



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ARILSON COSTA ALVES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS
DE FILMES FINOS DE β -PbO₂**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ilha Solteira

Outubro de 2016

ARILSON COSTA ALVES

**ESTUDO DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
FILMES FINOS DE β -PbO₂**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus Ilha Solteira-UNESP, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Especialidade: Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. JOÃO M. MARQUES CORDEIRO

Ilha Solteira

Outubro de 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

A474p Alves, Arilson Costa.
Propriedades estruturais e eletrônica de filmes finos de β -PbO₂ / Arilson
Costa Alves. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
64 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia de
Materiais , 2016

Orientador: João Manuel Marques Cordeiro
Inclui bibliografia

1. β -PbO₂. 2. Filmes finos. 3. Estrutura e propriedades eletrônicas .



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

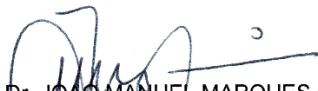
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

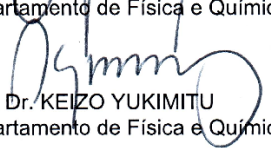
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudos de Estrutura e Propriedades Eletrônicas de Filmes Finos de B-PbO₂

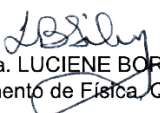
AUTOR: ARILSON COSTA ALVES

ORIENTADOR: JOAO MANUEL MARQUES CORDEIRO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JOAO MANUEL MARQUES CORDEIRO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. LUCIENE BORGES SILVA
Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos

Ilha Solteira, 03 de novembro de 2016

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pequeno filho Pedro Augusto Alves Costa. Que este registro um dia sirva-lhe de inspiração para os estudos. Dentre as coisas que mais desejo, uma delas é que você seja um homem inteligente e culto, mas principalmente um 'homem bom'.

Agradecimentos

Aos meus familiares, em especial à minha mãe, minha esposa e meus irmãos que sempre me apoiaram em minhas escolhas pessoais, profissionais e acadêmicas;

Aos meus amigos Prof. Dr. Jair Pereira de Melo Junior da Universidade de Rio Verde Goiás e Prof. Dr. Roberto Barcelos Souza da Universidade Estadual de Goiás, os quais confiaram suas indicações para minha aceitação neste programa de pós-graduação;

Em especial ao meu orientador Prof. Dr. João Manuel Marques Cordeiro pelo fácil acesso, pela confiança em orientar-me, pela maestria com a qual ouve dúvidas, explica, ensina e transmite tranquilidade. Que fique registrado o meu apreço pelo professor, orientador e amigo.

Resumo

O chumbo, em função de sua alta resistividade é mau condutor de eletricidade, sendo classificado como um metal semiconductor. Já os seus óxidos são muito utilizados na confecção de baterias automotivas, pelo seu comportamento condutor. Dos vários óxidos de chumbo que existem, o dióxido de chumbo (PbO_2) é um dos que mais se destacam devido a suas aplicações. O $\beta\text{-PbO}_2$ é um semiconductor com band gap estreito, que recebeu uma grande atenção ultimamente devido à sua potencial utilização como óxidos condutores transparentes (TCO). Os TCO são compostos que combinam as propriedades normalmente mutuamente excludentes da transparência e da condutividade. O desempenho óptico e elétrico dos TCO está intimamente ligado à estrutura de bandas e, desta forma, a distribuição periódica de potencial em um cristal. Neste trabalho procura-se compreender os fundamentos das propriedades elétricas macroscópicas do material $\beta\text{-PbO}_2$ na forma de filmes finos. Para tanto, adotou-se abordagem da mecânica quântica baseada na Teoria do Funcional Densidade (DFT), com potencial híbrido B3LYP, implementada no código CRYSTAL09. Cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados mostram que o band gap de filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ tendem para o gap do material na forma de bulk e cálculos de energia de superfície permitem concluir que sua face mais estável é a (110).

Palavras-chave: DFT, Óxidos de Chumbo, $\beta\text{-PbO}_2$, Filmes finos, TCO, Estrutura de Bandas, Densidade de Estados, Energia de Superfície.

Abstract

Lead, due to its high resistivity, is a poor conductor of electricity and is classified as a semiconductor. On the other hand their oxides are widely used in the manufacture of automotive batteries, because of its conductivity. β -PbO₂ is a narrow band gap semiconductor which received great attention lately due to their potential use as a transparent conducting oxide (TCO). The TCO are compounds which combine transparency and conductivity, properties that normally do not coexist. The optical and electrical performance of the TCO are intimately connected to the band structure and thus the potential distribution in a periodic crystal. This work, seeks to contribute for understanding the fundamentals of macroscopic electrical properties of β -PbO₂ material in the form of thin films. Therefore, it was adopted the quantum mechanics approach based on Density Functional Theory (DFT), with B3LYP hybrid potential, implemented in the CRYSTAL09 code. Band structure and density of states calculation show that the band gap of β -PbO₂ films tend to the bulk band gap. Surface energy calculations permit conclude that its most stable face is the (110).

Keywords: DFT, Lead Oxides, β -PbO₂, thin films, TCO, Band Structure, Density of States, Surface Energy.

Lista de abreviações

LDA: Aproximação da Densidade Local

DFT: Teoria do Funcional da Densidade

HF: Método Hartree-Fock

PW: Conjunto de bases de ondas planas

PP: Pseudopotenciais *ab initio*

GGA: Aproximação de Gradiente Generalizado

B3LYP: funcional com 3 parâmetros de Becke e Lee-Yang-Parr

STO: Orbital tipo Slater

GTO: Orbital tipo Gaussian

MPn: teoria de perturbação de Moller-Plesset

GVB: Generalized Valence Bond

MCSCF: Multi-Configurations Self Consistent Fields

CI: Configuration Interactions

CC: Coupled Cluster theory

HK: Teoremas de Hohenberg-Kohn

KS: Teorema de Kohn-Sham

LCAO: Aproximação de Combinação Linear de Orbitais Atômicos

DOS: Density of States

BS: Band Structure

TCO: Transparent Conducting Oxide

WB-TCO: TCO de band gap largo

NB-TCO: TCO de band gap estreito

DB: Pseudo-potencial Durand-Barthelat

PbO₂: Dióxido de chumbo

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Elementos e suas respectivas operações de simetria.....	30
Tabela 2 - Nomenclatura de Hermann-Mauguin dos elementos de simetria....	31
Tabela 3 - Relação entre sistemas cristalinos e grupos pontuais. Os elementos marcados em vermelho são denominados elementos básicos e os outros são formados através de combinações possíveis entre eles. Adaptado.....	32
Tabela 4 - Input de filme fino de β -PbO ₂ com 15 camadas e face de exposição (010).....	43
Tabela 5 - Valores de espessura, band gap e nível de Fermi de filmes de β -PbO ₂ face (010) calculados para as diferentes quantidades de camadas.	45

Lista de Figuras

Figura 1 - Uma caixa infinitesimal tridimensional.	16
Figura 2 - Representações de planos cristalográficos com baixos índices de Miller ...	34
Figura 3 - Célula unitária do β -PbO ₂	38
Figura 4 – Sobreposição de planos atômicos de β -PbO ₂ face (010) com (a) 15 camadas, (b) 24 camadas, (c) 33 camadas e (d) 42 camadas.....	40
Figura 5 – Filmes finos modelados pela repetição da estrutura de β -PbO ₂ ao longo dos eixos x e y - (a) 15 camadas; (b) 24 camadas; (c) 33 camadas; (d) 42 camadas.....	40
Figura 6. Espessura vs band gap de filmes de β -PbO ₂ face (010)	46
Figura 7- Estrutura de bandas para filmes de β -PbO ₂ face (010) (a) 15 camadas; (b) 24 camadas. Representação de semicondutores de band gap (c) direto e (d) indireto e suas transições de menor energia. As transições em vermelho e verde indicam absorção de fótons.	46
Figura 8 - Estrutura de bandas para filmes de β -PbO ₂ face (010). (a) 33 camadas; (b) 42 camadas	48
Figura 9 - Band gap de todos os filmes modelados em função do número de camadas	49
Figura 10 - Densidade de estados por átomos para filmes de β -PbO ₂ face (010) - (a) 15 camadas; (b) 24 camadas (tanto para o DOS por átomos como por orbitais, os gráficos das densidades parciais são apresentados em uma escala diferente da do total, de forma a facilitar a visualização das contribuições de cada átomo ou orbital). 50	
Figura 11 - Densidade de estados por átomos calculada para o bulk de β -PbO ₂ . As densidades totais e parciais de estados para β -PbO ₂ . Densidades parciais de estados 6s e 6p do são apresentados em uma escala expandida por um fator de 2 em relação ao dos outros dados.	51
Figura 12 – Diagrama DOS total e parcial para bulk de β -PbO ₂	52
Figura 13 - DOS por orbitais do filme de β -PbO ₂ face (010) com 15 camadas. (a) Orbitais do átomo de chumbo; (b) Orbitais do átomo de oxigênio	53
Figura 14 - DOS por orbitais do filme de β -PbO ₂ face (010) com 24 camadas. (a) Orbitais do átomo de chumbo; (b) Orbitais do átomo de oxigênio	54
Figura 15 - Densidade de estados por átomos para filmes de β -PbO ₂ face (010) - (a) Filme com 33 camadas; (b) Filme com 42 camadas	54
Figura 16 - DOS por orbitais do filme de β -PbO ₂ face (010) com 33 camadas. (a) Orbitais do átomo de chumbo; (b) Orbitais do átomo de oxigênio	55
Figura 17 - DOS por orbitais do filme de β -PbO ₂ face (010) com 42 camadas. (a) Orbitais do átomo de chumbo; (b) Orbitais do átomo de oxigênio	55
Figura 18 - Energia de superfície de filmes de β -PbO ₂ das faces (110), (101), (010) e (001) respectivamente, em função do número de camadas de cada filme.....	57
Figura 19 - Padrões de difração de raios-X obtidos de filmes de PbO ₂ eletro-depositados sobre substrato de carbono em diferentes valores de pH	57
Figura 20 - Padrões de difração de raios-X obtidos de filmes de PbO ₂ eletro-depositados sobre substrato de carbono em diferentes valores de temperatura (pH 1,0)	58
Figura 21 – Esquema de band gap ótico.....	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
3. MECÂNICA QUÂNTICA.....	14
3.1 Significado físico da função de onda Ψ	16
3.2 Estado estacionário	17
3.3 A equação de Schrödinger independente do tempo	18
3.4. Postulados da Mecânica Quântica	20
3.5 Aproximação de Born-Oppenheimer	21
4. QUÍMICA TEÓRICA COMPUTACIONAL	22
4.1 Métodos.....	24
4.2 Aproximação de Hartree-Fock.....	25
5. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE – DFT	26
5.1 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade	28
5.2 Teoria de Grupos em Química do estado sólido	29
5.3 Operações e Elementos de Simetria.....	29
5.4 Grupo de simetria e Grupo Pontual	31
5.5 Grupo de simetria espacial.....	32
6. ESTRUTURAS CRISTALINAS.....	33
6.1 Planos cristalográficos	34
7. O CÓDIGO CRYSTAL.....	35
8. ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES.....	36
9. PbO ₂	37
10. O MODELO DE SLAB	38
11. METODOLOGIA.....	41
11.1 Código de entrada (<i>Input</i>).....	42
12. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
12.1 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados.....	44
12.2 Energia de Superfície	56
13. CONCLUSÕES	59
14. PERSPECTIVAS FUTURAS	60
15. REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

Química quântica molecular e simulação em mecânica quântica de sólidos seguiram por muitos anos caminhos e estratégias substancialmente independentes, com quase nenhuma influência recíproca. Na implementação de seu formalismo e nos esquemas computacionais, começaram por diferentes modelos elementares: o átomo de hidrogênio ou de hélio como, por exemplo, na parametrização do funcional de correlação baseado em cálculos precisos do átomo de He por Colle e Salvetti,¹ ou o gás de elétrons, que é o sistema referência a Aproximação da Densidade Local (LDA) para a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Além disso, se compararmos o cristal real mais simples, como o metal lítio ou cloreto de sódio, com a menor molécula, H₂, a grande complexidade do sistema sólido é suficiente para explicar o atraso de aproximadamente 20 anos ou mais no desenvolvimento das estratégias de simulação *ab initio* de fase sólida.²

A química quântica molecular desenvolveu-se intensamente em muitos aspectos no início da década de 70, quando os cálculos *ab initio* da energia total molecular se tornaram a chave do entendimento do comportamento químico das moléculas, contando com rotinas metodológicas bem estabelecidas, incluindo o uso das funções Gaussianas como conjunto de bases, sofisticadas aproximações para a função de onda, e gradientes analíticos para a otimização geométrica. Programas computacionais, tais como IBMOL³ E GAUSSIAN70,⁴ foram disponibilizados para a comunidade científica, e muitas propriedades moleculares puderam ser preditas com excelente precisão, apesar de grandes limitações iniciais envolvendo a eficiência dos algoritmos e o dimensionamento dos sistemas que restringiam a aplicabilidade dos métodos *ab initio* a pequenas moléculas com conjuntos de base relativamente pequenos.

A abordagem para solucionar problemas no estado sólido foi completamente diferente e coincidiu essencialmente com avanços em física do

estado sólido, a qual, naquele tempo, estava focada na compreensão das propriedades fundamentais tais como a estrutura de bandas, a massa efetiva, a forma da superfície de Fermi e sua relação com o comportamento elétrico dos materiais ou na interpretação de espectros de excitação. Trabalhos populares de Bassani⁵ e Moruzzi et al.⁶ documentam bem o estado-da-arte em simulação do estado sólido durante este período.

Tentativas preliminares de introduzir uma visão quântico-mecânica dentro da modelagem do estado sólido data do final dos anos 60 através da generalização das equações de Hartree-Fock (HF) para sistemas cristalinos com um conjunto de bases local. Estas foram, na maioria dos casos, apenas equações formais ou soluções parciais para alguns dos muitos problemas computacionais implícitos nestas equações.

Somente no início dos anos 70, Ewema e colaboradores,^{7,8} estavam aptos a executar plenamente cálculos *ab initio* de todos os elétrons para um composto cristalino com um conjunto de bases local, obtendo resultados razoavelmente bons para as energias de ligação e parâmetros de rede do diamante, nitrito de boro, e alguns outros sistemas. Algoritmos *ab initio* confiáveis, capazes de calcular não somente a estrutura de bandas, mas também energias de ligação relativamente precisas, equilíbrio geométrico, e propriedades elásticas foram rapidamente implementadas depois de 1980.

O CRYSTAL⁹ foi o primeiro código periódico *ab initio* a ser distribuído para a comunidade científica no início de 1989. Mais tarde, a evolução neste campo foi rápida, e agora muitos códigos *ab initio* estão disponíveis para os usuários.

Atualmente, as simulações de sistemas infinitos dependem de um conjunto de estratégias e métodos, diferentes em muitos aspectos. Um breve sumário dos principais “ingredientes” da “receita” do código para simulação no estado sólido inclui:²

1. **O Modelo.** Muitos modelos diferentes podem ser propostos para a simulação de uma propriedade física ou um fenômeno químico. Por exemplo, um defeito pontual em um sistema cristalino pode ser simulado ou por um cluster finito com um defeito no centro, e supondo que o cluster

é grande o suficiente e os efeitos de borda são pequenos, ou com a abordagem de uma super-célula periódica, com defeitos repetidos periodicamente de tal maneira que as interações defeito-defeito sejam pequenas, ao passo que a super-célula seja suficientemente grande.

2. **O Hamiltoniano.** Apesar de que muitos cálculos periódicos são realizados com referência ao DFT, o debate sobre o funcional mais apropriado para o uso em diferentes sistemas e propriedades ainda está em aberto, variando de LDA (que ainda é o mais utilizado em estado sólido) até várias aproximações generalizadas de gradiente (GGA) e formulações e esquemas híbridos como o funcional B3LYP. Em alguns casos, o método de Hartree-Fock ainda é o preferido.

3. **O Conjunto de bases.** Códigos baseados em ondas planas, funções locais e associadas (funções locais em esferas atômicas, ondas planas em interstícios) ou conjunto de bases numéricas estão disponíveis.

4. **Os esquemas computacionais.** Em geral, em todas as suas variedades, tais como a direção ou a representação do espaço recíproco, todos os elétrons versus a formulação de pseudo-potenciais, e cálculos analíticos de elementos de matriz versus cálculos numéricos e integrais relevantes.²

Este trabalho apresenta um estudo teórico sobre a estrutura e as propriedades eletrônicas do β -PbO₂ modelados na forma de filmes finos. A pesquisa foi realizada via métodos da química quântica computacional, com a utilização da teoria do funcional da densidade (DFT) e do funcional híbrido B3LYP. Na descrição dos átomos de Pb utilizou-se um semipotencial que explicita apenas os quatro elétrons de valência, enquanto que para o O foi utilizado um conjunto de bases de oito elétrons.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho adotamos um conjunto de métodos e técnicas que entendemos adequado para o estudo da estrutura e das propriedades eletrônicas de filmes finos de β -PbO₂ com o objetivo de avaliar a potencialidade deste material ser utilizado com um óxido condutor transparente. Os TCO em sido largamente utilizados pela indústria na fabricação de dispositivos optoeletrônicos diversos, tais como células solares e, atualmente, o óxido de índio é o material padrão para este fim. Devido à grande demanda e o alto custo da matéria-prima, busca-se outros materiais que possam substituí-lo em eficiência e menor custo.

Importantes propriedades macroscópicas dos materiais estão intimamente ligadas às suas características geométricas microscópicas e distribuição eletrônica. A fim de investigar essas propriedades será feita a análise de estrutura de bandas e densidade de estados para cada filme. A dependência do band gap dos filmes e a energia de superfície com espessura e face de exposição será avaliada.

3. MECÂNICA QUÂNTICA

A forma como os elétrons e outras partículas microscópicas apresentam comportamento tanto corpuscular como ondulatório indica que os elétrons não obedecem à mecânica clássica. A mecânica clássica foi formulada a partir do comportamento observados de objetos macroscópicos e não se aplica a partículas microscópicas. O tipo de mecânica à qual obedecem os sistemas microscópicos denomina-se mecânica quântica, dado que a característica principal desta mecânica é a quantização da energia. As leis da

mecânica quântica foram postuladas por Heisenberg, Born e Jordan em 1925 e por Schrödinger em 1926.

Em mecânica quântica, o estado de um sistema está definido por uma função matemática Ψ (*psi maiúscula*) chamada função de estado ou função de onda. Em geral, a função de estado é uma quantidade complexa; isto é, $\Psi = f + ig$, onde f e g são funções reais das coordenadas do tempo e $i \equiv \sqrt{-1}$. A função de estado é um objeto matemático abstrato, mas veremos mais adiante que Ψ está relacionada com quantidades fisicamente mensuráveis.

Para um sistema com n partículas, a mecânica quântica postula que a equação que governa como Ψ muda com t é:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \right) - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_n^2} \right) + V\Psi \quad (1)$$

Nesta equação $\hbar$ (h barra) é a constante de Planck dividida por 2π ,

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

Onde, $i \equiv \sqrt{-1}$; $m_1, \dots, m_n$ são as massas das partículas $1, \dots, n$; x_1, y_1, z_1 são as coordenadas da partícula 1 e V é a energia potencial do sistema. Já que a energia potencial é a energia devida à posição das partículas, V é função de suas coordenadas.

O conceito de função de estado Ψ e a equação (1) foram apresentadas pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961) em 1926. A equação (1) é a equação de Schrödinger dependente do tempo. Schrödinger foi inspirado pela hipótese de de Broglie para buscar uma equação matemática que se parecesse às equações diferenciais que governam o movimento ondulatório e que tivesse soluções que resultassem os níveis de energia de um sistema quântico. Usando a relação de de Broglie $\lambda = \frac{h}{p}$ e alguns argumentos possíveis, Schrödinger propôs a equação (1) e a relativa equação (7) independente do tempo, que será apresentado adiante.¹⁰

3.1 Significado físico da função de onda Ψ

A princípio, Schrödinger concebia a função Ψ como a amplitude de algum tipo de onda associada ao sistema. A interpretação correta de Ψ foi dada por *Max Born* em 1926. Born postulou que $|\Psi|^2$ fornece a densidade de probabilidade de encontrar as partículas em um dado lugar do espaço. Supondo que um sistema de uma partícula tenha a função de estado $\Psi(x, y, z, t')$ em um tempo t' , considere-se a probabilidade de que uma medida da posição da partícula em um tempo t' encontre a partícula com suas coordenadas x, y e z dentro dos intervalos infinitesimais x_a e $x_a + dx$, y_a e $y_a + dy$ e z_a e $z_a + dz$, respectivamente. Esta é a probabilidade de encontrar a partícula dentro de uma caixa infinitesimal centrada no ponto (x_a, y_a, z_a) e com lados dx, dy e dz . (Figura 1)

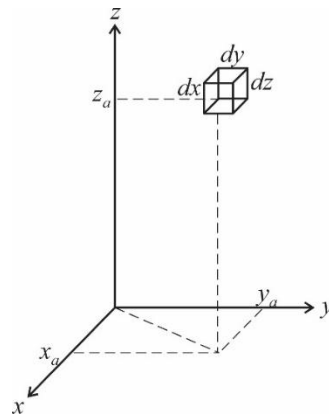


Figura 1 - Uma caixa infinitesimal tridimensional.¹⁰

O que Born postulou é que esta probabilidade vem dada por

$$\begin{aligned} \Pr(x_a \leq x \leq x_a + dx, y_a \leq y \leq y_a + dy, z_a \leq z \leq z_a + dz) = \\ = |\Psi(x_a, y_a, z_a, t')|^2 dx dy dz \quad (2) \end{aligned}$$

onde o lado esquerdo da igualdade em (2) representa a probabilidade de que a partícula se encontre na caixa da Figura 1.

3.2 Estado estacionário

Em geral, o valor de $|\Psi(x, y, z, t')|^2$ em um ponto particular também varia com o tempo. Mas, se a partícula estiver em um estado de energia definida, tal como um elétron em um átomo em um nível definido de energia, o valor de $|\Psi|^2$ em cada ponto é *independente* do tempo. Como a distribuição de probabilidade de uma partícula em tal estado não varia com o tempo, um estado com energia definida é chamado de estado estacionário.

Tais estados são extremamente importantes na mecânica quântica. É possível um átomo estar em um estado que não corresponda a nenhuma dessas funções de onda de estados estacionários e que não tenha uma energia definida. Porém, a função de onda para qualquer estado sempre pode ser escrita como uma combinação de funções de onda de estados estacionários.

Para uma partícula em um estado de energia definida E , a função de onda dependente do tempo $\Psi(x, y, z, t')$ pode ser escrita como um produto de uma função independente do tempo $\psi(x, y, z)$ por uma simples função do tempo:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{+\frac{iEt}{\hbar}} \quad (4)$$

Portanto, para o cálculo da função de distribuição de probabilidade $|\Psi|^2$ obtida a partir da Equação (4), devemos realizar o produto de Ψ pelo seu complexo conjugado Ψ^* , tal como :

$$\Psi^*(x, y, z, t) = \psi^*(x, y, z) e^{+\frac{iEt}{\hbar}} \quad (5)$$

Logo,

$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 = \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} &= \psi^*(x, y, z) \psi(x, y, z) e^{+\frac{iEt}{\hbar}} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \\ &= \psi^*(x, y, z) \psi(x, y, z) e^0 = |\psi(x, y, z)|^2 \end{aligned}$$

Como $|\psi(x, y, z)|^2$ não depende do tempo, a Equação (6) indica que o mesmo deve ser verdade para uma função de distribuição de probabilidade $|\Psi(x, y, z, t)|^2$. Isso justifica a aplicação da expressão “estado estacionário” a um estado de energia definida.¹¹

3.3 A equação de Schrödinger independente do tempo

Para um átomo ou molécula isolados, as forças que atuam dependem somente das coordenadas das partículas carregadas do sistema e são independentes do tempo; considerando que a equação de Schrödinger dependente do tempo possui soluções na forma $\Psi(x_1, \dots, z_n, t) = f(t) \psi(x_1, \dots, z_n)$, onde ψ (psi minúscula) é uma função das $3n$ coordenadas das n -partículas e f é uma certa função do tempo.

Para um sistema unidimensional com uma só partícula, com V independente do tempo, a Equação (1) se converte em

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (7)$$

Pretende-se as soluções de (7) que tenham a forma

$$\Psi(x, t) = f(t) \psi(x) \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi}{dx^2} \quad \text{e} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \psi(x) \frac{df}{dt}.$$

Substituindo em (7) e dividindo por $f\psi = \Psi$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} \equiv E \quad (9)$$

onde o parâmetro E se define como $E \equiv -\left(\frac{\hbar}{i}\right) \frac{f'(t)}{f(t)}$.

Da definição, E é igual a uma função que depende somente do tempo e portanto é independente de x . Assim, (9) mostra que $E = -\left(\frac{\hbar}{2m}\right) \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} + V(x)$, que é somente função de x e independente de t . Portanto, E é tanto

independente de t como independente de x e, assim, deve ser uma constante. Como a constante E tem as mesmas dimensões de V , tem dimensão de energia. De fato, a mecânica quântica postula que E é a energia do sistema.

A equação (9) dá $\frac{df}{f} = -\left(\frac{iE}{\hbar}\right) dt$, que integrada é $\ln f = -\frac{iEt}{\hbar} + c$. E assim, $f = e^c e^{-iEt/\hbar} = Ae^{-iEt/\hbar}$, onde $A \equiv e^c$ é uma constante arbitrária. A constante A pode ser incluída como parte de $\psi(x)$ em (8).¹⁰

Logo,

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (10)$$

A equação (9) também será

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (11)$$

Generalizando para o caso tridimensional:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right] + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

Ou, introduzindo o operador Laplaciano:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi$$

Ou ainda, introduzindo o operador Hamiltoniano:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

3.4 Postulados da Mecânica Quântica

A mecânica quântica pode ser formulada a partir de vários formalismos matemáticos e um conjunto de postulados. Os postulados são adotados por considerável parte de textos básicos de mecânica quântica. A seguir descrevem-se os postulados da mecânica quântica, conforme Levine:¹²

- **Postulado 1 – Descrição do Estado de um Sistema Físico** - O estado de um sistema é descrito por uma função complexa $\psi(q, t)$ das coordenadas de todas as partículas do sistema e do tempo. Esta função, chamada função de estado ou função de onda, contém toda a informação que se pode determinar sobre o sistema.

- **Postulado 2 – Descrição das Quantidades Físicas** - A cada observável físico corresponde um operador Hermitiano linear. Para encontrar este operador escreve-se a expressão mecânico-clássica para o observável, em termos de coordenadas cartesianas e momento linear e então troca-se cada coordenada x pelo operador $x \cdot$ e cada componente p_x do momento por $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

- **Postulado 3 – Medida das Quantidades Físicas** - Os únicos resultados possíveis em uma medida de uma quantidade física A são os autovalores do observável correspondente A .

- **Postulado 4 – Probabilidade das medidas** - A probabilidade de obtermos um dado resultado em uma medida de A é determinada em termos das autofunções do operador A . Essas autofunções formam um conjunto completo.

- **Postulado 5 – Valor Médio** - Se $\psi(q, t)$ é a função de estado normalizada de um sistema no tempo t , então o valor médio de um observável físico B no tempo t é:

$$\langle B \rangle = \int \psi^* \hat{B} \psi d\tau$$

• **Postulado 6 – Evolução Temporal de um Sistema Físico** - A evolução temporal do estado de um sistema mecânico-quântico não perturbado é governada pela equação de Schrödinger,

$$-i\hbar \frac{d\psi}{dt} = H(t)\psi$$

onde H (operador Hamiltoniano), é o observável associado à energia total do sistema.

3.5 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas com mais do que duas partículas. Simplificações e aproximações são utilizadas para tornar possível a resolução dessa equação. Uma aproximação classicamente utilizada é a de Born-Oppenheimer, que simplifica significativamente a equação de Schrödinger por considerar que não há deslocamento dos núcleos atômicos durante o cálculo. Consiste no desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear, ou seja, a divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do movimento eletrônico.²³

Como a massa do núcleo é muito maior que a dos elétrons, pode-se supor que os elétrons se movem, em média, mais rapidamente que os núcleos. Por esse motivo, o núcleo sente os elétrons como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem o núcleo como se estes estivessem estáticos. Desta forma, os elétrons adaptam-se instantaneamente a qualquer posição dos núcleos e este fato é utilizado como justificativa para se utilizar este tipo de aproximação. Pode-se supor então que um elétron sofrerá um grande deslocamento antes que os núcleos tenham variado apreciavelmente sua posição, o que permite desacoplar os movimentos dos núcleos e elétrons. Assim, a equação de Schrödinger é resolvida, via de regra, para a parte eletrônica considerando-se a posição dos núcleos fixa.^{23,27}

Diversos métodos de resolução da equação de Schrödinger, considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, foram desenvolvidos utilizando o princípio variacional, que estabelece que a energia calculada para uma função de onda tentativa será maior ou igual à energia do sistema no estado fundamental. Se um conjunto de funções de onda tentativa for testado de modo que seja convergente para uma energia mínima, pelo princípio variacional, a função de onda tentativa que fornece a menor energia será equivalente à função de onda que descreve o sistema.¹²

4. QUÍMICA TEÓRICA COMPUTACIONAL

A Química Teórica Computacional é uma área de estudo relativamente nova e em franco desenvolvimento, possuindo dentre outras virtudes, a de atuar como ferramenta de apoio na análise e interpretação de dados experimentais, fornecendo informações que muitas vezes não se podem obter diretamente dos experimentos, ou na previsão de propriedades diversas.¹³ É uma ferramenta importante para estudos da estrutura da matéria e de nanomateriais, física do estado sólido, biofísica e outros campos da ciência relacionados à investigação das estruturas eletrônicas dos compostos.¹⁴

Atualmente, está bem estabelecido que os materiais são constituídos de átomos, entidades cujas propriedades dependem do arranjo e de forças envolvidas entre partículas subatômicas como elétrons, prótons e nêutrons, e de moléculas, aglomerados desses átomos. Portanto, as diferentes formas de manifestação da matéria podem ser interpretadas como consequência do comportamento das partículas microscópicas que a constituem. A aplicação de modelos teóricos para representar e manipular a estrutura de moléculas, estudar reações químicas e estabelecer relações entre a estrutura e propriedades da matéria constituem o domínio de atuação da química computacional.¹⁵

A química computacional pode ser dividida em dois grandes ramos: mecânica molecular e cálculos *ab initio*. Ambos seguem um padrão em seus cálculos:¹⁶

- i. a partir de uma proposta inicial para o arranjo de átomos formadores da estrutura do material sob investigação, calcula a energia associada a este sistema;
- ii. considerando o gradiente de energia – através de derivadas desta grandeza em função das posições ocupadas pelos átomos – otimiza geometricamente a estrutura eletrônica para um nível mínimo de energia próximo ao proposto inicialmente e;
- iii. com a estrutura eletrônica otimizada, calcula as frequências vibracionais dos aglomerados atômicos, o que permite a predição de várias outras propriedades que, assim como as frequências de vibração, dependem da segunda derivada da energia.

No final da década de 60, visando representar a matéria de maneira mais completa e quantitativa, os fundamentos da física clássica e quântica começaram a ser implementados com o objetivo de descrever sistemas e processos de interesse para a química, bem como transpor limitações da ciência da época em relação à determinação de propriedades eletrônicas como potencial eletrostático, momento de dipolo elétrico, cargas formais e propriedades espectroscópicas.¹⁵ Neste ponto, tem início a contribuição do pesquisador John A. Pople, que vislumbra que a sinergia entre facilidades computacionais e programas eficientes desempenharia um papel importante no desenvolvimento da pesquisa química. Inicia-se então um trabalho meticuloso e consistente para construir o suporte necessário para que a química quântica produza resultados.¹⁷

Pesquisadores como Allinger, Dewar, Khon, Pople, Stewart e Zerner, entre outros, empenharam-se no desenvolvimento e implementação de teorias e programas de computador, tornando-as acessíveis à comunidade química de uma forma geral. Com isso, surgiu um novo campo de atuação dos químicos, caracterizado como química computacional e modelagem molecular.

O reconhecimento desta nova área de pesquisa pelo mundo científico veio com o prêmio Nobel em química de 1998, concedido a John Pople e Walter Kohn pelas contribuições no desenvolvimento da química computacional e modelagem molecular.¹⁷ Também em 2013, o prêmio Nobel de química foi outorgado a três cientistas, Martin Karplus, Michael Levitt e Arieh Warshel pelo desenvolvimento de um conjunto de métodos e programas computacionais que permite o estudo detalhado de reações químicas em sistemas macromoleculares, das interações entre átomos e moléculas e de como eles se movem em tais sistemas.¹⁸ Um outro avanço que disseminou o uso de cálculos teóricos foi o surgimento da Internet, marcante principalmente por facilitar a divulgação de conhecimento muito rápido, consultas online de bancos de dados e acesso a revistas científicas.¹³

4.1 Métodos

Os métodos teóricos da química molecular podem ser divididos em três grupos: métodos clássicos, semi-empírico e *ab initio*, sendo o primeiro método fortemente baseado em princípios da mecânica clássica e os dois seguintes em métodos quânticos. As definições destes termos são úteis para se compreender a utilização das técnicas computacionais para a química:²⁰

- Mecânica molecular – técnica que utiliza a física clássica e campos de forças empíricos ou semi-empíricos para explicar e interpretar o comportamento de átomos e moléculas;
- Semi-empírico – técnica que utiliza aproximações empíricas (dados experimentais) que serão inseridos em modelos matemáticos;
- *ab initio* - (termo latino para a expressão “de primeiros princípios”) um grupo de métodos nos quais a estrutura molecular pode ser calculada utilizando apenas a equação de Schrödinger, os valores das constantes físicas fundamentais e o número atômico dos átomos presentes.²⁰

De modo geral, a escolha do método depende das propriedades que se deseja avaliar, da precisão desejada e da capacidade computacional disponível para a realização dos cálculos.²¹ Todo método que se propõe a resolver a equação de Schrödinger para um dado sistema de muitos corpos necessita, obrigatoriamente, fazer uso de aproximações.

Dentre as aproximações mais utilizadas nos métodos *ab initio*, que é o método usado neste trabalho, os mais populares são: Hartree-Fock, teoria de perturbações de Moller-Plesset, interação de configurações e *couple cluster*. Cada um destes métodos utiliza diferentes variantes teóricas em função da propriedade e/ou do material que tem em vista estudar.³³

É comum considerar-se como primeiro cálculo de química quântica o realizado por W. Heitler e F. London sobre a molécula de H_2 , em 1927. O cálculo foi mais tarde melhorado pelos químicos J.C. Slater e L. Pauling, dando origem ao Método de Ligação de Valência, no qual se dá particular atenção às interações entre pares de átomos, e que está na origem das ideias clássicas sobre ligações entre átomos. Um método alternativo, desenvolvido por F. Hund e R.S. Mulliken, o Método dos Orbitais Moleculares, em que os elétrons se descrevem por funções matemáticas deslocalizadas por toda molécula, é mais capaz de prever propriedades do que o primeiro.³³

4.2 Aproximação de Hartree-Fock

O tipo mais comum de cálculo *ab initio* é conhecido como Hartree-Fock (HF), no qual uma aproximação primária é chamada de aproximação de campo central. Este método não inclui a repulsão coulombiana elétron-elétron em seus cálculos. Este é um cálculo variacional, o que significa que as energias aproximadas calculadas são todas iguais ou maiores que o valor exato da energia. Por causa da aproximação de campo central, as energias calculadas com HF são sempre maiores que o valor exato de energia e tende a um valor limite chamado limite Hartree-Fock.

Uma segunda aproximação em cálculos HF é aquela em que as funções de onda podem ser descritas por alguma forma funcional, a qual apenas é conhecida exatamente para sistemas com poucos elétrons. As funções mais frequentemente utilizadas são combinações lineares dos orbitais tipo Slater (e^{-ax}) ou orbitais tipo Gaussian (e^{-ax^2}), abreviados respectivamente como STO e GTO. A função de onda é composta por combinações lineares de orbitais atômicos, ou mais frequentemente por combinações lineares de funções de base. Por conta desta aproximação, a maioria dos cálculos HF apresenta resultados com energias maiores que o limite Hartree-Fock. O conjunto de bases utilizado é usualmente especificado por uma abreviação, tal como STO-3G ou 6-311++g**.

A maioria destes cálculos começa com um cálculo HF, seguido por primeiras correções para a repulsão elétron-elétron, conhecidas como correlações. Alguns destes métodos são a teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPn, sendo n a ordem da correlação), o método generalized valence bond (GVB), multi-configurations self consistent fields (MCSCF), configuration interactions (CI) e coupled cluster theory (CC). De forma geral, estes métodos são conhecidos como cálculos de correlação.²²

5. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE – DFT

A teoria do funcional da densidade parte do princípio de que as propriedades exibidas por qualquer material emanam de sua estrutura eletrônica, a qual, por sua vez, é determinada pela função de onda do sistema, que se obtém como solução da equação de Schrödinger. Tal solução, porém, não é trivial, e, ainda que seja possível demonstrar matematicamente sua existência, em geral não é conhecida.

O objetivo fundamental da química quântica, por um lado, e da física de estado sólido, por outro, tem sido, precisamente, desenvolver métodos de resolução aproximados, porém suficientemente precisos para resolver essa

equação, o que tem dado lugar a uma gama de métodos que se agrupam em duas famílias: métodos baseados em obter uma aproximação à função de onda do sistema no estado eletrônico de interesse e métodos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), válida, inicialmente, somente para o estado fundamental e que pode ser estendida ao estudo de estados excitados no formalismo dependente do tempo.

Qualquer que seja o caso para se chegar às propriedades químicas e físicas de um sistema de átomos, moléculas e sólidos, necessita-se resolver um problema de muitos corpos utilizando o formalismo desenvolvido pela mecânica quântica. A equação de Schrödinger constitui a base dessa teoria e permite determinar os estados possíveis de um sistema e as suas respectivas energias.

É possível transformar sistemas de muitos elétrons, em um problema solucionável utilizando-se uma aproximação adequada como a teoria de Hartree-Fock (HF), que transforma o problema de n corpos em n problemas de um corpo.⁷ As equações de Hartree-Fock são utilizadas para determinar a energia e a função de onda para o estado fundamental. Mas este método é limitado por não tratar o problema da correlação eletrônica. A teoria do funcional de densidade é um dos métodos criados para tratar esse problema, que tem tido muito sucesso em função de combinar baixo custo computacional com bons resultados. Esta teoria permite estudar sistemas cada vez mais complexos, contribuindo para a compreensão e previsão das propriedades de átomos, moléculas e sólidos.

O método foi inspirado na estratégia de Thomas e Fermi de usar a densidade eletrônica para determinar o estado fundamental de um sistema sem a necessidade de conhecer sua função de onda. A partir dessa tese, Kohn, Hohenberg e Sham, definiram as bases da DFT, que consiste na descrição dos estados eletrônicos de sistemas de muitos corpos em termos da densidade eletrônica do sistema, o que permite o estudo de propriedades elétricas, magnéticas e óticas de grandes sistemas moleculares e de nanomateriais, com baixo custo computacional.

A aplicação da teoria do funcional da densidade em átomos, moléculas e sólidos vem se difundindo muito desde a última década apresentando bons resultados para o cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental.³²

5.1 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade

Inicialmente, Kohn e Hohenberg propuseram dois teoremas como base para as teorias baseadas em densidade eletrônica, que são conhecidos como Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK).⁹ Considerando um potencial externo (V_{ext}) para os elétrons, ou seja, um potencial nuclear sobre os elétrons, o Teorema 1 diz:

Teorema 1: O potencial externo V_{ext} , para qualquer sistema de elétrons é determinado unicamente pela densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$.

Esse teorema estabelece que todo observável pode ser escrito em função de um funcional de densidade eletrônica do estado fundamental, como, por exemplo, a energia do sistema no estado fundamental – $E(\rho)$. Para ter certeza de que uma determinada densidade é a densidade no estado fundamental o Teorema 2 estabelece que:

Teorema 2: A densidade eletrônica do estado fundamental poder ser calculada exatamente, em princípio, usando o método variacional envolvendo somente a densidade eletrônica.

Este teorema diz que se alguma densidade representa o número de elétrons N para o sistema, a energia total calculada desta densidade não pode ser menor do que a verdadeira energia do estado fundamental, obedecendo ao princípio variacional. Os teoremas de HK não fornecem qualquer orientação sobre como construir os funcionais de densidade, e em 1965, os trabalhos de Kohn em conjunto com Lu Sham possibilitaram o desenvolvimento do método Kohn-Sham (KS), tornando os teoremas de HK práticos e úteis.³²

5.2 Teoria de Grupos em Química do estado sólido

A teoria de grupos é de fundamental importância em física do estado sólido, pois permite que se compreenda como as simetrias do cristal influenciam nas propriedades do material e estes são utilizados para se ganhar rapidez computacional.

Uma espécie química é dita simétrica quando se pode realizar uma mudança espacial sobre ela de modo que, após essa mudança, a espécie continue inalterada. A simetria é uma das mais importantes características de um material, pois, quando se conhece a simetria de um cristal é possível determinar as suas propriedades físicas. O estudo da simetria de um cristal é importante para que se possam compreender certos processos dinâmicos como as transições de fase.

A simetria que descreve o modelo macroscópico chama-se simetria pontual ou finita, já a que descreve o modelo microscópico chama-se simetria espacial ou infinita. Quando uma operação é aplicada e todas as propriedades do espaço permanecem invariáveis, essa operação designa-se operação de simetria.

5.3 Operações e Elementos de Simetria

Uma operação de simetria é uma transformação realizada sobre um objeto que resulta em uma posição indistinguível da original, sendo que, as distâncias e ângulos entre pares de pontos são conservados. A operação de simetria em um cristal é aquela em que há mudança nas posições dos átomos, resultando num cristal com aparência igual à que tinha antes da operação. Quando se aplica uma operação de simetria numa molécula, ela deve apresentar-se exatamente igual a antes da transformação, com átomos ocupando posições anteriormente pertencentes a átomos da mesma natureza,

considerando que átomos de mesma natureza são completamente indistinguíveis uns dos outros.³⁹

As operações de simetria fundamentais são translações, rotações em torno de eixos que passam por uma origem, reflexões em relação a planos que contém a origem e inversões relacionadas com um centro de simetria no cristal. As operações são feitas com base nos elementos de simetria. A Tabela 1 mostra as operações e seus respectivos elementos de simetria. Eles são ferramentas geométricas que permitem realizar operações de simetria em uma molécula, podendo ser pontos, eixos ou planos.^{39,40}

Quando um cristal ou molécula é submetido a uma operação de simetria, suas propriedades físicas não se alteram. Como todos os corpos de dimensões atômicas, são, segundo a mecânica quântica, descritos por suas funções de ondas, as operações de simetria mais importantes são aquelas em que as funções de ondas não variam.^{40,41}

Tabela 1 - Elementos e suas respectivas operações de simetria

Operação de simetria	Elemento de simetria
Rotação própria de ordem n: C_n	Eixo de rotação próprio, C_n
Reflexão, σ	Plano de simetria, σ
Identidade, E	Objeto
Inversão, i	Centro de simetria (ou centro de inversão)
Rotação imprópria de ordem n	Eixo de rotação impróprio, S_n

5.4 Grupo de simetria e Grupo Pontual

Um grupo de simetria é o conjunto de operações de simetria de uma molécula ou cristal. O grupo cristalográfico pontual, ou classe do cristal, é o conjunto das operações de simetria, não translacionais, que transforma a estrutura de um cristal nela própria, e executadas considerando um ponto fixo do cristal. A partir dos sete sistemas cristalinos é possível obter 32 grupos cristalográficos pontuais distintos. Toda e qualquer molécula pode ser classificada em um desses grupos pontuais possíveis.

Para designar os elementos e grupos de simetria são utilizadas algumas abreviações. Elas informam as propriedades de simetria da estrutura cristalina, conhecidas antigamente como “notação de Schoenflies” e mais recentemente “nomenclatura de Hermann-Mauguin”.^{42,43}

Tabela 2 - Nomenclatura de Hermann-Mauguin dos elementos de simetria.⁴³

Elemento de simetria	Símbolos Hermann-Mauguin
Eixo de simetria de rotação	1,2,3,4 ou 6
Eixo de simetria de inversão rotatória	$\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
Plano de simetria ou planos de reflexão	<i>m</i>

Os 32 grupos pontuais possíveis são formados pelos 10 elementos básicos de simetria e mais 22 combinações entre estes. Apenas 22 combinações são possíveis, pois muitas levam a repetições de simetria e outras são incompatíveis com a simetria cristalina, ou seja, os elementos de simetria não podem ser combinados arbitrariamente.

As propriedades físicas de um cristal estão ligadas ao seu grupo pontual de simetria. Esta relação se estabelece pela lei fundamental da cristalofísica conhecida como princípio de Neumann que constitui o postulado fundamental da física do estado sólido e é válido para todas as propriedades direcionais, representáveis ou não por tensores. Este princípio diz que:

“O grupo de simetria de qualquer propriedade física do cristal deve incluir um grupo pontual de simetria do cristal”.⁴³

Tabela 3 - Relação entre sistemas cristalinos e grupos pontuais. Elementos destacados são denominados elementos básicos e os outros são formados através de combinações possíveis entre eles. Adaptado. ⁴³

SISTEMA	GRUPO PONTUAL
Triclínico	$1; \bar{1}$
Monoclínico	$2; m$ $2/m$
Ortorrômbico	$222;$ $Mm2; mmm$
Tetragonal	$4; \bar{4}$ $4/m$ $422; 4mm$ $\bar{4} 2m; 4/mmm$
Trigonal/Romboédrico	$3; \bar{3}; 32; 3m;$ $\bar{3}m$
Hexagonal	$6; \bar{6}; 6/m$ $622; 6mm;$ $\bar{6} m 2;$ $6/mmm$
Cúbico	$23; m3; 432;$ $\bar{4} 3m; m3m$

Segundo o princípio de Neumann, qualquer propriedade física estudada num cristal apresenta uma simetria que inclui a simetria do grupo pontual desse cristal.⁴⁴ Os grupos pontuais podem ser classificados em dois grupos principais: estruturas sem simetria de reflexão e estruturas que possuem simetria de reflexão. As estruturas moleculares sem simetria de reflexão possuem estrutura quiral e são divididas em dois subgrupos: as sem plano e sem eixo ou assimétricas, e as sem plano, mas tendo eixo ou dissimétricas. ^{43,44}

5.5 Grupo de simetria espacial

Um grupo pontual é formado de rotações ou de uma rotação seguida de inversão. Já um grupo espacial pode ser definido como o produto direto de

um elemento do grupo de translação t , com um elemento do grupo pontual. Existem 230 grupos espaciais em três dimensões. Dentre estes grupos 73 formam o conjunto de grupos espaciais simples, que são combinações diretas entre os tipos de retículos e os grupos pontuais, e 157 grupos espaciais derivados destes, que são substituições de eixos e planos por eixos helicoidais e planos com deslizamento.⁴²⁻⁴⁴

6. ESTRUTURAS CRISTALINAS

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade pela qual seus átomos ou íons estão arranjados uns em relação aos outros. Um material cristalino é um material no qual os átomos estão posicionados em um arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe uma ordem de longo alcance, tal que quando ocorre solidificação, os átomos se posicionarão em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus vizinhos mais próximos.

A ordem dos átomos nos sólidos cristalinos indica que pequenos grupos de átomos formam um padrão repetitivo. Dessa forma, ao descrever as estruturas cristalinas, é frequentemente conveniente subdividir a estrutura em pequenas unidades que se repetem, chamadas células unitárias. As células unitárias para a maioria das estruturas cristalinas são paralelepípedos ou prismas com três conjuntos de faces paralelas. Uma célula unitária é escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina, de forma que todas as posições dos átomos no cristal podem ser geradas por translações integrais dos comprimentos da célula unitária ao longo de cada uma das suas arestas. Neste sentido, a célula unitária é a unidade estrutural básica, ou bloco construtivo, da estrutura cristalina e define a estrutura cristalina por meio da sua geometria e das posições dos átomos em seu interior.

Algumas propriedades dos sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina do material, ou seja, da maneira segundo a qual os átomos, íons ou

moléculas estão arranjados no espaço. Como existem muitas estruturas cristalinas diferentes possíveis, algumas vezes é conveniente dividi-las em grupos, de acordo com as configurações das células unitárias e/ou arranjos atômicos.³⁷

6.1 Planos cristalográficos

Uma superfície é identificada por três números inteiros (hkl) – denominados índices de Miller. Esses três índices determinam um plano de átomos no cristal por meio dos componentes de um vetor perpendicular a esse plano. Planos paralelos aos eixos cristalográficos yz , xz e xy são indicados como $(h00)$, $(0k0)$ e $(00l)$, respectivamente. Os planos mais próximos da origem são então identificados por um vetor normal com baixos índices: (100) , (010) e (001) .

As superfícies mais interessantes são geralmente aquelas com baixos índices, porque a sua criação exige, em regra, uma quantidade menor de energia e são, por conseguinte, as mais comumente observadas.²

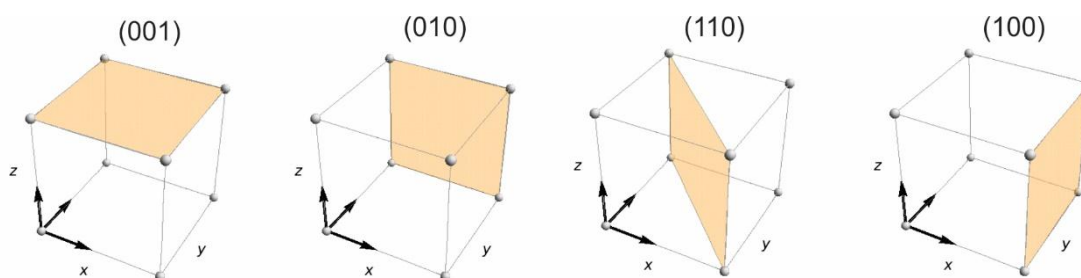


Figura 2 - Representações de planos cristalográficos com baixos índices de Miller (hkl)

7. O CÓDIGO CRYSTAL

O Crystal é um programa que realiza cálculos *ab initio* da energia do estado fundamental, função de onda eletrônica e propriedades de sistemas periódicos. É possível tratar sistemas de zero, uma, duas ou três dimensões, ou seja: moléculas, polímeros lineares, camadas bidimensionais e cristais, respectivamente.

No Crystal, podem ser utilizados tanto o hamiltoniano Hartree-Fock, quanto o Kohn-Sham (DFT), além de funcionais híbridos HF-DFT. Este programa tem como base a aproximação LCAO, aproximação esta onde o orbital cristalino surge da combinação linear de funções de Bloch, que são originadas de orbitais atômicos de tipo gaussiano.

O programa é construído em dois módulos: crystal e properties. A estrutura de cálculos utilizando o CRYSTAL é dividida em três etapas:

1. Etapa na qual os dados de entrada são inseridos (nele são encontrados os dados necessários para o cálculo, como, por exemplo, os parâmetros da célula unitária). Analisa a simetria do cristal. É esta etapa que gera em sua saída as informações gerais sobre o sistema.
2. Reservada ao cálculo propriamente dito. O programa é dedicado a executar os cálculos, as otimizações de geometria e os cálculos de frequência para as estruturas de dados de entrada. No final do processo, o programa escreve a informação sobre o sistema cristalino e a sua função de onda, como dados sequenciais não formatados em Fortran na unidade 9 (fort. 9).
3. É nesta etapa que se calcula as propriedades do estado fundamental, como densidades de estado (DOS) e estrutura de bandas (BS).

A principal vantagem do CRYSTAL é a exploração profunda e otimizada de simetria, a todos os níveis de cálculo, o que permite uma redução significativa do custo computacional para cálculos periódicos. Observa-se que, enquanto a simetria geralmente se reduz à identidade em grandes moléculas,

grandes sistemas cristalinos geralmente mostram muitas operações de simetria.²¹

Uma interface gráfica dos outputs gerados pelo CRYSTAL é o programa XCrySDen²⁴, que é um software de visualização molecular e de estrutura cristalina, mas que possui função principal como ferramenta de análise de propriedades físicas. É utilizado para visualizar as estruturas geométricas, densidade de estados, estrutura de bandas, células de Wigner-Seitz, gerar super células e filmes.

8. ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES

Os TCO são compostos que combinam as propriedades normalmente mutuamente excludentes da transparência e da condutividade. Geralmente, materiais transparentes, como o vidro, se comportam como isolantes, já materiais como os metais, que possuem baixa resistividade, são opacos. Os TCO são materiais que transmitem a luz visível e possuem condutividade elétrica, o que permite serem utilizados em dispositivos óptico-eletrônicos.²⁵

Um TCO é um semicondutor que possui alta concentração de elétrons livres na sua banda de condução. A alta concentração de elétrons livres causa absorção da radiação eletromagnética na região do visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Na formação do TCO há um compromisso entre a transmitância e a condutividade elétrica e um balanço nessas propriedades é necessário. A redução na resistência elétrica envolve um aumento na concentração de portadores ou na mobilidade.

Os óxidos condutores transparentes podem ser divididos em duas classes:

- (i) A primeira é denominada de TCO de band gap amplo ou WB-TCO (wide band). Uma das suas principais características é o grande band gap, o que torna o material transparente à luz visível.

- (ii) A segunda classe é a de TCO de band gap estreito ou NB-TCO (near band). Materiais assim classificados são opacos, logo não transmite a luz visível, mas a transparência óptica pode ser conseguida quando dopado a elevadas concentrações de portadores. As transições do estado preenchido da banda de condução também devem estar acima do limiar para a absorção de luz visível.²⁸

Óxidos com band gap fundamental de 3 eV ou mais são isolantes à temperatura ambiente no estado não-dopado. Para se tornar condutor, o óxido precisa ser dopado pelo aumento da densidade de portadores livres suficientes para mover o nível de Fermi na direção da banda de condução. A dopagem exige uma fonte de elétrons doadores na forma de defeitos pontuais (em geral vacâncias de oxigênio) ou impurezas com uma energia de ionização próxima da banda de condução; isto limita seriamente a seleção dos materiais para TCO.

9. PbO₂

O Chumbo pertencente ao grupo IVA da classificação periódica dos elementos, possui número atômico 82 e massa atômica 207,2 g/mol. Quando se ouve falar neste elemento, o primeiro fato lembrado é de que ele pertence ao grupo dos metais pesados, os quais são muito perigosos para o meio ambiente.³⁶ Entretanto, outras propriedades fazem com que ele seja muito utilizado em diversas aplicações como, na fabricação de solda e acumuladores de automóveis (nas formas de óxidos e metal puro). Em função de sua alta resistividade é mau condutor de eletricidade, sendo classificado como um metal semiconductor. Já os seus óxidos são muito utilizados na confecção de baterias automotivas, pelo seu comportamento condutor.²⁹

Dos vários óxidos de chumbo que existem o óxido de chumbo (II) ou monóxido de chumbo (PbO) e o óxido de chumbo (IV) ou dióxido de chumbo

(PbO₂) são os que mais se destacam devido a suas aplicações. Ambos apresentam duas formas cristalinas: tetragonal e ortorrômbica. No caso do PbO₂ a fase ortorrômbica é chamada α -PbO₂ e a fase tetragonal β -PbO₂.³⁰

O α -PbO₂, de estrutura ortorrômbica do tipo columbita, pertencente ao grupo espacial Pbcn (60) e o β -PbO₂, de estrutura tetragonal do tipo rutila, pertencente ao grupo espacial P42/mnm (136),³². A Figura 3 apresenta a estrutura geométrica da célula unitária do β -PbO₂, na qual os átomos de chumbo estão representados por esferas maiores e claras, enquanto os átomos de oxigênio são representados pelas esferas escuras menores.

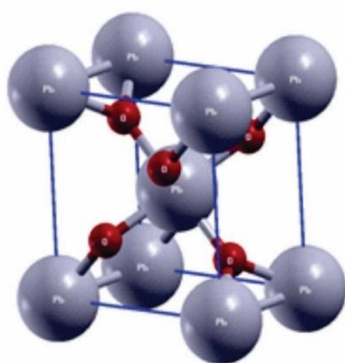


Figura 3 - Célula unitária do β -PbO₂.

O β -PbO₂ possui estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 4,9653$ $b = 4,9653$ e $c = 3,4084$, recentemente calculados com o funcional híbrido B3LYP e em concordância com valores experimentais.³²

10. O MODELO DE SLAB

Um dos aspectos cruciais da simulação computacional em química é a construção de um modelo, o qual é uma representação simplificada de um sistema experimental. O modelo surge de um equilíbrio sutil entre simplicidade e realismo, com um número limitado de parâmetros estruturais. Esta simplicidade também é necessária para tornar possível o cálculo preciso da estrutura eletrônica, que estejam limitados a um número razoável de átomos.

Por outro lado, o modelo deve ser suficientemente realístico para explicar os aspectos principais do sistema experimental.¹⁹

Muitos materiais empregados em dispositivos eletrônicos são fabricados na forma de filmes finos, isto é, camadas com espessuras que variam desde alguns angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) até dezenas de microns ($1 \text{ \mu m} = 10^{-6} \text{ m}$). Os filmes são feitos com metais, isolantes, semicondutores ou supercondutores, dependendo da aplicação desejada. Eles são usados em inúmeras aplicações, como resistores, capacitores, contatos metálicos em dispositivos semicondutores, camadas magnéticas em dispositivos de gravação, camadas dielétricas em dispositivos opto-eletrônicos, dispositivos de filmes semi ou supercondutores, etc. Os filmes podem ser preparados por vários métodos diferentes, dependendo da composição, estrutura, espessura e aplicação. Todos eles se baseiam na deposição gradual de átomos ou moléculas do material desejado sobre a superfície de outro material que serve de apoio, chamado substrato.³¹

O modelo teórico de slab consiste em um filme formado por algumas camadas atômicas paralelas a um plano cristalino (hkl) de interesse. Um filme, de espessura finita, é limitado por duas superfícies planas, relacionadas por simetria. Para filmes de espessuras suficientemente espessas, este tipo de modelo pode proporcionar uma descrição precisa da superfície ideal.

A adequação de um modelo pode ser verificada por uma convergência geométrica considerável, pela energia, e pelas propriedades eletrônicas relacionadas com o aumento do número de camadas incluídas no slab.

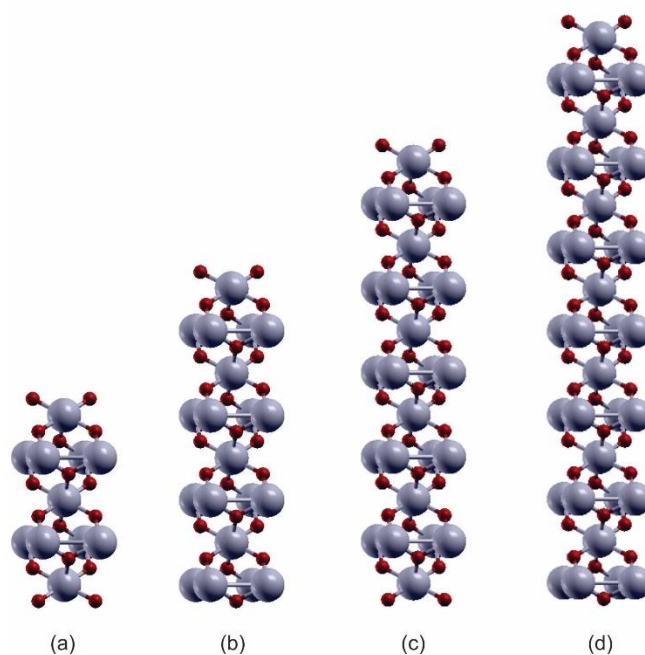


Figura 4 – Sobreposição de planos atômicos de β -PbO₂ face (010) com (a) 15 camadas, (b) 24 camadas, (c) 33 camadas e (d) 42 camadas

A Figura 4 apresenta quatro estruturas atômicas modeladas neste trabalho para o β -PbO₂ com face de exposição (010). Estas quatro estruturas são formadas pela sobreposição de 15, 24, 33 e 42 planos atômicos respectivamente. A Figura 5 apresenta um modelo computacional dos filmes finos compostos pela repetição simétrica destas estruturas, nos quais consideramos infinito o plano xy e, a crescente sobreposição de camadas atômicas ao longo da direção z caracteriza a espessura de cada filme.

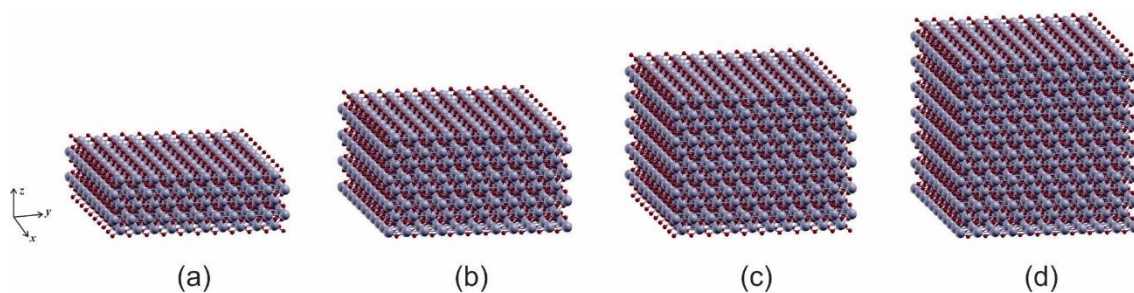


Figura 5 – Filmes finos modelados pela repetição da estrutura de β -PbO₂ ao longo dos eixos x e y - (a) 15 camadas; (b) 24 camadas; (c) 33 camadas; (d) 42 camadas

11. METODOLOGIA

O presente trabalho é resultado de um estudo teórico sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do material β -PbO₂ na forma de filmes finos. Tais filmes foram modelados e suas principais propriedades investigadas via métodos da química quântica computacional. A pesquisa foi realizada utilizando-se a teoria do funcional de densidade DFT, que trata o problema da correlação eletrônica, permitindo assim o estudo de propriedades elétricas, magnéticas e óticas em sistemas cada vez mais complexos, como nanopartículas, biomoléculas e novos materiais.

A técnica, foi aplicada no código CRYSTAL com a implementação do funcional híbrido B3LYP.

Um conjunto de bases tipo gaussianas são usadas para representar orbitais cristalinos em sistemas periódicos. Os átomos de oxigênio foram descritos por um conjunto de bases 6-31G* e o chumbo por um pseudo-potencial disponível na biblioteca do programa, (DB)31G, onde DB é o pseudo-potencial Durand-Barthelat. A precisão dos cálculos para Coulomb e inter-troca foi controlada por 5 conjuntos de limiares definidos como (10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} e 10^{-14}). O limiar do fator de Monkhorst-Pack foi fixado em 6, o que corresponde a 40 pontos k independentes na parte irreduzível da zona de Brillouin.

Para a construção das superfícies dos filmes de β -PbO₂ foram considerados quatro planos cristalográficos com baixos índices (*hkl*) de Miller: (001), (010), (110) e (100). Para cada um desses planos (faces) foram modelados filmes com espessura variável, contendo 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42 e 45 camadas ou planos atômicos. Para isso, o procedimento computacional consiste em seccionar o bulk perpendicularmente ao vetor da direção desejada formando uma estrutura periódica, considerada infinita nas direções x e y, mas com espessura finita (direção z).

Do ponto de vista experimental, o modelo destas superfícies pode ser comparado a um filme fino. Importantes características dos filmes finos como condutividade elétrica, transparência e estabilidade são consequência das

diferentes conformações destas estruturas e, as informações que decorrem da simulação podem auxiliar na interpretação experimental, bem como ajudar a racionalizar experimentos.³³

As propriedades eletrônicas das substâncias no estado sólido são tratadas baseando-se no modelo de bandas. Segundo esta teoria, a presença de infinitas espécies (átomos ou íons) nos retículos cristalinos, característico de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies interajam entre si, formando um conjunto de níveis de energia que recebe o nome de *banda*. O número de níveis de energia em uma região dividida pela largura desta é chamada de *densidade de estados* DOS. As densidades de estados de moléculas discretas constituem de uma série de picos estreitos amplamente separados, cada pico corresponde à energia de um orbital molecular discreto.

À temperatura 0K, os elétrons ocupam orbitais moleculares individuais das bandas de acordo com o princípio da construção. Se cada átomo fornece um elétron *s*, então, a $T=0$, metade dos orbitais mais baixos estão ocupados. O orbital mais alto ocupado a $T=0$ é chamado de *nível de Fermi*, e encontra-se próximo ao centro da banda.³⁸

11.1 Código de entrada (*Input*)

Antes de seguirmos à apresentação e análise dos resultados obtidos neste trabalho, apresentamos uma breve explicação sobre as principais seções de entrada de dados no código CRYSTAL. O *input* (entrada de dados) é um arquivo de texto composto basicamente por três seções:

0. Título
1. Seção de entrada de geometria
2. Seção de entrada de um conjunto de bases
3. Método e seção de entrada SCF ²⁶

De acordo com a necessidade de cada cálculo, palavras-chave opcionais podem ser especificadas em cada seção para a manipulação da estrutura do material modelado, sempre terminadas com a palavra-chave *END*.

Na Tabela 4, temos a descrição de um input utilizado neste trabalho para a estruturação de um filme fino de $\beta\text{-PbO}_2$ com 15 camadas e face de exposição (010).

Tabela 4 - Input de filme fino de $\beta\text{-PbO}_2$ com 15 camadas e face de exposição (010)

Seção	CRYSTAL input	Descrição
0	Filme β -PbO ₂ face (010) 15 C	Título
1	CRYSTAL 0 0 0 136 4.9578 3.3878 2 282 0.0000 0.0000 0.0000 8 0.3067 0.3067 0.0000	Dimensionalidade do sistema Informação cristalográfica (apenas 3D) Grupo espacial Parâmetros de rede (Å) Número de átomos não-equivalentes Número Atômico convencional e Coordenadas fracionárias dos átomos
	SLABCUT 0 1 0 2 15	Gera um corte paralelo ao plano cristalográfico (010) (3D → 2D)
	ENDG	Fim do input de geometria
2	DURAND 0 1 3 4.0 1.0 2.21543 0.16604 0.035015 1.07263 -0.56943 -0.086718 0.20836 0.87371 0.43138 0 1 1 0.0 1.0 0.08599 1.0 1.0 8 4 0 0 6 2.0 1.0 0.5484671660D+04 0.1831074430D-02 0.8252349460D+03 0.1395017220D-01 0.1880469580D+03 0.6844507810D-01 0.5296450000D+02 0.2327143360D+00 0.1689757040D+02 0.4701928980D+00 0.5799635340D+01 0.3585208530D+00 0 1 3 6.0 1.0 0.1553961625D+02 -0.1107775490D+00 0.7087426820D-01 0.3599933586D+01 -0.1480262620D+00 0.3397528390D+00 0.1013761750D+01 0.1130767010D+01 0.7271585770D+00 0 1 1 0.0 1.0 0.270005822 1.0 1.0 0 3 1 0.0 1.0 0.538 1. 99 0	Pseudopotencial de DURAND Conjunto de Bases 99 - fim do conjunto de bases
	ENDBS DFT	Definição de parâmetros de cálculo Bloco de entrada DFT Funcional selecionado

	<i>B3LYP</i>	
	<i>END</i>	Fim da seção conjunto de bases
3	<i>SCFDIR</i> <i>TOLINTEG</i> <i>8 8 8 8 14</i>	Escolha de padrões: Hartree Fock restrito
	<i>SHRINK</i>	Parâmetros de integração espaço recíproco
	<i>4 4</i>	
	<i>LEVSHIFT</i> <i>3 1</i> <i>MAXCYCLE</i> <i>1000</i> <i>FMIXING</i> <i>20</i>	Ferramentas para acelerar a convergência Número máximo de ciclos Manipulação da matriz de Fock / KS
	<i>END</i>	Fim de seção

Após os processos de cálculo sobre o *input* inserido, o código CRYSTAL exibe uma série de arquivos de resposta, os *outputs*. Dentre estes, utilizamos um arquivo de extensão *fort.9* que possui todas as informações sobre o sistema cristalino e a sua função de onda, o que possibilita a obtenção de gráficos de Bandas e densidade de estados DOS em softwares gráficos como o XCrySDen.

12. RESULTADOS E DISCUSSÃO

12.1 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

O trabalho de investigação das propriedades eletrônicas de filmes finos de β -PbO₂ foi realizado com base nos gráficos de estrutura de bandas e densidade de estados.

Cada filme modelado possui espessura associada ao seu respectivo número de camadas. Nesta parte do trabalho serão apresentados os gráficos correspondentes aos filmes finos com face de exposição (010), com 15, 24, 33

e 42 camadas, uma vez que estas amostras representam adequadamente o comportamento do material em toda a extensão dos filmes modelados.

Os valores de band gap auxiliam na caracterização elétrica do material, enquanto as densidades de estados indicam a medida da contribuição de cada átomo e/ou orbital atômico para as bandas de valência e de condução.

A tabela 2 apresenta os valores das variáveis características de cada filme, quantidade de camadas, espessura, band gap e nível de Fermi. Observando a relação entre os valores de gap e a espessura de cada filme nota-se uma tendência no sentido de que os filmes se tornam cada vez mais condutores, tendendo ao band gap do material na forma de bulk (0,20 eV),³² à medida que sua espessura aumenta, indicando que utilizando-se o material na forma de filmes se obteria comportamento mais semi-condutor do que o bulk. O gráfico da Figura 6 também apresenta esta condição para todas as estruturas de filmes modelados com exposição de face (010).

Tabela 5 - Valores de espessura, band gap e nível de Fermi de filmes de β -PbO₂ face (010) calculados para as diferentes quantidades de camadas.

Nº de camadas	Espessura (Å)	Band Gap (eV)	Nível de Fermi
12	9,35	1,51	-24,22
15	11,83	1,28	-24,14
18	14,31	1,07	-24,05
21	16,79	0,91	-24,00
24	19,27	0,77	-23,97
27	21,75	0,65	-23,95
30	24,23	0,57	-23,92
33	26,71	0,5	-23,89
36	29,18	0,45	-23,86
39	31,66	0,38	-23,84
42	34,14	0,35	-23,84
45	36,62	0,31	-23,84

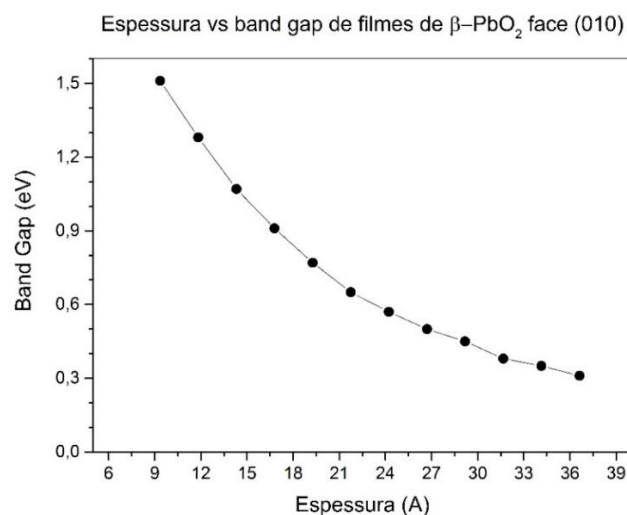


Figura 6. Espessura vs band gap de filmes de β -PbO₂ face (010)

As Figura 7a e Figura 7b apresentam gráficos de estrutura de bandas dos filmes de β -PbO₂ com 15 e 24 camadas face (010) respectivamente. As curvas representam os estados permitidos determinados pela solução da equação de Schrödinger independente do tempo.³⁴

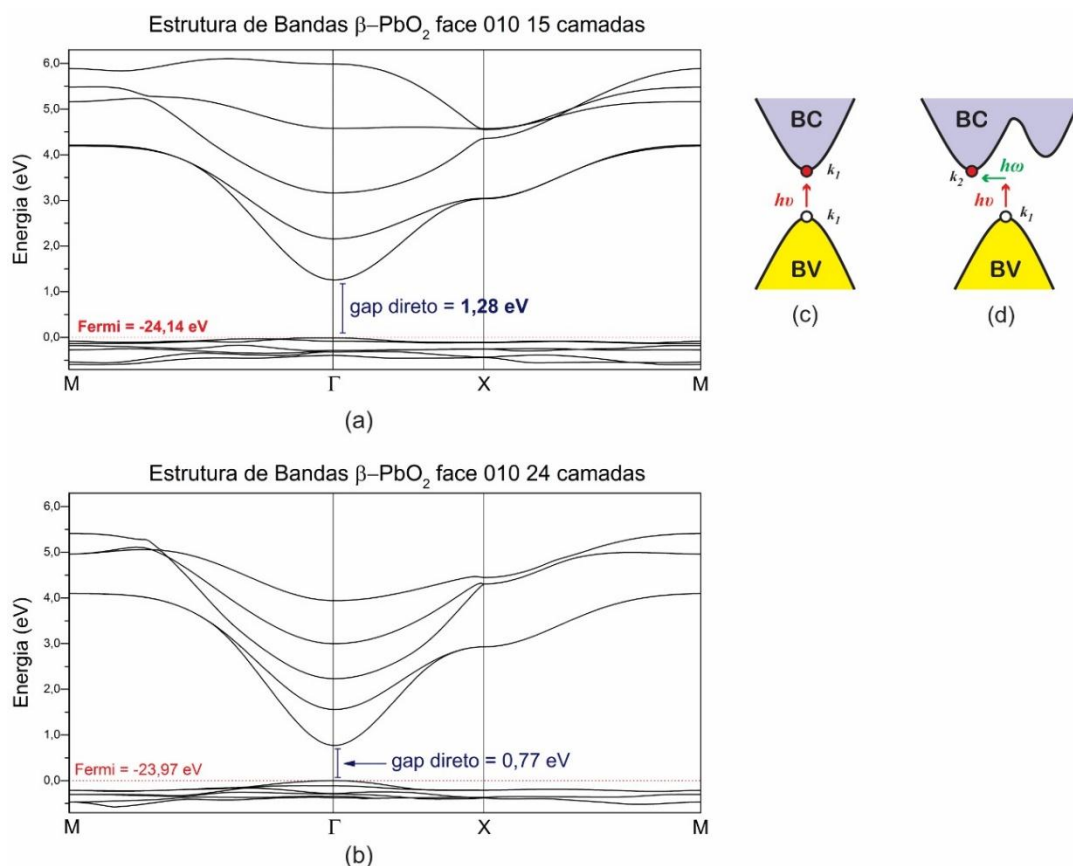
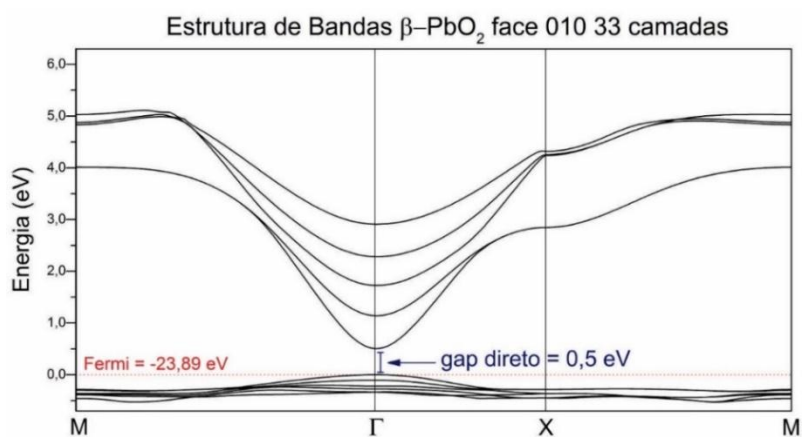


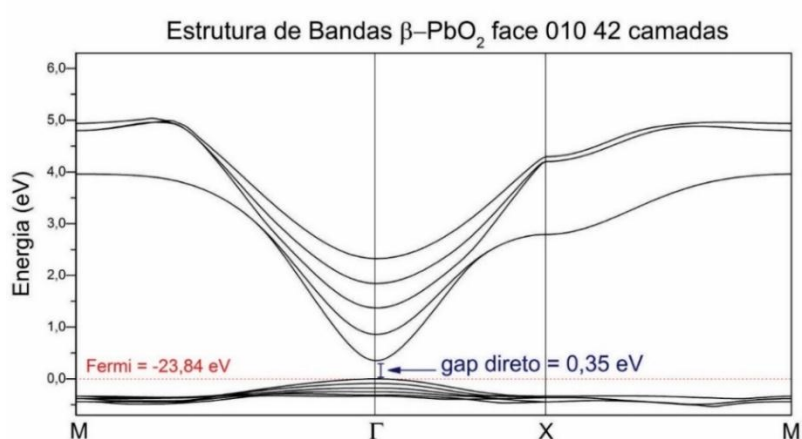
Figura 7- Estrutura de bandas para filmes de β -PbO₂ face (010) (a) 15 camadas; (b) 24 camadas. Representação de semicondutores de band gap (c) direto e (d) indireto e suas transições de menor energia. As transições em vermelho e verde indicam absorção de fótons.

Analisando os diagramas de bandas dos filmes de β -PbO₂ face (010) com 15 e 24 camadas nota-se que o ponto de mínima energia na banda de condução corresponde ao mesmo valor de vetor de onda (ponto Γ da zona de Brillouin) do ponto de máxima energia da banda de valência, o que significa que os filmes apresentam um gap direto. Neste caso não estão envolvidos fônons ao haver a transição eletrônica, o que significa que para o elétron ser excitado da banda de valência para a banda de condução, ou vice-versa, basta receber ou emitir um fóton de energia correspondente ao valor do band gap, sem alteração no valor do seu vetor de onda associado ao momentum.

A transição de um elétron em que há apenas troca de energia, sem alteração de *momentum*, é mais fácil ou provável de ocorrer comparado ao caso onde há necessidade de troca das duas grandezas ao mesmo tempo, Figura 7c e Figura 7d.



(a)



(b)

Figura 8 - Estrutura de bandas para filmes de β -PbO₂ face (010). (a) 33 camadas; (b) 42 camadas

Também os gráficos de estruturas de bandas de filmes com 33 e 42 camadas, Figura 8, apresentam band gap direto e mantém a tendência de estreitamento da banda proibida diretamente relacionado ao aumento da espessura dos filmes.

A Figura 9 mostra o comportamento geral do band gap de todos os filmes modelados neste trabalho. Como mostrado na legenda, a linha horizontal plotada em 0,20 eV representa o valor de gap do bulk do β -PbO₂ calculado por Barretto, Azevedo e Cordeiro.³²

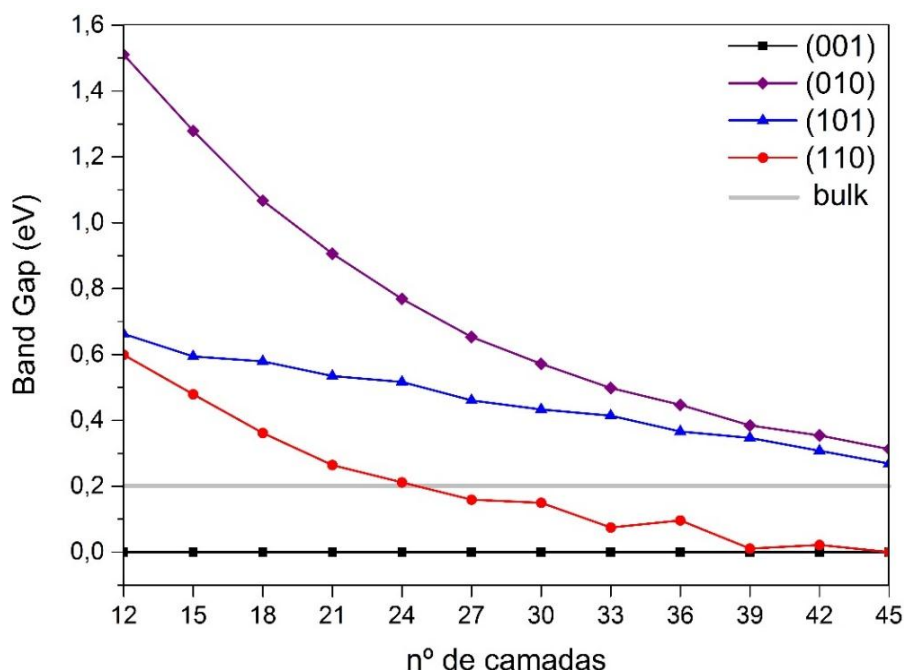
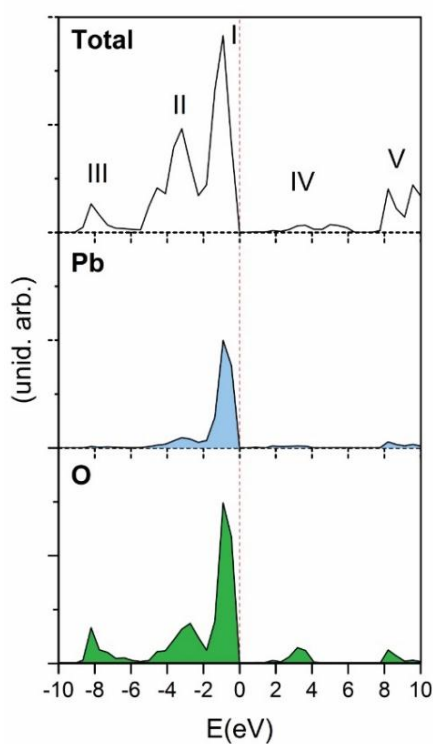


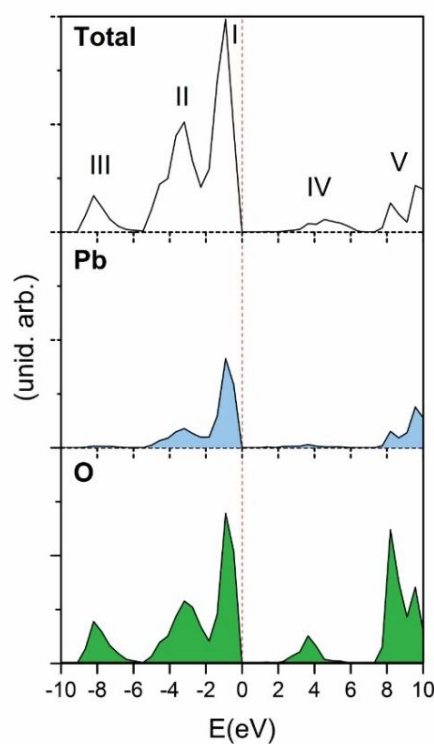
Figura 9 - Band gap de todos os filmes modelados em função do número de camadas

É possível notar que, para os filmes modelados com face de exposição (010) e (101), os valores de band gap calculados convergem para o gap do bulk à medida que suas espessuras são aumentadas. Os filmes com face (110), face mais estável do β -PbO₂, extrapolam essa tendência já a partir da estrutura com 24 camadas, convergindo para o gap nulo e adquirindo um comportamento metálico. Os filmes com face (001) apresentaram comportamento puramente condutor, gap nulo, para todas as espessuras estudadas.

A densidade de estados total e parcial, calculada para filmes de β -PbO₂ com face de exposição (010) são mostradas a seguir. Nestes gráficos pode-se avaliar a parcela de contribuição individualizada de cada átomo para a formação da densidade total calculada. As Figura 10a e Figura 10b apresentam o DOS por átomos calculado para filmes com 15 e 24 camadas respectivamente.

DOS FILME β -PbO₂ FACE (010) 15C

(a)

DOS FILME β -PbO₂ FACE (010) 24C

(b)

Figura 10 - Densidade de estados por átomos para filmes de β -PbO₂ face (010) - (a) 15 camadas; (b) 24 camadas (tanto para o DOS por átomos como por orbitais, os gráficos das densidades parciais são apresentados em uma escala diferente da do total, de forma a facilitar a visualização das contribuições de cada átomo ou orbital).

Em ambos os gráficos, nas regiões de densidade de estados ocupados total é possível identificar três regiões principais localizadas na banda de valência (0 a -10 eV), nomeadas regiões I, II e III. Outras duas regiões, nomeadas regiões IV e V, estão destacadas no DOS total de cada filme, correspondendo às principais regiões dentro da banda de condução, (energias variando de 0 a 10 eV), conforme a notação usada por Payne et al.³⁵

Nota-se na Figura 10 que os picos da região I e II observados no DOS total são formados por uma contribuição de estados do Pb e do O. A região II possui uma contribuição majoritária do átomo de O, e que está de acordo com o DOS calculado por Payne et al.³⁵ para o bulk de β -PbO₂, Figura 11.

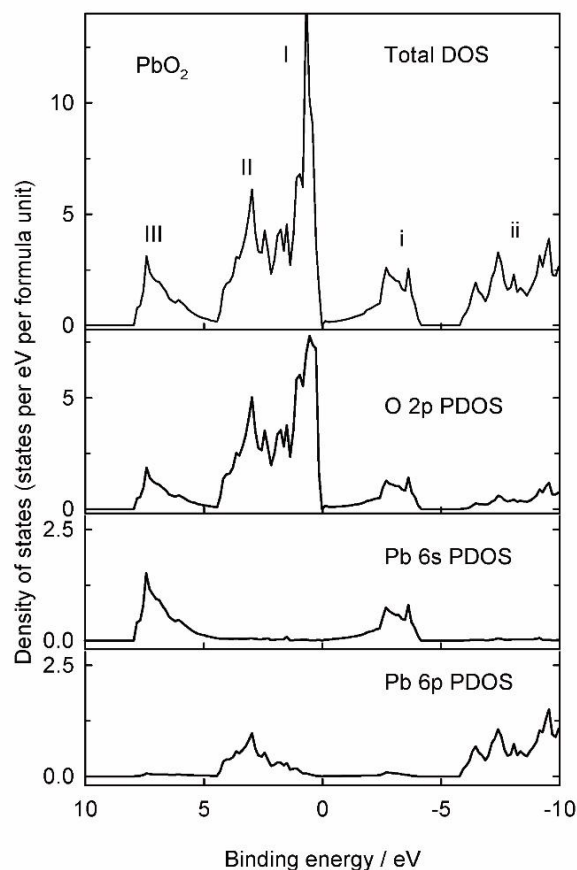


Figura 11 - Densidade de estados por átomos calculada para o bulk de β -PbO₂ ³⁵. As densidades totais e parciais de estados para β -PbO₂. Densidades parciais de estados 6s e 6p do são apresentados em uma escala expandida por um fator de 2 em relação ao dos outros dados.

A região III, ainda dentro da banda de valência das Figura 10a e Figura 10b é formada quase exclusivamente por contribuições dos orbitais do O, o que neste ponto parece diferir dos resultados do bulk por não apresentar estados do átomo de Pb. Dentro da banda de condução, o DOS para filmes da Figura 10 apresenta duas regiões principais nomeadas regiões IV e V. A região IV é formada por estados do átomo de O e a região V por uma combinação de orbitais do Pb e do O, como pode ser melhor observado na Figura 10b e que também está de acordo com Payne et al.³⁵

A boa concordância dos valores calculados para filmes de β -PbO₂ com os resultados experimentais reportados por Payne et al ³⁵ para o mesmo material na forma de bulk é confirmada também por Barretto, Azevedo e Cordeiro,³² Figura 12.

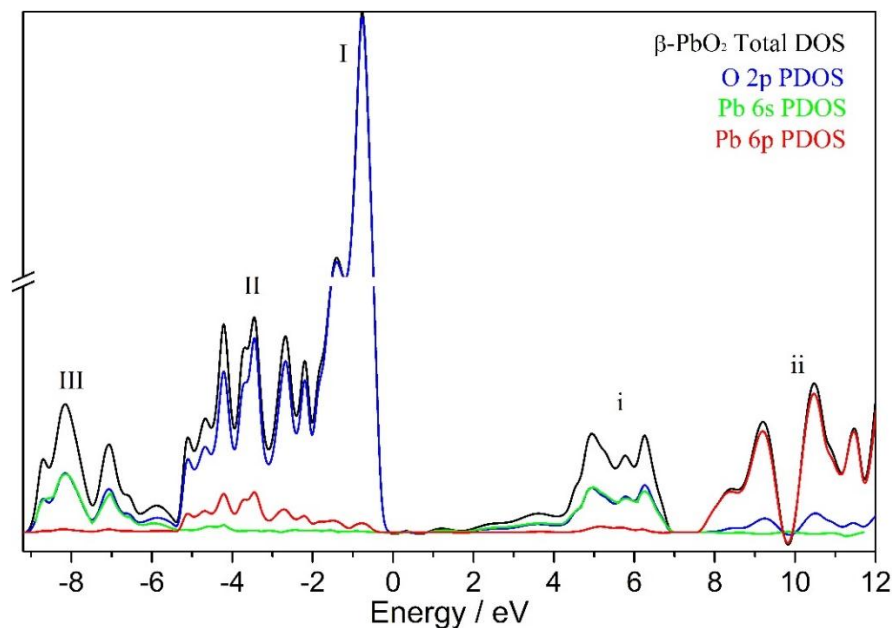
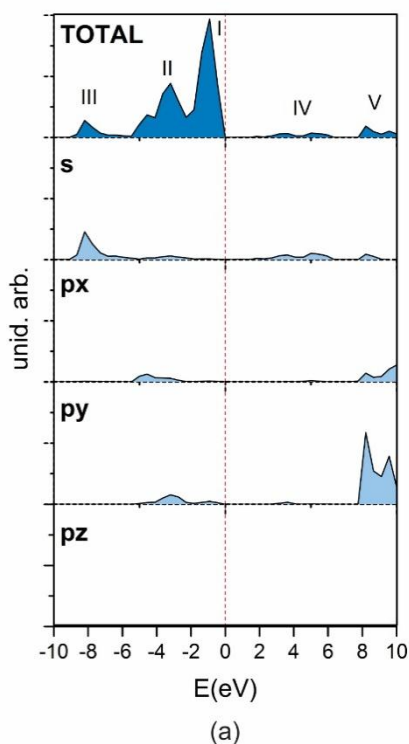


Figura 12 – Diagrama DOS total e parcial para bulk de β -PbO₂

O detalhamento das densidades parciais vistas no DOS por átomos para filmes é mostrado agora no DOS por orbitais das Figura 13 e Figura 14. Na Figura 13a (orbitais do Pb) nota-se que a região III é formada por orbitais 6s do Pb e as regiões IV e V por um mix dos orbitais 6s e 6p do Pb.

Na Figura 13b (orbitais do O), nota-se que as regiões II e III do DOS total é formado pela contribuição de orbitais 2px, 2py e 2pz do O, que também está perfeitamente de acordo com Payne et al.³⁵ e Barretto, Azevedo e Cordeiro.³²

DOS POR ORBITAIS - (010) 15C CHUMBO



DOS POR ORBITAIS - (010) 15C OXIGÊNIO

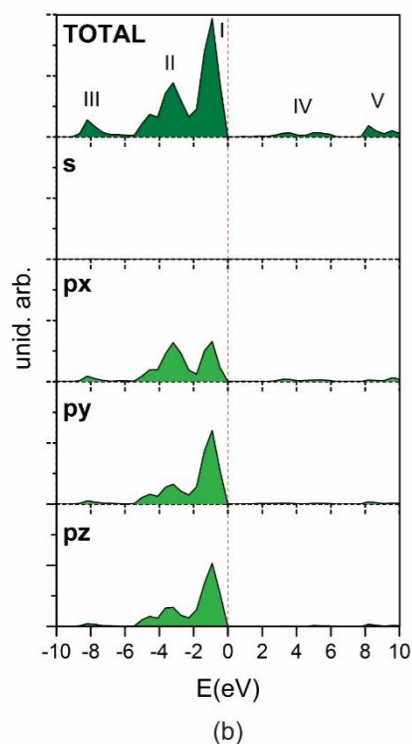
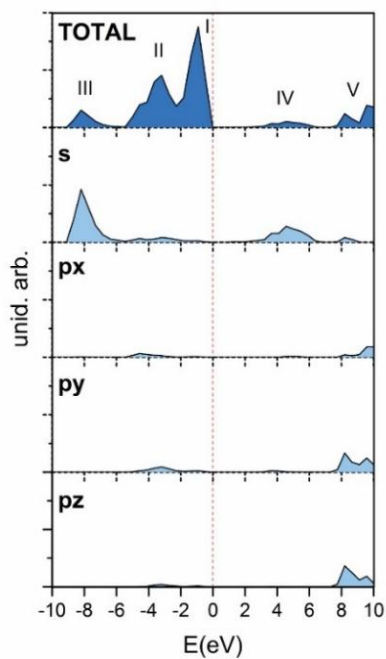


Figura 13 - DOS por orbitais do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ face (010) com 15 camadas. (a) Orbitais do átomo de chumbo; (b) Orbitais do átomo de oxigênio

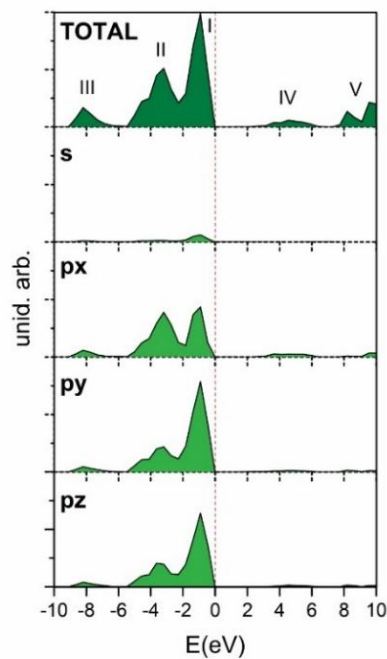
É importante observar que filmes finos, por sua própria natureza, são estruturas que justamente diferem do bulk por sua espessura e que, à medida que os filmes vão se tornando mais espessos, espera-se que seus resultados tendam para os do bulk. Nos gráficos de DOS plotados para estruturas mais espessas, Figura 16, Figura 17 e Figura 18, apresentadas adiante, essa tendência pode ser visualizada, uma vez que são mostradas o aparecimento, mesmo que pequeno, de contribuições de orbitais ausentes nas estruturas menos espessas.

DOS POR ORBITAIS - (010) 24C CHUMBO



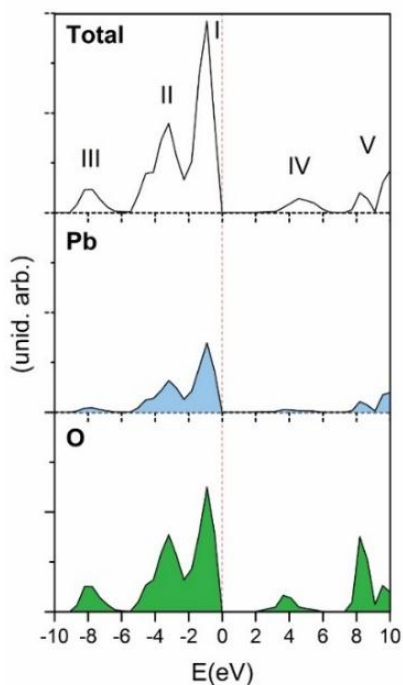
(a)

DOS POR ORBITAIS - (010) 24C OXIGÊNIO

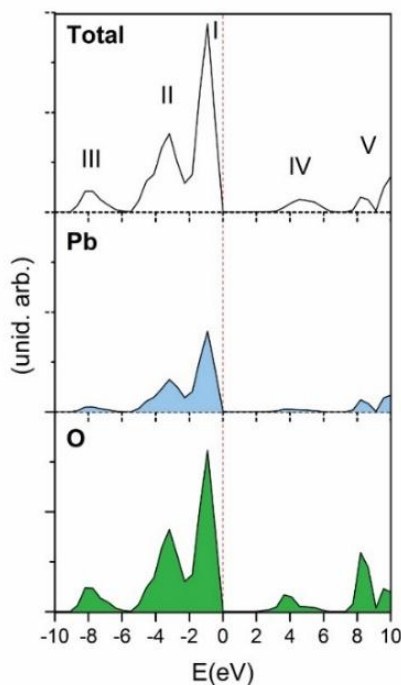


(b)

Figura 14 - DOS por orbitais do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ face (010) com 24 camadas. (a) Orbitais do átomo de chumbo; (b) Orbitais do átomo de oxigênio

DOS FILME $\beta\text{-PbO}_2$ FACE (010) 33C

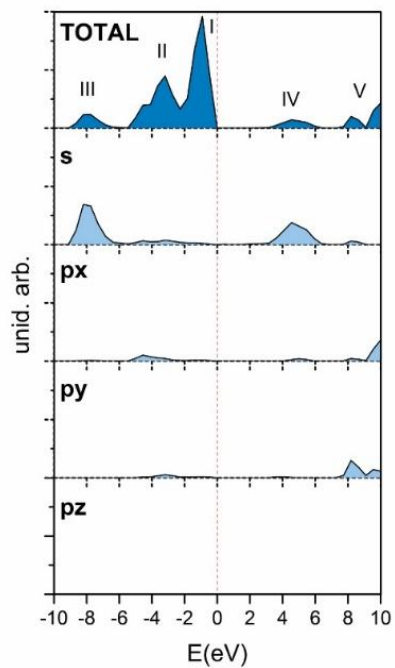
(a)

DOS FILME $\beta\text{-PbO}_2$ FACE (010) 42C

(b)

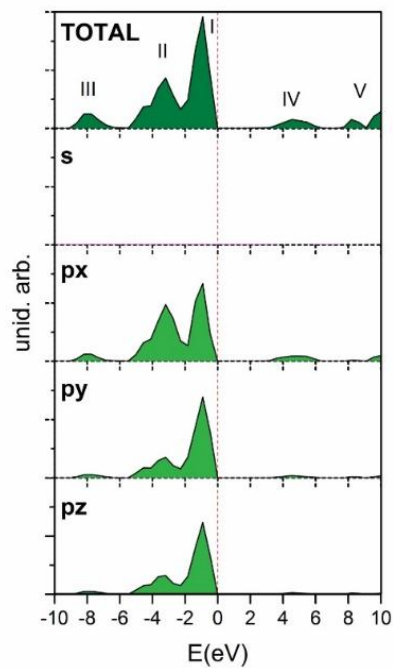
Figura 15 - Densidade de estados por átomos para filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ face (010) - (a) Filme com 33 camadas; (b) Filme com 42 camadas

DOS POR ORBITAIS - (010) 33C CHUMBO



(a)

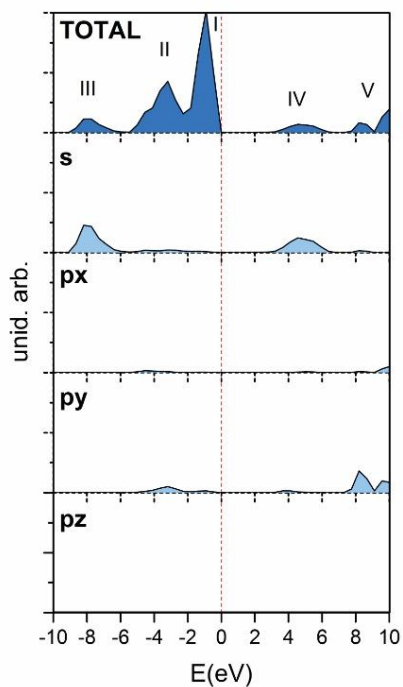
DOS POR ORBITAIS - (010) 33C OXIGÊNIO



(b)

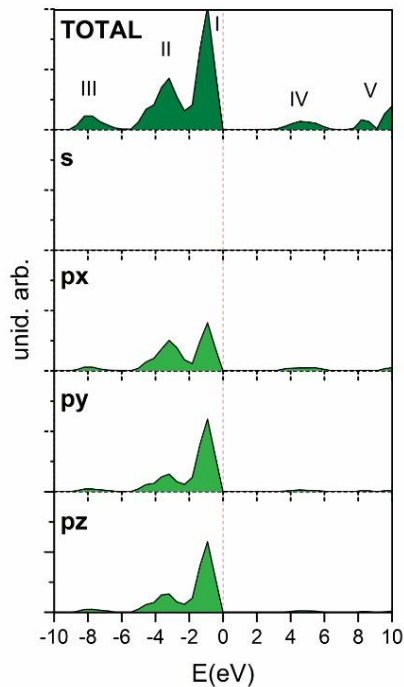
Figura 16 - DOS por orbitais do filme de β -PbO₂ face (010) com 33 camadas. (a) Orbitais do átomo de chumbo; (b) Orbitais do átomo de oxigênio

DOS POR ORBITAIS - (010) 42C CHUMBO



(a)

DOS POR ORBITAIS - (010) 42C OXIGÊNIO



(b)

Figura 17 - DOS por orbitais do filme de β -PbO₂ face (010) com 42 camadas. (a) Orbitais do átomo de chumbo; (b) Orbitais do átomo de oxigênio

12.2 Energia de Superfície

A energia de superfície pode ser entendida como a energia necessária para a clivagem do sólido dividida pela área formada no sólido. Na Figura 17 são apresentadas as energias de superfície em função do número de camadas, calculadas para cada uma das faces estudadas. Para a obtenção das respectivas energias de superfície utilizou-se o formalismo descrito por Duan:³⁶

$$E_{sup} = \frac{E_{slab} - nE_{bulk}}{2A}$$

Onde:

E_{sup} a energia da superfície ($J. m^{-2}$)

E_{slab} a energia do modelo slab (J);

n é o número de células unitárias no modelo slab;

E_{bulk} a energia do bulk ou interior do material (J) e

A a área da superfície (m^2).

Os resultados apresentados na Figura 18 dão uma estimativa para a estabilidade relativa das superfícies de β -PbO₂. Filmes modelados a partir da face (110) possuem energias de superfície menores para todas as quantidades de camadas estudadas, sendo, portanto, essa a face mais estável. Desta forma, a orientação cristalográfica preferencial da fase β -PbO₂ ocorre ao longo do plano cristalográfico mais estável (110).

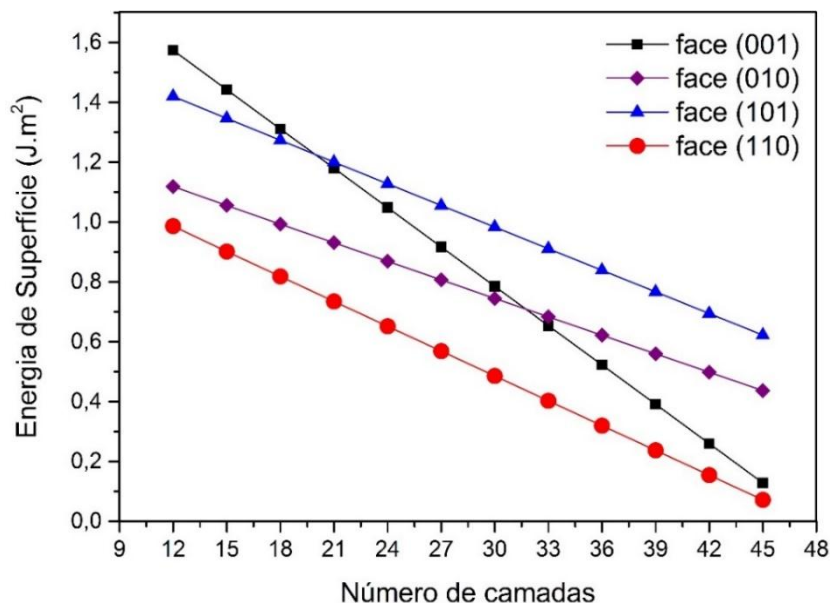


Figura 18 - Energia de superfície de filmes de β -PbO₂ das faces (110), (101), (010) e (001) respectivamente, em função do número de camadas de cada filme.

A maior estabilidade da face (110) para filmes de β -PbO₂ concorda com trabalhos experimentais.²⁹ A Figura 19 apresenta padrões de difração de raios-X obtidos de filmes de PbO₂ eletro-depositados sobre substrato de carbono em diferentes valores de pH. Observa-se que os filmes depositados são policristalinos e compostos por uma mistura das duas fases (α e β -PbO₂), sendo a fase β predominante nos valores mais baixos de pH, com uma orientação preferencial ao longo do plano cristalográfico β - (110).

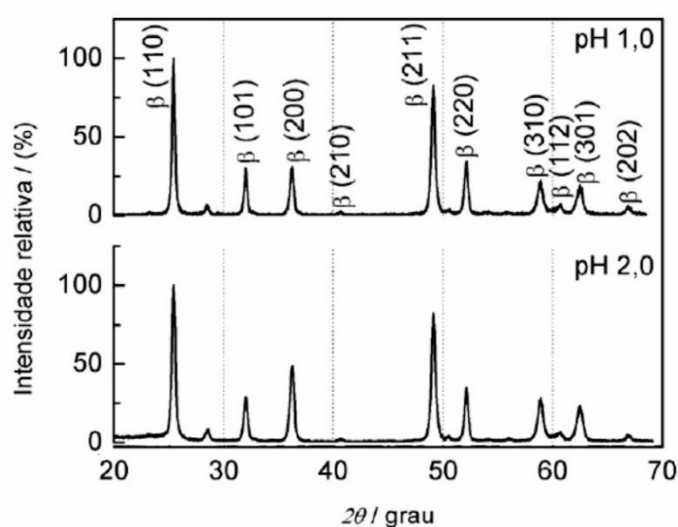


Figura 19 - Padrões de difração de raios-X obtidos de filmes de PbO₂ eletro-depositados sobre substrato de carbono em diferentes valores de pH

Este mesmo resultado é observado na Figura 20, que apresenta padrões de difração de raios-X obtidos de filmes de PbO_2 eletro-depositados sobre substrato de carbono em diferentes temperaturas e pH mantido em 1,0. O pico β -(110), característico da fase β - PbO_2 , indica também uma orientação preferencial dessa fase com a elevação da temperatura.²⁹

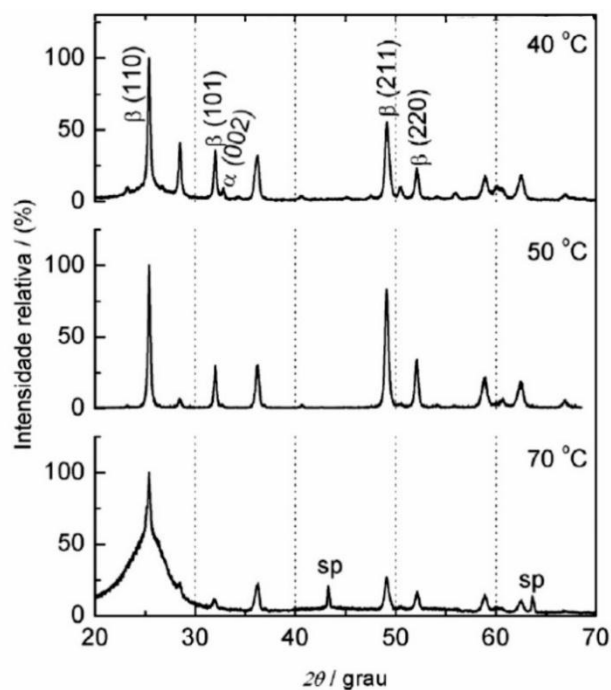


Figura 20 - Padrões de difração de raios-X obtidos de filmes de PbO_2 eletro-depositados sobre substrato de carbono em diferentes valores de temperatura (pH 1,0)

13. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as propriedades estruturais e eletrônicas de β -PbO₂ na forma de filmes finos com diversas espessuras e faces superficiais. A metodologia utilizada, baseada em DFT com utilização de funcional híbrido B3LYP, mostrou-se adequada para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas dos filmes analisados. Os resultados teóricos obtidos concordam bem com resultados experimentais disponíveis.

Os filmes estudados mostram comportamento significativamente diferente do comportamento do material na forma de bulk, em função da espessura do filme e da superfície. Via de regra, o band gap do material na forma de filme é maior do que do bulk, exceção ao filme com superfície 001, o que poderá vir a ser utilizado futuramente em aplicações tecnológicas. À medida que a espessura do filme aumenta, o band gap tende ao valor do bulk. Dopagem dos filmes com outros elementos pode vir a acentuar essa característica. Pretende-se futuramente investigar esse aspecto, utilizando a metodologia do presente caso. Como verificado, os filmes apresentam gap direto.

A estabilidade dos filmes foi explorada em função da energia superficial calculada para as diferentes faces, mostrando que a face 110 é a mais estável, o que permite concluir que, experimentalmente, filmes formados por deposição devem levar preferencialmente à formação do filme com essa orientação. O resultado concorda com resultados experimentais disponíveis na literatura.

A análise da densidade de estados de cada filme permite determinar a contribuição de cada orbital atômico para os orbitais do topo da banda de valência e do fundo da de condução do material. De maneira geral, os orbitais 6s e 6p do chumbo contribuem pouco para esses orbitais, o que pode ser interpretado como consequência do fato dos orbitais 6s e 6p do Pb no estado “fundamental” estarem vazios (íon Pb⁺⁴).

14. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os filmes de β -PbO₂ simulados neste trabalho apresentaram variações em seu band gap tanto em função da face de exposição como da espessura da estrutura modelada. No entanto, os valores de gap mantiveram-se sempre dentro de uma classificação condutora. Já os valores do nível de Fermi não tiveram alterações significativas, indicando, portanto, que apenas uma das características essenciais dos TCO é por hora garantida – a boa condutividade.

Parece certo que para se alcançar a transparência nesse tipo de material será preciso realizar alterações como dopagem e/ou adição de defeitos. Na Figura 21 vemos que materiais com band gap muito menores que 3 eV, como no caso do β -PbO₂ precisam ser modificados de tal forma que favoreça o surgimento de um band gap ótico, relacionado a transições de níveis abaixo do topo da banda preenchida com níveis adicionais promovidos pelo afastamento do nível de Fermi em direção à banda de condução.

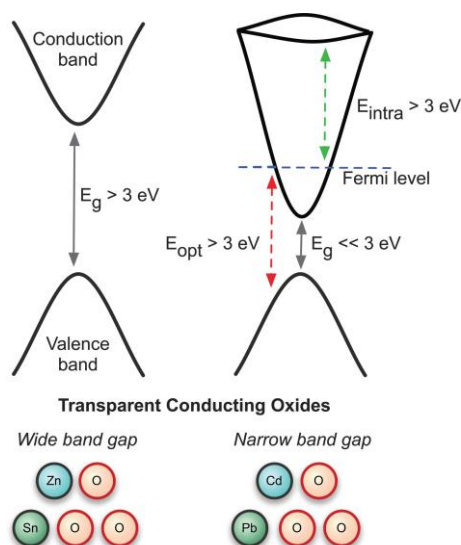


Figura 21 – Esquema de band gap ótico⁴⁵

Também parece certo que o material precisa manter um gap, agora denominado E_{intra} próximo de 3 eV, mas relacionado com transições de estados acima do fundo da banda de condução. Assim sendo, trabalhos futuros sobre filmes finos de β -PbO₂ poderiam investigar as alterações necessárias de modo a garantir a transparência, mantendo a boa condutividade do material.

15. REFERÊNCIAS

1. Colle, R., & Salvetti, O. (1975). Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells. *Theoretica chimica acta*, 37(4), 329-334.
2. Dovesi, R., Civalleri, B., Orlando, R., Roetti, C., & Saunders, V. R. (2005). *Ab initio* quantum simulation in solid state chemistry. *Reviews in computational chemistry*, 21, 1.
3. Clementi, E., & Veillard, A. (1966). IBMOL, Computation of Wavefunction for Molecules of General Geometry Using the LGCO-MO-SCF Method. *QCPE program*, (92).
4. Hehre, W. J., Lathan, W. A., Ditchfield, R., Newton, M. D., & Pople, J. A. Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange No. 237. *Indiana University, Bloomington, Indiana*.
5. Bassani, F., & Parravicini, G. P. (1975). Electronic states and optical transitions in solids.
6. Moruzzi, V. L., Janak, J. F., & Williams, A. R. (2013). *Calculated electronic properties of metals*. Elsevier.
7. Euwema, R. N., Wilhite, D. L., & Surratt, G. T. (1973). General Crystalline Hartree-Fock Formalism: Diamond Results. *Physical Review B*, 7(2), 818.
8. Euwbma, R. N., Surratt, G. T., Wilhite, D. L., & Wepfer, G. G. (1974). Hartree-Fock electron distribution of cubic BN. *Philosophical Magazine*, 29(5), 1033-1039.
9. Pisani, C., & Dovesi, R. (1980). Exact-exchange Hartree-Fock calculations for periodic systems. I. Illustration of the method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 17(3), 501-516.
10. Levine, Ira N.; Fisioquímica volume 2, Ed. McGraw Hill, 5ª edição, Espanha, 2004.
11. Young, Hugh D.; Freedman, Roger A.; Ford, A. Lewis. Física IV: ótica e física moderna. 12ª edição. Editora, 2009.
12. Levine, Ira N. Quantum chemistry. 5. ed. New York: Prentice-hall, 2000. p.739
13. Morgon, N. H. (2001). Computação em química teórica: informações técnicas. *Quim. Nova*, 24(5), 676-682.
14. Hase, W. L., Song, K., & Gordon, M. S. (2003). Direct dynamics simulations. *Computing in Science & Engineering*, 5(4), 36-44.
15. SANTOS, H. F. (2001). O conceito da modelagem molecular. *Cadernos temáticos de química nova na escola*. São Paulo, (4), 4-5.
16. Foresman, J., & Frish, E. (1996). Exploring chemistry. *Gaussian Inc., Pittsburg, USA*.
17. de Lores Arnaiz, G. R. (1998). Prêmio Nobel de Química 1997: Jens Skou, Paul Boyer y John Walker. El motor de la vida. *MEDICINA (Buenos Aires)*, 58, 107-109.
18. PERALTA, M. Z. (2015). PREMIO NOBEL DE QUÍMICA 2013. *Acta Herediana*, 53, 47.
19. Che, M., & Védrine, J. C. (Eds.). (2012). *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: From structure to surface reactivity*. John Wiley & Sons.

20. PUC RIO. (Org.). Fundamentos da Mecânica Quântica. Disponível em: <www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14988/14988_3.PDF>. Acesso em: 26 mar. 2015.
21. Sant, C. M. R. (2009). Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. *Revista Virtual de Química*, 1(1), 49-57.
22. Ramachandran, K. I., Deepa, G., & Namboori, K. (2008). *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications*. Springer Science & Business Media.
23. Trzesniak, Daniel. *Modelagem quântica de inibidores enzimáticos*. Diss. Universidade de São Paulo, 2002.
24. Kokalj, A. (1999). XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3), 176-179.
25. Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., & Paine, D. C. (2007). Transparent conducting oxides for photovoltaics. *MRS bulletin*, 32(03), 242-247.
26. DOVESI, R. et al. CRYSTAL09 (CRYSTAL09 user's manual). University of Torino, Torino, 2009.
27. Andrés, J.; Beltran, J. Química Teórica y Computacional, Castellón de la Plana, Universidade Jaime I, 2000.
28. Dutta, J., Perrin, J., Emeraud, T., Laurent, J. M., & Smith, A.(1995). Pyrosol deposition of fluorine-doped tin dioxide thin films. *Journal of materials science*, 30(1), 53-62.
29. Costa, F. R., & da Silva, L. M. (2012). Fatores que influenciam a formação da fase β -PbO₂ em filmes eletrossintetizados galvanostaticamente sobre substrato de tecido de. *Quim. Nova*, 35(5), 962-967.
30. Watson, G. W., & Parker, S. C. (1999). Origin of the lone pair of α -PbO from density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(8), 1258-1262.
31. Lipkowitz, K. B., & Boyd, D. B. (Eds.). (1997). *Reviews in Computational Chemistry: Volume 13**. Wiley-vch. Albuquerque, A. R., Santos, I. M., & Sambrano, J. R. (2014).
32. Cordeiro, J. M. M., Barretto, T.C.M. Estudos teóricos de propriedades eletrônicas e estruturais de PbO e PbO₂. No prelo 2016.
33. Stuctural and electronic properties of anatase TiO₂ thin films: periodic B3LYP-D* calculations in 2D systems. *Química Nova*, 37(8), 1318-1323.
34. SWART, Jacobus W. Conceitos Básicos para Semicondutores. UNICAMP. CAMPINAS. www. ccs. unicamp. br/cursos/fee107/download/cap02. pdf, 2011.
35. Scanlon, D. O., Kehoe, A. B., Watson, G. W., Jones, M. O., David, W. I., Payne, D. J., & Walsh, A. (2011). Nature of the band gap and origin of the conductivity of PbO₂ revealed by theory and experiment. *Physical review letters*, 107(24), 246402.
36. Lazaro, S. D., Penteado, R. F., Tebcherani, S. M., Berger, D., Varela, J. A., & Kubaski, E. T. (2012). Energia de superfície para nanossuperfícies de TiO₂ na direção (001). *Química Nova*, 920-923.
37. Callister, William. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 2012

38. SHRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter William; LANGFORD, Cooper H. Química inorgânica. II. Reverté, 1998.
39. Smith, William F. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais. 3 ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.
40. Dantas, N. S. Simulação computacional de novos materiais através da teoria do funcional da densidade / Nilton Souza Dantas. – São José dos Campos : INPE, 2009. 144 p. ; (INPE-16584-TDI/1573)
41. Van Vlack, L. H.: Princípio de ciências e tecnologia dos materiais. 4º ed., Rio de Janeiro, Campus, 1984.
42. Padilha, A. F. Materiais de Engenharia. São Paulo: Hemus, 1997.
43. Nascimento, A.B.; Brito, W.N. Elementos da Teoria de Grupos. João Pessoa, Pb, 1981.
44. De Oliveira, G. M. Simetria de Moléculas e Cristais: Fundamentos da espectroscopia vibracional. Bookman.
45. Walsh, Aron, et al. "PbO 2: from semi-metal to transparent conducting oxide by defect chemistry control." *Chemical Communications* 49.5 (2013): 448-450.