matriz. A superfície pode induzir crescimento preferencial em uma dada direção, modificando a forma da nanopartícula [141].
5. A interação entre nanopartículas pode acarretar em aglomeração e recristalização em superestruturas diferentes [137],[138],[139]. Tal auto-organização depende da evaporação do solvente e da ausência de surfactantes cobrindo a nanopartícula.
6. Excitações externas como microondas, voltagem e luz alteram também a estrutura final das nanopartículas.

Portanto, a estrutura da nanopartícula é fortemente dependente das condições do experimento e assim, não existe apenas uma estrutura mais estável, ou mais provável. Kasuya *et al* [145] fizeram uma varredura de estruturas possíveis de nanopartículas de CdSe, com tamanho máximo aproximado de 1,5 nm, por DFT, e observaram que a fase mais provável era a hexagonal, com uma estrutura de  $(\text{CdSe})_{28}$  (ou seja, uma nanopartícula com 28 átomos de Cd e 28 de S) e superfície do tipo fulereno. No entanto, como foi salientado nesta revisão, é possível observar a presença de nanopartículas cúbicas em diversos experimentos. Além disso, o desbalanço estequiométrico é uma variável que pode ser acessada de forma a obter propriedades diferentes (e tamanhos diferentes como observado por Wang *et al* [107]). Portanto, o cálculo da energia de formação da nanopartícula e a obtenção da estrutura mais provável não significa a obtenção da amostra que representa um experimento.

A análise apresentada é, então, relevante no processo de escolha das configurações das nanopartículas estudadas teoricamente por nós. Como foi verificado por Brus *et al* [126], nanopartículas não surfactadas possuem fase cúbica. Portanto, iniciamos nosso estudo com a nanopartícula de CdS na fase cúbica. Tal

cálculo, até o presente momento, nunca foi realizado.

### 5.2.3. Modelamento Teórico das Nanopartículas

Como foi mencionado na seção (5.2.1) deste capítulo, as nanopartículas de CdS apresentam uma grande quantidade de aplicações. Esta variedade resulta em uma representação teórica das nanopartículas muito dependente das propriedades que se quer acessar.

Inicialmente os estudos do CdS e os sistemas relacionados CdSe e CdTe se concentravam nos métodos da massa efetiva pois o objetivo principal era estudar as transições ópticas de menor energia [146-149]. Além disso, métodos *tight-binding* foram utilizados no estudo destes sistemas [150-156], onde assumia-se que a estrutura das nanopartículas era uma versão finita do cristal infinito, ou seja, não se consideravam efeitos de superfície. Apesar da relevância de tais efeitos, quase todos os estudos do século passado não levavam em consideração relaxações estruturais, exceto os de Leung *et al* [157], que usaram o modelo  $sp^3s$  *tight-binding*, e o trabalho de funcional da densidade de Eichkorn e Ahlrichs [158], que estudaram pequenos aglomerados de CdSe surfactados. Como os efeitos de superfície têm ganho importância devido ao processo de miniaturização, os efeitos de adsorção e reconstrução têm um papel fundamental nas propriedades das nanopartículas.

Assim, atualmente verifica-se um grande aumento no volume de trabalhos na literatura direcionados à caracterização estrutural da superfície das nanopartículas e aos processos de adsorção de moléculas usando primeiros princípios. Apesar do reconhecimento da DFT como uma poderosa ferramenta para o estudo de tais propriedades, ela apresenta as limitações decorrentes da solução de um problema de muitos corpos. Para levar em conta os efeitos quânticos no cálculo

das propriedades atômicas estruturais, deve-se resolver a equação de Schrödinger. No capítulo 1 comentamos as limitações na resolução da equação de Schrödinger para o problema de muitos corpos devido às interações de longo alcance entre todas as partículas que compõem o sistema. Do ponto de vista computacional, outros elementos devem ser salientados. Primeiramente, enfatizamos que a inserção de 1 átomo a mais no problema acarreta um aumento na base de funções de onda, visto que, é necessário caracterizar espacialmente a oscilação na função de onda devida ao potencial do caroço. Além disso, o número de camadas de vácuo também aumenta o esforço computacional, pois é necessária a descrição da função de onda em todo espaço escolhido, inclusive nas camadas de vácuo.

Mesmo aplicando a Teoria do Funcional da Densidade, nanopartículas reais maiores, possuindo um tamanho padrão de 3 a 15 nm, só podem ser tratados aproximadamente devido à alta demanda computacional. A redução no tamanho das nanopartículas de 1,3nm em uma caixa de 2,0 nm, que estão dentro das capacidades demandam aproximadamente 100 iterações dinâmicas, até o critério de convergência na força residual de 0,01eV/Å seja atingido. Tal exigência diminui muito o número de configurações investigadas. Com o intuito de ultrapassar estas limitações, costuma-se representar as superfícies das nanopartículas como um conjunto de superfícies planas [159],[160]. Uma outra possibilidade é substituir a nanopartícula inteira por um pequeno aglomerado de 1 a 7 átomos aproximadamente, e passivados com pseudohidrogênios [161],[162]. Apesar de simplistas, estas representações geram resultados comparáveis aos dados experimentais. No entanto, é impossível dizer se tais exemplos de sucesso são uma regra geral ou apenas fortuitos.

De fato, a representação teórica da nanopartícula, para um cálculo por DFT, é um assunto ainda em debate. Andreoni *et al* [159] fizeram um estudo

detalhado da adsorção de tiol e dissulfetos em ouro. Foram testadas uma superfície plana (111) não reconstruída e pequenas nanopartículas com 38 átomos. Em seguida, foi realizada a comparação dos resultados obtidos pela adsorção do tiol em superfícies planas com o processo de quimissorção em 7 átomos da face (111) de uma nanopartícula de ouro com 38 átomos. Eles observaram que os sítios de preferência, na adsorção, são as quinas. Assim, a conformação do tiolato é diferente nas nanopartículas pois, neste caso, a molécula realiza 2 ligações com a superfície, enquanto nas superfícies planas, ela apresenta 3 ligações. Os cálculos da energia de ligação do S-Au, usando PBE, resultaram em uma energia de ligação de 50 kcal/mol, muito mais forte que da superfície. Apesar disso, eles atribuem a grande propensão de formar estas ligações químicas a uma peculiaridade do tamanho do sistema e à posição desfavorável dos átomos de ouro na borda. No entanto, Chung *et al* [163] e Mongeot *et al* [164] verificaram que **quinas são sítios dominantes** para a adsorção em semicondutores e metais, respectivamente. Acreditamos que os átomos da borda das nanopartículas devem ter um papel semelhante. Em nosso trabalho vamos enfatizar o papel destes átomos da borda e fazer a ampliação destas características para nanopartículas maiores.

Já para Bertin *et al* [161] superfícies planas de Pd (111) não podem ser representativas no processo de interação do CO com as nanopartículas de Pd, pois o formato das nanopartículas deve ter uma **curvatura com uma abundância de defeitos** como *steps*, *kinks* ou *edges*. O objetivo destes pesquisadores foi mostrar que pequenos aglomerados podem produzir os mesmos resultados de nanopartículas maiores, com 50 átomos. Eles usam uma representação da nanopartícula a partir de aglomerados com 1, 2 e 4 átomos de Pd. A adsorção de CO nestes aglomerados são comparadas com espectros vibracionais.

A concordância dos resultados dos cálculos, utilizando aglomerados com

dados dos modos vibracionais medidos, pode ser justificada pela pequena variação dos valores das frequências mesmo com alterações relevantes nas configurações estruturais. Conforme salientado por G.P. Srivastava [50], os modos vibracionais em superfícies planas dependem pouco do modelo do substrato. Isso ocorre pois os algoritmos matemáticos utilizados em sua determinação baseiam-se no modelo massa-mola. Nesse modelo, os parâmetros relevantes são a distância de ligação e a massa dos elementos químicos envolvidos. Assim, as pequenas variações no comprimento de ligação, devidas aos diferentes modelos de substrato, resultarão em pequenas variações nos modos vibracionais, justificando as concordâncias observadas. No caso das nanopartículas de CdS, Diaz *et al* [165] estudaram o processo de adsorção molecular em um pequeno aglomerado de CdS e obtiveram uma boa concordância com resultados experimentais dos modos de vibração.

No trabalho de Oscissini *et al* [166], é possível verificar a representação de nanopartículas por pequenos nanocristais. Nesse contexto, eles calcularam o deslocamento para o azul da faixa proibida do SiC e estudaram a dopagem deste material. Estes modelos também foram utilizados no estudo de nanopartículas de germânio [167] e C (diamante)[168] por Gali *et al*. Além disso, o CdSe foi estudado por Kasuya *et al* [145], como foi mencionado anteriormente, para nanopartículas pequenas e estequiometricamente balanceadas, tendo como estrutura mais estável o  $(\text{CdSe})_{28}$  na fase hexagonal.

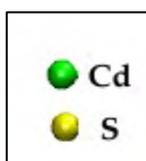
Usando um esquema simplificado LCAO-DFT-LDA, Joswig *et al* [169] estudaram as propriedades eletrônicas e estruturais do  $\text{Cd}_n\text{S}_n$ , variando n até 81, o que representou o primeiro estudo de nanopartículas maiores por primeiros princípios. No entanto, os próprios autores salientam que, apesar de haverem obtido muitas propriedades qualitativamente coerentes com o esperado, como o parâmetro de rede, o esquema apresentado falha no cálculo da energia, pois foi obtido uma fase

hexagonal menos estável que a cúbica que não corresponde aos dados experimentais.

Com base na discussão apresentada, um dos nossos objetivos é o estudo comparativo da representação da nanopartícula por um conjunto de superfícies planas, nanopartículas pequenas (1.3nm) e aglomerados, para amostras de CdS cúbicas e estequiometricamente desbalanceadas, cuja escolha foi justificada na seção (5.2.2).

### 5.3 – METODOLOGIA

As nanopartículas de CdS são modeladas a partir da escolha do tamanho de seu raio e de um átomo central em uma supercélula de cristal perfeito de CdS, na fase cúbica. Assim, o programa escrito seleciona os átomos que estão a uma distância, do átomo central, menor ou igual ao raio escolhido. A partir desta nanopartícula primária, variamos a configuração da superfície, gerando as geometrias apresentadas na Fig. 5.1. As nanopartículas possuem diâmetros de 1,3nm e 2,0nm e são posicionadas no centro de uma caixa de 2,3nm e 3,0nm, respectivamente, como condição de contorno da função de onda.



A legenda adotada neste capítulo é: círculo verde para átomos de Cd e círculo amarelo para átomos de S.

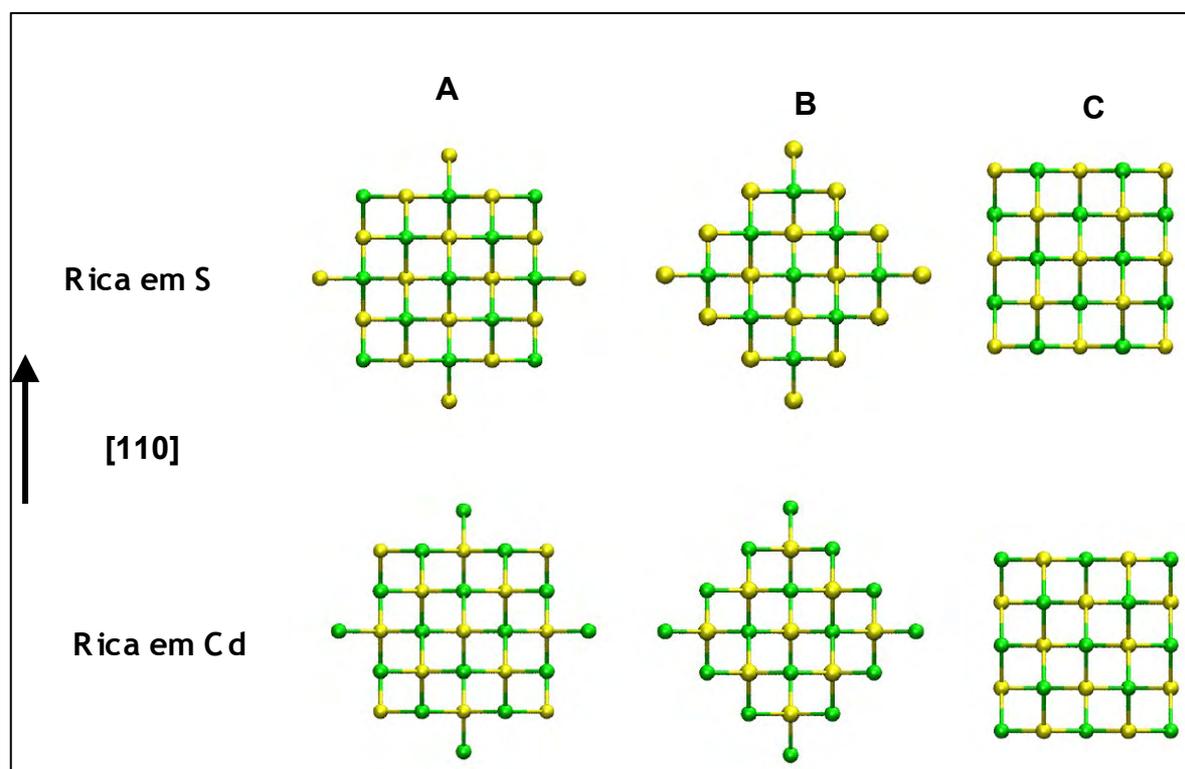


Fig. 5.1 – Modelos de nanopartículas pequenas estudadas, vistos pelos eixos  $\langle 110 \rangle$ . A linha superior mostra as nanopartículas ricas em S e a linha inferior, ricas em Cd.

As superfícies planas de CdS são estudadas em uma geometria de supercélula. As superfícies com clivagem na direção  $[001]$  e  $[111]$  possuem sete camadas de material, uma de hidrogênio passivador e uma região de vácuo equivalente a quatro camadas atômicas. O plano  $(110)$  é constituído de 11 camadas de material simetricamente distribuído em relação ao plano central e quatro de vácuo. Na direção  $[111]$ , as configurações testadas são terminadas por átomos que completam 1 ou 3 ligações com a subcamada. As estruturas perfeitamente terminadas em Cd ou em S são mostradas na Fig. 5.2. Também estudamos superfícies com vacâncias, para simular uma curvatura da nanopartícula, cujas estruturas estão mostradas na Fig. 5.3.

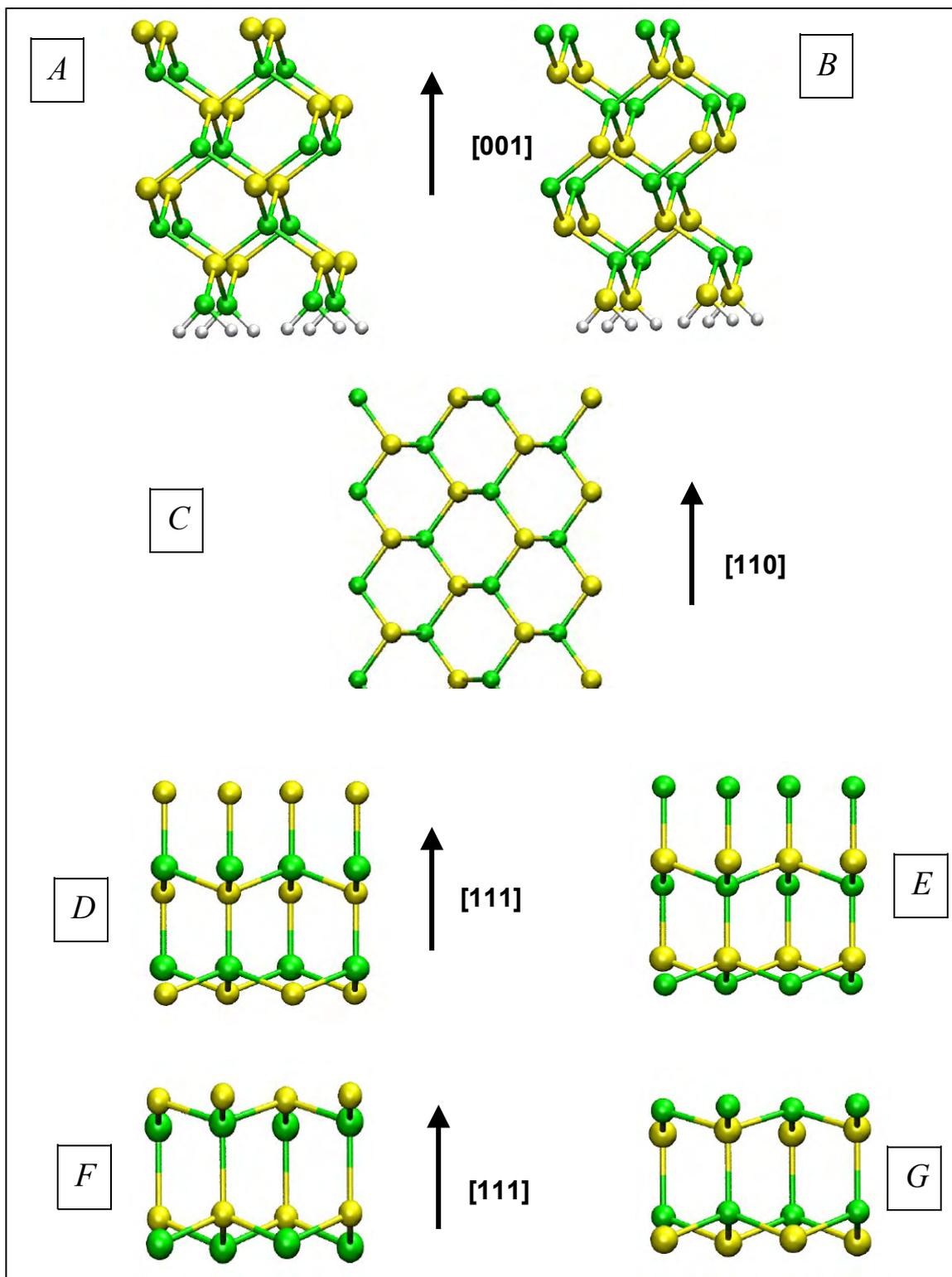


Fig 5. 2 – Superfícies planas (001) terminadas em S (A) e Cd (B), (110) (C), (111) S (D) e Cd (E) terminadas com átomos unicamente ligados ao cristal e (111) S (F) e Cd (G) terminadas formando 3 ligações com o cristal.

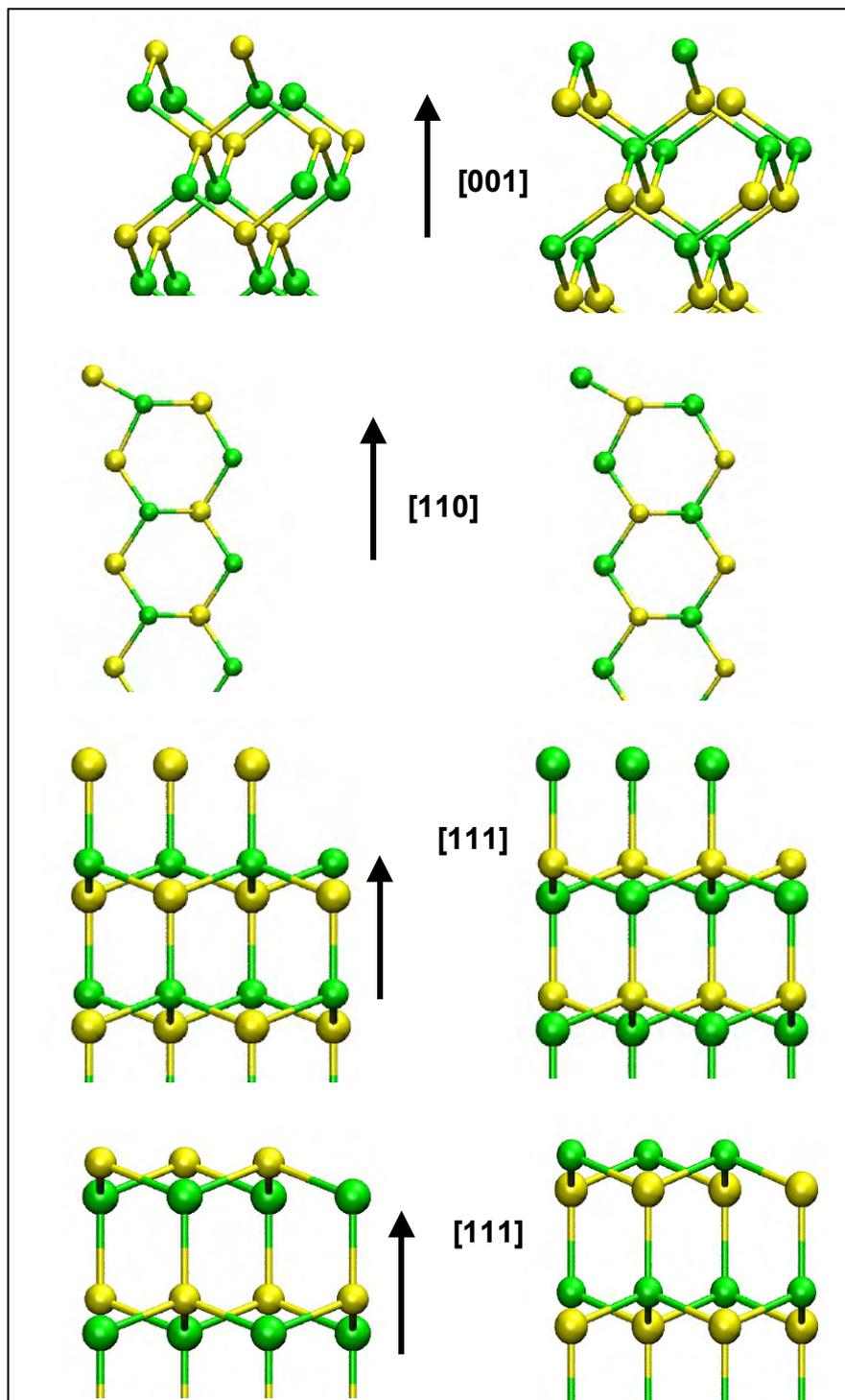


Fig 5. 3 – Representação das superfícies planas (001) (primeira linha) Cd e S terminadas com 2 *vacâncias*, (110) S e Cd terminadas com 1 *vacância* (segunda linha), (111) S e Cd terminadas com átomos unicamente ligados ao cristal (terceira linha) e (111) S e Cd terminadas formando 3 ligações com o cristal com 1 *vacância* (quarta linha).

O valor teórico da constante de rede do cristal perfeito de CdS  $a_0$  foi usado nos cálculos da nanopartícula e superfície plana. O parâmetro de rede calculado por nós via DFT produziu  $a_0 = 5,88\text{\AA}$ , em boa concordância com o valor experimental ( $a_0=5,83\text{\AA}$ ) presente em Ref.[52]. A interação elétron-íon entre os átomos de Cd e S é descrita por potenciais Projector Augmented Wave (PAW)[42],[43] (discutidos no item 1.7) e as energias de troca e correlação elétron-elétron foram consideradas usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA)[23] aplicada à teoria do funcional da densidade (item 1.6). Os orbitais de uma partícula única são expressos em uma base de ondas planas com corte da energia cinética em 280 eV. Os graus de liberdade eletrônicos e iônicos são relaxados pela utilização do pacote VASP [44]. Para o conjunto de pontos especiais da zona de Brillouin (item 1.8), 1 e 4 pontos  $\mathbf{k}$  foram usados para os cálculos da estrutura eletrônica da nanopartícula e das superfícies, respectivamente. Seguindo o algoritmo do gradiente conjugado, as configurações de teste são submetidas à procura do mínimo de energia, cujas estruturas finais reconstruídas são discutidas na seção seguinte. Assumimos que os átomos estão relaxados quando as forças que atuam nos íons são menores que 0,001 eV/Å. Um aumento na energia de corte, no número de pontos  $\mathbf{k}$  e no critério de convergência das iterações dinâmicas não alteraram as propriedades estudadas.

A estrutura final mais provável foi obtida via critério de energia de formação. O cálculo da energia de formação se baseia primeiramente na escolha de uma estrutura de referência e a partir dela no cálculo das energias das demais estruturas, de acordo com a equação (5.1).

$$E_i^{form} = E_i - E^{ref} - n_S \mu^S - n_{Cd} \mu^{Cd}, \quad (5.1)$$

onde  $E_i^{form}$  é a energia de formação da estrutura  $i$ ,  $E_i$  é a energia total da estrutura  $i$ ,  $E^{ref}$  é a energia total da estrutura de referência,  $n_S$  e  $n_{Cd}$  são o número de átomos S e de Cd, respectivamente, a mais ou a menos da estrutura  $i$ , comparada com a

referência,  $\mu^S$  e  $\mu^{Cd}$  são os potenciais químicos calculados a partir do cristal de S e do cristal de Cd.

Além da metodologia adotada para o cálculo da energia de formação, costuma-se calcular a dependência do potencial gran-canônico  $\Omega$ , com os potenciais químicos  $\mu$  do sistema [170],[171]. Neste caso, a superfície está em equilíbrio com os componentes do cristal perfeito e seus potenciais químicos são dependentes entre si. Desta forma, a energia de formação da superfície pode ser escrita como uma função de uma variável. No entanto, este não é o caso nos cálculos apresentados por nós. De fato, o número de átomos de Cd e S pode mudar, independentemente. Assim, a energia de formação é escrita como uma função de variáveis independentes e o diagrama de fases será formado por superfícies, no lugar de linhas, e será impossível distinguir claramente a condição de estado fundamental para as diferentes estequiometrias de Cd e S. Em geral, o estudo de estabilidade de superfícies, para sistemas onde não há limitações nos constituintes, é usado para o cálculo da energia de formação [172]-[174].

## 5.4 – RESULTADOS

### 5.4.1 – Nanopartículas pequenas

#### 5.4.1.1 – Características geométricas.

Nesta seção investigaremos nanopartículas com diâmetro de

aproximadamente 1,3 nm (que correspondem a estruturas de 35 a 45 átomos) como protótipos de nanopartículas reais. Iniciamos nossos estudos com estas configurações porque o tamanho reduzido das mesmas permite uma avaliação de um número maior de estruturas testadas com reconstruções e estequiometrias distintas. Em cada uma das estruturas são avaliados os formatos da nanopartícula e principalmente o comportamento dos átomos superficiais.

A figura 5.4 traz uma representação das nanopartículas A, B e C, ricas em S, estudadas neste trabalho. Cada linha apresenta estas nanopartículas vistas por um eixo distinto: [110], [001] e [111].

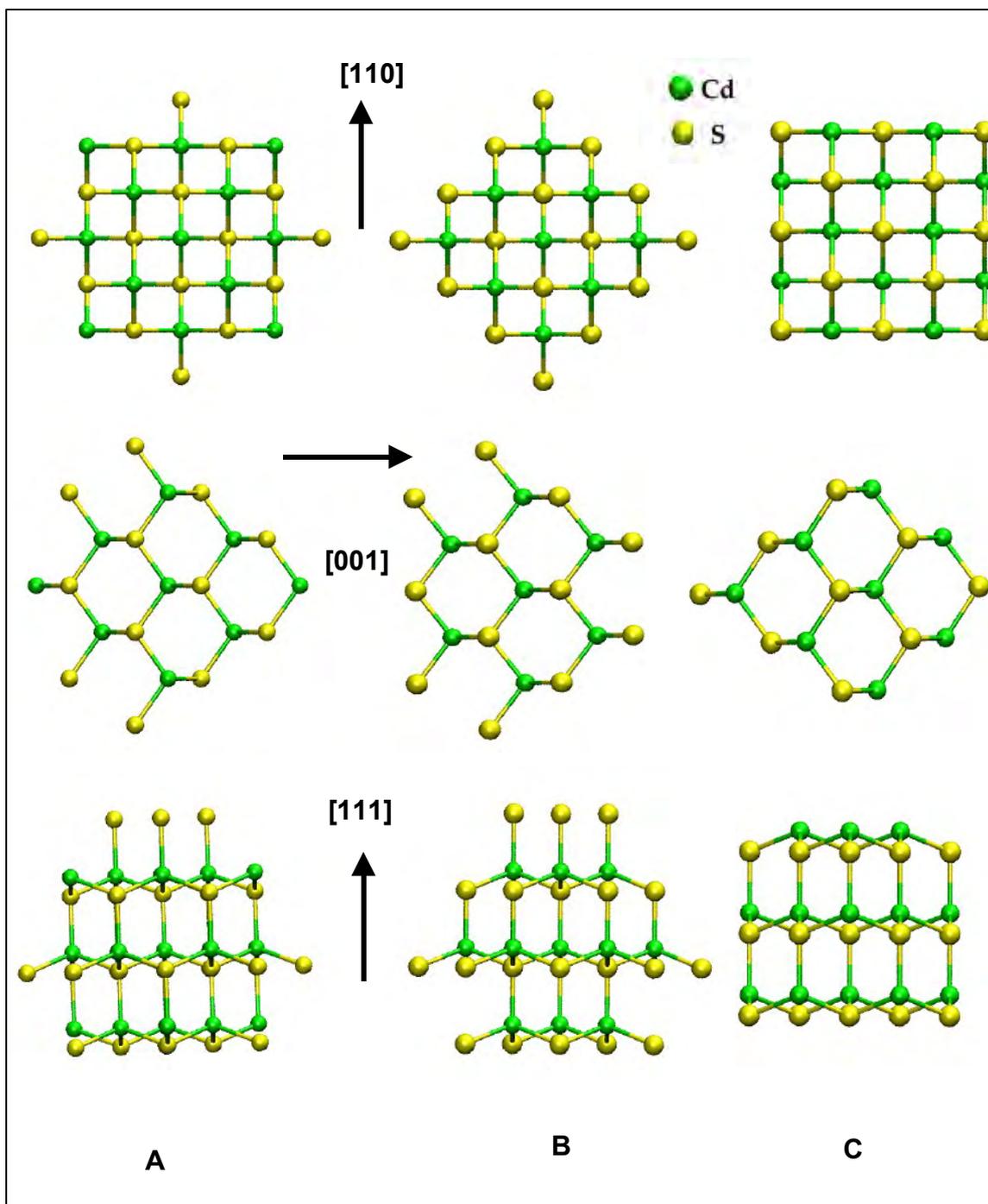


Fig. 5.4 – Nanopartículas A, B e C, ricas em S, vistas pelos eixos  $[011]$ ,  $[001]$  e  $[111]$ .

A estrutura A é a precursora das demais estruturas. Ela foi construída através da escolha de um átomo central no cristal perfeito e de um comprimento

para o raio da nanopartícula (6,5Å). Consequentemente, todos os átomos do cristal que estavam contidos neste raio foram selecionados para constituir a nanopartícula e os demais foram rejeitados.

A construção de nanopartículas a partir de cortes no cristal resulta em estruturas caracterizadas por uma dupla terminação, ou seja, em uma direção são terminadas por S e na outra são terminadas por Cd, como pode ser vista na estrutura C. Tal observação motivou-nos a testar um modelo com a nanopartícula totalmente terminada em S, a nanopartícula B da Fig. 5.4. O passo seguinte foi estudar as mesmas estruturas mostradas na Fig. 5.4 com os átomos de Cd e S trocados, com o intuito de obtermos amostras ricas em Cd. Tais nanopartículas são mostradas na Fig. 5.5.

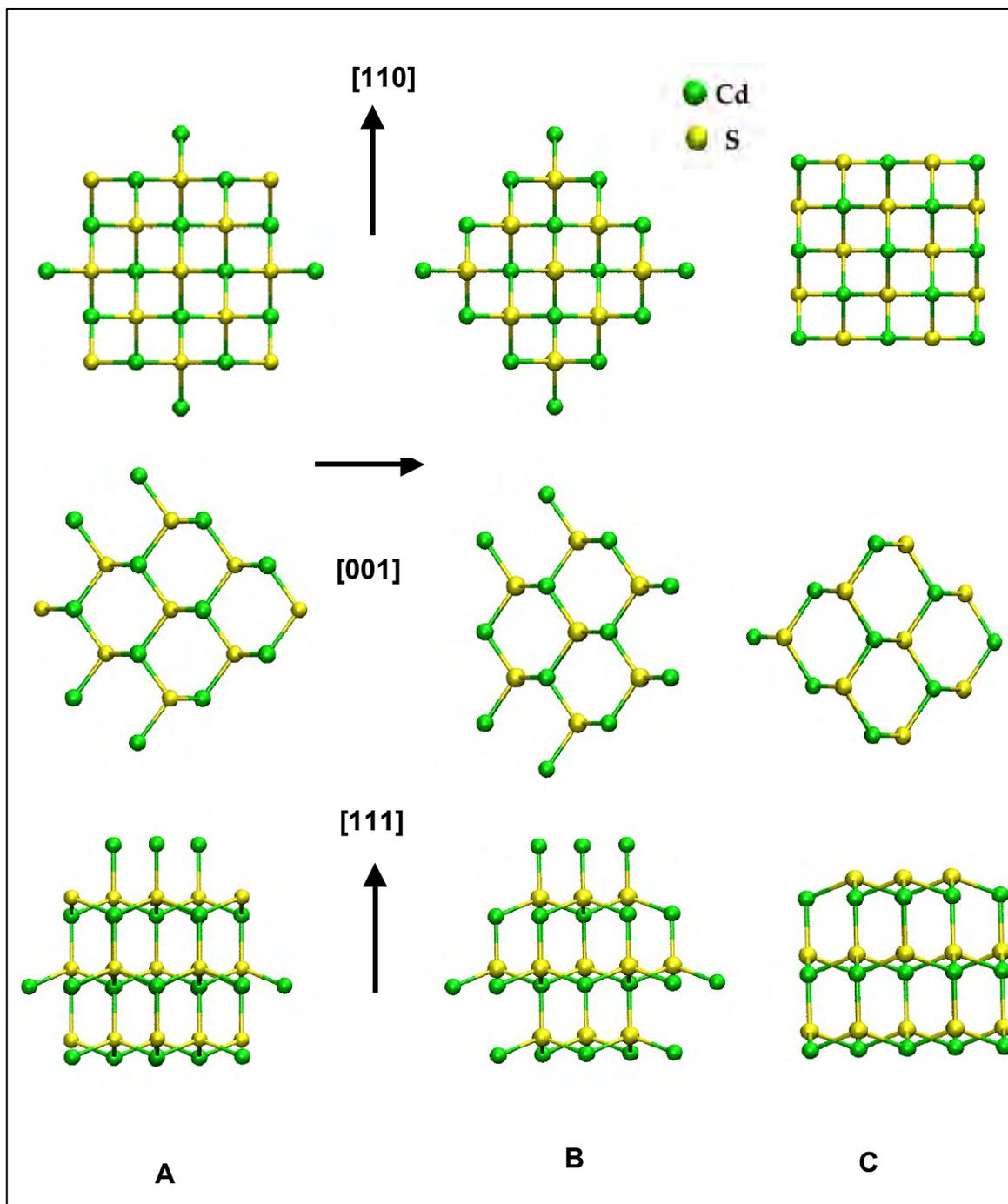


Fig. 5.5 – Nanopartículas A, B e C, ricas em Cd, vistas pelos eixos [011], [001] e [111].

Todas as configurações mostradas nas figuras 5.4 e 5.5 foram relaxadas para as configurações de menor energia. Como discutido na metodologia, o método teórico utilizado foi a dinâmica molecular com critério de convergência na força menor que  $0,001\text{eV}/\text{Å}$  e na energia  $0,0001\text{eV}$  entre duas iterações consecutivas.

*Estrutura A ( $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$ )*

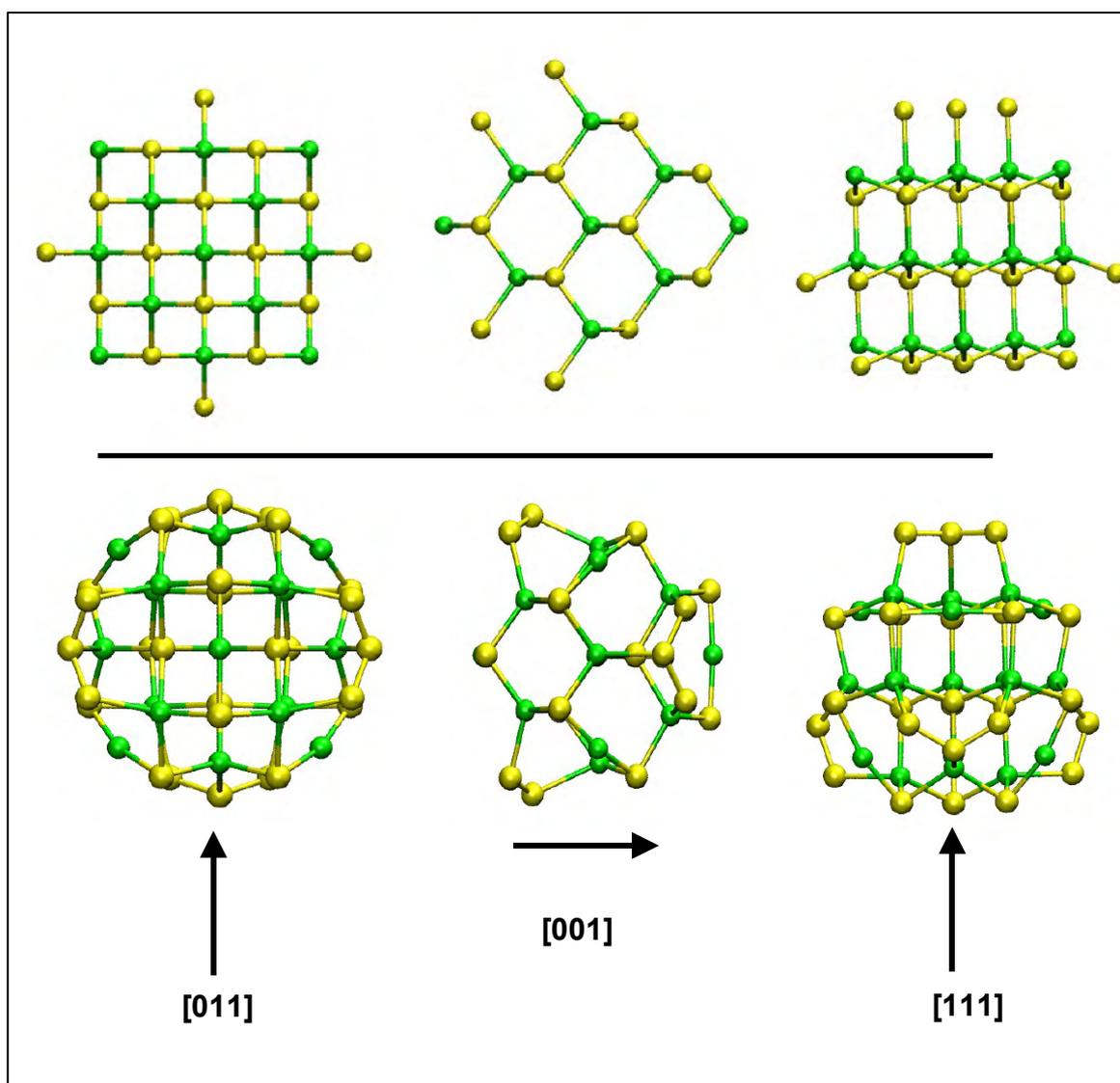


Fig. 5.6 – Estrutura geométrica da nanopartícula A antes da relaxação (linha superior) e depois da relaxação (linha inferior), vista em planos distintos.

Na relaxação da nanopartícula  $Cd_{19}S_{28}$ , uma das ligações de CdS na direção [111] é quebrada e o átomo de S migra para uma posição intersticial formando a ponte S--S--S, no lugar da trimerização, como é salientado na Fig. 5.7. Assim, a força de atração que induz a quebra de ligação é originada pela presença de vacâncias de Cd na vizinhança. Por isso, a dinâmica de defeitos pode ser resumida como  $S + V_{Cd} = S_{Cd}$ . Este antisítio de S está presente no trabalho de Amarendra *et al* [175] como um centro formado pela irradiação de Ar.

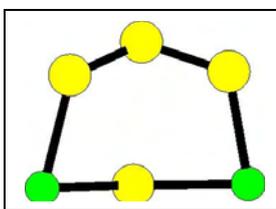


Fig. 5.7 – Detalhe sobre a formação da ponte S-S-S.

Observa-se ainda nesta nanopartícula, que os átomos de Cd da superfície migram para o interior da nanopartícula devido às ligações faltantes neste átomo e sua alta mobilidade. Este movimento cessa quando o Cd forma um ângulo de aproximadamente  $180^\circ$  com os átomos vizinhos de S, como pode ser visto na figura relacionada à direção [001] da Fig.5.6.

### *Estrutura B ( $Cd_{13}S_{28}$ )*

A estrutura B tem o intuito de avaliar o processo de reconstrução e relaxação, bem como, a estabilidade de uma nanopartícula completamente coberta por átomos do tipo S. Pela Fig. 5.8, verifica-se que após a relaxação, os átomos de S com 1 ligação quebram sua ligação com o Cd e este migra para o interior da nanopartícula formando ângulos de aproximadamente  $180^\circ$  com os vizinhos. A

crystalinidade da estrutura blenda é quebrada e cadeias lineares de S-Cd são formadas. Além disso, a instabilidade desta estrutura corrobora com os estudos de NMR de Ladizhansky *et al* [127]. Eles verificam a adsorção de água em dois sítios diferentes do nanocristal e sugerem que estes sítios são faces polares S terminadas e Cd terminadas na mesma nanopartícula.

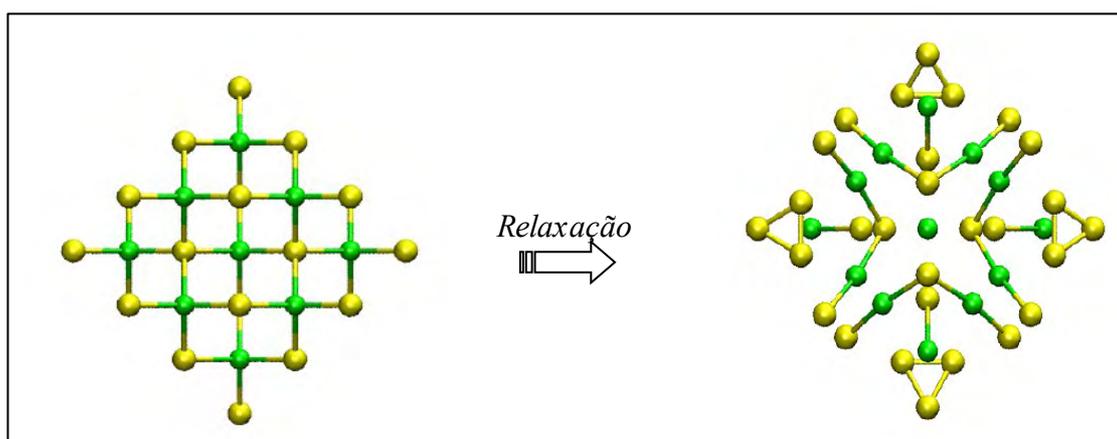


Fig. 5.8 – Estrutura atômica da nanopartícula B antes da relaxação, à esquerda e depois da relaxação, à direita.

### Estrutura C ( $Cd_{16}S_{19}$ )

Na estrutura C, testamos uma nanopartícula com todos os átomos formando 2 ou 3 ligações resultando no fechamento de todos os hexágonos não planares da nanopartícula, como é mostrado na Fig. 5.4 C.

A Fig. 5.9 mostra que, após a relaxação, os átomos de Cd superficiais deslocam-se na direção [111] no sentido do interior da nanopartícula. Tal efeito é visto em detalhes na Fig 5.10 onde as ligações tetraédricas originais são mostradas em 1 e 2. Após a relaxação, os átomos de Cd e S se mantêm no mesmo plano, como pode ser visto em 3, formando um hexágono planar, mostrado em 4.

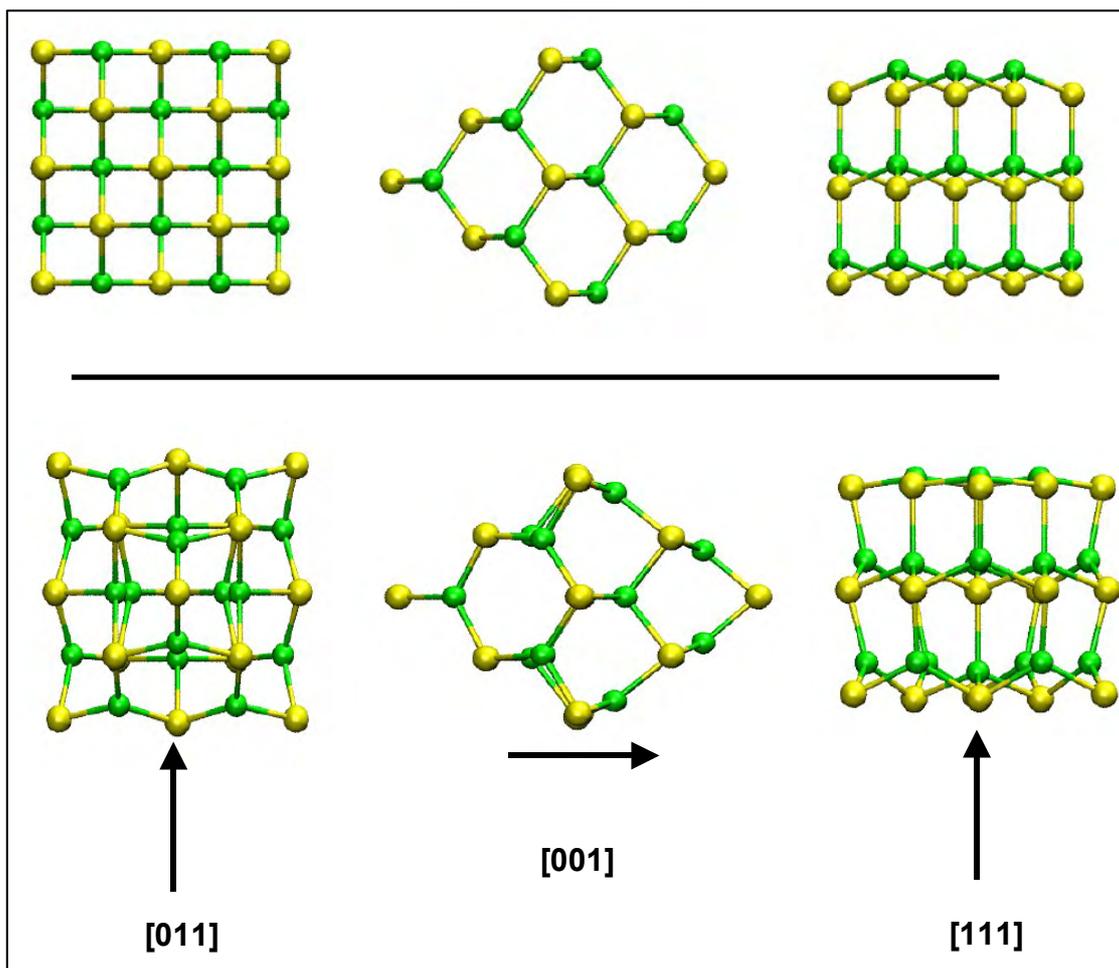


Fig. 5.9 – Estrutura geométrica da nanopartícula C antes da relaxação (linha superior) e depois da relaxação (linha inferior), vista em planos distintos.

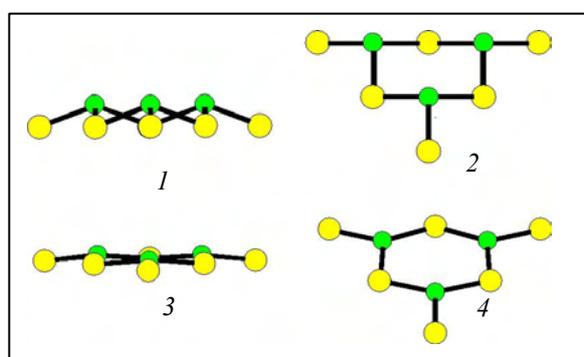


Fig. 5.10 – Deslocamento dos átomos de Cd na direção (111) formando hexágonos planares na superfície.

Para as amostras ricas em Cd, apontadas na Fig. 5.1 e Fig. 5.5, o mesmo estudo de relaxação e reconstrução dos elementos formadores da superfície é realizado.

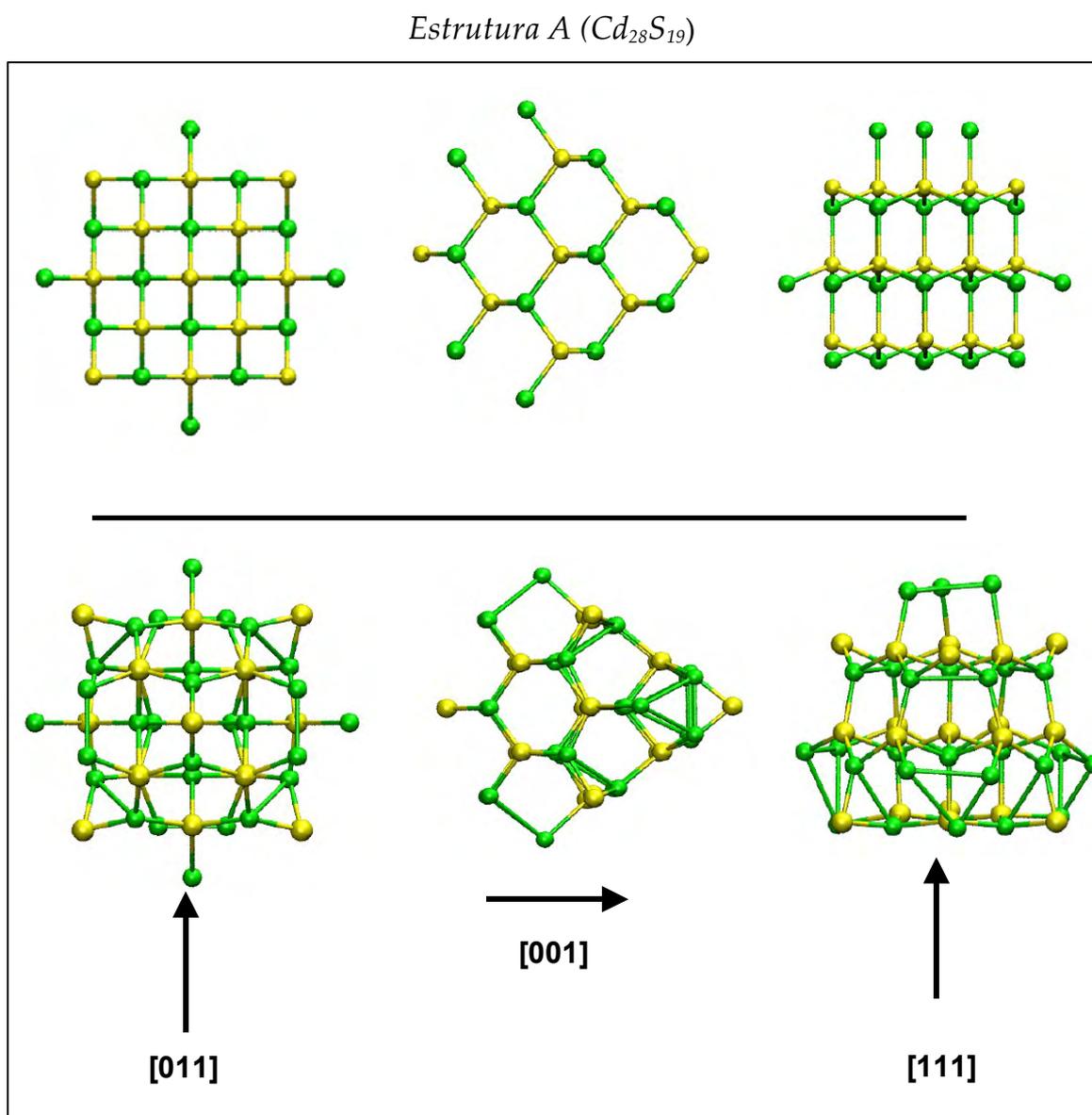


Fig. 5.11 – Estrutura geométrica da nanopartícula C antes da relaxação (linha superior) e depois da relaxação (linha inferior), vista em planos distintos.

A nanopartícula  $Cd_{28}S_{19}$  apresenta uma trimerização dos átomos de Cd com apenas 1 ligação na direção [111], mostrado em detalhes em 5.12.

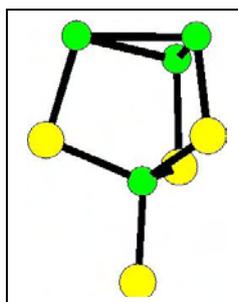


Fig. 5.12 – Observação da formação de trímeros de Cd na superfície (111)

Além da discussão apresentada, verificamos novamente que os átomos de Cd deslocam-se na direção [111] formando hexágonos planares na superfície, enquanto os átomos de S permanecem, aproximadamente, na mesma posição.

#### *Estrutura B ( $Cd_{28}S_{13}$ )*

Como pode ser verificado na Fig. 5.13, a estrutura B foi construída para se analisar os processos de reconstrução, relaxação e estabilidade de uma nanopartícula completamente coberta por átomos de Cd.

Novamente, observa-se que uma cobertura da nanopartícula com apenas um tipo de átomo resulta em uma quebra da periodicidade na rede cristalina. Assim como no caso da nanopartícula S terminada, a nanopartícula prototípica Cd terminada não é estável.

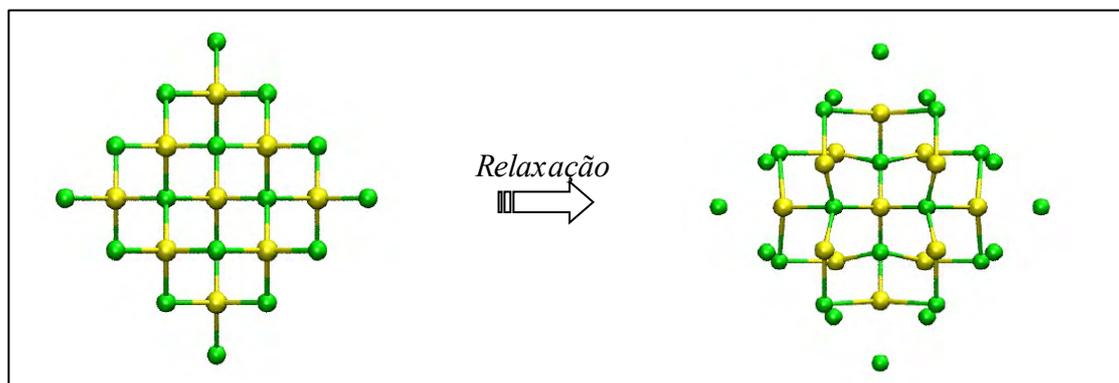


Fig. 5.13 – Estrutura atômica da nanopartícula B, antes da relaxação, à esquerda e depois da relaxação, à direita.

### Estrutura C ( $Cd_{19}S_{16}$ )

A estrutura  $Cd_{19}S_{16}$ , mostrada na Fig 5.14, possui seus átomos de Cd superficiais deslocados para o interior da nanopartícula na direção [111] e tal movimentação resulta na ligação deste átomo com os demais Cd vizinhos.

Na estrutura avaliada, os átomos de Cd com duas ligações faltantes, nos cantos da nanopartícula, realizam duas movimentações em duas direções [111]. Tal movimento faz do Cd uma ponte entre dois S formando um ângulo de aproximadamente  $180^\circ$ .

A figura 5.15 evidencia que apesar dos átomos de Cd terem diferentes estados de valência, duplamente e triplamente ligados, todos estão contidos no mesmo plano. Também é possível verificar que a movimentação em duas direções [111] resultou na formação de pentágonos planares conforme pode ser visto na figura 5.15.

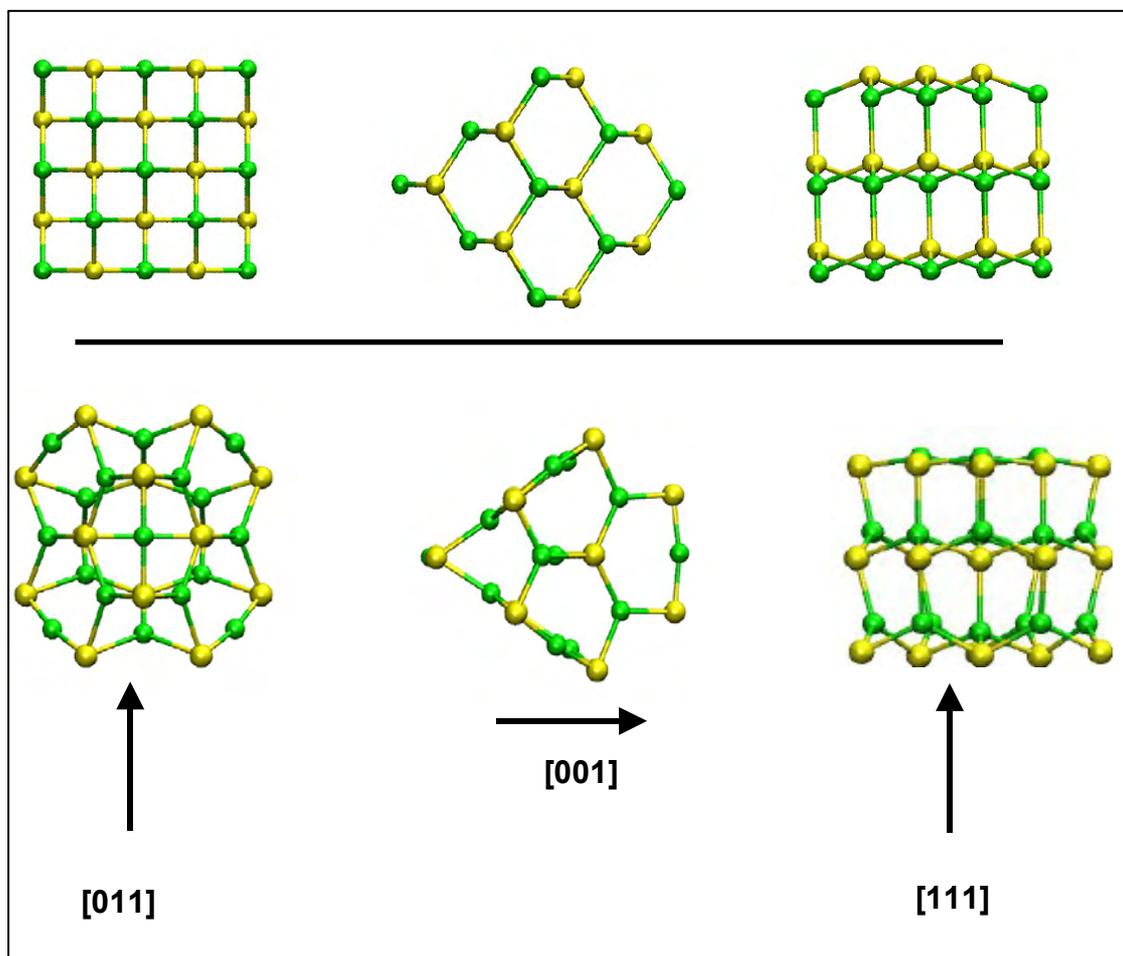


Fig. 5.14 – Estrutura geométrica da nanopartícula C antes da relaxação (linha superior) e depois da relaxação (linha inferior), vista em planos distintos.

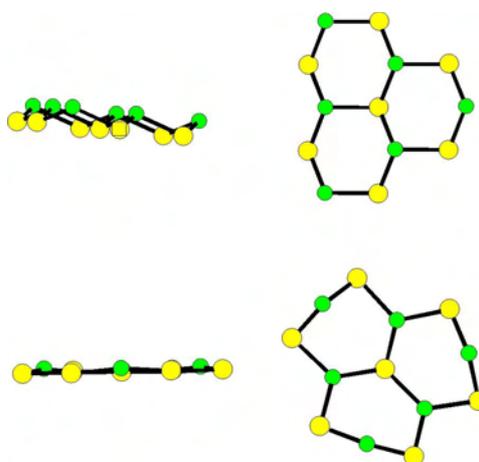


Fig. 5.15 – Observação da formação de um plano pela movimentação dos átomos de Cd na direção [111] e a presença de pentágonos devido ao segundo deslocamento do Cd na direção [111].

A partir da constatação da movimentação do Cd na direção [111], formulamos a hipótese da existência de uma barreira de potencial que não permite o deslocamento atômico além do plano. Desta forma, para o Cd passar por dentro do plano formado por três átomos de S, conforme mostra a Fig 5.16, exigiria uma dada energia externa. Esta hipótese é baseada na presença de modelos análogos, como o defeito EL2 em GaAs volumétrico. Neste caso o As ultrapassa a barreira de potencial formada por três Ga passando para um estado metaestável EL2\* [176].

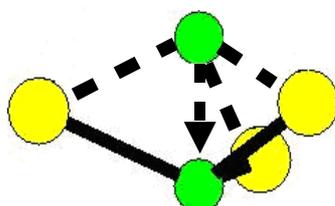


Fig. 5.16 – Esquema da movimentação do átomo de Cd através do plano formado por três átomos de S. Haveria uma barreira de potencial que não permitisse esta movimentação?

Para avaliar esta hipótese, testamos 2 estruturas. A primeira foi a nanopartícula C relaxada, figura 5.14, com todos os átomos de Cd posicionados como se já tivessem passado pela barreira, ver figura 5.17.

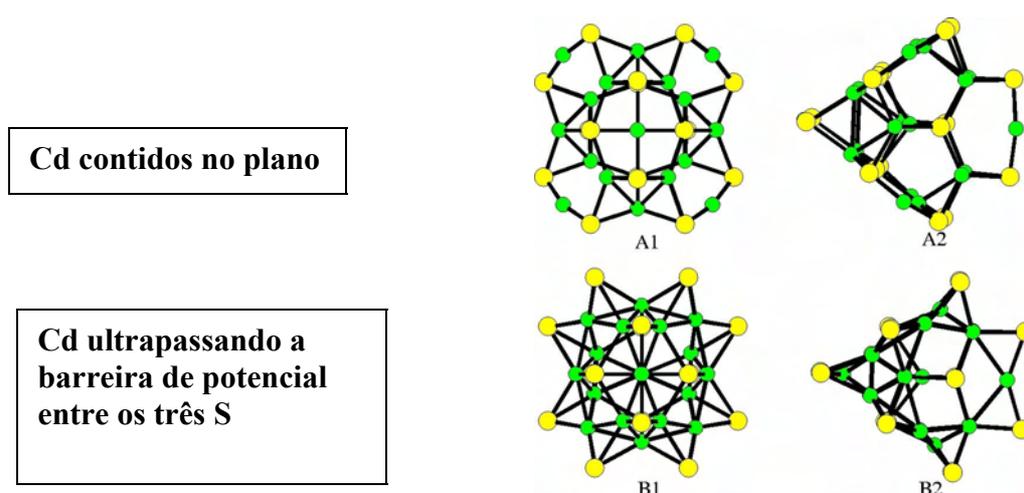


Fig. 5.17 – Construção de uma nanopartícula com os átomos de Cd superficiais ultrapassando uma possível barreira entre os três átomos de S na base triangular.

A Fig. 5.18 mostra esta nanopartícula teste após a relaxação. Como a estrutura se tornou S terminada após a movimentação dos Cd, para ultrapassar a barreira, a nanopartícula se tornou instável e perdeu a coesão.

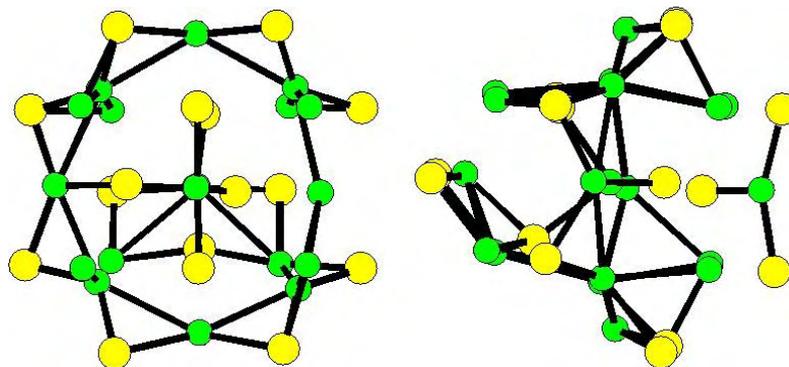


Fig. 5.18 – Nanopartícula teste após a relaxação.

Assim, a estrutura testada não evidencia se há barreira ou não, ela apenas mostra que a configuração proposta não é estável.

Portanto, sugerimos uma outra estrutura teste como mostra a figura 5.19. Ela foi construída a partir da nanopartícula C, antes de relaxar, como mostrada na figura 5.14. Os átomos da superfície superior são posicionados para dentro, como se tivessem passado pelo plano dos 3 S que compõem o triângulo de base do tetraedro. Somente os átomos do plano 1, mostrado na figura 5.19, podem relaxar, enquanto os demais planos, 2 e 3, são mantidos fixos.

Este teste foi conclusivo pois, após a relaxação da estrutura mostrada na figura 5.19, os átomos retornam para a configuração planar, conforme é verificado na figura 5.20. Este retorno mostra que não há barreira e que os S vizinhos não estão bloqueando a movimentação atômica na direção [111]. Assim, segundo nossos cálculos, a posição planar é a posição final.

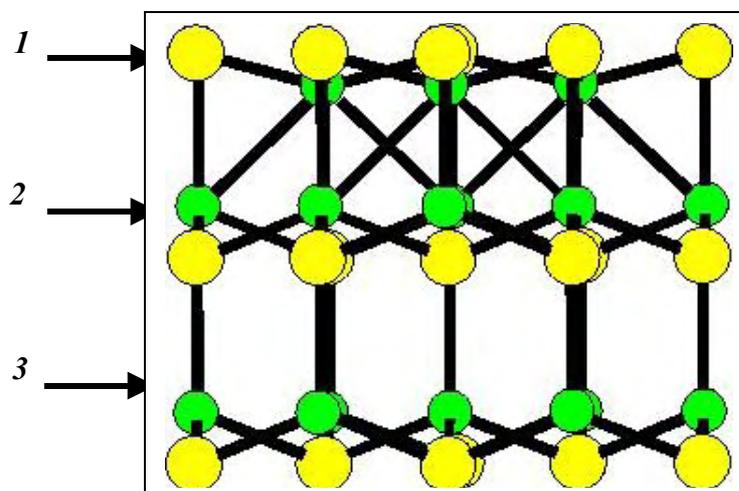


Fig. 5.19 - Construção da estrutura teste. Os átomos de Cd da superfície superior são deslocados na direção  $[111]$  até passarem pelo plano formado pelos átomos de S vizinhos.

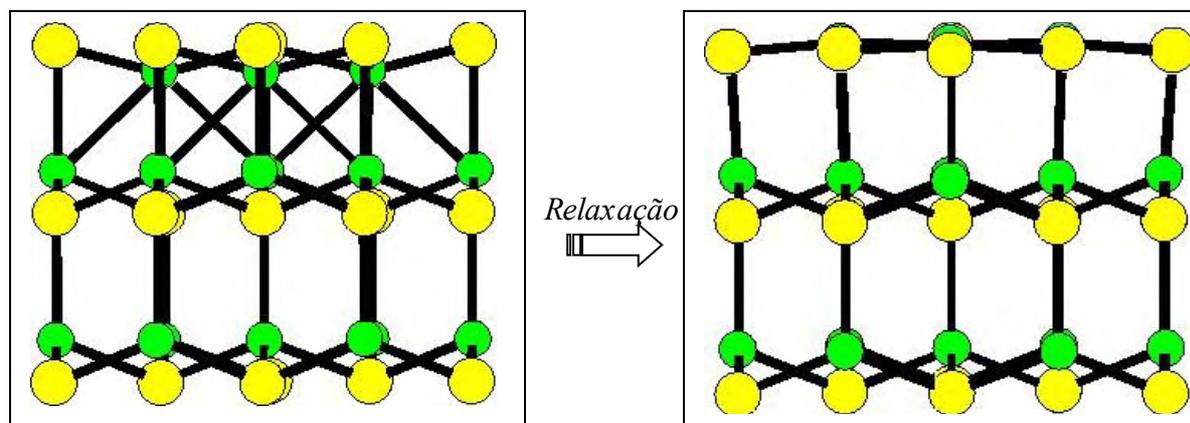


Fig. 5.20 – Verificação do retorno dos átomos de Cd para a posição planar com os átomos de S.

#### 5.4.1.2 – Confinamento eletrônico

Nesta seção avaliamos o efeito de confinamento de carga no modelo das nanopartículas pequenas através do cálculo da densidade de estados eletrônicos (DOS). Para tanto, passivamos completamente a superfície da nanopartícula de  $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$  (fig. 5.21) com os pseudos-hidrogênios que completam a ligação com os

átomos de Cd e com os átomos de S, com o intuito de não termos efeitos de superfície sobrepondo o deslocamento para o azul, a ser verificado no espectro DOS.

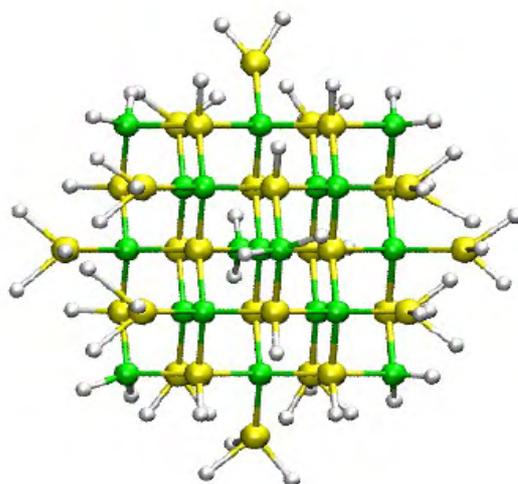


Fig. 5.21 – Representação esquemática da nanopartícula  $Cd_{19}S_{28}$  passivada com pseudo-hidrogênios.

De acordo com a comparação dos espectros DOS do cristal perfeito e da nanopartícula passivada (fig.5.22), podemos observar que a faixa proibida principal apresentou um desvio para o azul de 0,7eV, como consequência do confinamento de excitons. O valor teórico obtido para a faixa proibida do cristal perfeito foi de 2,6eV e da nanopartícula 3,3eV. O valor experimental obtido para nanopartículas de 1,3nm é de 4,4eV [107]. A diferença entre os valores calculados e os experimentais se deve às limitações na formulação da DFT. Como ela é baseada no Princípio Variacional, estados excitados não são bem descritos e isso acarreta, usualmente, na subestimação da faixa proibida. A correção dessa limitação é feita com a Aproximação GW. No entanto, ela requer muita memória computacional e se limita a sistemas pequenos. Do ponto de vista qualitativo, verificamos que o modelo proposto para a nanopartícula pequena de  $Cd_{19}S_{28}$  apresenta as propriedades de confinamento de carga representando adequadamente uma nanopartícula real.

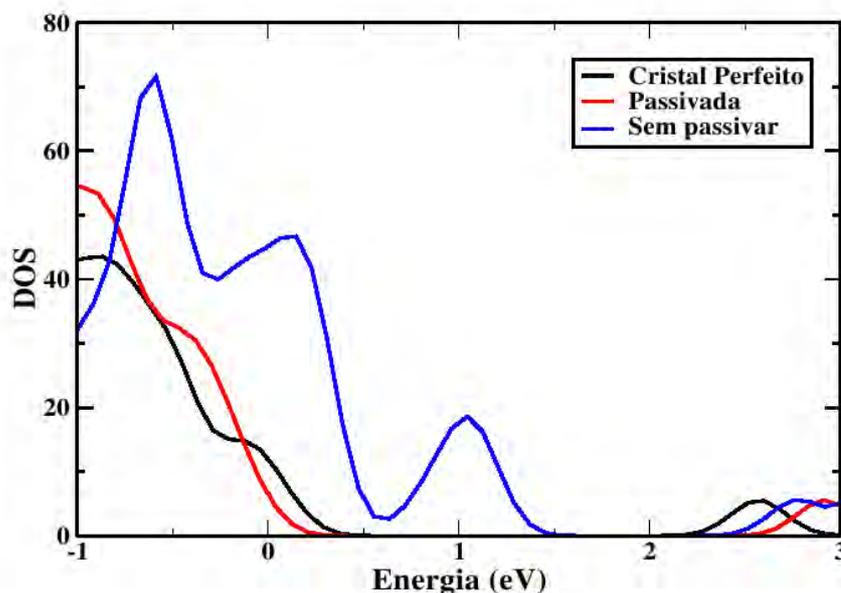


Fig. 5.22 – Espectro da densidade de estados eletrônicos da nanopartícula  $Cd_{19}S_{28}$  não passivada (azul), passivada (vermelho) e do cristal perfeito (preto).

Pelos espectros da densidade de estados da nanopartícula  $Cd_{28}S_{19}$  mostrados, na fig 5.22, nós podemos observar que as ligações pendentes criam estados de superfícies dentro da faixa proibida e que nas bordas das bandas de condução e valência. Elas contribuem para a redistribuição da ocupação eletrônica e para a mudança nas propriedades optoeletrônicas. Os níveis de superfície são muitas vezes identificados como defeitos e impurezas no cristal volumétrico por apresentarem níveis com efeitos similares aos da superfície. Assim, enfatizamos a relevância da caracterização dos efeitos de superfície por espectroscopia. Os espectros DOS são uma ferramenta útil para identificar níveis de energia e apontar a nanopartícula mais provável de um dado experimento. Por outro lado, a surfactação da superfície pode passivar estes estados dentro da faixa proibida, como mostrado no espectro da nanopartícula passivada.

## 5.4.1.3 – Energia de formação

Além da descrição adequada dos efeitos de confinamento, uma outra grande vantagem da utilização das nanopartículas pequenas como protótipos é a avaliação de um número maior de estruturas com reduzido tempo computacional. Assim, utilizamos esta vantagem para avaliar as configurações testadas sob o ponto de vista energético.

De todas as estruturas avaliadas, somente 4 são estáveis e estão mostradas na figura 5.23. O processo de seleção da configuração mais provável envolve o cálculo da energia de formação, comentada na seção 5.3.

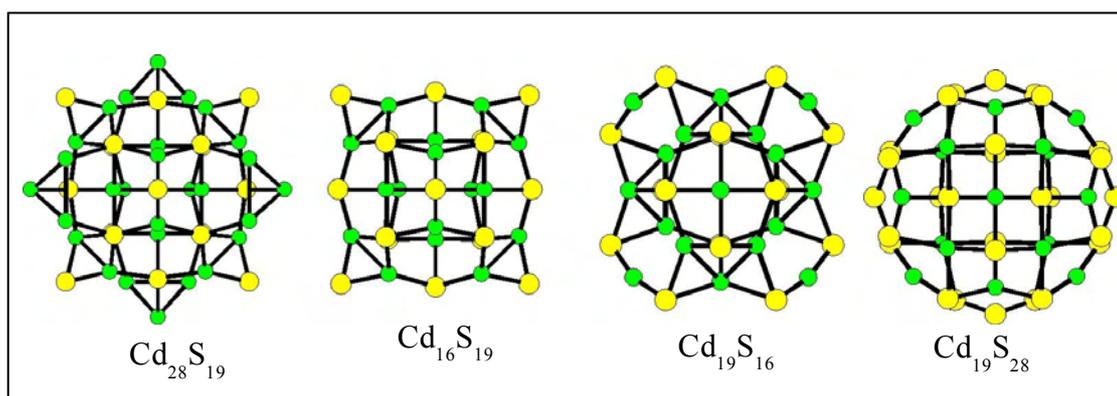


Fig. 5.23 – Estruturas prováveis para representar a configuração atômica da nanopartícula de CdS na fase cúbica.

Os resultados dos cálculos mostram que a nanopartícula com menor energia de formação é a  $Cd_{19}S_{28}$ , enquanto a que possui maior energia é a  $Cd_{16}S_{19}$ , de acordo com a Tab. 5.1.

Por este cálculo, foi possível classificar as nanopartículas em ordem de probabilidade de ocorrência. No entanto, esta propriedade não anula a possibilidade de formação das demais nanopartículas, pois as condições dos experimentos podem

acarretar a seleção de uma estrutura com energia de formação maior.

Nanopartícula	Energia de formação (eV)
$\text{Cd}_{16}\text{S}_{19}$	0,00 (Valor de Ref.)
$\text{Cd}_{19}\text{S}_{16}$	-2,90
$\text{Cd}_{28}\text{S}_{19}$	-3,99
$\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$	-9,90

Tab. 5.1 – Cálculo da energia de formação para as respectivas nanopartículas de CdS.

A diferença entre a estrutura de menor energia ( $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$ ) e a de segunda maior energia ( $\text{Cd}_{19}\text{S}_{16}$ ) é somente a presença de 3 átomos de S com apenas 1 ligação em cada superfície (111) na nanopartícula  $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$ . Assim, foi verificada uma diminuição na energia de formação no valor de 7,00eV devido a inserção destes 12 átomos de S e a conseqüente formação de defeitos, como a ponte S-S-S.

O mesmo pode ser observado para o caso da nanopartícula rica em Cd,  $\text{Cd}_{28}\text{S}_{19}$ . Constata-se que a superfície plana, após a relaxação, com formação de hexágonos, é menos provável do que a superfície que possui esta mesma configuração adicionada de 4 trímeros de Cd nas superfícies (111). A diferença de energia destas duas estruturas é de 3,99 eV.

#### 5.4.2 – Nanopartícula com 2nm

Os resultados obtidos para as nanopartículas de 1,3nm, como representantes das nanopartículas reais, deve ser comprovada pela comparação das propriedades destas duas estruturas.

A partir dos resultados das superfícies das nanopartículas de 1,3nm estabelecemos a hipótese de extensividade do comportamento individual dos átomos em superfícies de nanopartículas maiores. A figura 5.24, representa uma nanopartícula de 3nm em que são feitas previsões sobre o comportamento de sua superfície.

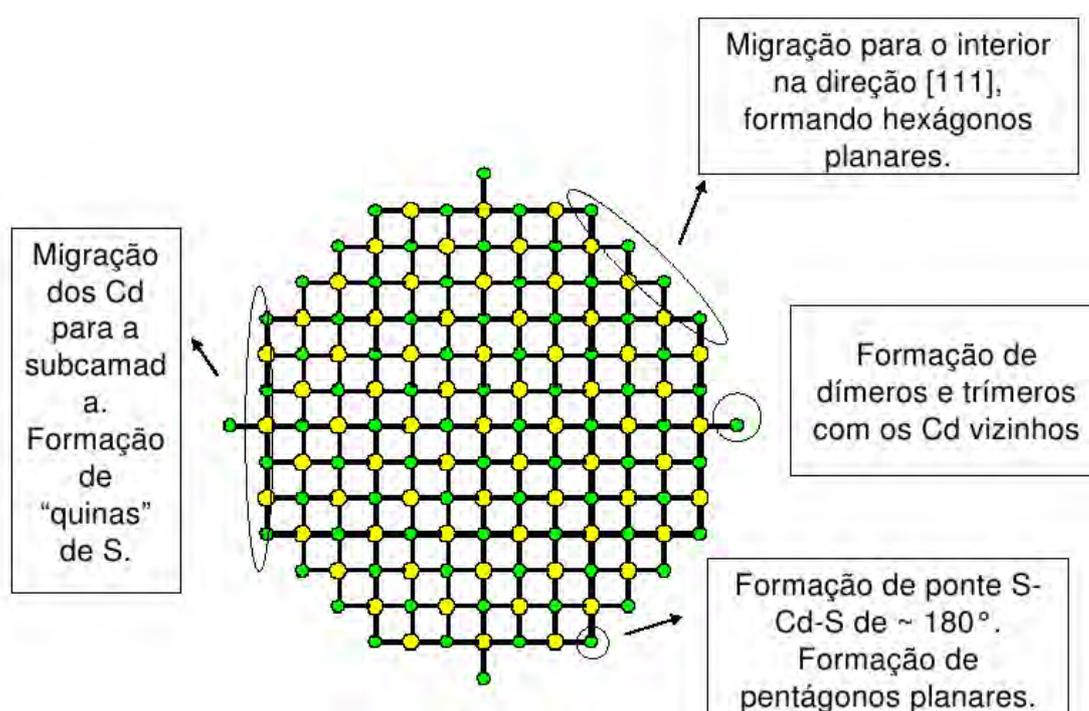


Fig. 5.24 – Generalização dos resultados para nanopartículas reais.

Assim, espera-se que a nanopartícula seja composta por uma reconstrução em (111) que resulta na presença de hexágonos na superfície e pentágonos nas bordas deste plano. Na direção (001), quinas de S são previstas devido ao movimento do Cd para o interior. Se a nanopartícula apresentar átomos unicamente ligados, estes devem agrupar-se sob a forma de trímeros e dímeros.

A partir destas hipóteses, nós utilizamos os mesmos parâmetros discutidos na metodologia para calcular nanopartículas de 2,0nm em uma caixa de

3,0nm. As estruturas testadas são mostradas na Fig 5.25.

As estruturas A e B foram construídas para mostrar que existe um imenso número de possibilidades de reconstrução em superfícies de nanopartículas maiores. Em A, além dos trímeros, existe a formação de dímeros na superfície (111), conforme destacado por um círculo vermelho na figura. Em B os átomos que formam o dímero foram retirados. Na estrutura C, os átomos de S externos, na direção [001], assinalados com um círculo azul, foram retirados.

Pela avaliação exclusivamente geométrica das nanopartículas de 2,0nm em comparação com as de 1,3nm, percebemos que, localmente, os átomos tendem a se comportar, na nanopartícula grande, da mesma maneira observada nas nanopartículas pequenas, cujos resultados foram expostos na seção 5.4.1.1. No entanto, a extensividade das propriedades das nanopartículas só acontece quando o par de protótipos menor-maior possuem os mesmo elementos, i.e, os centros de defeitos. Por exemplo: a nanopartícula A é grande o suficiente para apresentar dímeros e pontes S-S-S na direção [111]. As nanopartículas pequenas somente contém um dos dois, ou uma ponte ou um dímero. No entanto, se a reconstrução da nanopartícula grande contiver apenas uma ponte S-S-S, como mostrado em B e C. Assim, a nanopartícula pequena poderia, à princípio, ser uma candidata a apresentar as mesmas propriedades da grande.

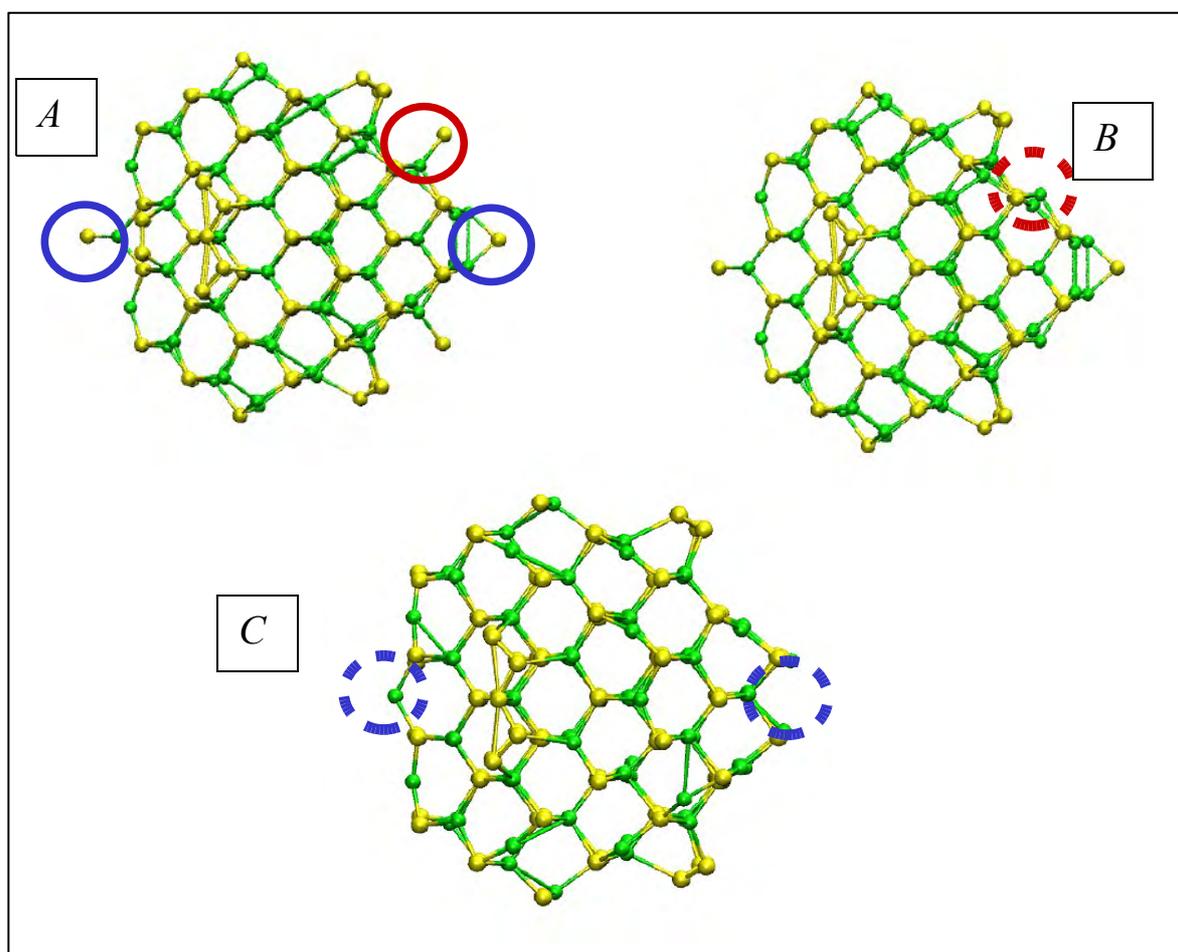


Fig. 5.25 – Verificação de 3 das inúmeras possibilidades de reconstruções nas superfícies das nanopartículas maiores.

Um outro ponto importante a ser comentado é o papel do tamanho da nanopartícula na estabilidade da mesma. Na Fig. 5.26, mostramos uma nanopartícula com 2,0 nm completamente terminada por S. Verificamos que ligações S-S e S-Cd são formadas para diminuir a energia do sistema. Nós verificamos na seção 5.4.1.1, que o par-protótipo desta estrutura, a nanopartícula  $\text{Cd}_{13}\text{S}_{28}$ , se desagrega quando é posta para relaxar. Já a nanopartícula grande, S terminada,  $\text{Cd}_{80}\text{S}_{135}$ , mostrada em 5.25, se mantém coesa. Assim, existe um tamanho mínimo para a obtenção de um protótipo estável.

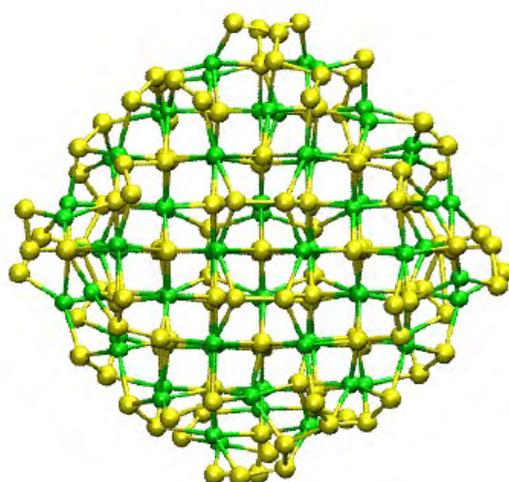


Fig. 5.26 – Representação da nanopartícula terminada por átomos de S,  $Cd_{80}S_{135}$ , relaxada.

Para obtermos o protótipo análogo à nanopartícula A da Fig 5.25, diminuímos o tamanho da nanopartícula A e obtivemos a formação de dímeros na direção [111], conforme visto na fig 5.27. Portanto, as nanopartículas  $Cd_{128}S_{133}$  e  $Cd_{19}S_{24}$  formam o par de protótipos semelhantes e  $Cd_{110}S_{127}$  e  $Cd_{19}S_{28}$  formam o outro par.

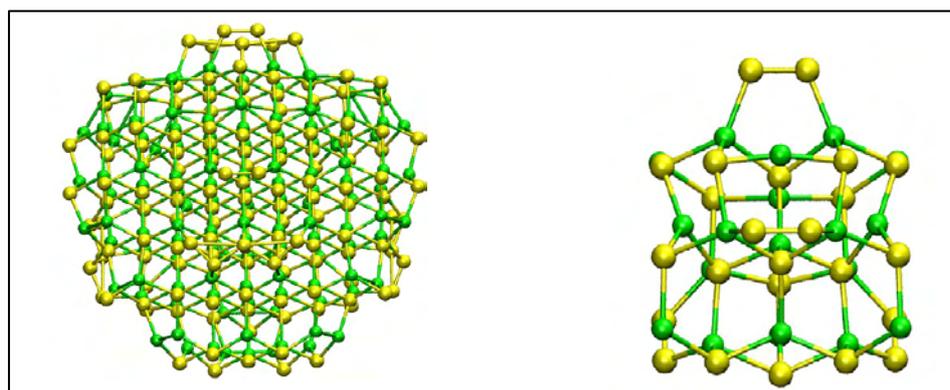


Fig. 5.27 – Esquema da nanopartícula  $Cd_{128}S_{133}$  e  $Cd_{19}S_{24}$ , após a relaxação.

Concluimos então, que a modelagem de uma nanopartícula, com alguns

nanômetros de diâmetro, pode ser feita pela redução do diâmetro da mesma, salientando a importância de se manter a estabilidade do protótipo e as estruturas principais da superfície da nanopartícula maior. Para identificar estes elementos é necessário uma informação adicional das propriedades da nanopartícula. Nós a caracterizaremos por espectro de densidade de estados eletrônicos, como será mostrado na seção 5.4.3.

A representação pelos pares de nanopartículas prototípicas maior-menor possui pontos positivos tais como: a consideração do confinamento; a superfície como um todo é estudada e o tamanho pequeno da estrutura permite testes de diversas reconstruções com rapidez. No entanto, como foi comentado na revisão bibliográfica, é comum encontrarmos trabalhos na literatura, sobre o estudo de adsorção de moléculas, que representam a superfície da nanopartícula por um conjunto de superfícies planas. Esta modelagem é investigada na próxima seção.

#### 5.4.3 – *Superfícies planas*

Para avaliar se é coerente representar a superfície das nanopartículas como um conjunto de superfícies planas, nós investigamos as superfícies planas (2x2) de CdS na fase cúbica, com direções de crescimento [100], [110] e [111] com a última camada de cobertura de 1,0 monocamada (ML) perfeita e com vacâncias, como podem ser vistas nas Fig. 5.28, 5.29 e 5.30. Ambas terminações (com Cd ou S) são investigadas.

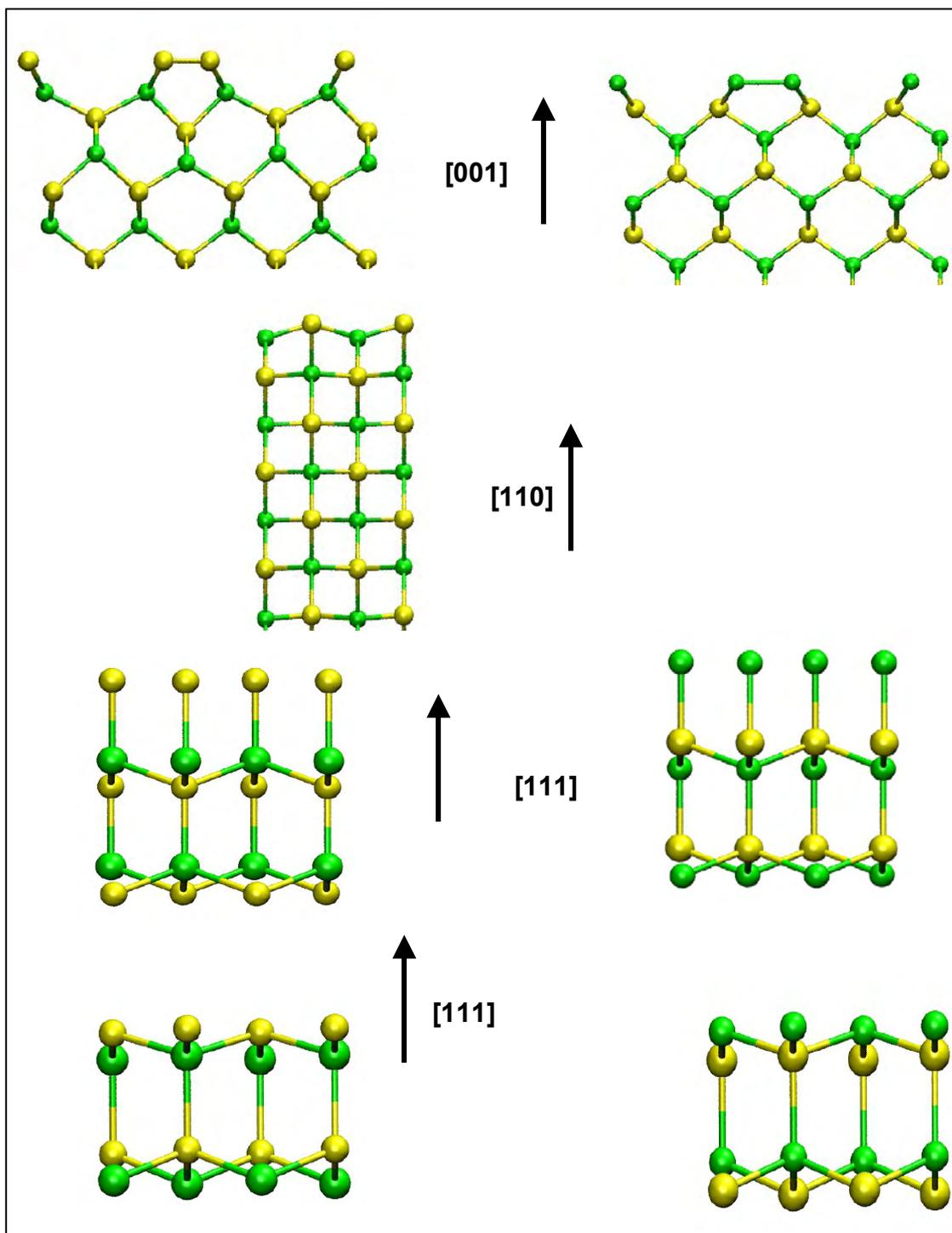


Fig 5. 28 – Representação das superfícies planas ideais CdS (001) (2x2) S terminada e Cd terminada (primeira linha), (110) (2x2) (segunda linha), (111) (2x2) unicamente ligado à subcamada e S terminada e Cd terminada (terceira linha) e (111) (2x2) triplamente ligado à subcamada e S terminada e Cd terminada (quarta linha).

Com excessão da superfície (110), não há semelhança das estruturas superficiais pertencentes à superfície plana ideal (ie, sobrecamada de 1,0 ML) e a superfície da nanopartícula. Os planos (001) ideais terminados por Cd e por S apresentam uma dimerização. Como os átomos de Cd são mais móveis que os de S, nós verificamos que a superfície S terminada apresenta um estresse na subcamada, que não é observado na configuração terminada em Cd. Devido à mesma razão, o comprimento de ligação do dímero de S-S é menor que o de Cd-Cd. A reconstrução do plano (110) ideal é caracterizada por um movimento do átomo de Cd para a subcamada da mesma forma que ocorreu na nanopartícula C ( $\text{Cd}_{19}\text{S}_{16}$ ) mostrada na Fig. 5.14. Para os planos (111) Cd ou S terminados, unicamente ou triplamente ligados à subcamadas e ideais, não observamos reconstrução. Isso difere das nanopartículas estudadas, pois elas apresentam trimerização e movimento do Cd para a subcamada.

Como uma investigação subsequente, nós construímos as estruturas [100], [110] e [111] com vacâncias e as submetemos ao processo de relaxação. As vacâncias são utilizadas para simular a curvatura da nanopartícula.

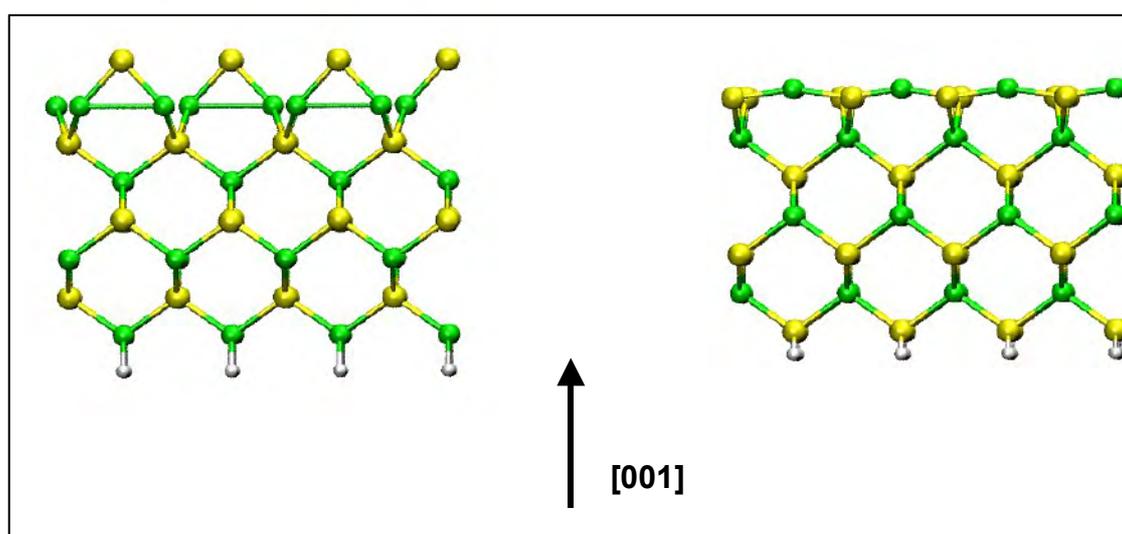


Fig 5. 29 – Representação das superfícies planas CdS (001) (2x2) S terminada e Cd terminada com 2 vacâncias.

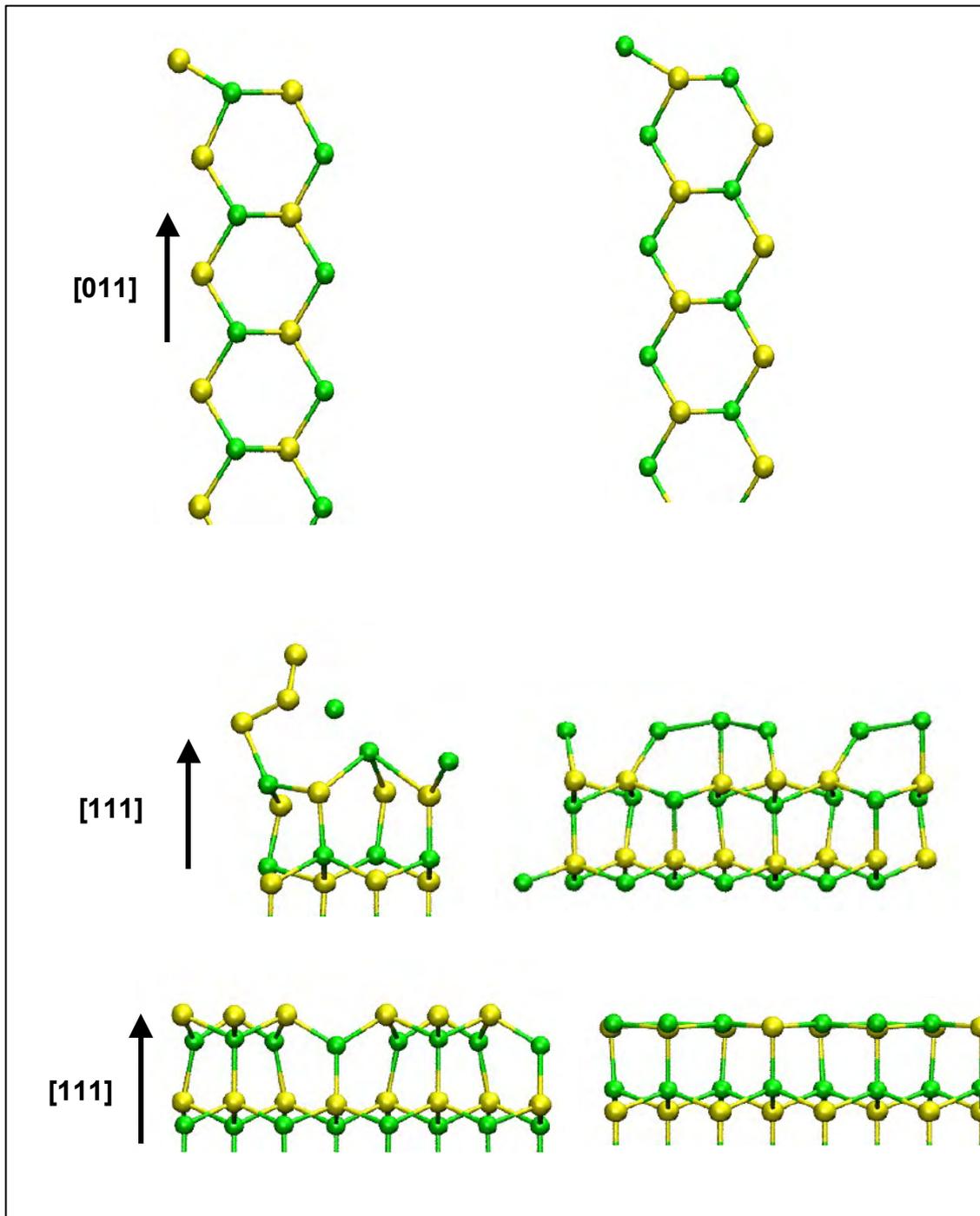


Fig 5. 30 – Representação das superfícies planas CdS (110) (1x1) com uma vacância (primeira linha), (111) (2x2) unicamente ligado à subcamada e S terminada e Cd terminada com uma vacância (segunda linha) e (111) (2x2) triplamente ligado à subcamada e S terminada e Cd terminada com uma vacância (terceira linha).

A superfície (001) (2x2), Cd terminada, com 2 vacâncias de Cd apresenta uma migração do Cd para a subcamada. Devido ao aumento do ângulo do S-Cd-S, os átomos de S se movem na direção oposta. A estrutura reconstruída forma pentágonos como os presentes na Fig. 5.14 e Fig. 5.15. Já a superfície (001) (2x2), S terminada com 2 vacâncias de S é caracterizada pelo processo oposto. Os átomos de S movem-se em direção à região de vácuo e há uma dimerização dos átomos de Cd da subcamada.

As superfícies (110) (1x1), apresentam uma pequena relaxação em comparação com a superfície ideal formando dímero com o átomo da célula vizinha. Como o átomo de Cd é mais móvel que o S, o dímero Cd-Cd possui um comprimento de ligação menor que o S-S.

A superfície (111) (2x2), S terminada, com átomos de S unicamente ligados à subcamada e 1 vacância de S, apresentou uma desorção dos átomos da última camada e perdeu a cristalinidade. Já a superfície análoga, terminada com átomos de Cd e com uma vacância de Cd, trimerizou seus átomos de forma semelhante à superfície (111) da nanopartícula  $Cd_{28}S_{19}$ .

As superfícies (111) (2x2), triplamente ligadas à subcamada e com 1 vacância, relaxaram seus átomos de forma análoga às superfícies (111) das nanopartículas  $Cd_{19}S_{16}$ .

Desta maneira, concluímos que algumas superfícies possuem uma reconstrução semelhante à verificada nas nanopartículas, quando acrescentamos vacâncias nas superfícies planas, que simulem as bordas das nanopartículas. No entanto, a configuração sugerida, ainda não apresentou um resultado satisfatório para a superfície (111) S terminada unicamente ligada à subcamada, pois ela se desestabilizou. Desta forma, seguimos nosso estudo realizando testes com estruturas alternativas.

Como uma tentativa posterior, nós posicionamos o átomo de Cd da subcamada em uma posição semelhante a da nanopartícula, conforme pode ser visto na Fig. 5.31. Após a relaxação, a nova estrutura perdeu a cristalinidade. Então tentamos fixar o átomo de Cd na respectiva posição da nanopartícula. Nesta configuração, há a formação de uma estrutura diferente da ponte S-S-S esperada. Por fim, nós retiramos o átomo de Cd da subcamada, então a nova configuração é constituída de uma vacância de S e uma de Cd. A relaxação nesta estrutura apresentou a formação da ponte S-S-S em analogia a nanopartícula Cd<sub>19</sub>S<sub>28</sub>.

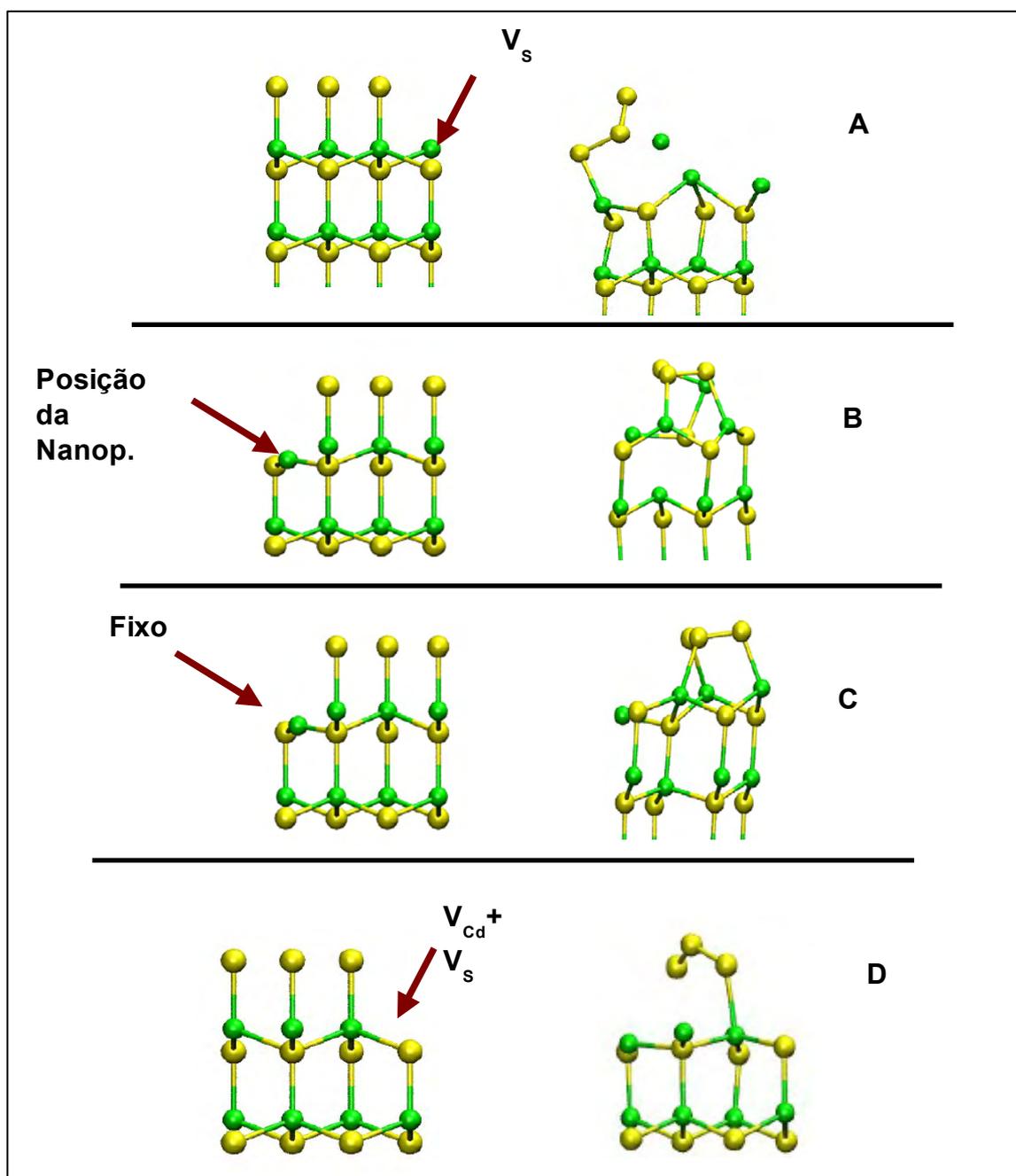


Fig 5.31 – Testes da superfície (111) S terminada com 1 ligação no cristal para a obtenção da reconstrução análoga à nanopartícula  $Cd_{19}S_{28}$ . À esquerda apresentamos as estruturas antes da relaxação e à direita após a relaxação. Em A, a superfície apresenta uma vacância de S para a simulação da curvatura da nanopartícula. Em B, o átomo de Cd é posicionado nas configurações da nanopartícula, em C esta posição é mantida fixa e em D o átomo de Cd é retirado da estrutura.

Desta maneira concluímos que é possível obtermos superfícies planas com elementos (reconstruções) análogas às observadas nas nanopartículas pequenas. No entanto é necessário adequá-las à geometria da nanopartícula, incluindo vacâncias para simular as bordas. Como foi verificado no caso da superfície anterior, existem casos em que é necessária mais de uma vacância e simulação de configurações alternativas, descaracterizando uma regra geral que pudesse ser aplicada. **Assim, nós precisamos do conhecimento prévio das estruturas que constituem a nanopartícula para a busca, sem uma regra geral de superfícies que contenham os elementos análogos da superfície. Portanto, isso não exclui o cálculo da nanopartícula pequena.**

No entanto, mesmo com a limitação apresentada (conhecimento prévio dos elementos de superfície), o uso de superfícies planas, no lugar da nanopartícula completa, resultaria em uma grande economia computacional e principalmente permitiria o estudo de adsorção de moléculas, ou grupos funcionais variados, na superfície.

O aparente sucesso da representação de nanopartículas grandes como um conjunto de superfícies planas com vacâncias é atribuído ao fato da curvatura da nanopartícula induzir a presença de vacâncias. É previsto que, com o crescimento do raio, a superfície da nanopartícula seria composta por regiões ideais com vacâncias nas bordas. No entanto, a própria região central pode apresentar reconstruções e as configurações possíveis podem aumentar com o tamanho da nanopartícula, como verificamos na comparação das nanopartículas na seção 5.4.2. Baseados nas observações de Bertin *et al* [161], Chung *et al* [163] e Mongeot *et al* [164], que a adsorção ocorre preferencialmente nas bordas, vamos focalizar nossa atenção nestas regiões.

A Fig. 5.32 mostra uma hipótese de obtenção de um conjunto de superfícies que tenham estruturas semelhantes às obtidas nas nanopartículas pequenas. Assim, a nanopartícula real poderia ser descrita por um conjunto de superfícies planas que representam cada direção da nanopartícula. De fato, Murray, Novis e Bawendi [141] sugerem que as superfícies de nanocristais são facetadas com direções cristalográficas preferenciais de crescimento, produzindo partículas não esféricas.

No entanto, como salientamos anteriormente, apesar do modelamento de nanopartículas através de nanopartículas pequenas ou de um conjunto de superfícies trazer muitas vantagens, só teremos certeza da aplicabilidade desta ferramenta pela comparação de propriedades físicas entre a nanopartícula real e os modelos. Na seção seguinte, nós apresentamos um estudo do espectro de densidade de estados eletrônicos e as densidades de carga que representam os estados da faixa proibida e HOMO e LUMO para cada superfície e nanopartícula estudada.

Nanopartícula ( $Cd_{16}S_{19}$ )

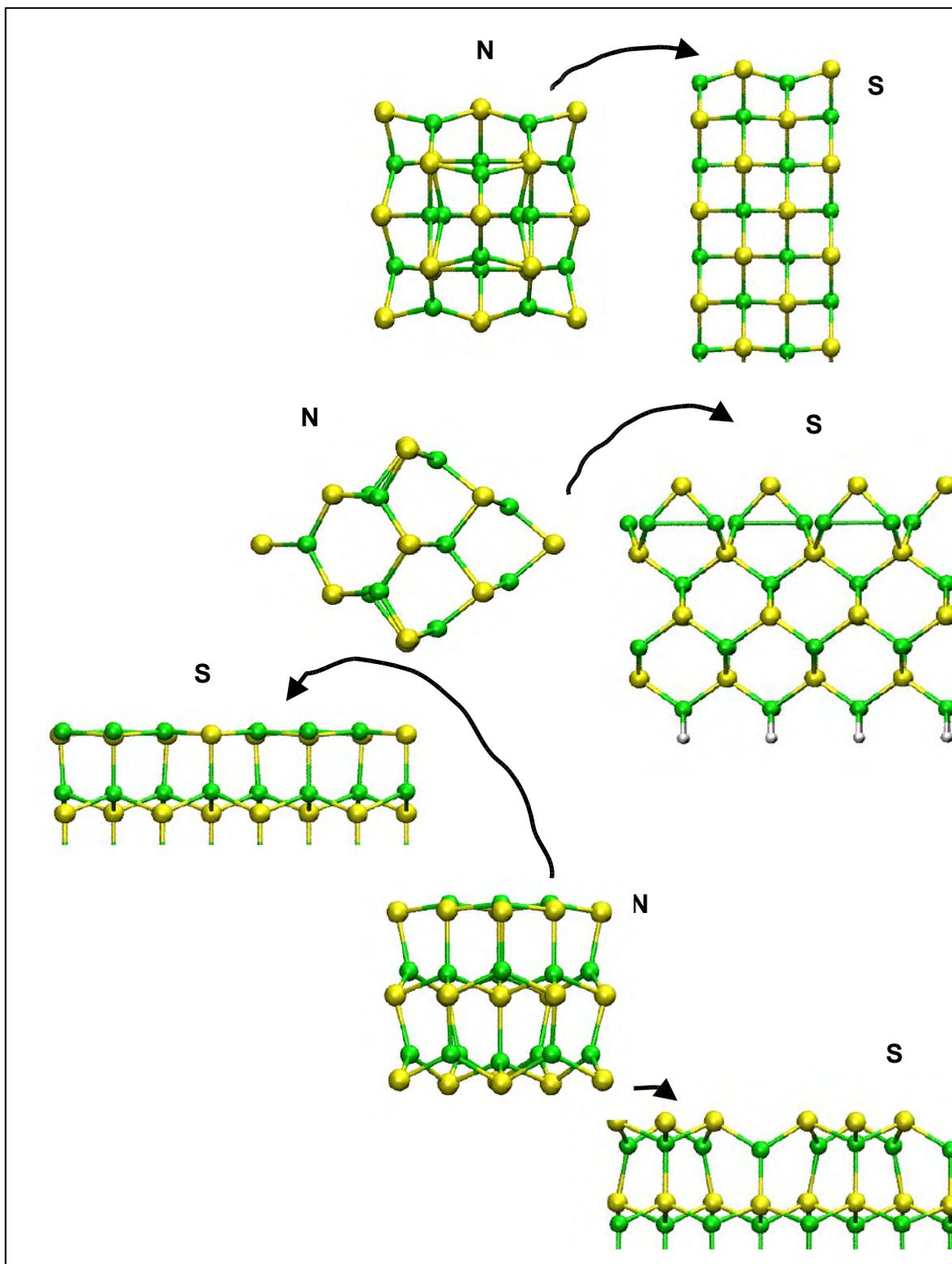


Fig. 5.32 – Corte das nanopartículas(N) em superfícies planas(S) e a analogia das reconstruções.

### 5.4.3 – Identificação de níveis por Espectro de Densidade Eletrônica e Imagem de Densidade de Carga Parcial.

Nesta seção apresentamos os espectros da densidade de estados eletrônicos (DOS) e, a partir dos mesmos, obtivemos imagens da densidade de carga parcial dos estados de interesse, como o HOMO e o LUMO.

A Fig. 5.33 mostra o espectro de densidade de estados (DOS) para o cristal perfeito de CdS. O topo da banda de valência é referenciado como 0eV e, como conseqüência, a região de estados proibidos (*gap*) está entre 0,0 e 2,5 eV. Em detalhes, o posicionamento energético do HOMO (H) e LUMO (L) no espectro DOS do cristal é, respectivamente, 0,00 eV e 2,53 eV, o que resulta em uma faixa proibida efetiva próxima do experimental, 2,58[48].

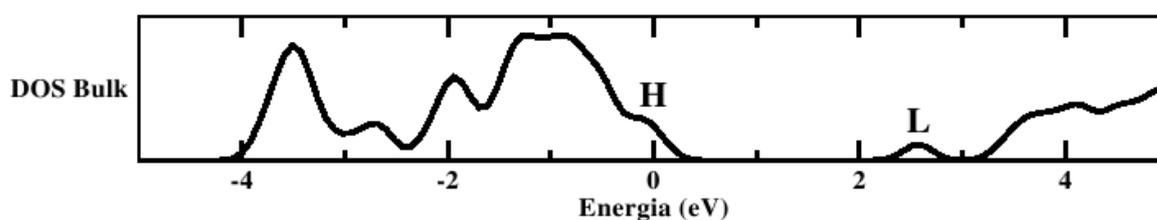


Fig 5.33 – Espectro de densidade de estados eletrônicos do cristal perfeito entre -5eV e 5eV com 0eV posicionado no HOMO.

Segundo o modelo de superfícies planas, uma nanopartícula real poderia ser dividida em vários planos tangentes à superfície, como mostrado na Fig. 5.32 da seção anterior para o Cd<sub>16</sub>S<sub>19</sub>. Pelo cálculo dos espectros DOS das nanopartículas e do conjunto das superfícies planas, avaliamos se as propriedades físicas apresentam a mesma extensividade que, aparentemente, existe no caso geométrico. Todos os espectros de nanopartículas e planos são calibrados por um pico que possui a maior intensidade relativa, pertencente ao cristal perfeito e posicionado em -7,04 eV.

5.4.3.1 - Nano  $Cd_{28}S_{19}$  = CdS (001) (2x2) S term.  $2V_S$  + CdS (111) (2x2) Cd term. unicamente ligado à subcam. + CdS (111) (2x2) Cd term. duplamente ligados à subcam.

Segundo a Fig. 5.34 de densidade de estados eletrônicos, *L* representa o primeiro estado desocupado (*LUMO*) e *H1* e *H2* são respectivamente, o último estado com ocupação 2 e o último estado com ocupação diferente de 0, ver Tab. 5.2. A verificação de um decaimento suave no preenchimento de elétrons nos níveis do sistema, mesmo a 0K, mostra que existe um cruzamento de níveis rasos relativos à superfície e a banda de valência. Assim, a distribuição de Fermi original passa a ter as bordas suavizadas e o nível de Fermi se reposiciona para níveis menores de energia.

NANOPARTÍCULA  $Cd_{28}S_{19}$

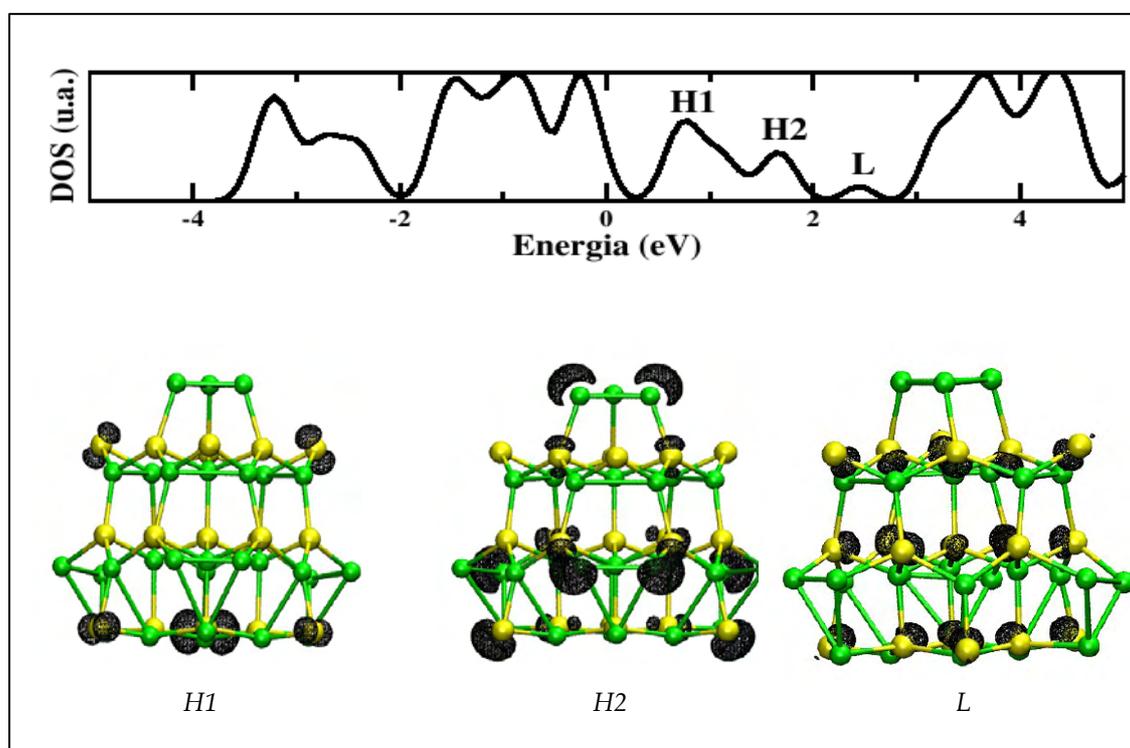


Fig. 5.34 – Espectro de densidade de estados eletrônicos e imagem de densidade de carga dos respectivos estados H1, H2 e L da nanopartícula  $Cd_{28}S_{19}$

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H1	+0,85	2,00
H2	+1,81	0,19
L	+2,50	0,00

Tab. 5.2 – Relação dos estados eletrônicos estudados, as respectivas energias e ocupação eletrônica da nanopartícula  $Cd_{28}S_{19}$ .

Na Fig. 5.34 (DOS), a nanopartícula  $Cd_{28}S_{19}$ , possui bandas muito largas na faixa proibida original do cristal perfeito (H1, H2 e L) de modo a indicar um comportamento metálico.

Segundo as imagens de densidade parcial de carga, o estado mais alto de energia, completamente ocupado (HOMO), denominado H1 na Fig 5.34, apresenta uma densidade de elétrons concentrada sobre os átomos duplamente ligados de enxofre da superfície (001). O estado parcialmente ocupado, H2, possui uma carga eletrônica sobre o trímero de Cd do plano (111). Finalmente, no estado mais baixo de energia, completamente desocupado (LUMO), designado por L na Fig 5.34, a carga situa-se principalmente sobre todos os átomos de S da nanopartícula.

Como próxima etapa do estudo da segmentação da nanopartícula  $Cd_{28}S_{19}$  em planos, calculamos os espectros DOS e imagens de carga parcial dos estados HOMO e LUMO dos planos (001) (2x2) terminado por S e com duas vacâncias, (111) (2x2) Cd terminado, unicamente e duplamente ligados à subcamada e com 1 vacância.

SUPERFÍCIE (001) S TERMINADA COM 2  $V_{Cd}$

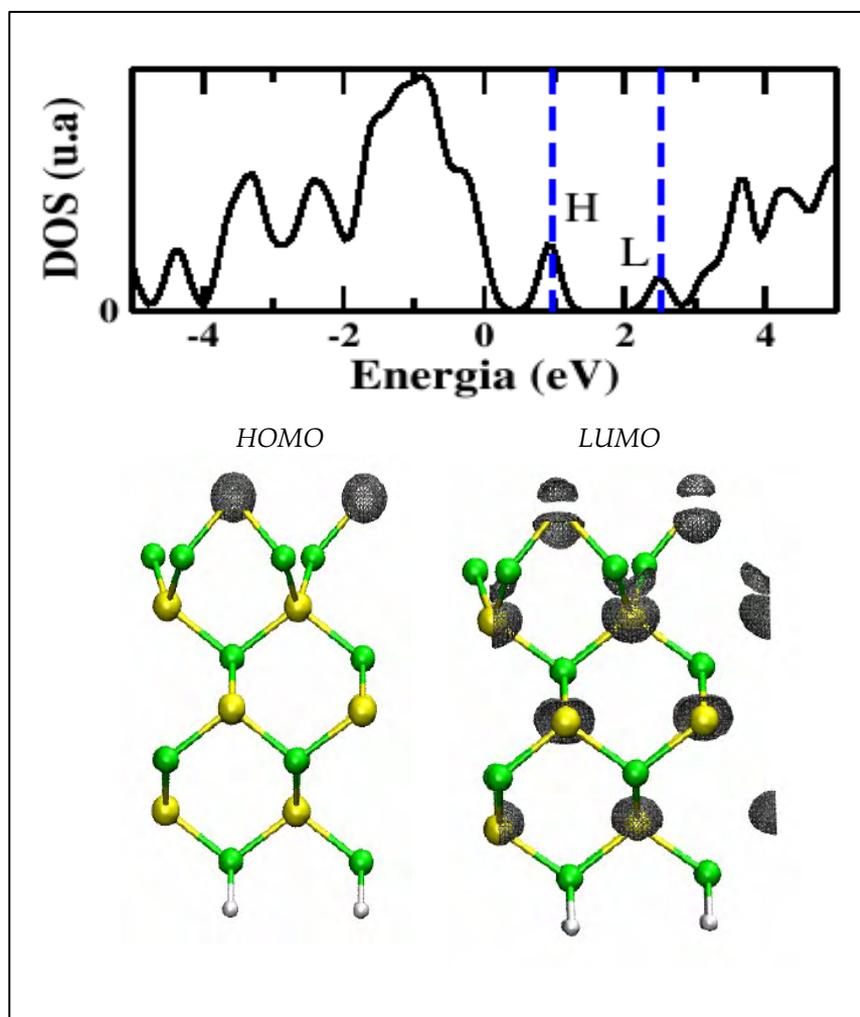


Fig. 5.35 – Descrição do espectro DOS da superfície (001) S terminada e da imagem da densidade de carga para os estados HOMO e LUMO.

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H	+0,95	2,00
L	+2,50	0,00

Tab.5.3 - Descrição dos níveis de energia dos estados H e L do plano (001) terminada com 50% de S e a ocupação eletrônica dos mesmos.

SUPERFÍCIE (111) Cd TERMINADA FORMANDO 3 LIG. COM O CRISTAL.

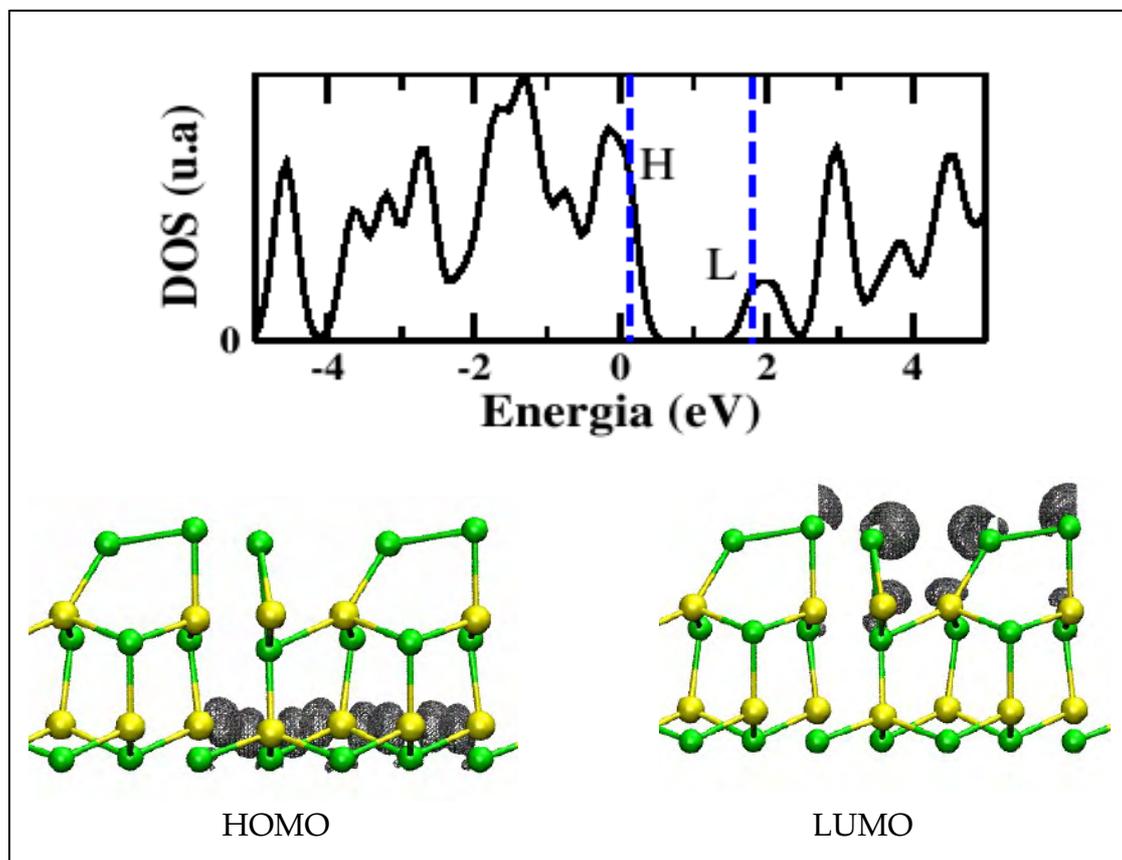


Fig. 5.36 – Descrição do espectro DOS da superfície (111) terminada com  $V_{Cd}$  e da imagem da densidade de carga para os estados HOMO e LUMO.

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H1	+0,26	2,00
L	+1,97	0,00

Tab.5.4 - Descrição dos níveis de energia dos estados H e L da superfície (111) terminada com  $V_{Cd}$  com 3 ligações e a ocupação eletrônica dos mesmos.

SUPERFÍCIE (111) Cd TERMINADA FORMANDO 3 LIGAÇÕES COM O CRISTAL.

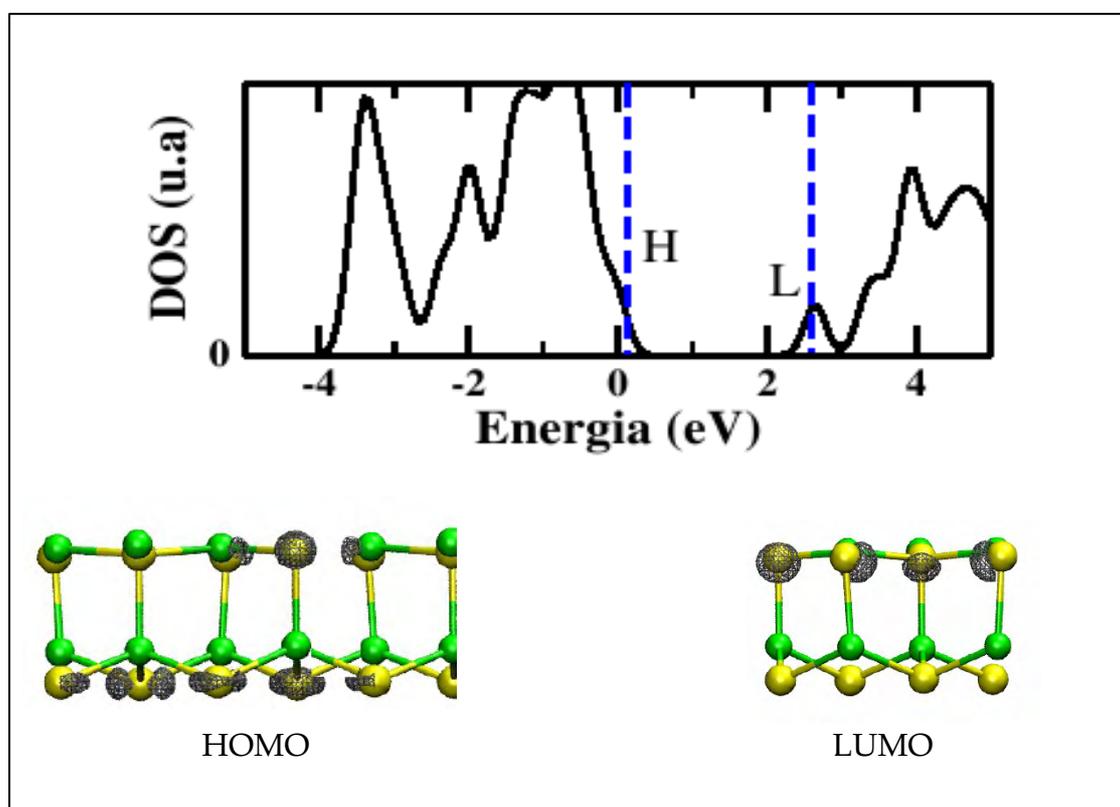


Fig. 5.37 – Espectro de densidade de estados eletrônicos e imagem de densidade de carga dos respectivos estados HOMO e LUMO da superfície Cd terminada formando 3 ligações com o cristal.

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H	+0,11	2,00
L	+2,64	0,00

Tab. 5.5 - Descrição dos níveis de energia dos estados H e L do plano (111) Cd terminada e com  $V_{Cd}$ , triplamente ligados ao cristal e a ocupação eletrônica dos mesmos.

A comparação da posição de energia dos estados H1 (0,85eV), H2 (1,81eV) e L (2,5eV) da nanopartícula (Tab. 5.2) com o HOMO da superfície (001) terminada

com 50% de S (0,95eV) (Tab. 5.3), LUMO da superfície (111) terminada com 75% de Cd com 3 ligações (1,97eV) (Tab. 5.4) e LUMO da superfície (001) terminada com 75% de S (2,50eV) (Tab.5.5); **confirma, para o sistema estudado, que as propriedades eletrônicas da nanopartícula são a composição das propriedades das várias secções de planos infinitos. As imagens de densidade de carga também mostram a correspondência dos planos com a nanopartícula na distribuição de carga destes estados.**

O deslocamento dos níveis H1 (0,85eV) e H2 (1,81eV) da nanopartícula, em relação aos estados análogos das superfícies (0,95eV e 1,97eV), se deve aos efeitos de confinamento de exciton em uma barreira de potencial gerada na superfície da nanopartícula (deslocamento para o azul).

Devemos enfatizar, ainda, que os centros S relativos ao estado 0,9eV e o trímero de Cd correspondente ao estado 1,9 eV apresentam uma densidade de carga fortemente localizada sobre estes respectivos centros. Este efeito é identificado pela posição profunda destes níveis na faixa proibida. A concentração da densidade de carga sobre os defeitos da nanopartícula resulta em um **isolamento da função de onda em relação à vizinhança e tal fato é o motivo do sucesso do modelamento da divisão da nanopartícula Cd<sub>28</sub>S<sub>19</sub> em vários planos.** Assim, a fraca interação da função de onda com átomos do plano adjacente, na nanopartícula, permite a subtração deste plano sem perda de informação relevante.

Uma vez verificado o sucesso da extensividade das propriedades da nanopartícula pequena em vários planos correspondentes, testamos ambas modelagens em relação à nanopartícula maior. Para tanto, utilizamos a nanopartícula de Cd<sub>19</sub>S<sub>28</sub> rica em S, os respectivos planos e a nanopartícula de 2nm. Além disso, estudamos a representação da nanopartícula por pequenos aglomerados.

5.4.3.2 - Nano  $Cd_{19}S_{28} = \text{Sup. (110) ideal} + \text{Sup (001) Cd term. com } 2 V_{Cd} + (111) S \text{ term. com } 1 V_S \text{ e } 1 V_{Cd}$

O espectro DOS da nanopartícula pequena apresenta o nível completamente ocupado, H1, em +0,28 eV, o parcialmente ocupado, H2, em +1,26 eV e o completamente desocupado, L, em +2,85 eV, conforme pode ser visto na Tab. 5.6. Tanto H1 quanto H2 apresentam uma densidade de carga concentrada sobre a ponte S-S-S. O LUMO é caracterizado por uma distribuição sobre os átomos de S da extremidade oposta à ponte S-S-S e da subcamada, como mostrado na fig. 5.38.

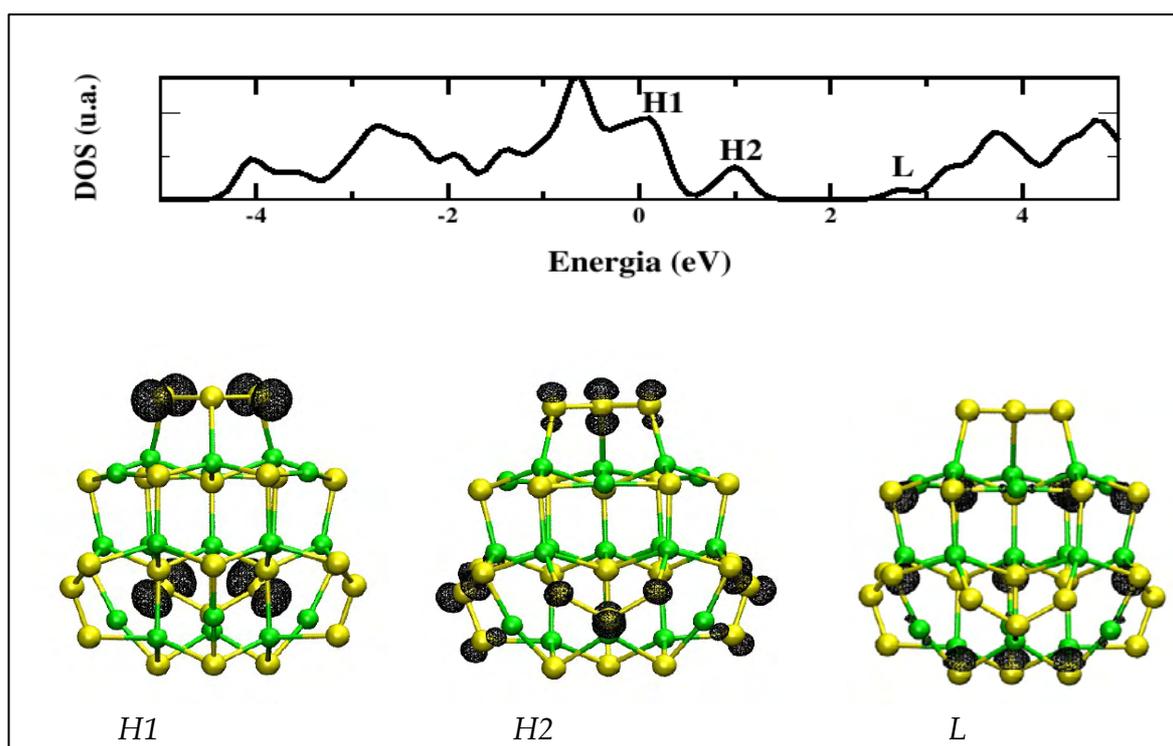


Fig. 5.38 – Espectro de densidade de estados eletrônicos e imagem de densidade de carga dos respectivos estados H1, H2 e L da nanopartícula  $Cd_{19}S_{28}$ .

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H1	+0,28	2,00
H2	+1,26	1,27
L	+2,85	0,00

Tab. 5.6 - Descrição dos níveis de energia dos estados H1, H2 e L da nanopartícula  $Cd_{19}S_{28}$  e a ocupação eletrônica dos mesmos.

As superfícies que compõem a nanopartícula pequena são: (110) ideal, (001) Cd terminada e com 2  $V_{Cd}$ , (111) com S unicamente ligados e  $V_{Cd}+V_S$  e (111) terminada com S triplamente ligados e 1  $V_S$ . Os espectros de densidade de estados eletrônicos e as densidades de carga dos estados ocupados (HOMO) e desocupados (LUMO) são estudados a seguir.

SUPERFÍCIE (001) COM  $2V_{Cd}$

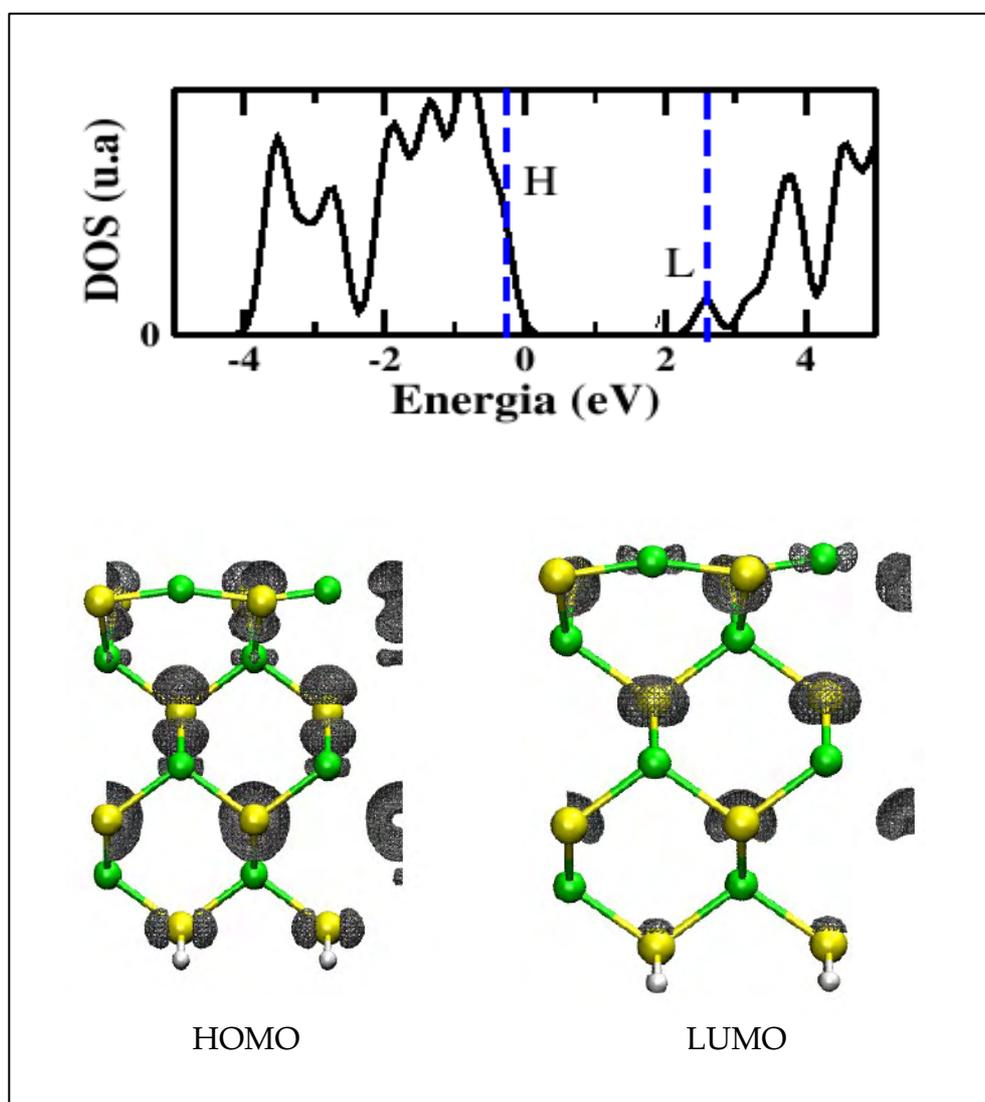


Fig. 5.39 – Espectro de densidade de estados eletrônicos e imagem de densidade de carga dos respectivos estados HOMO e LUMO da superfície (001) Cd terminada com  $2V_{Cd}$ .

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H	-0,15	2,00
L	+2,64	0,00

Tab.5.7 - Descrição dos níveis de energia dos estados H e L do plano (001) Cd terminada com  $2V_{Cd}$  e a ocupação eletrônica dos mesmos.

SUPERFÍCIE (111) COM S UNICAMENTE LIGADOS E  $1V_{Ca}+1V_S$

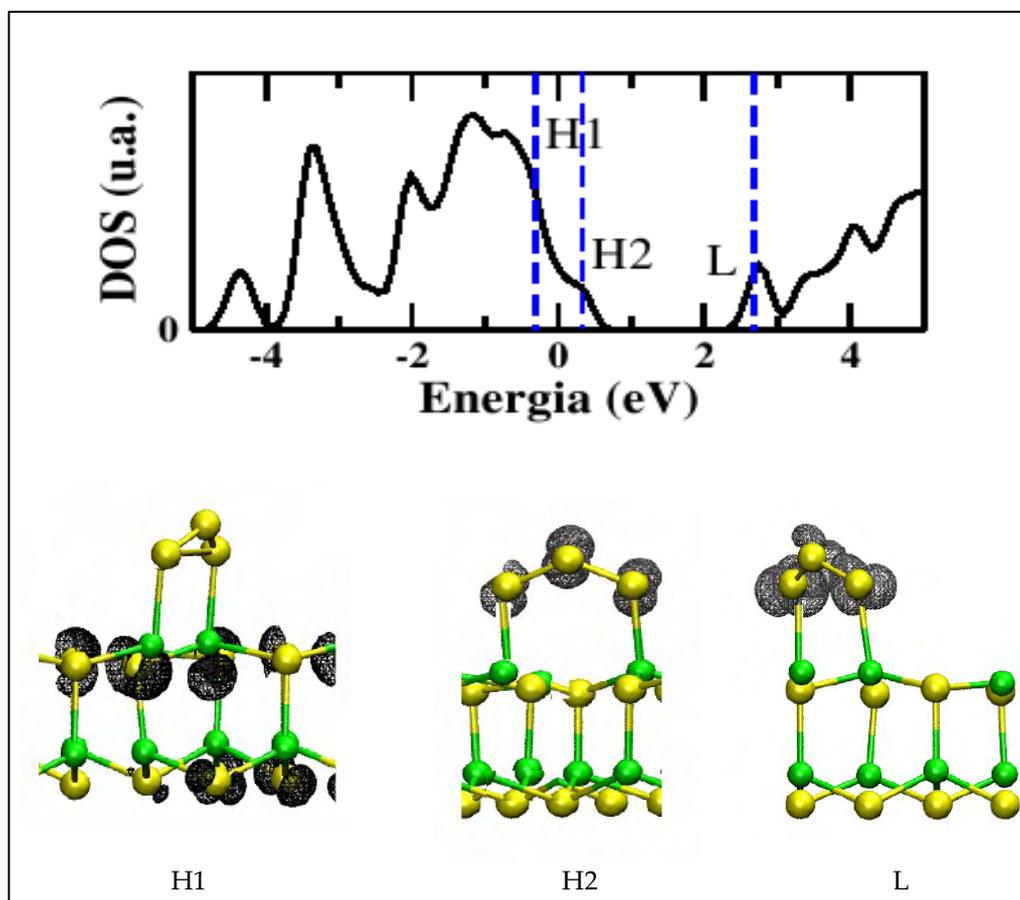


Fig. 5.40– Espectro de densidade de estados eletrônicos e imagem de densidade de carga dos respectivos estados H1, H2 e L da superfície (111) com S unicamente ligados com  $V_{Ca}+V_S$ .

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H1	-0,30	2.00
H2	+0,50	0.35
L	+2,76	0.00

Tab.5.8 - Descrição dos níveis de energia dos estados H1, H2 e LUMO do plano (111) terminado por S unicamente ligados com  $V_{Ca}+V_S$ , e a ocupação eletrônica dos mesmos.

SUPERFÍCIE (111) TERMINADA COM S TRIPLAMENTE LIGADOS E  $1V_s$

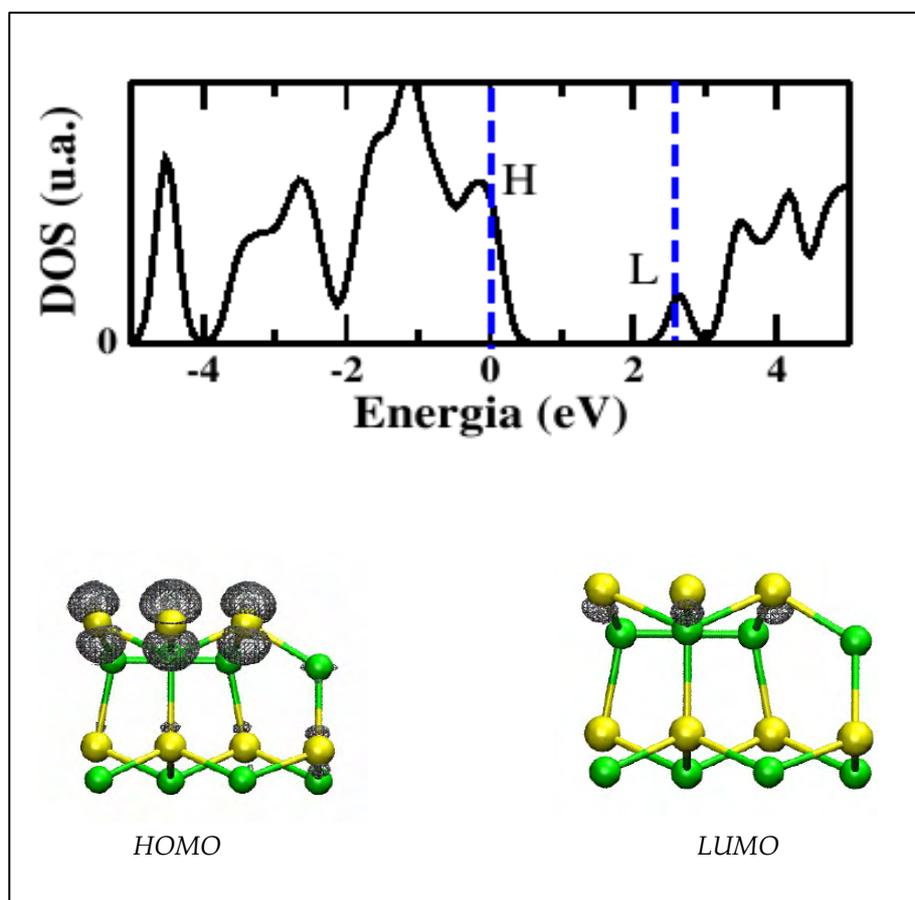


Fig. 5.41– Espectro de densidade de estados eletrônicos e imagem de densidade de carga dos respectivos estados HOMO e LUMO da superfície (111) com S triplamente ligados e  $V_s$ .

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H1	+0,02	2,00
H2	+2,61	0,00

Tab.5.9 - Descrição dos níveis de energia dos estados H e L da superfície (111) com S triplamente ligados e  $V_s(001)$  e a ocupação eletrônica dos mesmos.

A comparação das imagens de densidade de carga obtidas nas superfícies

planas e na nanopartícula pequena mostra que a densidade de carga do estado H1 não apresenta um análogo nas imagens das superfícies planas. O estado H2 da nanopartícula possui a imagem de densidade de carga semelhante ao do estado H2 da superfícies (111) S terminada com 1 ligação. No entanto, o posicionamento dos valores de energia não coincidem. Enquanto H2 da nanopartícula está em +1,26 eV, o estado, com a densidade de carga semelhante na superfície (111), está em +0,5 eV. Com relação ao LUMO da nanopartícula (2,85eV), a sua distribuição de carga é análoga ao LUMO da superfície (001) Cd terminada (2,64eV). Novamente pode-se atribuir o aumento da energia do estado LUMO da nanopartícula em relação ao da superfície, ao confinamento de excitons na nanopartícula (deslocamento para o azul).

O estado H2 relativo à superfície (111) S terminada  $V_{Cd}+V_S$ , mostrado na Fig 5.40, apresenta uma energia menor que o análogo no espectro da nanopartícula pequena, Fig. 5.38. Isso pode ser uma decorrência do pequeno tamanho da supercélula, 2x2. A alta periodicidade dos defeitos S-S-S gera uma interferência entre as funções de onda deste centro e, por isso, o estado se torna mais raso, ou seja, se desloca em direção à banda de valência. O estado H1 desta superfície está dentro da banda de valência, adquirindo uma distribuição de carga mais uniforme no cristal. Além disso, vale enfatizar que para a obtenção da estrutura S-S-S, um átomo de S e um átomo de Cd foram retirados da superfície e, por isso, a vacância na subcamada pode ter originado o estado H1. Este defeito na subcamada ( $V_{Cd}$ ) não aparece na nanopartícula.

Um ponto que deve ser salientado acerca do modelamento da nanopartícula como um conjunto de superfícies planas, é o fato do cálculo da energia de formação das superfícies planas não poder ser usado como um parâmetro que aponta a nanopartícula mais provável. Nas estruturas estudadas, verificamos que

superfícies [001] perfeitas possuem uma energia de formação menor que a energia dos planos com vacância. No entanto, a superfície que representa a nanopartícula possui vacância.

#### 5.4.4 – Nanopartículas grandes

##### 5.4.4.1 - Nanopartícula com 2.0 nm $Cd_{128}S_{141}$

Nas Fig. 5.42 e 5.43 são apresentados os espectros de densidade de estados e as imagens de densidade de carga para a nanopartícula de 2,0 nm,  $Cd_{128}S_{141}$ . Devido ao alto número de elétrons, o espectro de densidade de estados apresenta bandas largas, dificultando a resolução dos picos. A intersecção das bandas resulta na previsão de um comportamento metálico para a nanopartícula.

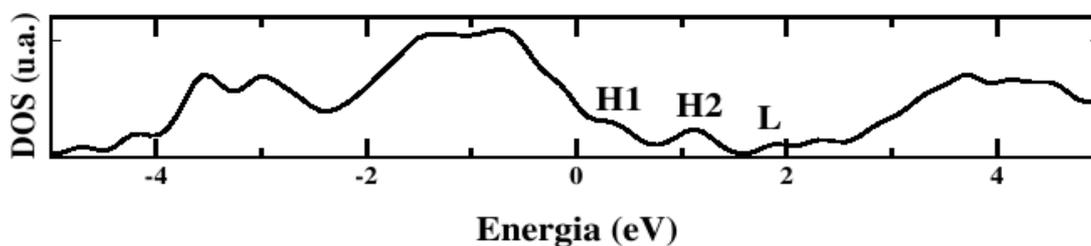


Fig. 5.42 – Espectro de densidade de estados eletrônicos dos respectivos estados H1, H2 e L da nanopartícula de 2,0 nm  $Cd_{128}S_{141}$ .

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H1	+0,49	2,00
H2	+1,32	0,35
L	+1,82	0,00

Tab.5.10 - Descrição dos níveis de energia dos estados H1, H2 e L da nanopartícula de 2,0 nm  $Cd_{128}S_{141}$  e a ocupação eletrônica dos mesmos.

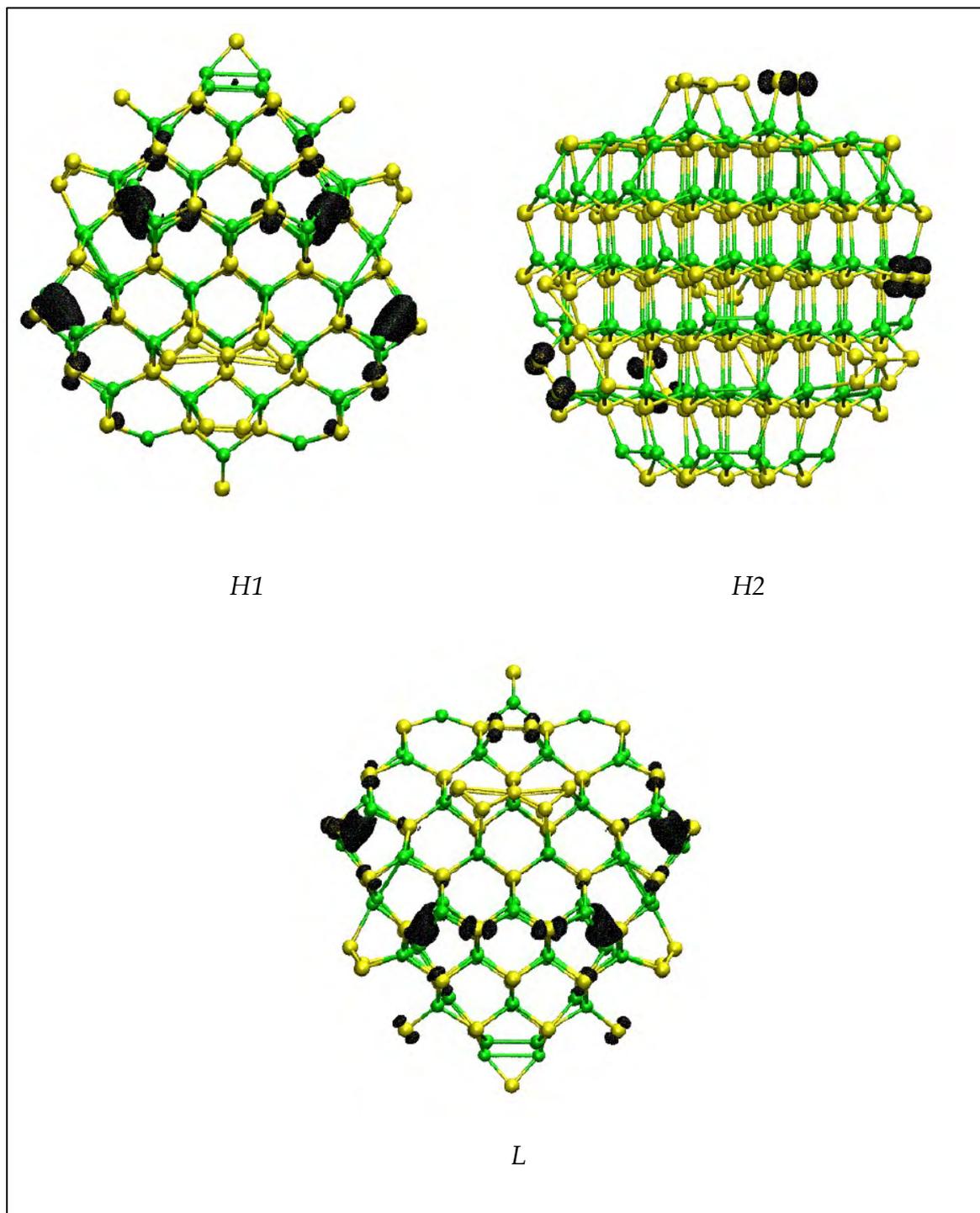


Fig. 5.43– Imagem de densidade de carga dos respectivos estados H1, H2 e L da nanopartícula de 2,0 nm  $Cd_{128}S_{141}$ .

As imagens de densidade de carga mostradas na Fig. 5.43, apresentam uma concentração de carga sobre os dímeros de Cd-Cd na direção (001) da superfície da nanopartícula, referente ao estado H1 (+0,49eV). Segundo o nosso estudo das superfícies planas, a presença de dímeros de Cd ocorre na superfície ideal (001). Estes centros ocorreram na nanopartícula grande devido ao fato de haver uma superfície ideal cercada de bordas com defeitos. Tal superfície ideal não é prevista no modelamento com nanopartículas pequenas pois ela é composta apenas de bordas, sem superfície ideal no interior.

A densidade de carga relativa ao estado H2 da nanopartícula (1,32eV) se concentra sobre o dímero de S da direção (111). Verificamos que, quando a superfície da nanopartícula grande possui reconstruções com a presença de cadeias de trímeros e dímeros, a carga se localiza preferencialmente sobre os dímeros devido ao maior número de ligações faltantes. Tal dímero pode ser simulado com nanopartículas pequenas, como é verificado na Fig. 5.27. Para o LUMO da nanopartícula (1,82eV), a densidade de carga está novamente sobre os dímeros de Cd da superfície (001) e também sobre os átomos de S da superfície (111).

A intersecção das bandas é evidenciada nas imagens de densidade de carga que possuem elementos das bandas vizinhas: a banda relativa ao estado H1 possui a carga concentrada nos dímeros de Cd mas também possui carga sobre os átomos de S, que é a principal característica da banda H2 vizinha. Da mesma maneira, a banda H2 possui carga sobre os dímeros de Cd, propriedade das bandas H1 e L. Por fim, a banda L também possui carga sobre os átomos de S, como previsto pela banda H2.

Para o teste de representação da nanopartícula como um conjunto de secções planas, calculamos o espectro de densidade de estados eletrônicos e as densidades de carga dos estados H e L da superfície plana ideal (001) Cd terminada.

Verificamos uma correspondência do estado HOMO da superfície plana (+0,55eV) com o HOMO da nanopartícula (0,49eV) (que novamente apresenta o deslocamento para o azul). No entanto, o LUMO da nanopartícula não apresenta as mesmas características de densidade de carga verificadas no LUMO da superfície plana ideal. Enquanto para a nanopartícula, a densidade se concentra sobre o dímero, para a superfície plana, ela está localizada sobre os átomos. **Tal constatação exclui o modelamento da nanopartícula  $Cd_{128}S_{141}$ , como um conjunto de superfícies planas. Além disso, a intersecção das bandas não poderia ser simulada pela representação com secções de superfícies planas.**

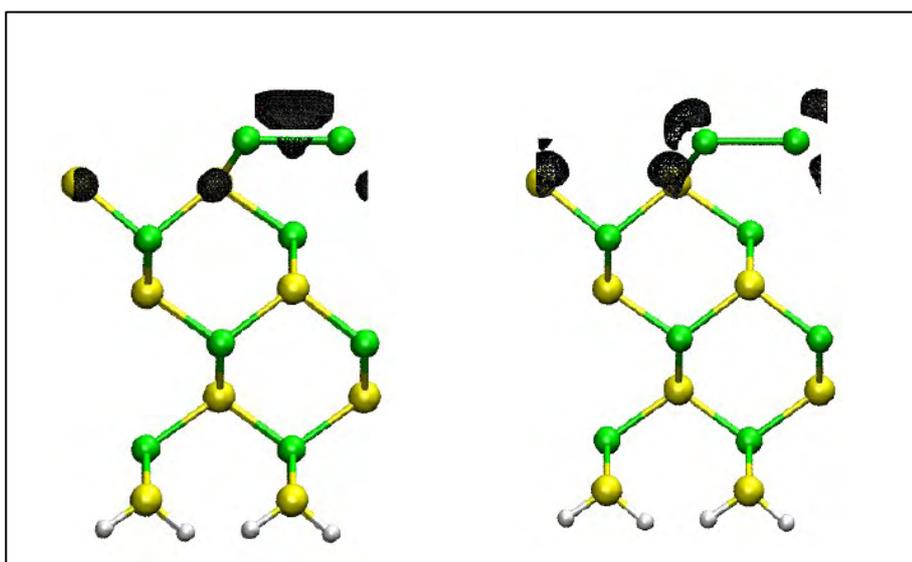


Fig. 5.44 – Densidade de carga dos respectivos estados H e L da superfície (001) ideal, terminada por Cd.

Estado	Energia (eV)	Ocupação
H	+0,55	2,00
L	+2,07	0,00

Tab.5.11 - Níveis de energia dos estados H e L da superfície (001) ideal, terminada por Cd e a ocupação eletrônica dos mesmos.

5.4.4.2 - Nanopartícula com 2,0 nm  $Cd_{128}S_{133}$ 

Prosseguindo nosso estudo com nanopartículas grandes, testamos uma estrutura baseada na nanopartícula descrita anteriormente, retirando, porém, os dímeros S-S das faces (111). Isso mostra que, ao aumentarmos o tamanho da nanopartícula, o número de reconstruções possíveis em cada face aumenta muito. Assim, o teste de todas as configurações possíveis utilizando nanopartículas grandes se torna um trabalho que demanda um consumo imenso de recursos computacionais.

Neste trabalho, verificamos que o estado H1 da nanopartícula  $Cd_{128}S_{133}$ , se assemelha ao estado H1 da nanopartícula  $Cd_{128}S_{141}$ . Assim, verificamos que apesar das bandas se interceptarem, o estado H2 da nanopartícula não alterou as propriedades intrínsecas da banda H1.

Novamente, verificamos que a densidade de carga relativa ao estado H2 não possui um análogo na representação com superfícies planas, conforme mostrado na Fig. 5.40. No entanto, o posicionamento das cargas sobre os átomos de S das bordas, é muito semelhante ao observado na distribuição de carga referente ao estado H1 da nanopartícula pequena de  $Cd_{19}S_{28}$ . O estado LUMO da nanopartícula grande, possui carga fortemente localizada sobre os átomos de S que formam a cadeia de pontes S-S-S. Este padrão também é visto no estado H2 da nanopartícula pequena,  $Cd_{19}S_{28}$ , corroborando a utilização deste modelamento. A presença de carga sobre os dímeros de Cd do plano (001) mostram a intersecção das bandas H1 e H2.

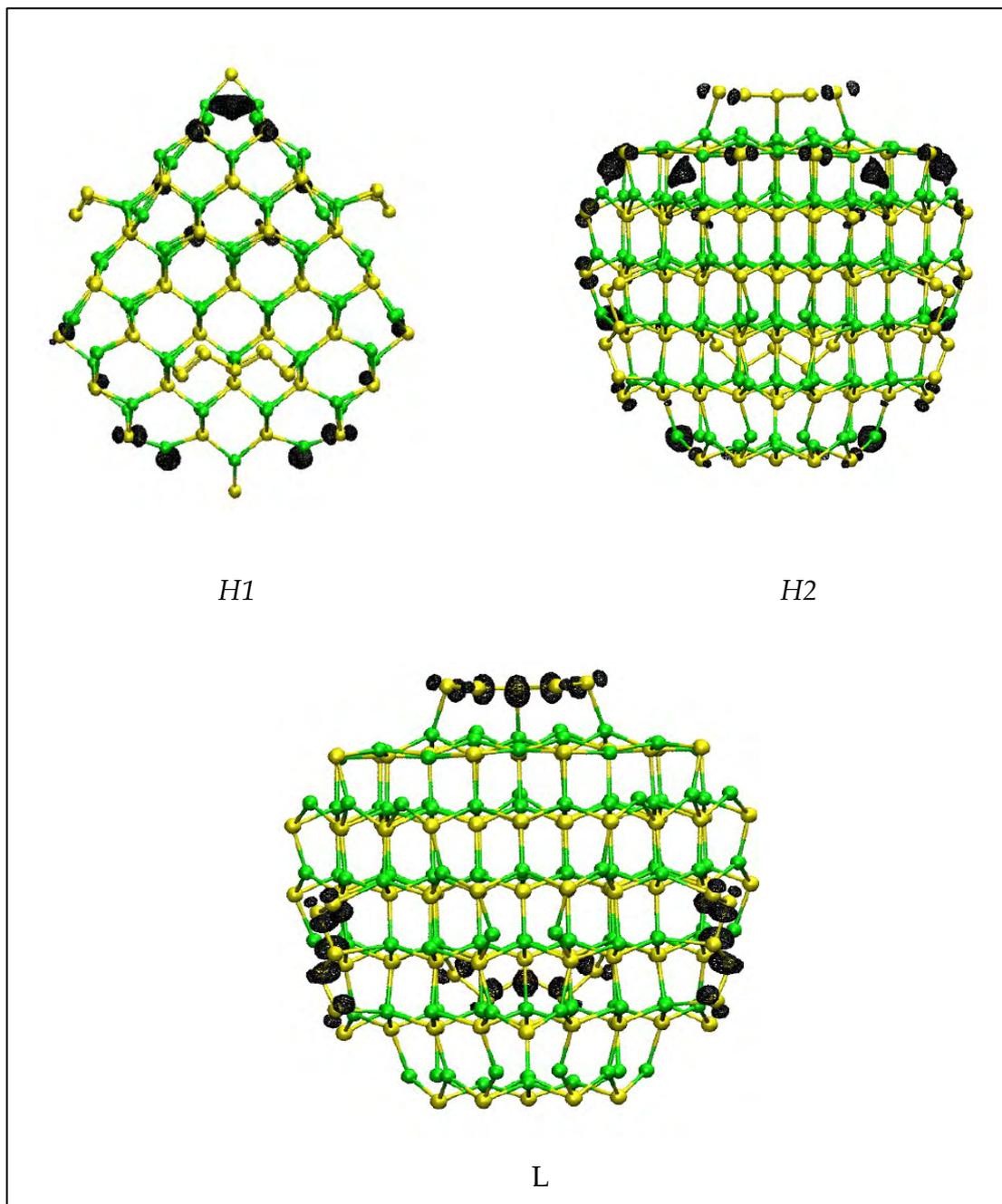


Fig. 5.45 - Imagem de densidade de carga dos respectivos estados H1, H2 e L da nanopartícula  $Cd_{128}S_{133}$ .

## 5.4.5 - Aglomerados

Nesta seção, as nanopartículas são representadas por aglomerados, ou seja, uma nanopartícula inteira é simulada por um pequeno grupo de átomos. Neste contexto, a parte mais relevante da nanopartícula rica em S: os átomos pertencentes à ponte S-S-S e a subcamada passivada. Desta maneira, retemos apenas as três camadas superiores na nanopartícula  $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$  e passivamos como se a terceira camada fosse a continuação da nanopartícula, ver Fig 5.46.

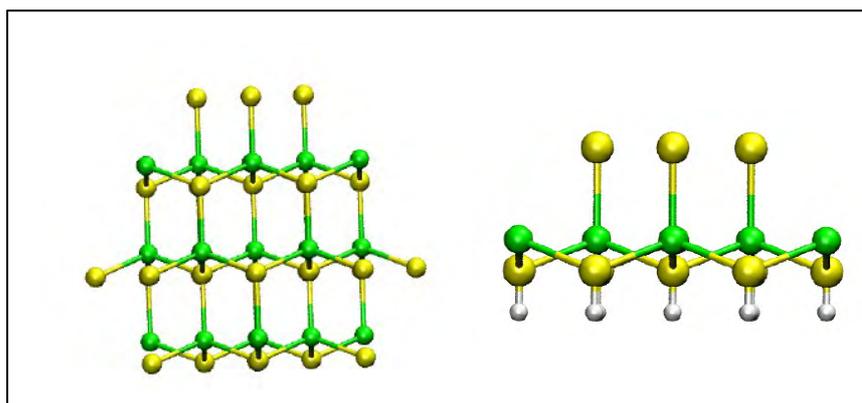


Fig. 5.46 – Representação da nanopartícula por aglomerado. A estrutura testada, à direita, é construída a partir das duas primeiras camadas da nanopartícula pequena à esquerda.

Após a relaxação, o aglomerado formou um trímero de átomos de S, conforme pode ser visto na fig. 5.47. Este padrão difere do obtido nas nanopartículas, já que verificamos a formação de pontes S-S-S, ou seja, o átomo central era duplamente ligado e não triplamente ligado.

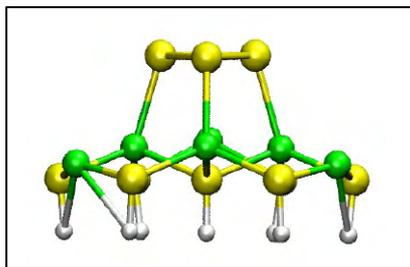


Fig. 5.47 – Configuração relaxada do aglomerado composto por duas camadas passivadas.

Na tentativa de obtermos um aglomerado com as propriedades das nanopartículas, aumentamos o número de camadas de substrato, mostrado na fig. 5.48. O processo de relaxação desta estrutura, resultou na desorção dos três átomos de S da superfície. Assim, verificamos que este modelo também não representava a nanopartícula.

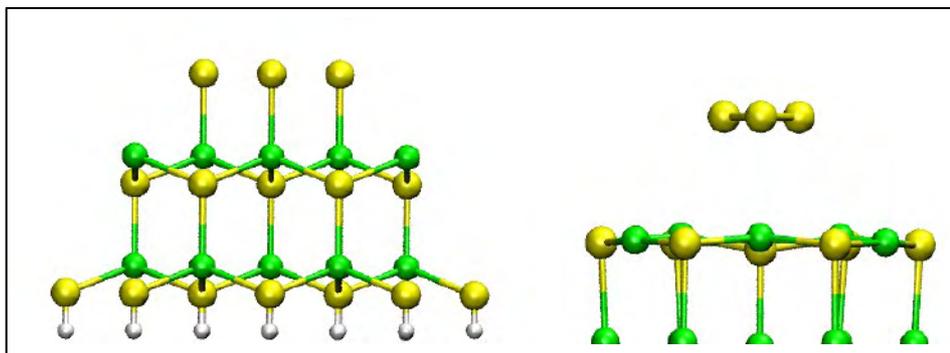


Fig 5.48 – Aglomerado com quatro camadas, passivado como a extensão da nanopartícula, antes de relaxar (à esquerda) e depois de relaxar (à direita).

Por último, modificamos o processo de passivação na última camada. No lugar de simularmos o restante da nanopartícula, nós simulamos o cristal volumétrico. Assim, o modelamento consiste de um aglomerado sobre o cristal perfeito.

Conforme pode ser visto na Fig. 5.49, este processo viabiliza a reconstrução semelhante a observada nas nanopartículas  $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$  e  $\text{Cd}_{128}\text{S}_{133}$ . As distribuições de

densidade de carga verificadas no aglomerado também são representativas das nanopartículas inteiras.

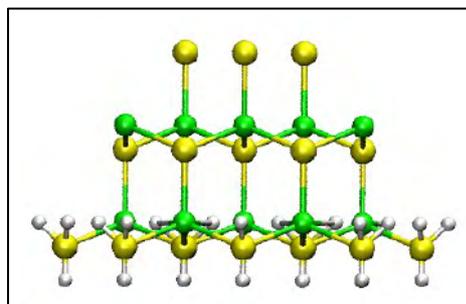


Fig 5.49 – Aglomerado com quatro camadas, passivado como um cristal perfeito, antes de relaxar.

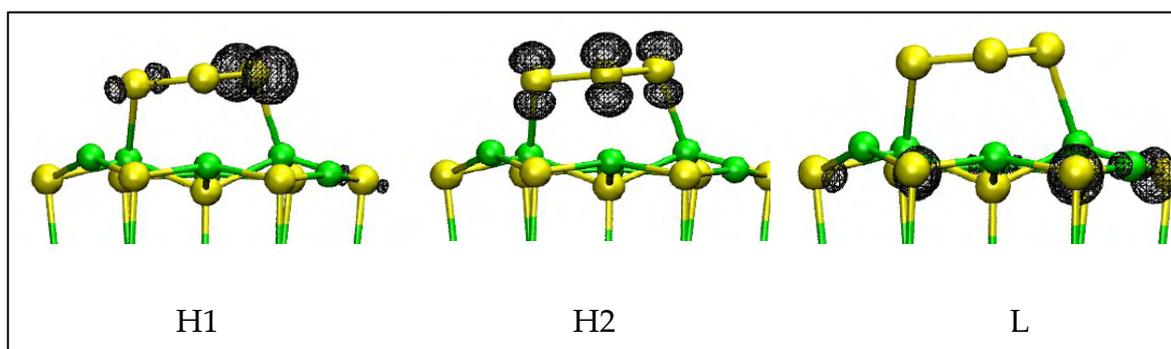


Fig 5.50 – Estrutura relaxada do aglomerado com quatro camadas, passivado como um cristal perfeito, e a densidade de carga dos estados H1, H2 e L.

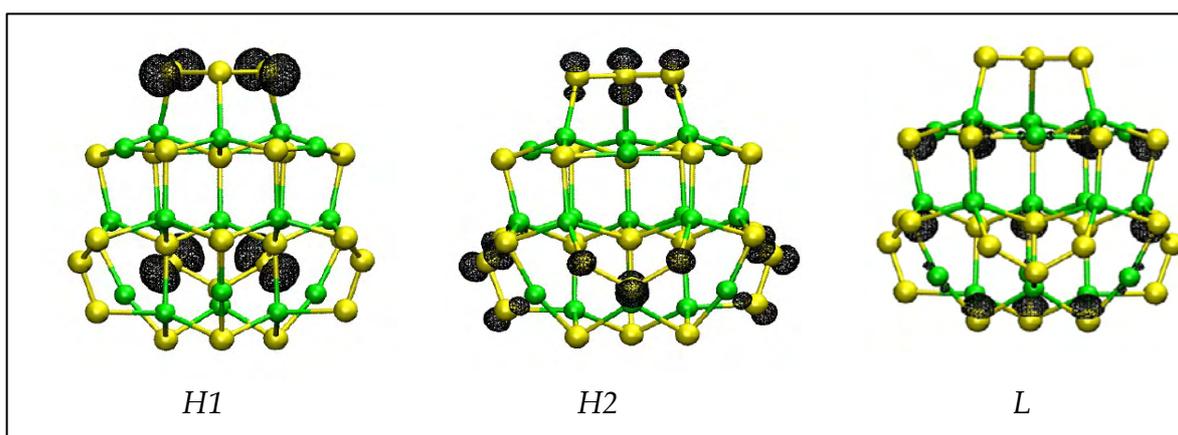


Fig 5.51 – Reapresentação da densidade de carga relativa aos estados H1, H2 e L da nanopartícula pequena para comparação com o resultado do aglomerado.

No entanto, como o aglomerado não possui a face (001), os dímeros de Cd desta superfície não são considerados. Assim, o estado H1 da nanopartícula  $Cd_{128}S_{133}$ , mostrada novamente abaixo, não é representado no modelamento por aglomerado.

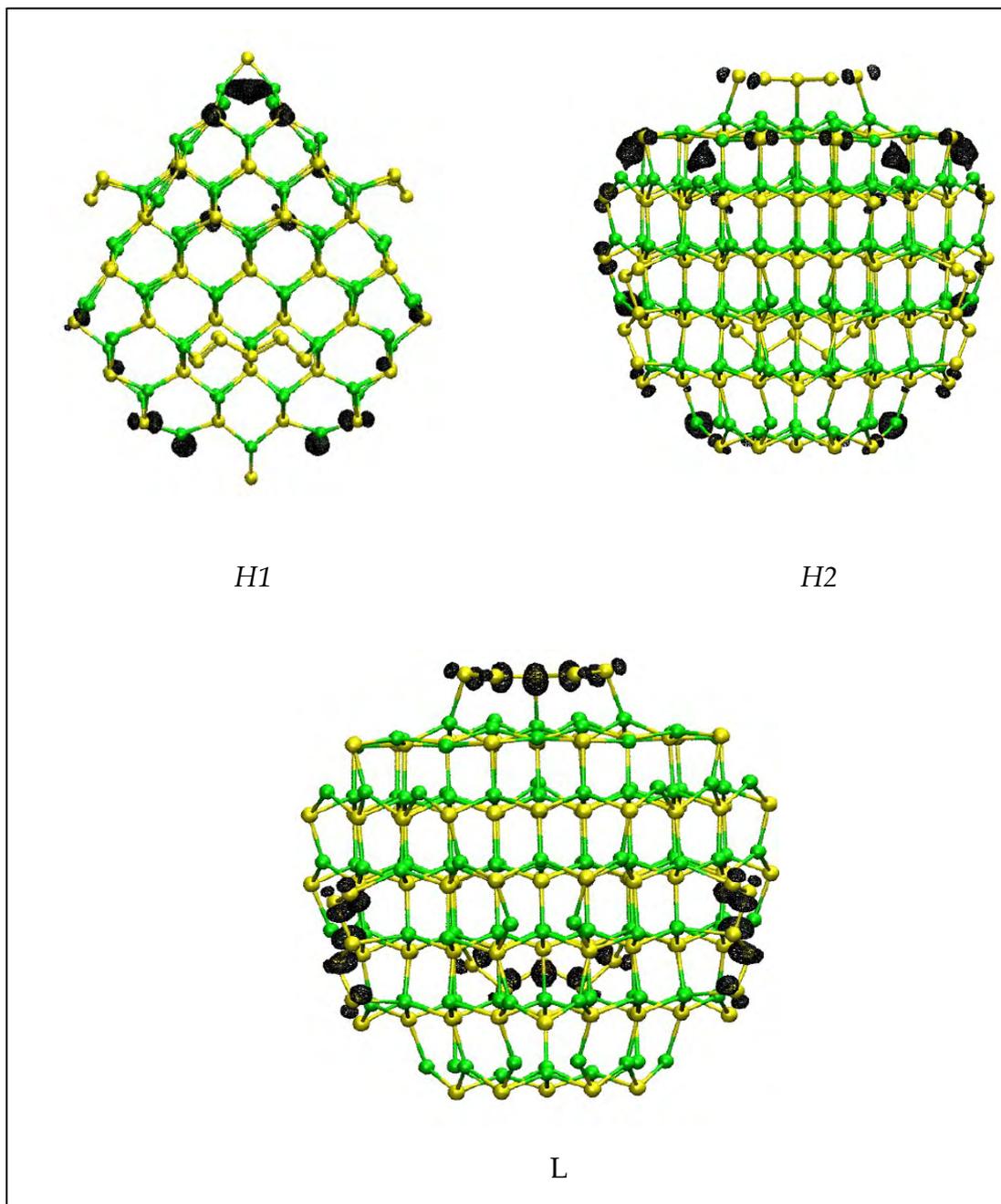


Fig 5.52 – Reapresentação da densidade de carga relativa aos estados H1, H2 e L da nanopartícula grande  $Cd_{128}S_{133}$  para comparação com o resultado do aglomerado.

Desta maneira enfatizamos que o modelamento por aglomerados requer uma localização extrema da função de onda da nanopartícula dos três estados de interesse, H1, H2 e L, em um centro representativo. Caso contrário, esta representação falha, pois este modelamento não leva em consideração a distribuição de carga em outras regiões da nanopartícula ao longo do espectro de energia do sistema. Salientamos ainda, que caso o requisito citado seja obtido, o aglomerado deve ser passivado como se este fosse depositado sobre o cristal perfeito.

#### 5.4.6 – Adsorção do grupo tiol nos protótipos de nanopartículas ricas em S.

##### 5.4.6.1 – Geometria das estruturas testadas.

Moléculas contendo o grupo tiol são geralmente usadas como surfactante de várias nanopartículas, e em especial, de nanopartículas de CdS. Assim, utilizamos o grupo tiol com o intuito de caracterizar as propriedades das nanopartículas adsorvidas, bem como, para testar a validade dos protótipos nos processos de adsorção.

A nanopartícula escolhida para nossa investigação é a rica em S com pontes S-S-S na superfície (111). Assim, conforme pode ser visto na fig. 5.53, os modelos utilizados são: o átomo de S passivado (A), a ponte S-S-S passivada como se estivesse sobre a nanopartícula (B), o aglomerado com 4 camadas (C), estudado na seção anterior, a nanopartícula pequena  $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$  (D), a superfície (111) S terminada formando 1 ligação com o cristal, contendo  $V_S$  e  $V_{\text{Cd}}$  (E), e a nanopartícula  $\text{Cd}_{110}\text{S}_{127}$  (F).

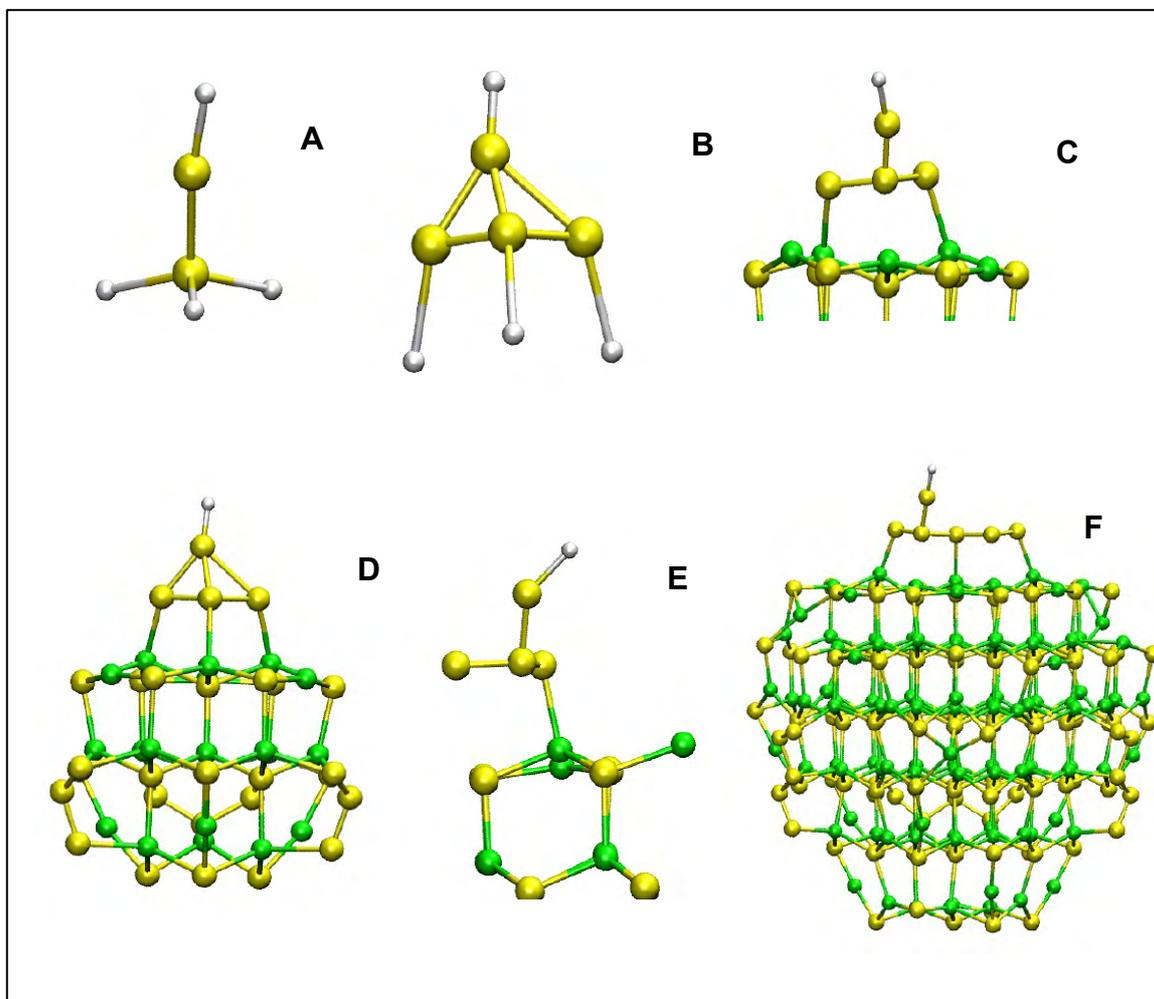


Fig. 5.53 – Representação das estruturas adsorvidas com tiol testadas: um átomo de S passivado adsorvido (A), a ponte S-S-S passivada e adsorvida (B), o aglomerado com quatro camadas passivado como cristal perfeito e adsorvido (C), a nanopartícula pequena  $Cd_{19}S_{28}$  adsorvida (D), a superfície CdS (111) (2x2) com  $V_{cd}+V_s$  adsorvida (E) e a nanopartícula grande  $Cd_{110}S_{127}$  (F).

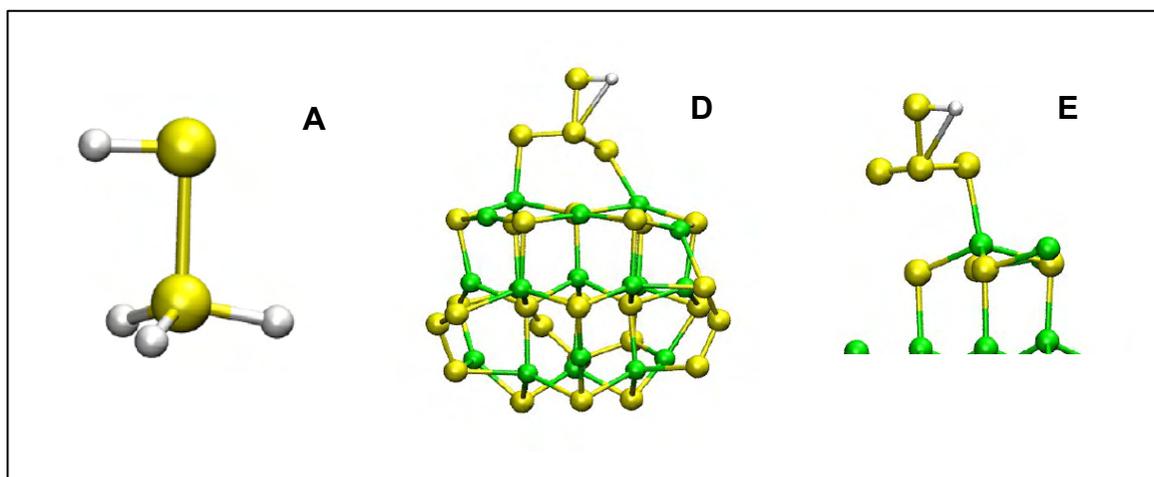


Fig. 5.54 – Representação das estruturas adsorvidas com tiol *relaxadas*: um átomo de S passivado adsorvido (A), a nanopartícula pequena Cd<sub>19</sub>S<sub>28</sub> adsorvida (D) e a superfície CdS (111) (2x2) com V<sub>cd</sub>+V<sub>s</sub> adsorvida (E).

Das estruturas mostradas na Fig. 5.53, somente a adsorção em um átomo, na nanopartícula e na superfície (111) possuem seus resultados analisados devido ao fato das demais estruturas estarem em processo de convergência das iterações dinâmicas, no presente momento, e o aglomerado do tipo ponte ser instável. Assim, tais sistemas serão avaliadas nas etapas futuras deste trabalho.

As configurações geométricas das estruturas adsorvidas como as ligações S-S e S-H e o ângulo SSH, apresentam valores semelhantes para os três modelos testados e isso justificaria o aparente sucesso nos cálculos de modos de vibração utilizando aglomerados Ref [161], [165]. Tal constatação concorda com o discutido na revisão bibliográfica deste capítulo e amplia o observado por G.P. Srivastava [50] nas superfícies planas para as demais superfícies das nanopartículas.

Apesar da estrutura geométrica da adsorção da molécula tiol, nos diferentes modelos, serem semelhantes, o cálculo da diferença de carga devido à ligação da molécula ao substrato, Fig. 5.55, mostra padrões muito diferentes.

Analogamente ao realizado no capítulo 3, para a caracterização do processo de adsorção da molécula de ciclopenteno nas diferentes superfícies de

InP(001), nós estudamos a distribuição de carga do sistema antes da ligação ser realizada (região vermelha) e depois da ligação (azul). A deformação é levada em consideração porque, na metodologia utilizada, a estrutura já está deformada antes da ligação.

Pela análise das estruturas mostradas na Fig. 5.55, verificamos que, para o protótipo de um átomo, inicialmente a densidade de carga se concentra na região da ligação S-S. Depois que a molécula é adsorvida, a distribuição de carga se concentra sobre o átomo S da molécula e se assemelha a um orbital do tipo p.

No caso da nanopartícula pequena, existe uma densidade de carga inicial sobre o átomo de S na nanopartícula e ao redor do átomo de S da molécula de tiol. Após a ligação, esta densidade de carga é redistribuída sobre a molécula de tiol de forma semelhante ao observado para a molécula adsorvida no átomo, ou seja, a distribuição de carga possui um formato do tipo orbital p.

Para a adsorção da molécula de tiol na superfície plana, existe uma maior redistribuição de carga em comparação com os processos dos dois outros modelos estudados. No entanto, verificamos que o estado final da molécula de tiol apresenta uma quantidade de carga análoga e posicionada no mesmo sítio que o observado na adsorção do tiol em um átomo e na nanopartícula pequena.

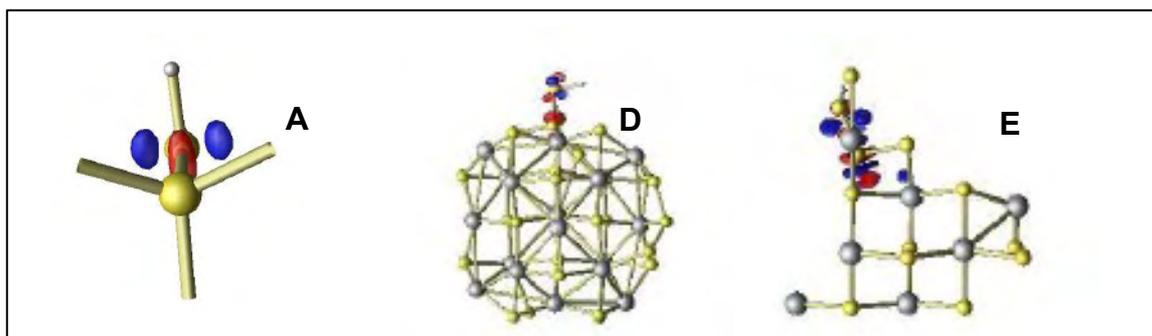


Fig. 5.55 – Imagens de densidade de carga das estruturas adsorvidas com tiol *relaxadas*: um átomo de S passivado adsorvido (A), a nanopartícula pequena Cd<sub>19</sub>S<sub>28</sub> adsorvida (D) e a superfície CdS (111) (2x2) com  $V_{cd}+V_s$  adsorvida (E).

Assim, verificamos que, apesar do estado final de distribuição de carga da molécula de tiol e dos dados geométricos apontarem uma semelhança no processo de adsorção nos diferentes modelos estudados, o processo de formação da ligação S-S entre a molécula e o substrato, obedece uma dinâmica diferente.

#### 5.4.6.2 - Energias características do sistema

Conforme estudado no capítulo 3, o processo de adsorção de uma molécula orgânica sobre uma superfície semicondutora é caracterizada pelas energias que são liberadas e absorvidas na ligação  $E_{lig}$  (eV), na deformação da superfície  $\Delta E_{Sup}$ (eV) e na deformação da molécula  $\Delta E_{Mol}$  (eV). O saldo desta competição de energia é verificado pela análise da energia de adsorção  $E_{ads}$  (eV). Conforme o estudado no cap. 3,

$$E_{ads} = E_{lig} - \Delta E_{Sup} - \Delta E_{Mol} \quad (3.9)$$

onde,

$$E_{Sup} = E(\text{sup. Livre}) - E(\text{sup. geom. Ads.}) \quad (3.7).$$

Estrutura	$E_{ads}$ (eV)	$E_{lig}$ (eV)	$\Delta E_{Sup}$ (eV)	$\Delta E_{Mol}$ (eV)
Átomo adsorvido	-2,24	-1,86	-0,01	-0,37
$Cd_{28}S_{19}$ adsorvido	-2,86	-2,05	+0,43	-0,38
CdS (111) (2x2): $V_{Cd} + V_S$ ads.	-2,05	-2,03	-0,26	-0,39

Tab.5.13 - Cálculo da energia de adsorção, energia de ligação, energia de deformação da superfície e energia de deformação da molécula para as estruturas do átomo adsorvido, nanopartícula  $Cd_{28}S_{19}$  adsorvida e superfície

CdS (111) (2x2):  $V_{Cd} + V_S$  adsorvida.

De acordo com a tabela apresentada, cada modelo de adsorção possui uma energia de adsorção diferente mas com ordem de grandeza semelhante ao já observado por Andreoni *et al* [159] para adsorção de tiol em ouro. Segundo nossos cálculos, a adsorção da molécula sobre a nanopartícula pequena apresenta uma energia de adsorção maior, em módulo, o que indica ser o processo mais estável e concorda com o previsto por Chung *et al* [163] e Mongeot *et al* [164], já a curvatura e bordas possuem uma atividade maior. A energia de ligação deste modelo é muito próxima ao sistema de superfície plana adsorvido, o que se deve à semelhança do padrão de carga na região superior ao átomo de S adsorvido. A energia de deformação apresenta uma diferença grande de comportamento comparando-se os três substratos. O átomo não possui energia cedida para deformação do substrato porque ele consiste de um único átomo. Já a superfície da nanopartícula apresenta um valor positivo no  $\Delta E_{\text{Sup}}$ , ou seja, a energia da superfície deformada é menor que a da superfície livre. Portanto, um novo estado, menos energético é criado devido a adsorção do tiol e os átomos da superfície se deformam para que o sistema se encontre neste novo estado.

Já a superfície plana retira a energia proveniente da ligação do substrato com a molécula e deforma seu sistema alcançando um estado de energia maior. Tais diferenças na energia de deformação da superfície serão abordadas novamente no contexto da entropia.

A última coluna da tabela 5.13, mostra que a energia de deformação da molécula de tiol é a mesma para todos os casos estudados. Assim, o estado excitado alcançado pela molécula devido à ligação com o substrato é o mesmo. Tal fato é justificado pela semelhança na geometria dos principais elementos da adsorção e pela semelhança no padrão de carga sobre a molécula, após a adsorção.

## 5.4.6.3 – Espectros de Densidade de Estados Eletrônicos.

A seguir, mostramos os espectros de densidade de carga da nanopartícula adsorvida e da superfície (111) (2x2) com  $V_{Cd}$  e  $V_S$  adsorvida, nas Fig. 5.56 e 5.57 (cuja escala é reduzida para análise do gap principal). Pela avaliação destes espectros, verificamos que os estados de alta energia, em módulo, (região de -5 a -20eV) possuem picos com posição e intensidade equivalentes e segundo o espectro de densidade de estados da molécula livre, mostrado na Fig. 5.58, os picos -16,3eV, -12,8eV e -5,8eV estão relacionados a estados originalmente pertencentes a molécula. No entanto, para a região do espectro de energia entre -5 e 5eV, existem diferenças relevantes na caracterização dos dois sistemas. Para a superfície plana, os estados H1 e H2 são muito rasos, ou seja, estão dentro da banda de valência enquanto para a nanopartícula adsorvida, o estado H2 está desconectado da banda de valência, com pico em 0,65eV. Já o pico do LUMO da superfície plana é reposicionado para 1,80eV enquanto o análogo para a nanopartícula está em 2,50eV.

Visto que os espectros da nanopartícula real é único, um dos dois modelamentos deve ser incoerente. Pela avaliação dos níveis próximos à banda de condução, podemos prever que existe uma banda contínua no espectro de absorção óptica do sistema de superfície plana adsorvido que é representado pelos estados H1 que interceptam a banda de valência. Já para o sistema de nanopartícula adsorvida, prevemos um *gap* de 0,6eV. No entanto, a avaliação da ocupação dos níveis eletrônicos mostra uma distribuição suave dos elétrons nos níveis. Portanto, existe uma intersecção das bandas ao longo dos pontos K no diagrama de bandas e assim, o comportamento efetivo deste sistema também resulta em uma banda contínua para energias próximas de 0eV.

Avaliando ainda um espectro de absorção óptica, segundo o modelo da

nanopartícula pequena adsorvida, haveria um pico em 1,68eV previsto teoricamente, relativo ao *gap* principal. Para a superfície plana, este pico estaria em 1,57eV. Assim, os valores se aproximam e além disso, como o padrão de densidade de carga após a adsorção para os dois sistemas se assemelha (Fig 5.57), a intensidade dos picos também seriam semelhantes pois a matriz probabilidade de transição óptica depende da interação das funções de onda que são semelhantes para cada sistema.

Desta maneira, apesar do espectro de densidade eletrônica apresentar aspectos diferentes para cada modelamento estudado, algumas propriedades físicas previstas, ao utilizarmos estes modelos, podem ser equivalentes.

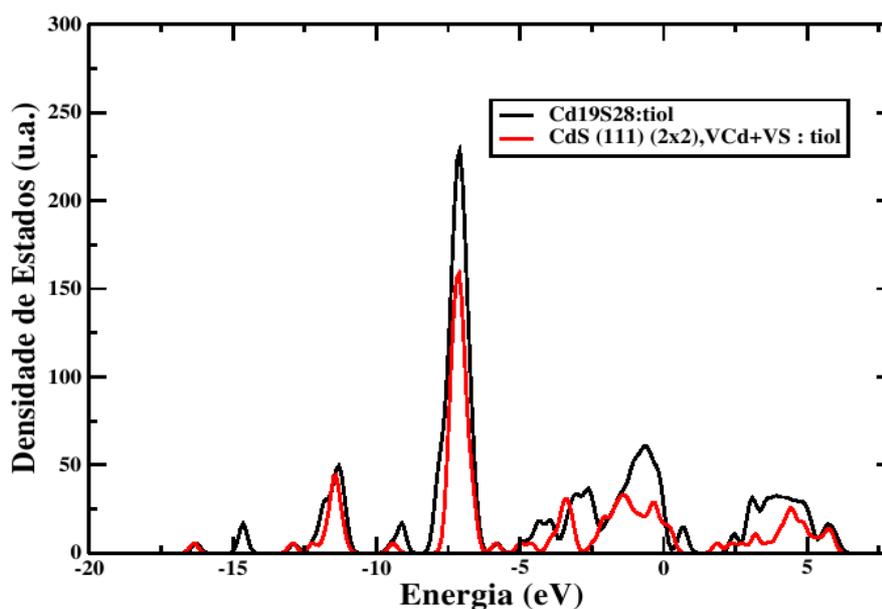


Fig. 5.56 – Espectro de densidade de estados eletrônicos da nanopartícula pequena Cd19S28 adsorvida com tiol e da superfície CdS (111) (2x2) com  $V_{Cd}+V_S$  adsorvida com tiol.

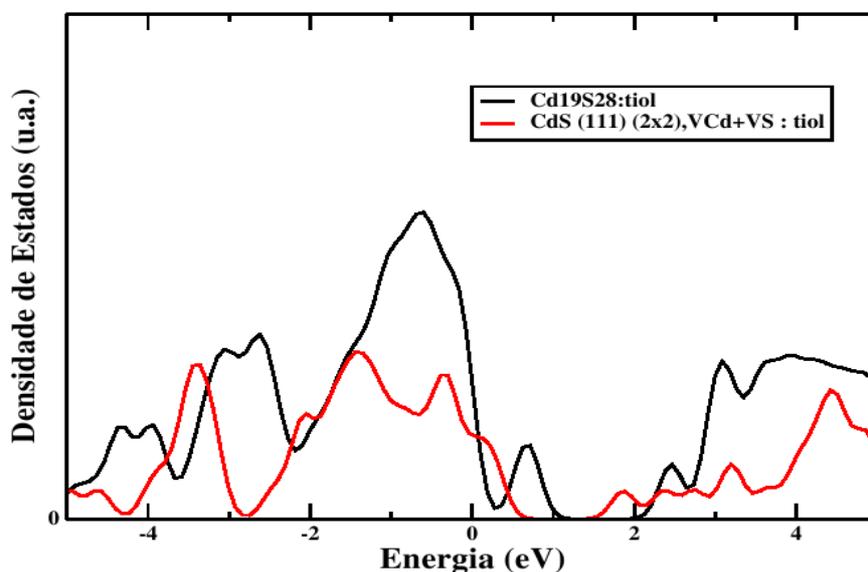


Fig. 5.57 – Espectro de densidade de estados eletrônicos da nanopartícula pequena  $Cd_{19}S_{28}$  adsorvida com tiol e da superfície  $CdS(111)(2 \times 2)$  com  $V_{Cd}+V_S$  adsorvido com tiol (com escala de 0 a 5 eV para o estudo da região de energia proibida).

A comparação dos espectros de densidade de carga, antes da adsorção e depois da adsorção sobre a nanopartícula pequena, mostra uma variação relevante na região do gap principal, como pode ser visto nas Fig. 5.58 e 5.59, cuja escala é menor para se avaliar a região do gap. A banda relativa ao H1 da nanopartícula livre se desloca para energias mais baixas, se confundindo com a banda de valência. A banda H2 também se desloca e diminui de intensidade, ou seja, o número de estados acessíveis daquela banda é reduzido. Por outro lado, a intensidade da banda do LUMO aumenta e a energia desta banda é reduzida. De uma forma geral, o espectro da superfície adsorvida apresenta bandas mais largas e com picos menos intensos e isto é atribuído à criação de novos estados resultantes da adsorção da molécula de tiol.

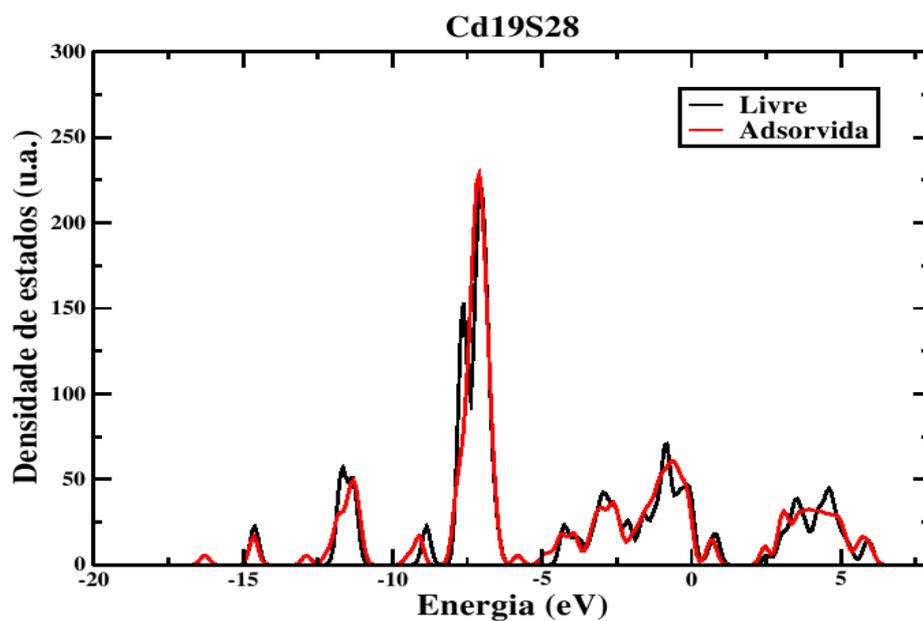


Fig. 5.58 – Espectro de densidade de estados eletrônicos da nanopartícula pequena Cd19S28 livre (em preto) e adsorvida (em vermelho).

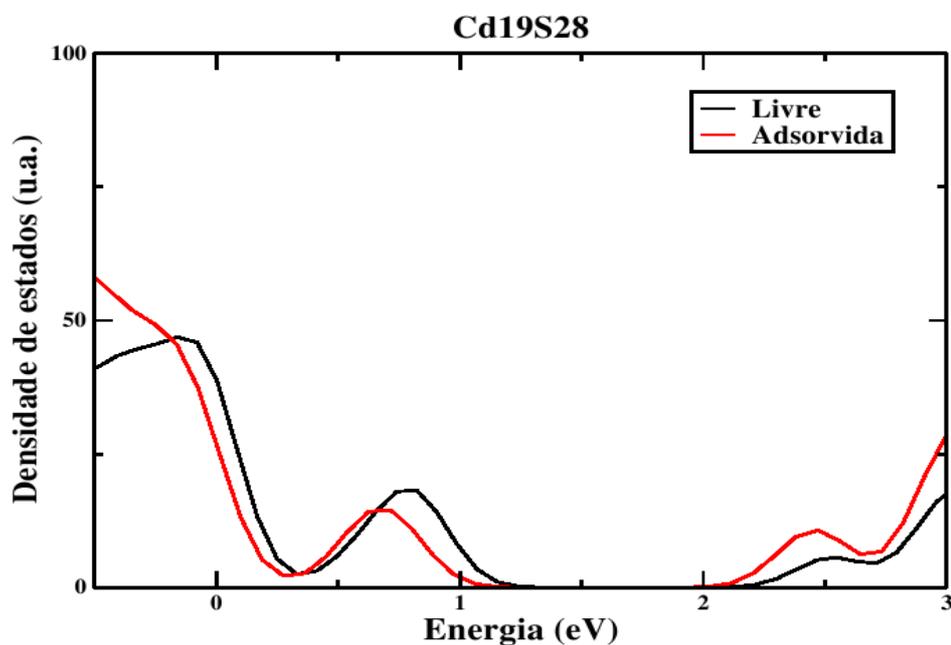


Fig. 5.59 – Espectro de densidade de estados eletrônicos da nanopartícula pequena Cd19S28 livre (em preto) e adsorvida (em vermelho), com escala de -1 a 3 eV para o estudo da região de energia proibida.

Novamente, o processo de adsorção do tiol resulta em um deslocamento das bandas H2 e L para energias menores. No entanto, a banda H1 se mantém com mesma energia e aumenta o valor da intensidade do pico. Desta maneira, o número de estados acessíveis com energia mais baixa aumentaria. Ao contrário do espectro de densidades da nanopartícula adsorvida, as bandas não se alargam após a adsorção, mantendo um padrão muito próximo da superfície livre.

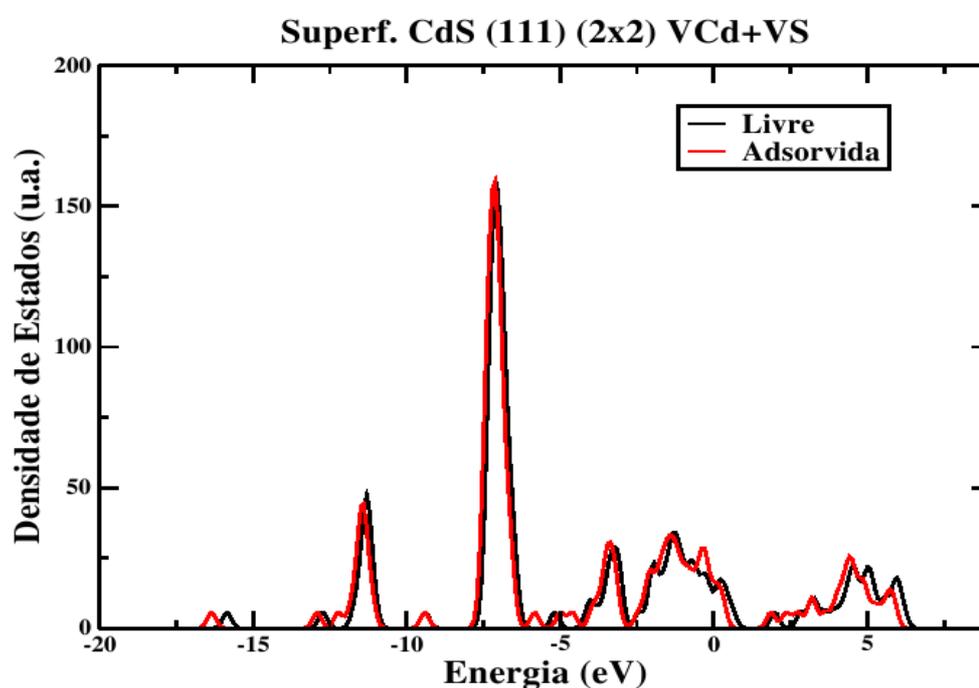


Fig. 5.60 – Espectro de densidade de estados eletrônicos da superfície CdS (111) (2x2) com  $V_{Cd}+V_S$  livre (em preto) e adsorvida (em vermelho).

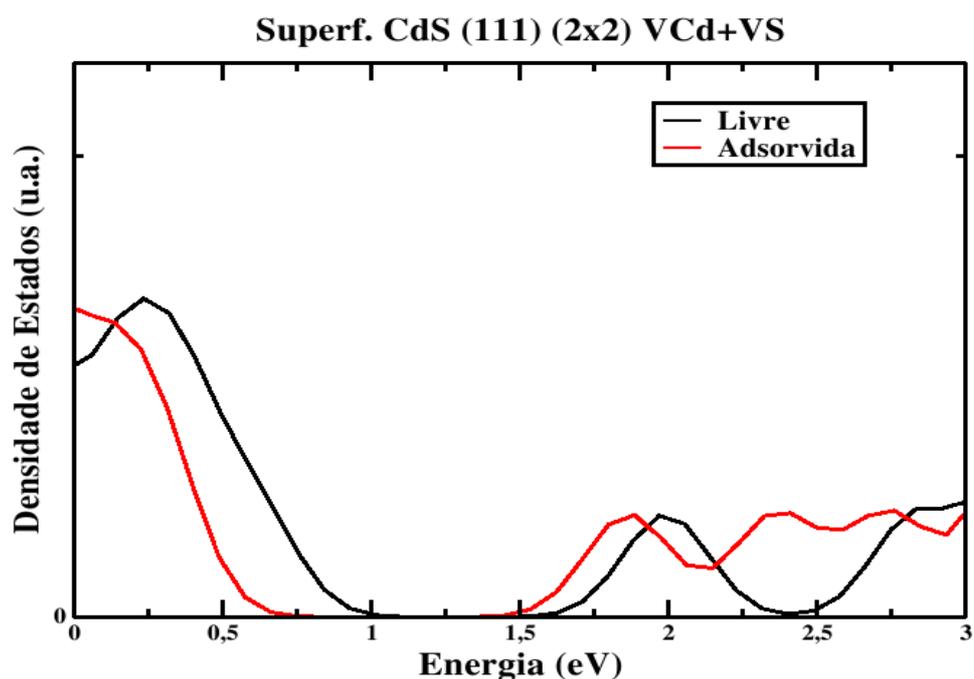


Fig. 5.61 – Espectro de densidade de estados eletrônicos da superfície CdS (111) (2x2) com  $V_{Cd}+V_S$  livre (em preto) e adsorvida (em vermelho), com escala de 0 a 3 eV para o estudo da região de energia proibida.

Com base no estudo desenvolvido nesta tese, nós resumimos nossos resultados através da sugestão de um protocolo para o modelamento de uma nanopartícula semicondutora, utilizando a teoria do funcional da densidade.

#### 5.4.7 – PROTOCOLO

##### 1 – Acúmulo de dados experimentais

É imprescindível a obtenção de espectros, como os de fotoluminescência ou absorção óptica, que caracterizem a estrutura eletrônica da nanopartícula. É necessário o conhecimento do tamanho da nanopartícula para que haja uma correção no posicionamento dos níveis devido ao deslocamento para o azul.

## 2 – Avaliação dos espectros.

Uma vez que o espectro experimental é disponibilizado deve-se avaliar se os níveis de superfície são rasos ou profundos. Caso eles sejam profundos, existe uma chance de que o modelamento por superfície plana ou aglomerados represente a nanopartícula grande. Se estes níveis forem rasos, o modelamento por aglomerado deve ser descartado e o modelamento por superfície plana pode não ser representativo.

## 3 – Identificação dos estados eletrônicos

Inicia-se então uma busca de configurações cujos estados eletrônicos coincidam com o espectro experimental. Neste caso, a estrutura mais recomendada é a nanopartícula pequena porque ela apresenta a curvatura semelhante à nanopartícula grande, onde as funções de onda relativas às outras faces da nanopartícula interagem.

No caso estudado obtivemos:

- Superfícies com 3 átomos de S com apenas 1 ligação em cada direção (111) tendem a formar pontes S-S-S,

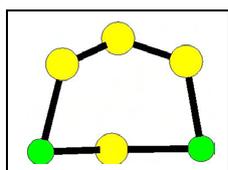


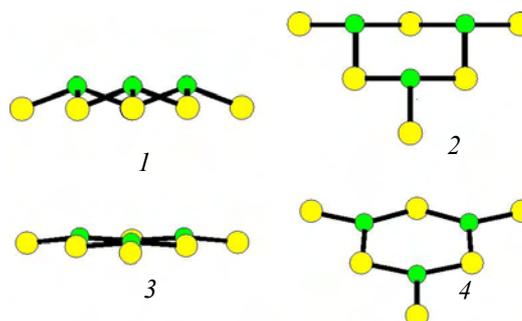
Fig. 5.7 –  
Formação da ponte  
S-S-S.

- Nanopartículas prototípicas de 1,3 nm com superfícies terminadas com

apenas um tipo de átomo não se mantém coesas ou tendem a deformar sua estrutura, então é necessário aumentar o tamanho da mesma.

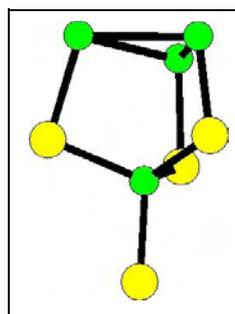
- Superfícies (111) Cd terminadas, visto em (1) e (2) da figura 5.10:

Fig. 5.10 – Deslocamento dos átomos de Cd na direção (111) formando hexágonos planares na superfície.



- Cd são deslocados na direção (111) no sentido do interior da nanopartícula.
  - Os átomos de Cd e S se mantêm no mesmo plano, como pode ser visto em 3
  - Forma-se um hexágono planar, mostrado em 4.
- Superfícies (111) com 3 átomos de Cd com apenas 1 ligação formam trímeros.

Fig. 5.12 – Observação da formação de trímeros de Cd na superfície (111)



- Para átomos de Cd localizados nos cantos das nanopartículas, ou seja, Cd duplamente ligados, há duas movimentações em duas direções [111]. Tal movimento faz do Cd uma ponte de  $\sim 180^\circ$  entre dois S resultando em na

formação de pentágonos planares.

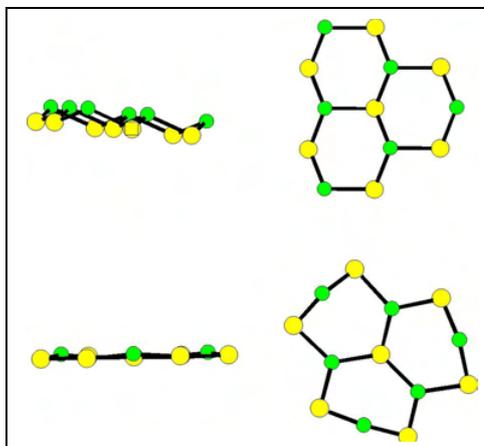
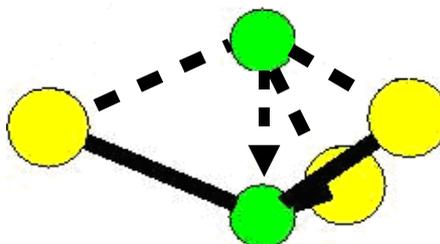


Fig. 5.15 – Formação de um plano com pentágonos pela movimentação de Cd em (111).

- Não há barreira de energia e nem os Cd vizinhos estão inibindo um movimento mais intenso na direção (111). A posição planar é a posição final.

Fig. 5.16 – Esquema da movimentação do átomo de Cd por dentro dos três átomos de S. Não existe uma barreira de potencial que não permita esta movimentação.



#### 4 – Crescimento da nanopartícula

Quando os elementos principais da nanopartícula são identificados, deve-se simular nanopartículas maiores, que permitam a existência de ao menos 2 centros distintos em cada face, ou uma região ideal + borda, como é mostrado na Fig. 5.25. Neste ponto, além da estrutura eletrônica, pode-se utilizar a energia de formação

como uma ferramenta de identificação da reconstrução da nanopartícula.

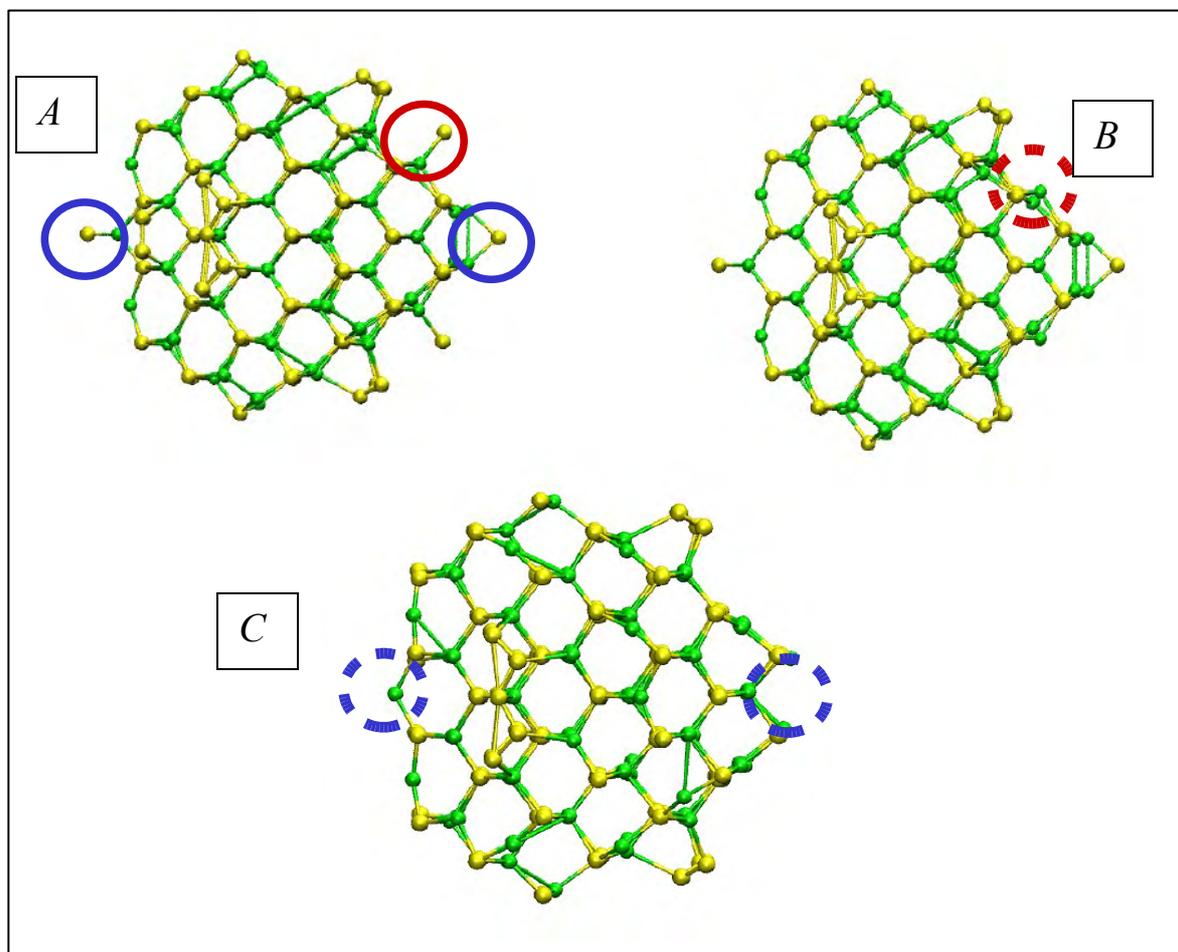


Fig. 5.25 – Verificação de 3 das inúmeras possibilidades de reconstruções nas superfícies das nanopartículas maiores.

### 5 – Transição para outros modelos

Com o conhecimento prévio da reconstrução da nanopartícula, é possível transitar para modelos mais econômicos, do ponto de vista do tempo e demanda computacionais, como ilustrado na Fig. 5.32.

Nanopartícula ( $Cd_{16}S_{19}$ )

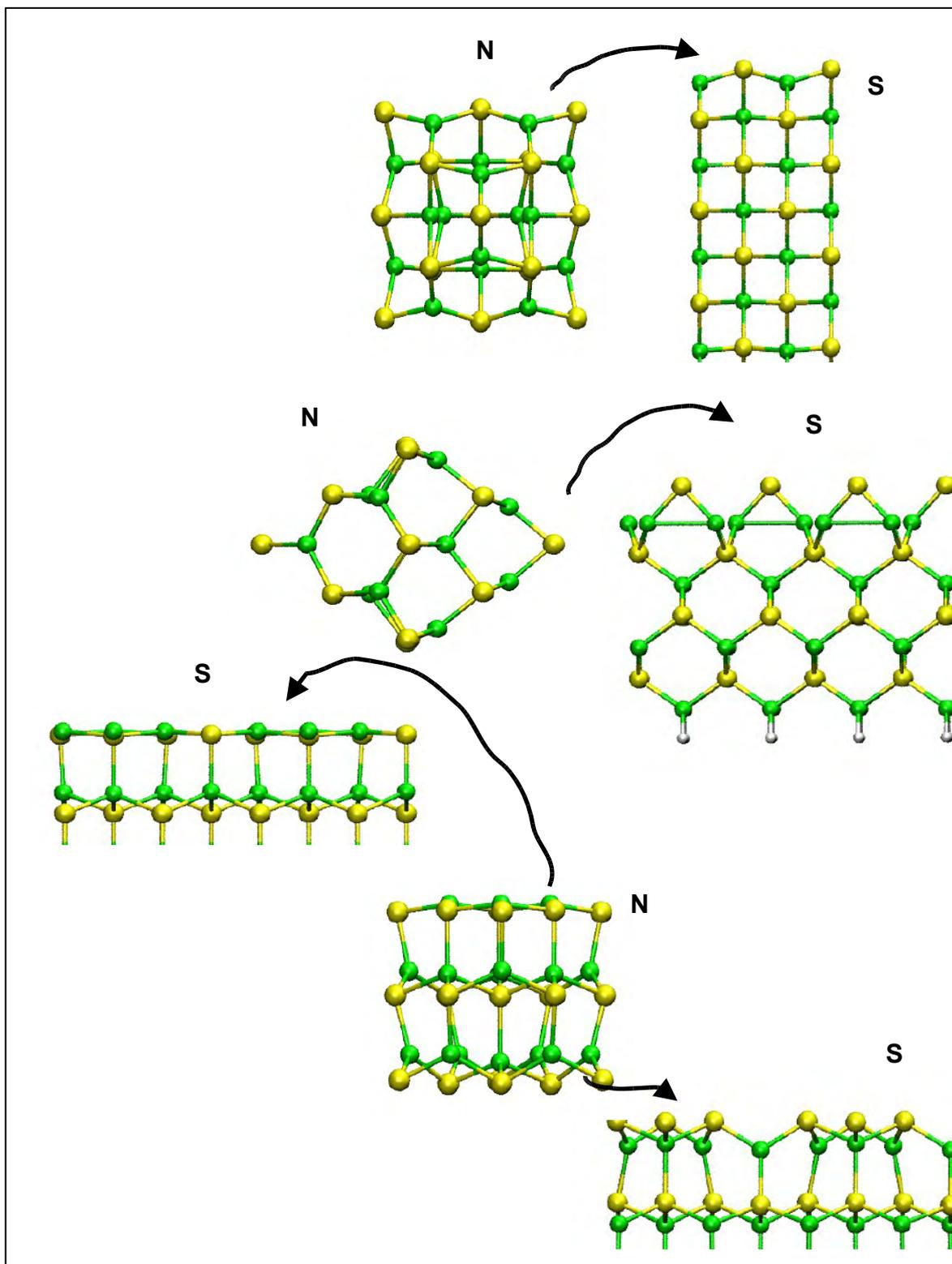


Fig. 5.32 – Corte das nanopartículas (N) em superfícies planas (S) e a analogia das reconstruções.

Tal processo deve ser acompanhado de testes de propriedades dos modelos para a verificação da coerência da representação, exemplificado pela comparação das Fig. 5.49, Fig. 5.50 e Fig. 5.51.

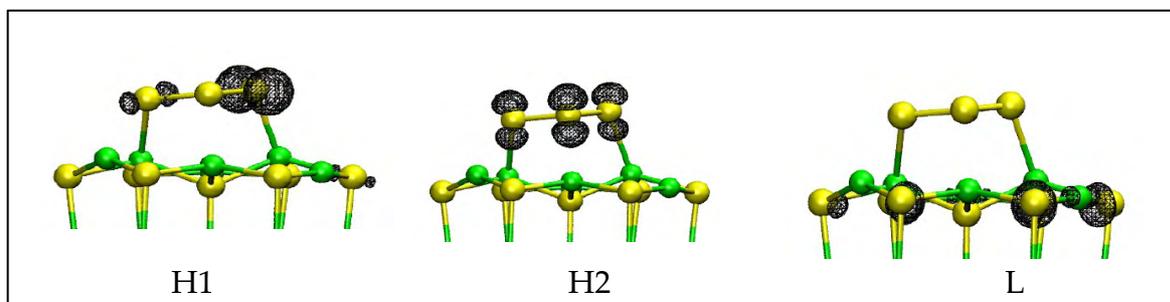


Fig 5.49 – Estrutura relaxada do aglomerado com quatro camadas, passivado como um cristal perfeito, e a densidade de carga dos estados H1, H2 e L.

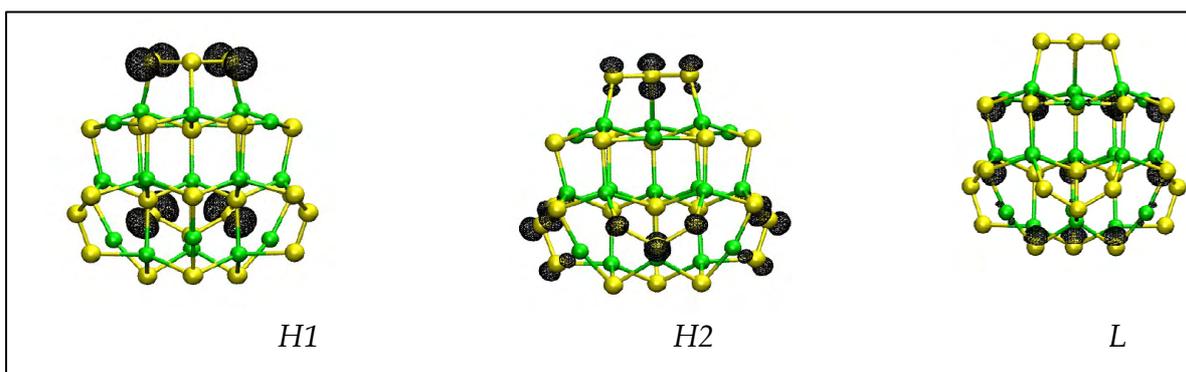


Fig 5.50 – Reapresentação da densidade de carga relativa aos estados H1, H2 e L da nanopartícula pequena para comparação com o resultado do aglomerado.

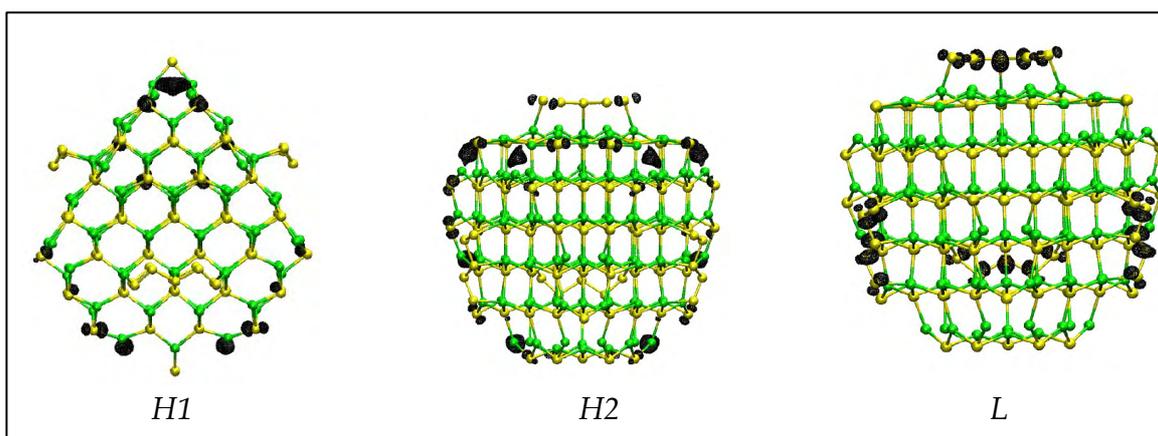


Fig 5.51 – Reapresentação da densidade de carga relativa aos estados H1, H2 e L da nanopartícula grande  $Cd_{128}S_{133}$  para comparação com o resultado do aglomerado.

Apesar de observarmos propriedades macroscópicas semelhantes nos vários modelos estudados, como modos de vibração (decorrentes da geometria semelhante, ver Fig. 5.53) e absorção óptica, tais resultados não garantem que o processo fundamental envolvido para a obtenção de tais parâmetros sejam equivalentes (como mostrado pelas imagens de diferença de densidade carga da Fig. 5.54).

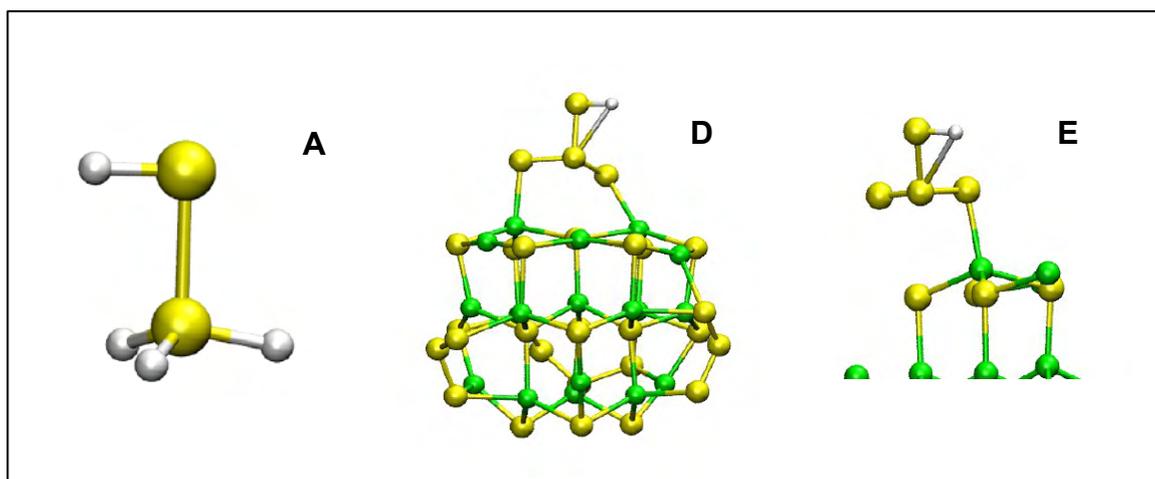


Fig. 5.53 – Representação das estruturas adsorvidas com tiol *relaxadas*: um átomo de S passivo adsorvido (A), a nanopartícula pequena Cd19S28 adsorvida (D) e a superfície CdS (111) (2x2) com  $V_{cd}+V_s$  adsorvida (E).

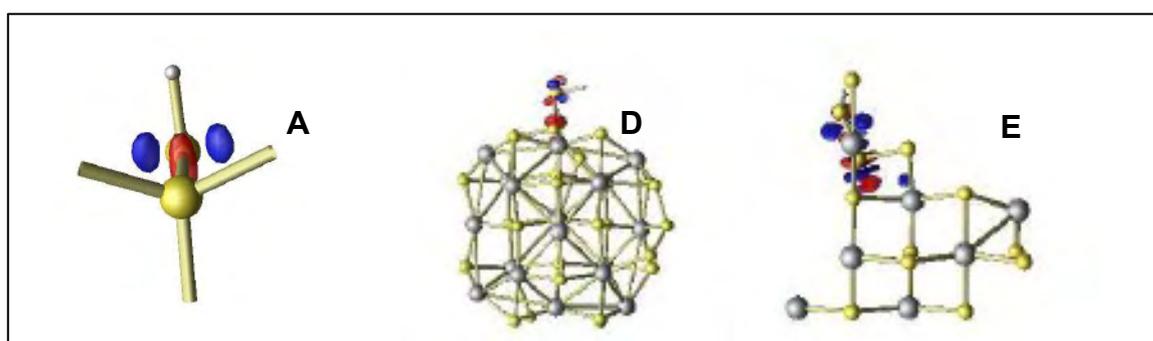


Fig. 5.54 – Imagens de densidade de carga das estruturas adsorvidas com tiol *relaxadas*: um átomo de S passivo adsorvido (A), a nanopartícula pequena Cd19S28 adsorvida (D) e a superfície CdS (111) (2x2) com  $V_{cd}+V_s$  adsorvida (E).

Assim, para pesquisadores extremamente pragmáticos e que estejam interessados apenas na obtenção de espectros semelhantes aos experimentais, e também para aqueles que desejam estudar a adsorção de moléculas muito grandes, o modelamento por superfície plana e aglomerados pode ser suficiente.

No entanto, para o entendimento rigoroso e completo dos aspectos fundamentais de cada processo é necessário que o protótipo seja no mínimo, uma nanopartícula pequena.

#### 5.4.8 – Anisotropia na distribuição de carga e auto-organização das nanopartículas.

Na figura 5.38, a imagem de densidade de carga do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO), que corresponde ao nível profundo 1,26eV, mostra que a densidade de carga está localizada sobre o defeito S-S-S. Conseqüentemente, a região ativa está localizada na direção  $\langle 111 \rangle$ . Com base nesta observação, concluímos que a distribuição de carga não é isotrópica. Isso sugere que surfactantes não serão igualmente adsorvidos sobre a superfície das nanopartículas, i.e, a cobertura não é homogênea, mas uma função da direção cristalina. De fato, ilhas de adsorção devido à anisotropia de carga já foram observadas por Sachleben *et al* [177] em nanopartículas de CdS surfactadas com tiofenol, assim como foram sugeridas por Ladizhanky *et al* [127] na adsorção de água. Além disso, Shanbhag *et al* calculou que ilhas de adsorção de água aumentariam o momento dipolar da nanopartícula [178].

Além da anisotropia na distribuição de carga, verificamos uma assimetria da estrutura blenda na direção  $\langle 111 \rangle$ . Ela é uma consequência da verificação de que os dois lados da nanopartícula, na direção  $\langle 111 \rangle$ , nunca seriam iguais do ponto de vista estrutural e, conseqüentemente, na distribuição de carga. Portanto, a assimetria estrutural, associada a anisotropia de distribuição de carga, na direção  $\langle 111 \rangle$ ,

podem resultar na formação de nanopartículas com momentos de dipolo elétrico, os quais são relevantes no processo de interação entre nanopartículas. Pode-se inferir ainda, que a formação de dipolos é uma propriedade da estrutura blenda e pode ser generalizada para CdSe, GaAs etc.

De fato, a soma dos dipolos em cada direção  $\langle 111 \rangle$  é nula e, por isso, foi sugerida na Ref [179], uma substituição de nanopartículas tetraédricas por uma nanopartícula com uma das faces truncada, diminuindo a simetria de  $T_d$  para  $C_{3v}$ . Eles sugerem que estes aglomerados teriam alguma vantagem termodinâmica e poderiam ser abundantes em solventes polares. Nós avaliamos esta possibilidade truncando um dos lados da nossa nanopartícula  $Cd_{19}S_{28}$ , conforme pode ser vista na Fig 5.61.

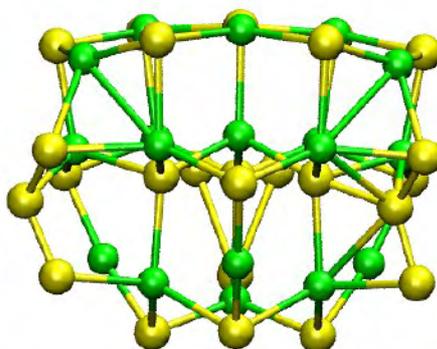


Fig 5.61 - Nanopartícula  $Cd_{19}S_{28}$  com um dos lados  $\langle 111 \rangle$  truncado (sem a ponte S-S-S).

Nossos cálculos de energia de formação mostram que a nanopartícula truncada é menos provável que a nanopartícula com 4 pontes de S-S-S. De fato, como mencionado na seção 5.4.2.3, quanto mais pontes S-S-S menor a energia de formação. Assim, para uma nanopartícula sem nenhuma ponte, ou seja, quatro lados planos, a energia de formação obtida foi de -2,90 eV (conforme a energia da estrutura de referência da seção 5.4.1.3). A nanopartícula truncada (3 pontes) apresentou uma

energia de  $-8,69\text{eV}$  e a nanopartícula original, com 4 pontes, tem uma energia de formação de  $-9,90\text{eV}$ . Desta forma, nossos cálculos de energia de formação contrariam o previsto [179] e a termodinâmica das nanopartículas truncadas não possuem uma vantagem sobre as tetraédricas. Portanto, apesar da nanopartícula truncada apresentar um momento de dipolo total resultante não nulo, a sua estrutura é menos provável que a tetraédrica.

A interação dipolar é sugerida por Tang *et al* [140] como a força responsável pela auto-organização das nanopartículas. Neste trabalho [140], os pesquisadores apresentam dados de luminescência que mostram a formação espontânea de nanofios a partir da aglomeração de nanopartículas.

Para constatar a formação de dipolos nas nanopartículas, calculamos o potencial elétrico tridimensional  $V(x,y,z)$ , analogamente ao executado no capítulo 4. Na Fig. 5.62 mostramos o valor médio deste potencial na direção  $\langle 111 \rangle$  denominada z.

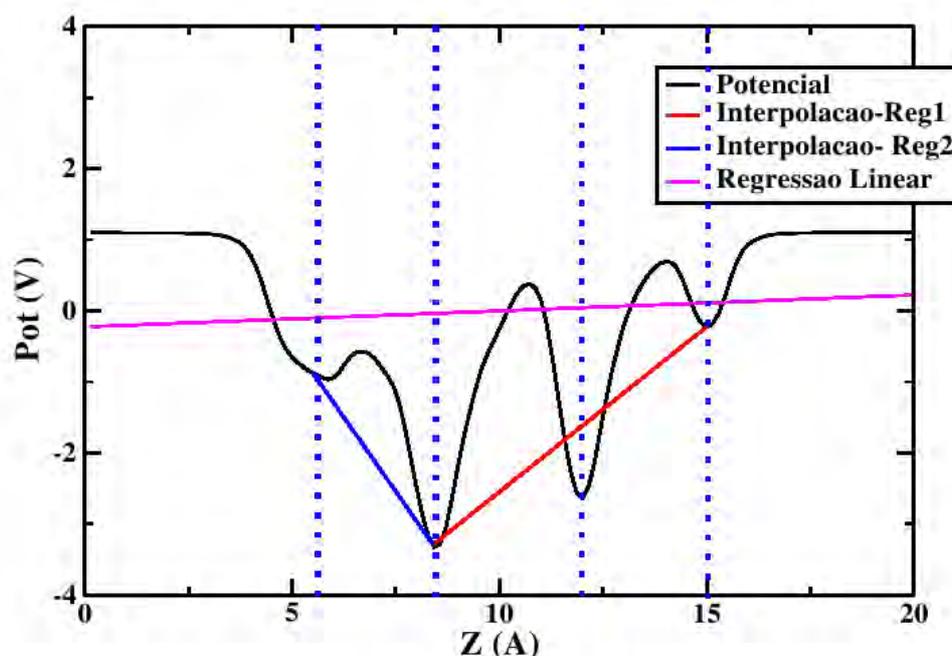


Fig. 5.62 – Potencial elétrico com resolução atômica em função da direção  $\langle 111 \rangle$ , Z.

Pode-se verificar na Fig. 5.62, as oscilações devido à presença dos planos de átomos, cujas posições estão assinaladas por uma reta pontilhada no gráfico. A alteração na amplitude do potencial, representa a diferença do número de átomos em cada plano e a presença de tipos diferentes de átomos em cada plano.

O campo elétrico na direção  $z$ , pode ser obtido pelo cálculo da derivada do potencial, como descrito na seção 5. No cálculo numérico da derivada, utilizamos os 4 primeiros pontos vizinhos para garantir uma descrição detalhada do campo, em cada plano de átomos, como pode ser visto na Fig. 5.63.

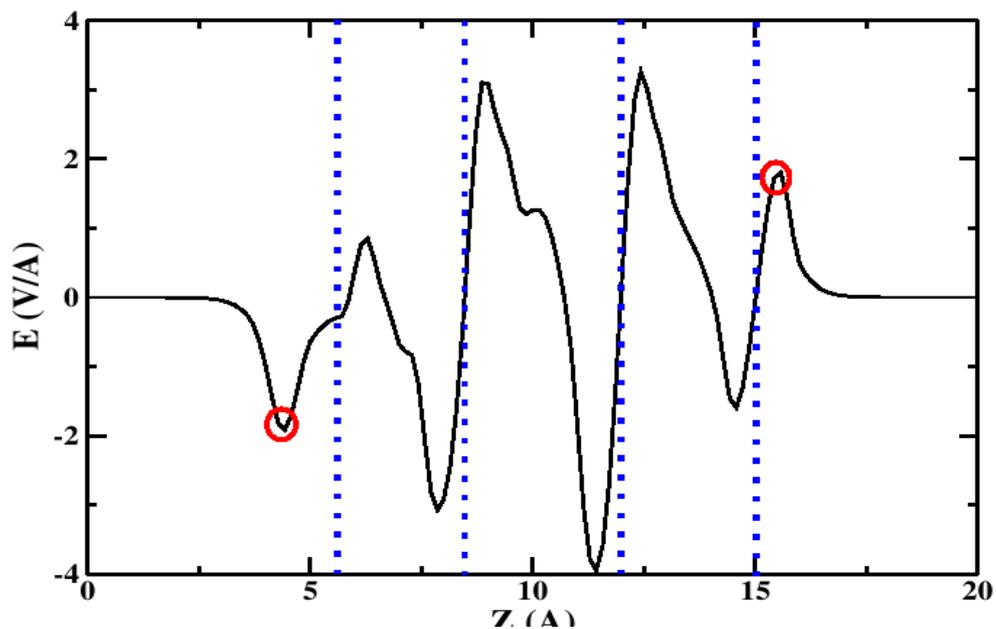


Fig. 5.63 – Campo elétrico com resolução atômica em função da direção  $\langle 111 \rangle$ , ( $Z$ ).

De acordo com a Fig 5.63, as amplitudes do campo elétrico atingem o máximo valor nos planos centrais, e amplitudes menores nas superfícies. Eles são campos extremamente localizados em cada plano de átomos e se anulam quando o

efeito é observado em um ponto externo à amostra. No entanto, localmente e próximo ao átomo da superfície ( $5\text{\AA}$ ) o campo elétrico possui o módulo de  $1,8 \times 10^8 \text{V/cm}$ . Assim, átomos à uma distância de  $5\text{\AA}$  sentiriam fortemente a presença do campo superficial da nanopartícula.

No entanto, pela avaliação da distribuição do potencial, uma outra interpretação também é válida: Pode-se inferir que existe um campo na nanopartícula, resultante da diferença do número de átomos em cada plano. Assim, a derivada do potencial é obtida pelo cálculo da inclinação da reta que interpola as amplitudes do potencial, como pode ser verificado na Fig. 5.62 e identificado como *interpolação-Reg1* e *interpolação-Reg2*. Pelo cálculo da inclinação das retas mostradas na Fig 5.62, obtivemos campos com módulo  $0,9 \times 10^8 \text{V/cm}$  na região 1 e  $0,46 \times 10^8 \text{V/cm}$ , na região 2.

Se por outro lado, quisermos considerar o campo que representaria o efeito na alteração da amplitude do potencial em toda a nanopartícula, calculamos a regressão linear do potencial em função de  $z$ , como é mostrado na Fig. 5.62. Para este modelo, o campo corresponde a um valor de  $4,8 \times 10^5 \text{V/cm}$ .

Para cada interpretação, calculamos o momento dipolar e verificamos que:

- 1) ao considerarmos o campo descrito com resolução atômica, e campo de  $1,8 \times 10^8 \text{V/cm}$ , obtivemos os momentos de dipolo de  $\pm 60\text{D}$  relativos aos pontos indicados com círculos vermelhos na fig 5.63. ( $1\text{SI} = 3,33 \times 10^{-30}\text{D}$ )
- 2) A interpretação de duas regiões com campos devido à diferença de número de átomo por plano, resulta em momentos dipolares de  $+5,6\text{D}$  e  $-1,8\text{D}$  para as regiões 1 e 2 respectivamente.
- 3) O campo obtido pela regressão linear, gera um momento de dipolo de  $0,15\text{D}$ , sendo considerado desprezível sob o ponto de vista experimental.

Com base nos resultados mostrados, verificamos que o momento de dipolo devido aos átomos superficiais é uma ordem de grandeza maior que o devido à diferença no número de átomos por plano, no entanto, este último possui um alcance de atuação maior que o momento de dipolo superficial assemelhando-se ao campo Schottky.

Assim, acreditamos que o processo de auto-organização das nanopartículas resulta de dois mecanismos produtores de momentos de dipolos: a variação na densidade de carga dos átomos da superfície e a diferença no número de átomos entre os planos centrais e superficiais. Este último efeito é responsável pela interação de nanopartículas mais distantes e o primeiro, com alto momento de dipolo, mantém a estrutura coesa e auto-organizada. Desta maneira, salienta-se a relevância da análise dos momentos de dipolo decorrentes das superfícies, e não apenas as originadas da nanopartícula volumétrica na formação de superestruturas.

Além da estrutura auto-organizada linear, é possível verificar na literatura, uma rede cúbica de nanopartículas, conforme descrito por Jang *et al* [180]. Nós propomos que a simetria tetraédrica da nanopartícula, e a consequente presença de um dipolo elétrico no eixo  $\langle 111 \rangle$ , é o agente responsável pelo empacotamento cúbico. Esta rede cúbica composta por nanopartículas de CdS com rede de blenda ricas em Cd, foi observada por Jang *et al* [180] através de imagens de microscopia de transmissão eletrônica. Após o tratamento da superfície com  $\text{NaBH}_4$ , a superestrutura parece perder a sua periodicidade, o que mostra o papel da superfície na formação da rede. Baseados na estrutura rica em Cd mostrada na Fig.5.11, nós apresentamos um modelo que pode explicar a formação da superestrutura cúbica. A nanopartícula mais provável, rica em Cd, possui trímeros de Cd na superfície (111), que são muito reativos, como foi observado por Jang *et al*, no processo de oxidação do Cd [180]. No lado oposto, a superfície é composta por hexágonos planos. Devido

à diferença no número de átomos por plano e devido ao processo de relaxação, aparece um momento dipolar semelhante ao estudado para o caso da nanopartícula rica em S, mostrado na seção anterior. Desta maneira, existe um dipolo elétrico para cada eixo <111>, em analogia ao momento de dipolo gerado pela eletroafinidade nos átomos de Cd e S nas estruturas do tipo blenda. Como é bem conhecido, a estrutura do tipo blenda pode ser substituída por uma rede cúbica simples com uma base de 5 átomos. Assim, no nosso modelo, a nanopartícula representa a base e a sua repetição em uma rede cúbica resulta em uma estrutura do tipo blenda, do ponto de vista dipolar. Para confirmar esta hipótese, nós calculamos o parâmetro de rede cúbica com nanopartículas tetraédricas e a comparamos com a separação das nanopartículas medida por Jang *et al* [180]. A nanopartícula experimental possui 5 nm [180] de diâmetro. Nós consideramos que a nanopartícula experimental é uma esfera que circunscribe a nanopartícula tetraédrica calculada por nós, como pode ser vista na Fig.5.64. Usando a equação 5.2, o lado ( $l$ ) do tetraedro correspondente possui 4,08 nm e usando geometria simples, a altura possui 3,53nm.

$$\frac{l\sqrt{6}}{4} = R; \quad l=4.08 \quad (5.2)$$

onde  $l$  é o lado do tetraedro e  $R$  é o raio da esfera que circunscribe o tetraedro. Nós consideramos que  $2/3$  da altura da nanopartícula tetraédrica correspondem ao análogo à ligação tetraédrica da estrutura do tipo blenda. Assim, o valor da ligação tetraédrica na nanopartícula é de 2,53nm e então, nós usamos a equação 5.3 para encontrar o parâmetro de rede da super-rede

$$2,53 \text{ nm} = \frac{a\sqrt{3}}{4}, \text{ onde } a = 5,84 \text{ nm} \quad (5.3)$$

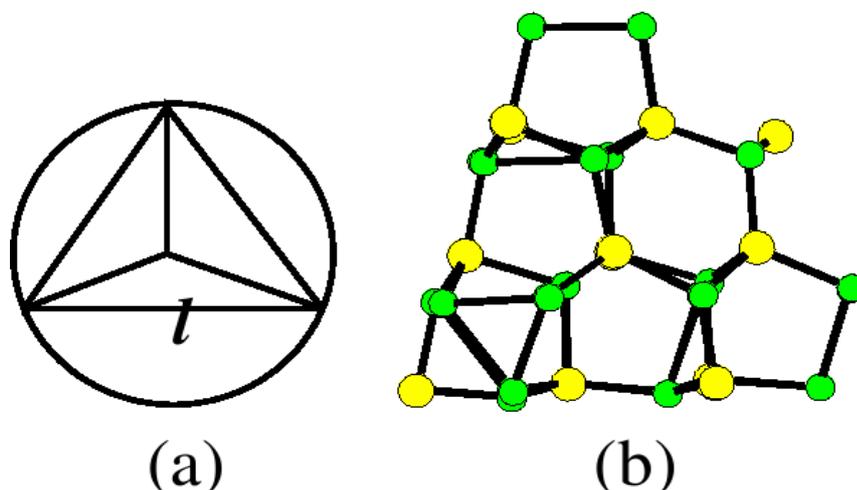


Fig. 5.66 - Descrição da nanopartícula experimental como um círculo que circunscreve (a) a nanopartícula tetraédrica calculada mostrada em (b).

Como próxima etapa, o tamanho da nanopartícula (4,08nm) deve ser descontado do parâmetro de rede para obtermos o valor da separação entre nanopartículas. Então, determinamos que as nanopartículas tetraédricas possuem uma separação de 1,36nm. Esta estimativa concorda bem com a separação de 2nm medida por Jang *et al* [180].

Assim, consideramos que o momento dipolar devido à diferença no número de átomo dos planos da nanopartícula e à relaxação da superfície são os principais agentes de formação da rede cúbica auto-organizada com a nanopartícula tetraédrica como a base. Esta estrutura também pode ser considerada como blenda e os momentos de dipolo nas direções  $\langle 111 \rangle$  da nanopartícula os análogos das ligações tetraédricas.

## 5.5 – CONCLUSÃO

Nossos cálculos de estrutura atômica, apresentaram uma relaxação das superfícies das nanopartículas com 1,3nm com as seguintes tendências de movimentação atômica:

- Superfícies com 3 átomos de S ou Cd com apenas 1 ligação em cada direção (111) tendem a trimerizar.
- Nanopartículas prototípicas de 1,3 nm com superfícies terminadas com apenas um tipo de átomo não se mantêm coesas ou tendem a deformar sua estrutura.
- Superfícies (111) Cd terminadas se deslocam na direção da ligação quebrada e no sentido do interior da nanopartícula formando hexágonos e pentágonos planares.
- Não há barreira de energia e nem os Cd vizinhos estão impedindo o movimento na direção (111). A posição planar é a posição final.

As nanopartículas com 1,3nm apresentaram o efeito de confinamento de carga no espectro DOS. Foi possível observar que a faixa proibida principal apresentou um desvio para o azul de 0,7eV.

Além da descrição adequada dos efeitos de confinamento, uma outra grande vantagem da utilização das nanopartículas pequenas como protótipos é a avaliação de um número maior de estruturas com reduzido tempo computacional. Assim, utilizamos esta vantagem para avaliar as configurações testadas sob o ponto de vista energético. Os resultados dos cálculos mostram que a nanopartícula com menor energia de formação é a  $Cd_{19}S_{28}$ , enquanto a que possui maior energia é a

$\text{Cd}_{16}\text{S}_{19}$ . Salientamos, ainda, que o cálculo da energia de formação das superfícies planas não pode ser usado como um parâmetro para obter a nanopartícula mais provável. Nas estruturas estudadas verificamos que, superfícies [001] perfeitas possuem uma energia de formação menor que a energia dos planos com vacância. No entanto, a superfície que representa a nanopartícula possui vacância, sendo então, uma configuração de energia de formação maior.

Ao compararmos as nanopartículas pequenas com as de 2nm, concluímos que **a modelagem de uma nanopartícula maior pode ser feita pela redução do diâmetro da mesma tomando até o limite em que o protótipo se mantém coeso.** Percebemos que, isoladamente, os átomos tendem a se comportar, na nanopartícula grande, da mesma maneira observada nas nanopartículas pequenas. No entanto, **a extensividade das propriedades das nanopartículas só acontece quando o par de protótipos menor-maior possuem os mesmo elementos, i.e, os centros de defeitos.** Para identificar estes elementos é necessário uma informação adicional das propriedades da nanopartícula. Nós a obtivemos por espectro de densidade de estados eletrônicos. Os espectros mostram que as ligações pendentes criam estados de superfícies dentro da faixa proibida e nas bordas das bandas de condução e valência e contribuem para a redistribuição da ocupação eletrônica e para a mudança nas propriedades optoeletrônicas. Os níveis de superfície são muitas vezes identificados como níveis de defeitos e impurezas do cristal volumétrico por apresentarem efeitos similares aos da superfície. Assim, enfatizamos a relevância da caracterização dos efeitos de superfície por espectroscopia. Os espectros DOS são uma ferramenta útil para identificar níveis de energia e apontar a nanopartícula mais provável de um dado experimento.

Na avaliação de superfícies planas, como modelos das nanopartículas, verificamos que a comparação da posição da energia dos estados confirma que as

**propriedades eletrônicas da nanopartícula podem ser descritas através da composição das propriedades das várias secções de planos infinitos.** As imagens de densidade de carga também mostram a correspondência dos planos com a nanopartícula, na distribuição de carga destes estados. No entanto, uma série de **condições devem ser observadas:**

- nós precisamos do conhecimento prévio das estruturas que constituem a nanopartícula para a busca de superfícies que contenham estes elementos. Portanto, isso não exclui o cálculo da nanopartícula pequena;
- na tentativa de se obter uma geometria da superfície plana (111) semelhante à nanopartícula Cd<sub>19</sub>S<sub>28</sub>, foi necessário acrescentar uma vacância de Cd na estrutura e isso acarretou a presença de um nível raso H1 que não existe no espectro da nanopartícula;
- o sucesso do modelamento da nanopartícula Cd<sub>28</sub>S<sub>19</sub> pela divisão em vários planos depende da concentração da densidade de carga sobre os defeitos da nanopartícula e do isolamento da função de onda em relação à vizinhança. Para a nanopartícula Cd<sub>19</sub>S<sub>28</sub>, este isolamento não é eficiente. Assim, a alta periodicidade dos defeitos S-S-S gera uma interferência entre as funções de onda deste centro e, por isso, o estado se torna mais raso, ou seja, se desloca em direção à banda de valência. O estado H1 desta superfície está dentro da banda de valência, adquirindo uma distribuição de carga mais uniforme no cristal.

Além das nanopartículas pequenas e superfícies planas, nós estudamos **os aglomerados de átomos como representantes das nanopartículas.** Pela avaliação das imagens de densidade de carga, nós enfatizamos que o modelamento por aglomerados requer uma localização extrema da função de onda da nanopartícula

dos três estados de interesse, H1, H2 e L, em um centro representativo. Caso contrário, esta representação falha pois **este modelamento não leva em consideração a distribuição de carga em outras regiões da nanopartícula, ao longo do espectro de energia do sistema**. Salientamos ainda que, caso o requisito citado seja obtido, o aglomerado deve ser passivado como se este fosse depositado sobre o cristal perfeito.

Finalmente, os modelamentos estudados (nanopartícula pequena, superfície plana e aglomerados) foram comparados com nanopartículas maiores, com 2nm. Verificamos que a nanopartícula grande possui uma região de superfície ideal cercada por uma borda. Tal geometria não é observada na nanopartícula pequena porque ela é constituída apenas por um elemento, que é caracterizado como borda. Novamente verificamos que a densidade de carga relativa ao estado H2 da nanopartícula grande não possui um análogo na representação com superfícies planas. No entanto, o posicionamento das cargas sobre os átomos de S das bordas, é muito semelhante ao observado na distribuição de carga referente aos estados da nanopartícula pequena,  $Cd_{19}S_{28}$ , corroborando a utilização deste modelamento. Além disso, verificamos através da intersecção de bandas, a relevância da consideração de todos os planos no mesmo sistema para que as funções de onda características de cada plano interajam entre si.

Os protótipos estudados também foram testados através da caracterização do processo de adsorção da molécula de tiol. Pela avaliação das imagens da diferença de carga e do cálculo dos espectros de densidade de estados eletrônicos, verificamos que, **apesar do estado final de distribuição de carga da molécula de tiol e dos dados geométricos apontarem uma semelhança no processo de adsorção nos diferentes modelos estudados, o processo de formação da ligação S-S entre a molécula e o substrato, obedece uma dinâmica diferente.**

A adsorção do tiol também foi caracterizada pelos cálculos de energia do sistema. Verificamos que a adsorção da molécula sobre a nanopartícula pequena apresenta uma energia de adsorção maior, em módulo, indicando ser o processo mais estável. A energia de ligação deste modelo é muito próxima ao sistema de superfície plana adsorvida, o que se deve à semelhança do padrão de carga na região superior ao átomo de S adsorvido. A superfície da nanopartícula apresenta um valor positivo para o  $\Delta E_{\text{Sup}}$ , ou seja, um novo estado, menos energético, é criado devido a adsorção do tiol e os átomos da superfície se deformam para que o sistema se encontre neste novo estado. Já a superfície plana retira a energia proveniente da ligação do substrato com a molécula e deforma seu sistema alcançando um estado de energia maior.

A energia de deformação da molécula de tiol é a mesma para todos os casos estudados. Tal fato é justificado pela semelhança na geometria dos principais elementos da adsorção e pela semelhança no padrão da distribuição de carga sobre a molécula após a adsorção.

O espectro de densidade eletrônica da **nanopartícula pequena adsorvida** apresenta um aspecto diferente do obtido para a **superfície plana adsorvida**. Apesar disso, nossos estudos indicam que **algumas propriedades físicas previstas ao utilizarmos estes modelos, podem ser equivalentes, como os modos vibracionais e espectro de absorção óptico.**

Com base no estudo desenvolvido nesta tese, nós resumimos nossos resultados através da sugestão de um protocolo para o modelamento de uma nanopartícula semicondutora utilizando a teoria do funcional da densidade. **Inicialmente é necessário um acúmulo de dados experimentais para avaliar se os níveis de superfície são rasos ou profundos. Caso eles sejam profundos, existe uma chance do modelamento por superfície plana ou aglomerados representar a**

nanopartícula grande. Se estes níveis forem rasos, o modelamento por aglomerado deve ser descartado e o modelamento por superfície plana pode não ser representativo. Inicia-se então uma busca de configurações cujos estados eletrônicos coincidam com o espectro experimental através da utilização de nanopartícula pequena. Quando os elementos principais da nanopartícula são identificados, deve-se configurar nanopartículas maiores, que permitam a existência de ao menos 2 centros distintos em cada face, ou uma região ideal + borda. Com o conhecimento prévio da reconstrução da nanopartícula, é possível testar modelos mais econômicos, do ponto de vista de tempo e demanda computacionais. Apesar de observarmos propriedades macroscópicas semelhantes aos vários modelos estudados, tais resultados não garantem que o processo fundamental envolvido para a obtenção de tais parâmetros sejam equivalentes .

Além do estudo apresentado, avaliamos que a obtenção da estrutura tetraédrica de nanopartículas  $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$  e a imagem de densidade de carga do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO), mostram que a densidade de carga está localizada sobre o defeito S-S-S. Com base nesta observação, **concluimos que a distribuição de carga não é isotrópica. Isso sugere que surfactantes não serão igualmente adsorvidos sobre a superfície das nanopartículas, i.e, a cobertura não é homogênea, mas uma função da direção cristalina.**

Além da orientação da adsorção de moléculas, a não homogeneidade de carga e a assimetria da estrutura de blenda do CdS acarretam na presença de dipolos orientados na direção [111]. Com base nos resultados mostrados, verificamos que o momento de dipolo, devido aos átomos superficiais, é uma ordem de grandeza maior que o devido à diferença no número de átomos por plano, no entanto, este último possui um alcance de atuação maior que o momento de dipolo superficial, assemelhando-se ao campo Schottky. Este último efeito é responsável pela

**interação de nanopartículas mais distantes e o primeiro, com grande momento de dipolo, mantém a estrutura coesa e auto-organizada.** Desta maneira, salienta-se a relevância da criação dos momentos de dipolo decorrentes das superfícies, e não devido à nanopartícula volumétrica, na formação de superestruturas.

Por fim, uma outra estrutura auto-organizada foi estudada por nós, a super-estrutura cúbica de nanopartículas de CdS. Nós propomos que **a simetria tetraédrica da nanopartícula e a conseqüente presença de um dipolo elétrico no eixo [111] é o agente responsável pelo empacotamento cúbico.** Desta maneira, existe um dipolo elétrico para cada eixo [111], em analogia ao momento de dipolo gerado pela eletroafinidade nos átomos de Cd e S nas estruturas do tipo blenda. Com base neste modelo, calculamos que as nanopartículas tetraédricas possuem uma separação de 1,36nm. Esta estimativa concorda bem com a separação de 2nm medida por Jang *et al* [180].

Assim, consideramos que o momento dipolar devido à diferença no número de átomo dos planos da nanopartícula e a relaxação da superfície são os principais agentes de formação da rede cúbica auto-organizada com a nanopartícula tetraédrica como a base.

## CONCLUSÃO

Esta tese apresenta uma avaliação rigorosa dos diferentes modelos utilizados, atualmente, como protótipos de uma nanopartícula semicondutora, e sugere um protocolo àqueles que possuem a intenção de utilizar ferramentas computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade.

Inicialmente, estudamos estruturas bem conhecidas na literatura para ganhar experiência e avançar na investigação das nanopartículas. Apesar da utilização de configurações simples, nosso estudo apresentou resultados originais que corroboram com os valores das propriedades físicas dos sistemas (como modos de vibração, estrutura eletrônica e identificação da estrutura mais provável) e que contribuem para o entendimento da origem de fenômenos físicos cujas explicações ainda apresentavam lacunas na literatura, como o espalhamento Raman LO em InP(110) e a auto-organização das nanopartículas em superestruturas.

Neste trabalho, vários sistemas foram estudados atendendo experimentos específicos. Primeiramente, investigamos a interação do ácido vinilacético (VAA)  $C_4H_6O_2$  e do ácido acrílico (AAc)  $C_3H_4O_2$  com a superfície de silício (001). Calculamos a energia total e verificamos que o modelo dissociativo de adsorção é energeticamente mais favorável que as demais estruturas testadas. Além disso, o sistema molecularmente adsorvido corresponde a uma configuração metáestável. Tal verificação também é corroborada pelo cálculo do caminho de reação, que apresenta uma barreira de 150K para a adsorção molecular e de 50K para a adsorção dissociada. Por fim, comprovamos que a adsorção de uma segunda molécula é tão provável quanto à adsorção de uma única molécula. Estas conclusões anteriores e os modos de vibração calculados estão de acordo com o

encontrado experimentalmente por Hwang *et al* [37].

Além dos dados que visavam a constatação dos indícios experimentais, nós apresentamos imagens de microscopia de tunelamento (STM) teóricas e uma análise das mudanças na estrutura eletrônica do silício sob a adsorção de VAA e de AAc para subsidiar posteriores resultados experimentais. O espectro de densidade de estados (DOS) sugere que a superfície de silício é passivada pela adsorção das moléculas. Também verificamos que a adsorção das moléculas induz novos estados de superfície logo abaixo do nível de Fermi.

Uma observação relevante é a semelhança dos resultados obtidos para a adsorção das moléculas de VAA e de AAc, mostrando que a alongação da cadeia orgânica não afeta decisivamente a interação do grupo carboxílico com o substrato de silício. Por isso, consideramos o AAc como um protótipo para esta classe de moléculas orgânicas.

Em seguida, apresentamos um estudo acerca da adsorção da molécula orgânica ciclopenteno em superfície semicondutora de fosfato de índio InP(001). Primeiramente, determinamos que a configuração mais provável de adsorção da primeira molécula de ciclopenteno na superfície InP(001)-2x4 dímero-misto é representada pela molécula do tipo cis adsorvida no dímero-misto, com uma energia de adsorção de -0,28eV. A partir desta estrutura, calculamos o Espectro de Reflectância Anisotrópica (RAS) deste sistema e realizamos um estudo do deslocamento dos níveis de caroço. A combinação das medidas de RAS e SXPS e a comparação com cálculos de primeiros princípios indicam que a adsorção do ciclopenteno na superfície de InP(001)-2x4 dímero-misto é entendida da seguinte maneira: a primeira adsorção ocorre no dímero-misto In-P com geometria da molécula do tipo cis a segunda adsorção ocorre no dímero In-In da segunda camada. A adsorção no dímero In-In só ocorre quando precedido da adsorção no dímero-misto.

Do ponto de vista da física fundamental, descrevemos detalhadamente o processo da adsorção da molécula de ciclopenteno na superfície de InP(001). Verificamos

que a estrutura mais provável do ciclopenteno em InP(001)-2x4 dímero-misto possui uma baixa energia de adsorção em comparação com a adsorção da mesma molécula em Si(001)-2x2 devido à baixa energia de ligação e alta energia de deformação da superfície. Nós caracterizamos os elementos relevantes do processo de adsorção e obtivemos a função que rege a energia de adsorção do sistema, permitindo a avaliação quantitativa das componentes principais que contribuem e inibem a adsorção. Definimos uma equação geral para a adsorção de moléculas cuja extensão não interaja com a superfície:  $E_{ads} = E_{lig} - \Delta E_{Sup} - \Delta E_{mol}$ . Para a condição particular da adsorção do ciclopenteno em InP (001) verificamos que a energia necessária para a molécula relaxar do estado gasoso para o tipo cis é de -2,26eV. Para a adsorção subsequente de uma segunda molécula, a equação anterior pode ser usada. Para o caso simultâneo teríamos:

$$E_{ads} = E_{lig}(sítio1) + E_{lig}(sítio2) - \Delta E_{Sup} - 2\Delta E_{mol}.$$

Em um outro trabalho, realizamos um estudo acerca da origem do espalhamento da luz Raman com modo LO em uma superfície semicondutora InP(110). Investigamos a relação entre a quebra de simetria pela relaxação da rede e a intensidade da luz Raman LO. O parâmetro que relaciona estas duas propriedades é o campo elétrico. Por isso calculamos o potencial elétrico das superfícies estudadas e, a partir dele, as outras variáveis de interesse. O estudo da intensidade do espalhamento Raman com modo LO em amostras de InP livres e adsorvidas resultou na identificação da origem do modo LO usualmente ausentes em semicondutores tetraédricos por questões de simetria. A partir dos cálculos apresentados a contribuição de cada componente do campo elétrico dipolar foi avaliada. Apesar do campo Schottky se estender em 270Å, a amplitude de luz Raman proveniente deste campo possui 2 ordens de magnitude menor do que a amplitude correspondente ao campo gerado por relaxação da superfície e carga parcial.

Após a avaliação dos limites de integração do campo elétrico, através dos gráficos de densidade de carga espacial dos estados envolvidos na transição óptica, concluímos que o valor da intensidade de luz Raman LO espalhado é maior na superfície

livre relaxada do que na superfície adsorvida. Este resultado suporta as medidas experimentais realizadas pelo grupo do Prof. Esser da Technische Universität Berlin e corrobora com o modelo de associação do espalhamento Raman LO ao campo elétrico induzido pela deformação da superfície.

Por fim, são apresentadas as contribuições no estudo da nanopartícula de CdS. Realizamos um estudo comparativo da representação das nanopartículas por pequenas nanopartículas, superfícies planas e aglomerados.

Nossos cálculos, a partir da implementação da dinâmica molecular, apresentaram uma relaxação das superfícies das nanopartículas com 1,3nm com as seguintes tendências de movimentação atômica:

- Superfícies com 3 átomos de S ou Cd com apenas 1 ligação em cada direção [111] tendem a trimerizar.
- Nanopartículas prototípicas de 1.3 nm com superfícies terminadas com apenas um tipo de átomo não se mantêm coesas ou tendem a deformar sua estrutura.
- Superfícies (111) Cd terminadas se deslocam na direção da ligação quebrada e no sentido do interior da nanopartícula formando hexágonos e pentágonos planares.
- Não há barreira de energia e nem os Cd vizinhos estão impedindo um movimento mais intenso na direção (111). A posição planar é a posição final.

Após esta avaliação, discutimos a verificação do deslocamento para o azul (confinamento). As nanopartículas com 1,3nm apresentaram o efeito de confinamento de carga no espectro DOS. Foi possível observar que a faixa proibida principal apresentou um desvio para o azul de 0,7eV.

Além da descrição adequada dos efeitos de confinamento, uma outra grande vantagem da utilização das nanopartículas pequenas como protótipos é a avaliação de um número maior de estruturas com reduzido tempo computacional. Assim, utilizamos esta vantagem para avaliar as configurações testadas sob o ponto de vista energético. Os

resultados dos cálculos mostram que a nanopartícula com menor energia de formação é a  $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$  enquanto a que possui maior energia é a  $\text{Cd}_{16}\text{S}_{19}$ . Salientamos, ainda, que o cálculo da energia de formação das superfícies planas não pode ser usado como um parâmetro que aponta a nanopartícula mais provável. Nas estruturas estudadas verificamos que, superfícies (001) perfeitas possuem uma energia de formação menor que a energia dos planos com vacância. No entanto, a superfície que representa a nanopartícula possui vacância, sendo então, uma configuração de energia de formação maior.

Ao compararmos as nanopartículas pequenas (1,3nm) com as de 2nm, concluímos então, que a modelagem de uma nanopartícula maior pode ser feita pela redução do diâmetro da mesma tomando até o limite em que o protótipo se mantém coeso. Percebemos que, isoladamente, os átomos tendem a se comportar, na nanopartícula grande, da mesma maneira observada nas nanopartículas pequenas. No entanto, a extensividade das propriedades das nanopartículas só acontece quando o par de protótipos menor-maior possuem os mesmo elementos, i.e, os centros de defeitos. Para identificar estes elementos é necessário uma informação adicional das propriedades da nanopartícula. Nós a obtivemos por espectro de densidade de estados eletrônicos. Os espectros mostram que as ligações pendentes criam estados de superfícies dentro da faixa proibida e nas bordas das bandas de condução e valência. Elas contribuem para a redistribuição da ocupação eletrônica e a mudança nas propriedades optoeletrônicas. Os espectros DOS são uma ferramenta útil para identificar níveis de energia e apontar a nanopartícula mais provável de um dado experimento.

Na avaliação de superfícies planas como modelos das nanopartículas verificamos que para a nanopartícula  $\text{Cd}_{28}\text{S}_{19}$ , a comparação da posição de energia dos estados confirma que as propriedades eletrônicas da nanopartícula podem ser a composição das propriedades das várias secções de planos infinitos. As imagens de densidade de carga também mostram a correspondência dos planos com a nanopartícula na distribuição de carga destes estados. No entanto, salientamos que:

- nós precisamos do conhecimento prévio das estruturas que constituem a nanopartícula para a busca de superfícies que contenham estes elementos. Portanto, isso não exclui o cálculo da nanopartícula pequena;
- na tentativa de se obter uma geometria da superfície plana (111) semelhante à nanopartícula  $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$ , foi necessário acrescentar uma vacância de Cd na estrutura e isso acarretou a presença de um nível raso H1 que não existe no espectro da nanopartícula.
- o sucesso do modelamento da divisão da nanopartícula  $\text{Cd}_{28}\text{S}_{19}$  em vários planos depende da concentração da densidade de carga sobre os defeitos da nanopartícula e um isolamento da função de onda em relação à vizinhança. Para a nanopartícula  $\text{Cd}_{19}\text{S}_{28}$ , este isolamento não é eficiente. Assim, a alta periodicidade dos defeitos S-S-S gera uma interferência entre as funções de onda deste centro e, por isso, o estado se torna mais raso, ou seja, se desloca em direção à banda de valência. O estado H1 desta superfície está dentro da banda de valência, adquirindo uma distribuição de carga mais uniforme no cristal.

Além das nanopartículas pequenas e superfícies planas nós estudamos os aglomerados de átomos como representantes das nanopartículas. Pela avaliação das imagens de densidade de carga, nós enfatizamos que o modelamento por aglomerados requer uma localização extrema da função de onda da nanopartícula dos três estados de interesse, H1, H2 e L, em um centro representativo. Caso contrário, esta representação falha pois este modelamento não leva em consideração a distribuição de carga em outras regiões da nanopartícula ao longo do espectro de energia do sistema. Salientamos ainda que, caso o requisito citado seja obtido, o aglomerado deve ser passivado como se este fosse depositado sobre o cristal perfeito.

Finalmente, os modelamentos estudados (nanopartícula pequena, superfície plana e aglomerados) foram comparados com nanopartículas maiores, com 2nm. Verificamos que

a nanopartícula grande possui uma região de superfície ideal cercada por uma borda. Tal geometria não é observada na nanopartícula pequena porque ela é constituída apenas por um elemento que é caracterizado como borda. O posicionamento das cargas sobre os átomos de S das bordas, é muito semelhante ao observado na distribuição de carga referente aos estados da nanopartícula pequena,  $Cd_{19}S_{28}$ , corroborando a utilização deste modelamento. Além disso, verificamos através da intersecção de bandas, a relevância da consideração de todos os planos no mesmo sistema para que as funções de onda características de cada plano interajam entre si. Com relação às superfícies planas, verificamos que densidade de carga relativa ao estado H2 da nanopartícula grande não possui um análogo na representação com superfícies planas.

Os protótipos estudados também foram testados através da caracterização do processo de adsorção da molécula de tiol nestes substratos. Pela avaliação das imagens da diferença de carga e do cálculo dos espectros de densidade de estados eletrônicos, verificamos que, apesar do estado final de distribuição de carga da molécula de tiol e dos dados geométricos apontarem uma semelhança no processo de adsorção nos diferentes modelos estudados, o processo de formação da ligação S-S entre a molécula e o substrato, obedece uma dinâmica diferente.

A adsorção do tiol também foi caracterizada pelos cálculos de energia do sistema. Verificamos que a adsorção da molécula sobre a nanopartícula pequena apresenta uma energia de adsorção maior, em módulo, indicando ser o processo mais estável. A energia de ligação deste modelo é muito próxima ao sistema de superfície plana adsorvido, o que se deve à semelhança do padrão de carga na região superior ao átomo de S adsorvido. A superfície da nanopartícula apresenta um valor positivo no  $\Delta E_{Sup}$ , ou seja, um novo estado, menos energético, é criado devido a adsorção do tiol e os átomos da superfície se deformam para que o sistema se encontre neste novo estado. Já a superfície plana retira a energia proveniente da ligação do substrato com a molécula e deforma seu sistema alcançando um estado de energia maior.

A energia de deformação da molécula de tiol é a mesma para todos os casos estudados. Tal fato é justificado pela semelhança na geometria dos principais elementos da adsorção e pela semelhança no padrão de carga sobre a molécula após a adsorção.

O espectro de densidade eletrônico da nanopartícula pequena adsorvida apresenta um aspecto diferente do obtido para a superfície plana adsorvida. Apesar disso, nossos estudos indicam que algumas propriedades físicas previstas ao utilizarmos estes modelos, podem ser equivalentes como os modos vibracionais e espectro de absorção óptico.

Com base no estudo desenvolvido nesta tese, nós resumimos nossos resultados através da sugestão de um protocolo para o modelamento de uma nanopartícula semicondutora utilizando a teoria do funcional da densidade. Inicialmente é necessário um acúmulo de dados experimentais para avaliar se os níveis de superfície são rasos ou profundos. Caso eles sejam profundos, existe uma chance do modelamento por superfície plana ou aglomerados represente a nanopartícula grande. Se estes níveis forem rasos, o modelamento por aglomerado deve ser descartado e o modelamento por superfície plana pode não ser representativo. Inicia-se então uma busca de configurações cujos estados eletrônicos coincidam com o espectro experimental através da utilização de nanopartícula pequena. Quando os elementos principais da nanopartícula são identificados, deve-se configurar nanopartículas maiores, que permitam a existência de ao menos 2 centros distintos em cada face, ou uma região ideal + borda. Com o conhecimento prévio da reconstrução da nanopartícula, é possível testar modelos mais econômicos, do ponto de vista do tempo e demanda computacionais. Apesar de observarmos propriedades macroscópicas semelhantes aos vários modelos estudados, tais resultados não garantem que o processo fundamental envolvido para a obtenção de tais parâmetros sejam equivalentes .

Além do estudo apresentado, avaliamos que a obtenção da estrutura tetraédrica da nanopartículas calculada  $Cd_{19}S_{28}$  e a imagem de densidade de carga do orbital

molecular mais alto ocupado (HOMO), mostram que a densidade de carga está localizada sobre o defeito S-S-S. Com base nesta observação, concluímos que a distribuição de carga não é isotrópica. Isso sugere que surfactantes não serão igualmente adsorvidos sobre a superfície das nanopartículas, i.e, a cobertura não é homogênea, mas uma função da direção cristalina.

Além da orientação da adsorção de moléculas, a não homogeneidade de carga e a assimetria da estrutura de diamante do CdS acarreta na presença de dipolos orientados na direção [111]. Com base nos resultados mostrados, verificamos que o momento de dipolo devido aos átomos superficiais é uma ordem de grandeza maior que o devido à diferença no número de átomos por plano, no entanto, este último possui um alcance de atuação maior que o momento de dipolo superficial assemelhando-se ao campo Schottky. Este último efeito é responsável pela interação de nanopartículas mais distantes e o primeiro, com alto momento de dipolo, mantém a estrutura coesa e auto-organizada. Desta maneira, salienta-se a relevância da criação dos momentos de dipolo decorrentes das superfícies, e não devido à nanopartícula volumétrica na formação de superestruturas.

Por fim, uma outra estrutura auto-organizada foi estudada por nós, a super-estrutura cúbica de nanopartículas de CdS. Nós propomos que a simetria tetraédrica da nanopartícula e a consequente presença de um dipolo elétrico no eixo  $\langle 111 \rangle$  é o agente responsável pelo empacotamento cúbico. Desta maneira, existe um dipolo elétrico para cada eixo  $\langle 111 \rangle$ , em analogia ao momento de dipolo gerado pela eletroafinidade nos átomos de Cd e S nas estruturas do tipo diamante. Com base neste modelo, calculamos que as nanopartículas tetraédricas possuem uma separação de 1.36nm. Esta estimativa concorda bem com a separação 2nm medida de por Jang *et al* [180]. Assim, consideramos que o momento dipolar devido à diferença no número de átomo dos planos da nanopartícula e a relaxação da superfície são os principais agentes de formação da rede cúbica auto-organizada com a nanopartícula tetraédrica como a base.

Do ponto de vista da Caracterização de Materiais esta tese apresenta resultados

dos cálculos de primeiros princípios de superfícies semicondutoras funcionalizadas com moléculas orgânicas prototípicas e as propriedades inerentes a estes materiais que não são observadas em seus compostos originais. Além disso, esta tese apresenta como contribuição na física fundamental, a identificação da importância do campo dipolar superficial na auto-organização das nanopartículas e da origem do sinal Raman LO em superfícies InP(110). Uma outra contribuição original apresentada nesta tese é a sugestão de um protocolo para a construção de um protótipo de nanopartícula que seja representativa e atenda aos interesses do pesquisador. A utilização deste protocolo para nanopartículas funcionalizadas, compostas por outros semicondutores e a adaptação deste protocolo para nanopartículas metálicas seguem como sugestões para futuros trabalhos.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G. E. Moore, *Electronics* **38**, (1965).
- [2] A. Aviram e M.A. Ratiner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974)
- [3] P.G. Piva, G.A. Di Labio, J.L. Pitters, J. Zikovsky, M. Rezeq, S. Dogel, W.A. Hofer e R. Wolkow, *Nature* **435**, 658 (2005)
- [4] S. Kubatkin, *Nature* **425**, 698 (2003)
- [5] Mc H. Connell, *J. Chem. Phys.* **35**, 508, (1961)
- [6] A. H. Flood, *Science* **306**, 2055, (2004)
- [7] G. P. Srivastava , “Theoretical Modelling of Semiconductor Surfaces”, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, (1999).
- [8] M. Born e J.R. Oppenheimer *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [9] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [11] P. Hohenberg e W Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [12] W. Kohn e L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [13] A. Szabo, Ostlund, N.S., “Modern quantum chemistry:Introduction to advanced electronic structure theory” Mineola:Dover Publ, (1996).
- [14] H. Hellmann *Z. Phys.* **85**, 180 (1933).
- [15] R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56** 340 (1939).
- [16] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley & Sons, Inc. New York, Sixth Edition (1986).
- [17] D.M. Ceperley e B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [18] J.P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [19] B.Y. Tong e L.J. Sham, *Phys. Rev. B* **144**, 1 (1966).
- [20] D.C. Langreth e M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983)
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev A* **38**, 3098 (1988).
- [22] J. P. Perdew, J.A. Chavary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh e C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** 6671 (1992).
- [23] J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademic Verlag, Berlin, 1991)), p. 11.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, (1996).
- [25] S.F. Boys, *Proc. Royal Soc. of London. A* **200**, 1063 (1950)
- [26] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A.

- D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT
- [27] O.K Andersen *Phys. Rev. B* **12** 3060 (1975).
- [28] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51** 846 (1937).
- [29] D.R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494 (1979).
- [30] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** 7892 (1985).
- [31] K. Laasouen, R. Car, C. Lee e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **43** 6796 (1991).
- [32] P. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [33] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **7** 5212 (1973).
- [34] D.J. Chadi e M. L. Cohen, *Phys. Rev B* **8** 5747 (1973).
- [35] H.J. Monkhorst e J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [36] M.D. Pashley, *Phys. Rev. D* **40** 10481 (1989).
- [37] H. Hwang, J.Y. Baik, K. An, S.s. Lee, Y. Kim, C. C. Hwang e B. Kim, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8379 (2004).
- [38] C.W. Tang, S.A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [39] Z. F. Li e E. Ruckenstein, *Nanno Lett.* **4**, 1463 (2004).
- [40] T. Hoare e R. Pelton, *Macromolecules* **37**, 2544 (2004).
- [41] A.M. Hillery, I. Toth, A.J. Shaw, A.T. Florence, *J. Cont. Rel.* **41**, 271 (1996).
- [42] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [43] G. Kresse e J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [44] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [45] G. Mills, H. Jonsson and G. K. Schenter, *Surf. Sci.* **324**, 305 (1995).
- [46] H. Jonsson, G. Mills e K. W. Jacobsen, 'Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions', in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, ed. B. J. Berne, G. Ciccotti and D. F. Coker (World Scientific, 1998).
- [47] R. Marcus, *J.Chem. Phys.* **45**, 4493 (1966).
- [48] M. J. Pilling e P. W. Seakins, in *Reaction Kinetics* (Oxford Science Publications, Oxford, 1995).
- [49] R. Miotto, G. P. Srivastava, e A. C. Ferraz, *Phys. Rev. B* **63**, 125321 (2001).
- [50] G. P. Srivastava, in *The Physics of Phonons* (Adam Hilger, Bristol, 1990).
- [51] R. Miotto, G. P. Srivastava, e A. C. Ferraz, *Phys. Rev. B* **62**, 13623 (2000).
- [52] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (Chemical Rubber Company, Roca Raton, 1995).
- [53] R. Brill and A. Tippe, *Acta Crystallogr.* **23**, 343 (1967).
- [54] E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1578 (1957).
- [55] C. Thierfelder, A. Hermann, P. Schwerdtfeger, e W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B* **74**, 045422 (2006).
- [56] J. Dabrowski and H.-J. Mussig, *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces* (World Scientific, Singapore, 2000)
- [57] P.K. Chowdhury, *Chem. Phys. Let.* **367**, 253 (2003).
- [58] P. Natchigal, K. D. Jordan, A. Smith e H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 148.
- [59] H. Kim e J. Cho, *Phys. Rev. B* **72**, 195305 (2005).

- [60] H. Ikeura-Sekiguchi e T. Sekiguchi, *Surf. Sci.* **433-435**, 549 (1999).
- [61] T. Bitzer, T. Alkumshalie e N. V. Richardson, *Surf. Sci.* **368**, 2002 (1996).
- [62] T. Bitzer e N. V. Richardson, *Surf. Sci.* **369**, 427 (1999).
- [63] A. Lopez, T. Bitzer, T. Heller e N. V. Richardson, *Surf. Sci.* **480**, 65 (2001).
- [64] R. Miotto, G. P. Srivastava e A. C. Ferraz, *Phys. Rev. B* **58**, 7944 (1998).
- [65] R. Miotto, A. C. Ferraz e G. P. Srivastava, *Surf. Sci.* **454-456**, 152 (2000).
- [66] W. R. Fairheller Jr e J. E. Katon, *Spectrochim. Acta* **67**, 2225 (1967).
- [67] R. Miotto, M. C. Oliveira, M. M. Pinto, F. de Lonzep, and A. C. Ferraz, *Phys. Rev. B* **69**, 235331 (2004).
- [68] R. Miotto, G. P. Srivastava e A. C. Ferraz, *Surf. Sci.* **575**, 287 (2005).
- [69] S. Y. Quek, J. B. Neaton, M.S. Hybertsen, E. Kaxiras and S. G. Louie *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 2048 (2006).
- [70] W. Lu, W. G. Schmidt e J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **68**, 115327 (2003).
- [71] A.C. Ferraz, R. Miotto, *Surf. Sci.* **566** 713 (2004)
- [72] W. G. Schmidt *Appl. Phys. A* **75**, 89 (2002).
- [73] F. Bechstedt, B. Adolph and W.G. Schmidt, *Brazilian Journal of Physics* **29**,
- [74] B. Adolph, V. Gavrilenco, K. Tenelsen, F. Bechstedt e H. Del Sole, *Phys. Rev. B* **53**, 9797 (1996).
- [75] B. Adolph, K. Tenelsen, V. I. Gavrilenco e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **55**, 1422 (1997).
- [76] R. Del Sole, in *Photonic Probes of Surfaces*, ed. by P. Halevi (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [77] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by K.-H. Hellwege and O. Madelung. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17, Pt. a and Vol. 22. Pt a III/22a (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [78] W.G. Schmidt e F. Bechstedt, *Surf. Sci.* **409**, 474 (1998)
- [79] M. Shimomura, N. Sanada, Y. Fukuda, P.J. Moller, *Surf.Sci.* **359** L451 (1996).
- [80] C.D. MacPherson, R.A. Wolkow, C.E.J. Mitchell, A.B.McLean, *Phys. Rev. Lett.* **77** 691 (1996).
- [81] W.G. Schmidt, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **54**, 16742(1996).
- [82] W.G. Schmidt, F. Bechstedt, *Surf. Sci.* **360** L473 (1996).
- [83] W.G. Schmidt, *Appl. Phys. A* **65**, 581(1997).
- [84] W.G. Schmidt, N. Esser, A.M. Frisch, e P.Vogt, J. Bernholc, F. Bechstedt, M. Zorn, Th. Hannappel, S. Visbeck, and F. Willig, W. Richter, *Phys. Rev. B* **61**, R16335 (2000).
- [85] J.E. Northrup, S. Froyen, *Mater. Sci. Eng. B* **30** 81 (1995).
- [86] J.L.A. Alves, J. Hebenstreit, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44** 6188 (1991).
- [87] W. G. Schmidt, F. Bechstedt, N. Esser, M. Pristovsek, Ch. Schultz, e W. Richter *Phys.Rev. B* **57**, 596 (1998).
- [88] L. Köhler e G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70**, 165405 (2004).
- [89] H. Lui, R. J. Hamers, *Surf. Sci.* **416**, 354 (1998).
- [90] C. Mailhot e D.L. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 609 (1989).
- [91] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickho□, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaf e L.F. Eastman, *J.Phys. Condens. Matter* **14** 3399 (2002).
- [92] S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, in: *Band Structure Engineering in Semiconductor Microstructures*, Ed. R.A. Abrams and M. Jaros, (Plenum, New York, 1989).
- [93] W.G. Schmidt, F. Bechstedt e G.P Srivastava, *Surf. Sci. Rep.* **25**, 141 (1996).

- [94] R. Goldhahn, A.T. Winzer, A. Dadgar, A. Krost, O. Weidemann e M. Eickho, *Phys. Stat. Sol. A* **204**, 447 (2007).
- [95] L.F. Lastras-Martinez, J.M. Flores-Camacho, A. Lastras Martinez, R.E. Balderas-Navarro, M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 047402 (2006).
- [96] W. Richter in Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 78, Ed. G. Hhler, (Springer-Verlag, Berlin, 1978)
- [97] M. Cardona in Light Scattering in Solids II, Topics in Applied Physics 50, Ed. M. Cardona and G. Gntherodt, (Springer-Verlag, Berlin, 1982)
- [98] F. Schäffler and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **34**, 4017a (1986).
- [99] J. Geurts, *Surf. Sci. Rep.* **18**, 1 (1991).
- [100] W.G. Schmidt, *Surf. Sci. Rep.* **25**, 141 (1996).
- [101] R.H. Williams, D.R.T. Zahn, N. Esser e W. Richter, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 997 (1989).
- [102] D. Zahn, N. Esser, W. Pletschen, J. Geurts e W. Richter, *Surf. Sci.* **168**, 823 (1986).
- [103] N. Esser, H. Mnder, M. Hnermann, W. Pletschen, W. Richter, D.R.T. Zahn, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 1044 (1987).
- [104] C. Mailhiot, C.B. Duke e D.J. Chadi, *Surf. Sci.* **149**, 366 (1985).
- [105] R.F. Pierret, *Semiconductor Fundamentals*, in Molecular Series on Solid State Devices, Second Ed. V.1, Addison Wesley Publishing, 1988.
- [106] Y. Wang , N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95**, 525 (1991).
- [107] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* **91**, 257 (1987).
- [108] Y. Lin, W. Tseng, e H. Chang *Adv. Mater.* **18**, 1381 (2006).
- [109] Y. Wang, Z. Tang, M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marzán, N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2830 (2003).
- [110] A. Hasselbarth, A. Eychmuller, R. Eichberger, M. Giersi, A. Mews, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **97**, 5333 (1993).
- [111] H. S. Zhou, I. Honma, H. Komiyama, J.W. Haus, *J. Phys. Chem.* **97**, 895 (1993).
- [112] H.S. Zhou, H. Sasahara, I. Honma, H. Komiyama, J.W. Haus, *J.W. Chem. Mater.* **6**, 1534 (1994).
- [113] A. Eychmuller, A. Hasselbarth, H. Weller, *J. Lumin.* **53** 113 (1992).
- [114] A. Eychmuller, A. Mews, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 59 (1993).
- [115] M. Braun, S. Link, C. Burda, M. El-Sayed, *Phys. Rev. B* **66**, 205312, (2002).
- [116] D. Mohanta, G.A. Ahmed, A. Choudhury, F. Singh, D.K. Avasthi, G. Boyer, G.A. Stanciu, *Europ. Phys. J.* **35**, 29, (2006).
- [117] J. Travas-Sejdic, H. Peng, R.P. Cooney, G.A. Bowmaker, M.B. Cannell, C. Soeller *Cur. Appli. Phys.* **6**, 562 (2006).
- [118] Chen *Spect. Acta Part A* **65**, 428 (2006).
- [119] J. Zhang , S.P. Song, L.Y. Zhang, L.H. Wang, H.P. Wu, D. Pan, C. Fan
- [120] X.D. Chen, X.B. Wang, L. Liu, D.C. Yang, L. Fan *Anal. Chim. Acta* **542**, 144 (2005).
- [121] L.Y. Wang, L. Wang, L. Dong, G.R. Bian, T.T. Xia, H.Q. Chen *Spect. Acta A* **61** 129 (2005).
- [122] I. Sondi, O. Siiman, S. Koester e E. Matijevic *Langmuir* **16**, 3107 (2000).
- [123] P. Bhattacharya, *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Prentice hall International Edition, New Jersey, 1994, p.37.
- [124] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London, (1857)
- [125] R. Rossetti, J.L. Ellison, J.M. Gibson, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4464 (1984).

- [126] R. Rossetti, R. Hull, J.M. Gibson, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **82**, 552 (1985).
- [127] V. Ladizhansky, G. Hodes e S. Vega, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8505 (1998).
- [128] C.H. Fisher, H. Weller, L. Katsikas, A. Henglein, *Langmuir* **5**, 429 (1989).
- [129] T. Torimoto, H. Nishiyama, T. Sakata, H. Mori e H. Yoneyama *Elect. Soc.* **145**, 1964 (1998).
- [130] L. Spanhel L, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5649 (1987).
- [131] W. Wang, I. Germanenko e M. S. El-Shall *Chem. Mater.* **14**, 3028 (2002)
- [132] Z. Sedaghat, N. Taghavinia, M. Marandi *Nanotechnology* **17**, 3812 (2006).
- [133] W. Xu, Y. Liao e D. L. Akins *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11127 (2002).
- [134] K.M. Choi, K.J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9052 (1994).
- [135] J.P. Spatz, S. Moessmer, C. Hartmann, M. Moller, T. Herzog, M. Krieger, H.G. Boyen, P. Ziemann, B. Kabius, *Langmuir* **16**, 407 (2000).
- [136] H. Ohde, M. Ohde, F. Bailey, H. Kim, e C. M. Wai *Nano Lett.* **2**, 721 (2002).
- [137] J. Koetz, N. Jagielski, S. Kosmella, A. Friedrich, E. Kleinpeter *Colloids and Surfaces A* **288** 36 (2006).
- [138] S. Maenosono, C. D. Dushkin, S. Saita, e Y. Yamaguchi *Langmuir* **15**, 957 (1999).
- [139] Z. Tang, N. A. Kotov, M. Giersig *Science* **297**, 237 (2002).
- [140] L.L. Castro; G.R.R. Gonçalves; K.Skeff Neto; P.C. Morais; A.F. Bakuzis ; R. Miotto; *Phys.Rev. E.* **78** p. 061507, (2008).
- [141] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [142] Y. J. Yang, L. Y. He, e H. Xiang 1023-1935, *Rus. J. Elect.* **42**, 1060 (2006).
- [143] F. Antolini , A. Ghezelbash , C. Esposito , E. Trave , L. Tapfer , B.A. Korgel *Mat. Let.* **60** 1095 (2006).
- [144] E. Caponetti, D.C. Martino, M. Leone, L. Pedone, M. L. Saladino, V. Vetri *J. Col. Interf. Sci.* **304** 413 (2006).
- [145] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. A. Barnakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V.R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R.V. Belosludo, V. Sundararajan e Y. Kawazoe, *Nature Mat.* **3**, 99 (2004).
- [146] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).
- [147] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [148] H.M. Schmidt, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **129**, 615 (1986).
- [149] A.I. Ekimov, A.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Onushchenko, S.K. Shumilov, *Solid State Commun.* **69**, 565 (1989).
- [150] G.T. Einevoll, *Phys. Rev. B* **45**, 3410 (1992).
- [151] N.A. Hill, K.B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **100**, 2831 (1994).
- [152] P.E. Lippens, M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **39**, 10935 (1989).
- [153] M.V. Rama Krishna, R.A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **95**, 8309 (1991).
- [154] A. Tomasulo, M.V. Ramakrishna, *J. Chem. Phys.* **105**, 3612 (1996).
- [155] A. Mizel, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **56**, 6737 (1997).
- [156] S.-Y. Ren, S.-F. Ren, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1327 (1998).
- [157] K. Leung, K.B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **110**, 11012 (1999).
- [158] K. Eichkorn, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 235 (1998).
- [159] W. Andreoni, A. Curioni, H. Grönbeck *Int. J. of Quant. Chem.* **80**, 598 (2000)
- [160] J-H Wang, e M. C. Lin, *J. Phys. Chem. B* **109**, 20863 (2005).
- [161] V. Bertin et al. *Journal of Molecular Structure: Theochem* **796**, 243 (2006)
- [162] K-H Cho, J. Choo, e S-W Joo, *Spect. Acta Part A* **61** 1141 (2005).

- [163] C.H. Chung, H.W. Yeom, B.D. Yu, e I.W. Lyo, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 36103 (2006).
- [164] F.B. de Mongeot, A. Toma, A. Mole, S. Lizzit, Petaccia e A. Baraldi, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 56103 (2006).
- [165] D. Diaz, J. Robles, T. Ni, S. Castillo-Blum, D.Nagesha, O. Alvarez-Fregoso e N. A. Kotov *J. Phys. Chem. B* **103**, 9859 (1999).
- [166] S. Ossicini e E. Degoli, F. Iori, E. Luppi, and R. Magri, G. Cantele, F. Trani, e D. Ninno *App. Phys. Lett.* **87**, 173120 (2005).
- [167] L. Pizzagalli, G., Galli *Mat. Sci. and Eng.* **B96**, 86 (2002).
- [168] J.Y. Raty , G. Galli *J. of Elect. Chem.* **584**, 9 (2005).
- [169] J. Joswig, . Springbord, G. Steifert *J. Phys. Chem. B* **104**, 2617 (2000).
- [170] M. Pristovsek, S. Tsukamoto, A. Ohtake, N. Koguchi, B.G. Orr , W.G. Schmidt, J. Bernholc *Phys. Stat. Sol (b)* **240**, 1, 91 (2003).
- [171] F.Fuchs, W.G. Schmidt, F.Bechstedt *J. Phys. Chem. B.* **109**, 17649 (2005).
- [172] X. Y. Cui, B. Delley, A. J. Freeman, e C. Stampfl *J. Appl. Phys.* **101**, 103917.
- [173] X.Y. Cui, J.E. Medvedeva, B. Delley, A. J. Freeman, N. Newman e C. Stampfl *Phys. Rev. B* **95**, 256404 (2005).
- [174] P. Sonnet e L. Stauffer *Progress in Surf. Science*, **81** 444 (2006).
- [175] G.Amarendra, K.L.Narayanan, G. Venugopal Rao, B.Viswanathan,K.G.M Nair, K.P. Vijayakumar *J. Appl. Phys.* **84**, 4448 (1998).
- [176] P.P. Favero e J.M.R. Cruz *Europ. Phys. J.***47**,363 (2005).
- [177] J.R. Sachleben, E. Wooten , L. Emsley, A. Pines, V. L. Colvin, A.P. Alivisatos *Chem. Phys. Lett.* **198**, 431 (1992)
- [178] S. Shanbhag, S e N. Kotov, *J. Phys. Chem. B*, **110**(25), 12211, (2006).
- [179] S. Shanbhag, S e N. Kotov, *J. Phys. Chem. B*, **110**(25), 12211, (2006).
- [180]E.Jang, S.Jun, Y.Chung, L.Pu *J. Phys. Chem. B* **108**, 4597 (2004).