

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais de
Nanoestruturas de Dióxido de Titânio por
Primeiros Princípios**

André Alves Lino

André Alves Lino

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais de
Nanoestruturas de Dióxido de Titânio por
Primeiros Princípios**

TESE DE DOUTORADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL
Fevereiro de 2013

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais de
Nanoestruturas de Dióxido de Titânio por
Primeiros Princípios**

André Alves Lino

Orientador: Prof. Mário Sérgio Carvalho
Mazzoni

Tese de doutorado apresentada ao curso de
doutorado em física da Universidade Federal
de Minas Gerais.

Belo Horizonte, MG, Brasil
fevereiro de 2013

*Dedico esta tese
a minha família.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Mário Sérgio, pela orientação, paciência e disponibilidade sempre.

Ao Professor Chacham, pela importante colaboração no primeiro trabalho dessa tese.

Ao grupo de estrutura eletrônica, pelo acolhimento e ajuda a este trabalho.

À minha mãe (Lúcia), meus avós (Júlia e José), tios (Elane e Chiquinho), cunhado (Kleiton) e cunhada (Isabel), pela força, incentivo e carinho.

Ao meu amigo e irmão Maurisan, pelo companheirismo e importantíssimas ajudas sempre que necessárias.

Aos meus amigos de longa data Jonathan, pelo suporte computacional, Mederão, sempre disposto a ajudar qualquer pessoa e ao Irismar pela força.

À UFPI, pela liberação funcional por seis meses.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro no início do meu doutorado.

À Deus.

Resumo

Nesta tese, aplicamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory) para estudar propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas de TiO_2 . Consideramos dois problemas principais: A caracterização dos estados de borda em nanofitas e a descrição da estrutura eletrônica do estado fundamental de nanosuperfícies de TiO_2 interagindo com nanoestruturas de carbono. Para o primeiro problema, mostramos que os estados de borda são encontrados como estados de gap ou definindo o fundo da faixa de condução. Mostramos também que, através da dopagem com elétrons, um processo que é facilitado pela alta função trabalho do material, uma fenomenologia de meia-metalicidade aparece, com a condução de uma única componente de spin ao longo das bordas. Explicamos a estabilidade dos estados de borda carregados em termos de um modelo U-negativo. Para o segundo problema, investigamos a interação de nanosuperfícies de TiO_2 com nanomateriais de carbono (nanotubos e grafeno). Em uma primeira abordagem, usamos o formalismo DFT com o funcional de troca e correlação parametrizado dentro da aproximação do gradiente generalizado. Como resultado, encontramos que a simples deposição dessas nanoestruturas, uma sobre a outra, leva a uma transferência de carga entre os subsistemas. Em uma segunda abordagem, usamos o método DFT+U, o qual fornece uma descrição melhor da interação entre os elétrons mais localizados pertencentes aos átomos de titânio. Aplicada aos materiais híbridos de TiO_2 e carbono, a abordagem DFT + U mostrou que tais sistemas podem aumentar a eficiência dos processos de fotocatalise do TiO_2 , pois a descrição do estado fundamental é consistente com a ideia de separação espacial do par elétron-buraco.

Abstract

In this work, we applied first principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT) to study electronic and structural properties TiO_2 nanostructures. We considered two main problems: The characterization of edge states in nanoribbons and description of the ground state electronic structure of TiO_2 nanosurfaces interacting with carbon nanostructures. For the first problem, we showed that edge states are found as gap states or defining the bottom of the conduction band. We also found that, by doping with electrons, a process which is facilitated by the high work function of the material, a half-metallicity phenomenology arises, with a single spin component conduction along the edges. We explained the stability of the charged edge states in terms of a U-negative model. For the second problem, we investigated the interaction of TiO_2 nanostructured surfaces with carbon nanomaterials (nanotubes and graphene). In a first approach, we used the DFT formalism with an exchange-correlation functional parametrized within the generalized gradient approximation. As a result, we found that the simple deposition of these nanostructures, one on top of the other, leads to a charge transfer between the subsystems. In a second approach, we used the DFT+U method, which gives a better description of the interaction between the most localized electrons belonging to titanium atoms. Applied to the hybrid TiO_2 -carbon materials, the DFT+U approach showed that such systems may improve the TiO_2 photocatalysis processes efficiency since the description of the ground state is consistent with the idea of spatial separation of the photo generated electron-hole pair.

Índice

1	Introdução	1
2	Metodologia	9
2.1	Introdução	9
2.2	Estrutura Eletrônica	10
2.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	12
2.2.2	Teoria de Hartree	14
2.2.3	Teoria de Hartree-Fock	16
2.2.4	Teoria do Funcional da Densidade	18
2.2.5	Pseudo-Potenciais	21
2.2.6	A introdução da base	23
2.2.7	Implementação do Formalismo	25
2.2.8	Relaxações Estruturais	28
2.3	O método LDA+U	30
2.3.1	Introdução	30
2.3.2	O problema	30
2.3.3	Uma proposta de solução: o LDA+U	31
3	Um preâmbulo: Nanotubos de TiO₂	34
3.1	Introdução	34
3.2	Aspectos energéticos	34

3.3	Aspectos eletrônicos	36
3.4	Dos nanotubos às nanofitas	36
4	Estados de borda e meia-metalicidade em nanofitas de dióxido de titânio	38
4.1	Introdução e objetivos	38
4.2	Teste da Metodologia	39
4.3	Nanofitas de TiO ₂ : Resultados	42
5	Interação entre superfícies de TiO₂ e nanoestruturas de carbono	50
5.1	Introdução	50
5.2	TiO ₂ e nanoestruturas de carbono: Resultados experimentais	51
5.3	Algumas propriedades do grafeno, nanotubos de carbono e superfícies usadas nos cálculos	54
5.3.1	Grafeno	54
5.3.2	Nanotubos de carbono	55
5.3.3	Superfícies de TiO ₂	58
5.4	Descrição GGA da interação do TiO ₂ com nanoestruturas de carbono.	62
5.5	Descrição DFT+U	68
6	Conclusões e Perspectivas	73

Lista de Figuras

1.1	Nanofitas de carbono do tipo armchair e zig-zag.	2
1.2	Nanofitas de ZnO	3
1.3	Fases anatase e rutilo do TiO ₂	4
1.4	Imagem experimental de nanofitas de TiO ₂	5
1.5	Imagem experimental de nanofitas de TiO ₂ organizadas.	5
1.6	Imagens de nanotubos e grafeno sobre superfícies de TiO ₂	6
2.1	Coordenadas de um sistema molecular.	11
2.2	Comparação entre o LDA e o LDA+U	32
3.1	Estrutura do nanotubo	35
3.2	Fitas da camacada (001)	35
3.3	Estrutura de faixas do nanotubo	36
4.1	Camada Escolhida do TiO ₂	40
4.2	<i>Bulk</i> de TiO ₂ na fase anatase.	41
4.3	<i>Bulk</i> de TiO ₂ na fase rutilo.	42
4.4	Camada infinita de TiO ₂ anatase	43
4.5	Primeiro modelo de nanofita de TiO ₂	44
4.6	Segundo modelo de nanofita de TiO ₂ anatase	46
4.7	Terceiro modelo de nanofita de TiO ₂ anatase	47
4.8	Modelo para nanofita de TiO ₂ da fase rutilo	48

4.9	Nanofita anatase apassivada com hidrogênio.	48
5.1	Absorção do compósito TiO ₂ +grafeno	52
5.2	Imagem experimental do nanotubo sobre a superfície	53
5.3	Representação esquemática da camada de grafeno que dá origem ao nanotubo	53
5.4	Rede real do grafeno e rede recíproca do grafeno.	54
5.5	Dispersão eletrônica dos elétrons π do grafeno.	55
5.6	Modelo da supercélula de grafeno e sua estrutura de bandas.	55
5.7	Representação esquemática da camada de grafeno que dá origem ao nanotubo	56
5.8	Definição do esquema de classificação dos nanotubos através do par de inteiros (n,m)	56
5.9	Nanotubos de carbono.	58
5.10	Construção da superfície (001)	59
5.11	Otimização da superfície (001)	60
5.12	Superfície (001) do TiO ₂ anatase não relaxada e relaxada com sua estrutura de bandas.	61
5.13	Superfície (101) do TiO ₂ anatase.	61
5.14	Superfície (110) rutilo.	62
5.15	Nanotubo de carbono (11,0) depositado sobre uma superfície (110) de TiO ₂ rutilo	63
5.16	Quando depositado sobre a superfície 001 anatase, o eixo do nanotubo seguiu a direção 100	64
5.17	Nanotubo de carbono (11,0) depositado sobre uma superfície (101) de TiO ₂ anatase	64
5.18	Nanotubo de carbono (20,0) depositado sobre a fina superfície (001) de TiO ₂ anatase	65
5.19	Nanotubo de carbono (11,0) depositado sobre uma superfície (001) de TiO ₂ anatase mais espessa	66
5.20	Grafeno depositado sobre as superfícies (001) e (101) de TiO ₂ anatase. . .	67
5.21	Estrutura eletrônica das superfícies usando o formalismo LDA+U	69

5.22	Diagrama representativo da transferência de elétron a partir do grafeno para o TiO_2	69
5.23	Estrutura eletrônica das superfícies+grafeno usando o formalismo LDA+U	70
5.24	Estrutura eletrônica das superfícies+nanotubo usando o formalismo LDA+U	71
5.25	Projeção da densidade de estados do nanotubo depositado sobre a superfície (001) e (101) do TiO_2 anatase.	71

Capítulo 1

Introdução

A busca por novos materiais sempre foi motivo de intensa pesquisa. Um bom exemplo é a investigação de compostos de carbono, que forneceu alguns marcos fundamentais no desenvolvimento da nanociência nas últimas décadas, começando pela descoberta do fulereno C_{60} em 1985. No modelo proposto para explicar a particular estabilidade de um aglomerado de 60 átomos de carbono obtido por evaporação a laser de grafite, o grupo de Curl, Smalley e Kroto [1] sugeriram uma estrutura formada por 20 hexágonos e 12 pentágonos, um icosaedro truncado com átomos posicionados em seus 60 vértices equivalentes. A ideia lhes valeu o prêmio Nobel de Química em 1997. Em seguida, em 1991, usando microscopia de transmissão eletrônica, S. Iijima [2] analisou o resultado de experimentos baseados em descarga elétrica entre eletrodos de grafite, e observou estruturas tubulares, hoje conhecidas como nanotubos de carbono. Esses materiais se mostraram interessantes tanto do ponto de vista de física básica como para aplicações em nanodispositivos, pois constatou-se que poderiam ter um comportamento semicondutor ou metálico dependendo de fatores geométricos [3]. Um terceiro marco surgiu em 2004, quando K. S. Novoselov *et al.* [4] mostrou como uma camada de grafite, o grafeno, poderia ser isolada por esfoliação mecânica e iniciou o estudo experimental de suas propriedades. O grafeno é um semicondutor de gap de energia nulo, isto é, um semimetal, e o comportamento eletrônico próximo ao nível de Fermi pode ser mapeado em um Hamiltoniano de Dirac para partículas de massa zero.

Um tema extensivamente estudado diz respeito à modulação de propriedades eletrônicas a partir de modificações no grafeno, como possíveis manipulações que possam levar à abertura e controle do gap de energia. Nesse contexto destacam-se as nanofitas, obtidas pelo simples corte do grafeno, gerando um material unidimensional. Duas configurações especiais para as bordas podem ser definidas e são chamadas de armchair e zigzag, mostradas nas Figs. 1.1(a) 1.1(b), respectivamente. Há uma fenomenologia rica por trás de tais fitas, com propriedades eletrônicas dependentes de suas geometrias, definidas por suas larguras e tipo de bordas [5]. Um estudo teórico baseado em cálculos de primeiros princípios conduzidos por Y. Son *et al.* [6] mostrou que essas estruturas passivadas com hidrogênio apresentam gaps de energia que dependem de suas larguras. Esse mesmo grupo mostrou ainda que as nanofitas do tipo zigzag apresentam estados de bordas que podem apresentar propriedades magnéticas controladas por simples aplicação de campo elétrico

[7]. Tal versatilidade nas propriedades destes materiais dá a eles um grande potencial para aplicações tecnológicas.

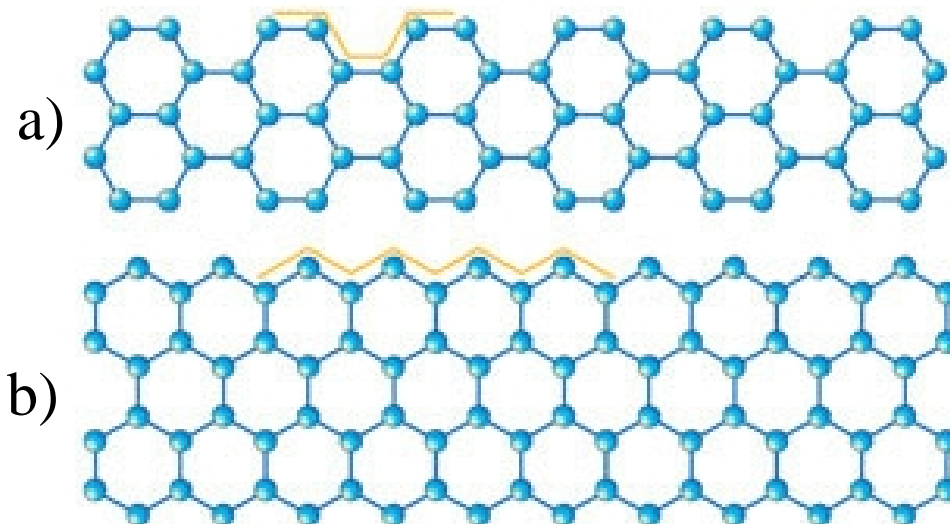


Figura 1.1: Nanofitas de carbono do tipo armchair (a) e zig-zag (b). As estruturas são periódicas na direção horizontal

Uma questão que aparece naturalmente diz respeito à existência de nanotubos, fulerenos, superfícies finas e fitas baseados em outros materiais. Como esperado, a busca iniciou-se pelos materiais que mais se assemelhavam ao grafite. Assim, os primeiros candidatos foram compostos que se organizam em camadas, como o nitreto de boro hexagonal (BN) ou uma variação deste último na qual átomos de carbono também estão presentes (BCN). E, de fato, um experimento de arco voltaico no qual um dos eletrodos foi preenchido com BN hexagonal levou, em 1994, à obtenção de nanotubos de BN [8], e, bem recentemente, uma estrutura de poucas camadas de BCN foi sintetizada [9]. A partir daí, a busca se estendeu a outros materiais que apresentavam estruturas na forma de camadas. Nanotubos e superfícies finas de WS_2 [10], MoS_2 [11] e NbS_2 [12], por exemplo, foram também obtidos. Em 2007, Botello-Méndez *et al.* [13] empregaram métodos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigar nanofitas de óxido de zinco (ZnO). Assim como nas de carbono, as de ZnO podem ter bordas com estruturas na forma armchair e zigzag (veja um exemplo na Fig. 1.2), e os autores mostraram que, quando construídas com uma única camada atômica, as do tipo armchair são sempre semicondutoras enquanto as zigzag são metálicas. Em 2008, também usando DFT, o mesmo grupo previu a existência de estados magnéticos nessas nanofitas de bordas zigzag e com uma única camada atômica [14] e, no ano seguinte, Q. Chen *et al.* descreveram a fenomenologia de meia metalicidade em tais sistemas quando as bordas

eram saturadas por hidrogênio ou outros grupos químicos, mesmo na ausência de campos externos [15].

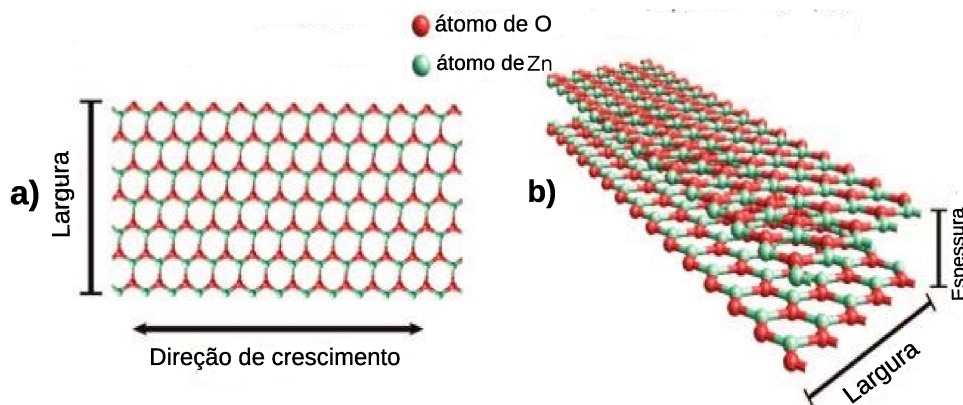


Figura 1.2: a) Modelos de nanofita de uma (a) única camada do composto ZnO e (b) uma outra mais espessa

Um outro material que também já é sintetizado em geometrias diversas, como nanotubos e fitas, e constitui o tema desta tese, é o dióxido de titânio, o TiO_2 . Ele já desempenha um papel fundamental na indústria, como composto fundamental em uma série de aplicações, sendo usado em tintas brancas, pedras preciosas, pastas de dente, plásticos, papéis, corante de alimentos, células solares e purificação do meio ambiente.

As principais fases em que o TiO_2 é encontrado na natureza são rutilo, anatase e brookita, sendo as duas primeiras mais comuns. A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente. No entanto, a anatase, menos densa, predomina em sistemas nanoestruturados, especialmente em dimensões abaixo de 11 nm [16, 17, 18]. A Fig. 1.3 ilustra a estrutura dessas fases. Em ambas, cada átomo de titânio (que possui uma camada d parcialmente ocupada, $3d^8$) se liga a 6 átomos de oxigênio (cuja configuração de valência é $2s^22p^4$). Cada um desses, por sua vez, se liga a 3 de Ti.

Mais recentemente, uma outra fase deste material foi observada quando o TiO_2 foi submetido a altas pressões (60 GPa) com temperatura de 1000 K e posteriormente resfriado com nitrogênio líquido. O que se obteve foi o óxido mais duro já observado [19]. Voltaremos a discutir sobre as estruturas das fases anatase e rutilo posteriormente nesta tese.

Além de barato e não tóxico, o dióxido de titânio tem propriedades muito interessantes. Por apresentar uma função trabalho alta e absorver na região do ultravioleta do espectro, os cristais de TiO_2 têm um grande potencial de aplicação em células solares, dispositivos destinados a gerar hidrogênio através de hidrólise e como agentes fotocatalíticos. A diversidade de aplicações aumenta quando se consideram fases distintas da *bulk*, como

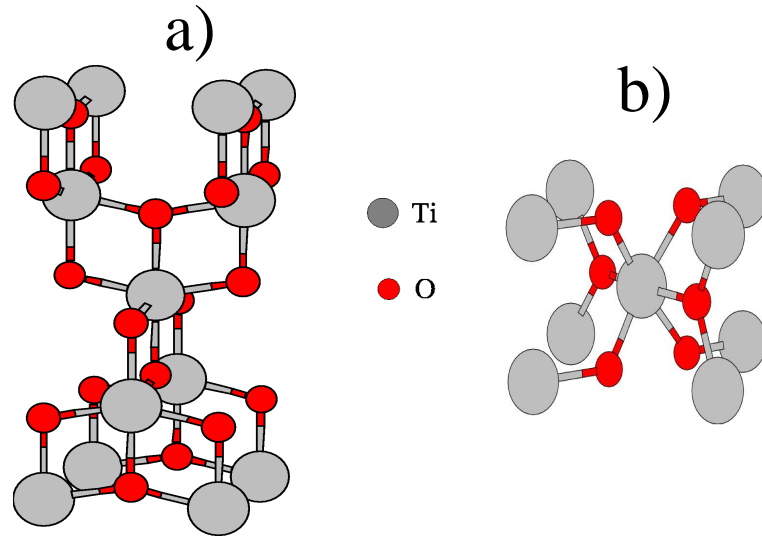


Figura 1.3: Fases (a) anatase e (b) rutilo do TiO_2

tubos, fitas, fios e superfícies em dimensões nanométricas formados a partir do TiO_2 . Dessa forma, nos últimos anos vários protocolos experimentais vêm sendo desenvolvidos para sintetizar tais materiais. Como exemplo, podemos citar uma técnica chamada hidrotérmica, utilizada por Kasuga *et al* [20] na síntese de nanotubos. Nesse tipo de tratamento, partículas de TiO_2 em solução de NaOH são aquecidas e a observação do material resultante em um microscópio de transmissão eletrônica revela pequenas estruturas na forma de nanotubos. Outro procedimento simples é descrito na referência [21]. Nele, uma solução de tetraisopropóxido de titânio e óleo é calcinado com ar a $500\text{ }^\circ\text{C}$, resultando em nanotubos com diâmetros na ordem de 11 - 21 nm com superfícies porosas que aumentam as atividades catalíticas. A descrição de propriedades estruturais ligadas à formação desses nanotubos e a determinação de suas propriedades eletrônicas através de um formalismo teórico de primeiros princípios constituíram o tema da minha dissertação de mestrado [51].

O interessante é que enquanto ocorrem as reações químicas para formar os nanotubos, observa-se que há formação de nanosuperfícies que posteriormente se curvam. Desta forma, em paralelo, estudos de superfícies, fitas e fios de TiO_2 também são pertinentes. Imagens de transmissão de microscopia eletrônica revelam nanofitas de TiO_2 com dimensões menores que 5 nm [22], conforme mostra a parte (a) da Fig. 1.4 e a ampliação na parte (b). Outras técnicas bem apuradas [23] permitem a síntese de nanofitas altamente ordenadas com larguras e espessuras da ordem de nanômetros e comprimentos na escala de micrometros, conforme mostram as imagens das Figs. 1.5 (a) e (b). O controle das dimensões das nanofitas se mostra muito adequado para aplicações na área de fabricação de nanodispositivos, por exemplo. Por isso, um dos temas que pretendemos investigar nesta tese diz respeito às propriedades eletrônicas de tais sistemas.

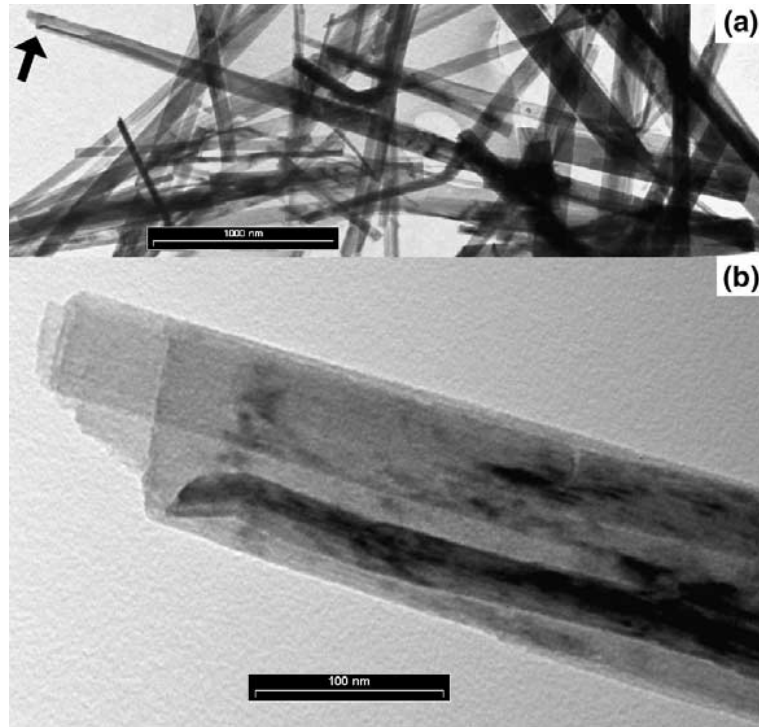


Figura 1.4: a) Imagens de transmissão de microscopia eletrônica de nanofitas individuais de TiO_2 [22]. (b) Ampliação da nanofita indicada pela seta na parte (a).

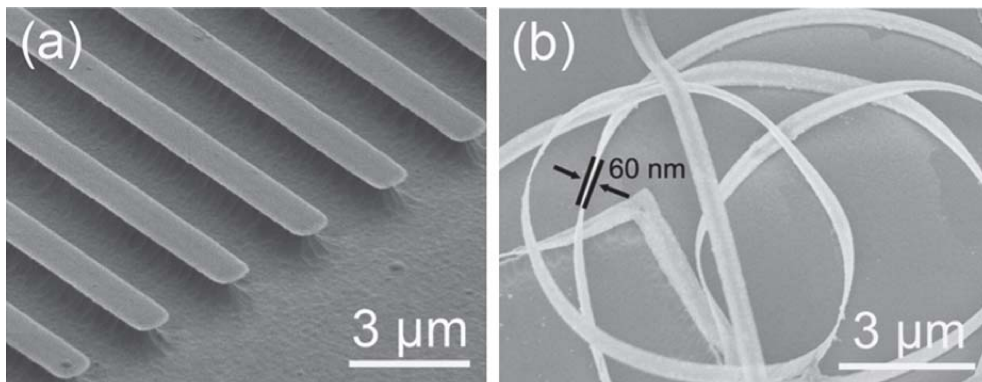


Figura 1.5: a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de nanofitas organizadas de TiO_2 [23] e de (b) nanofitas curvas.

Então, como temos visto, o TiO_2 pode representar uma nova classe de material com propriedades peculiares relacionadas à sua geometria e dimensão. Mas como aumentar a eficiência do TiO_2 nas aplicações em que ele se mostra mais promissor, isto é, fotocatalise e produção de células solares? Duas estratégias têm sido bastante discutidas na literatura: dopagem e interação com outras nanoestruturas.

A primeira baseia-se no fato de que a energia de gap do TiO_2 vale 3,1 eV e 3,2 eV nas fases rutilo e anatase, respectivamente, o que leva a absorção ótica desses materiais para a faixa do ultravioleta. No entanto, essa faixa corresponde a apenas 5% da radiação solar total, valor muito baixo se comparado à contribuição do espectro visível, que é de

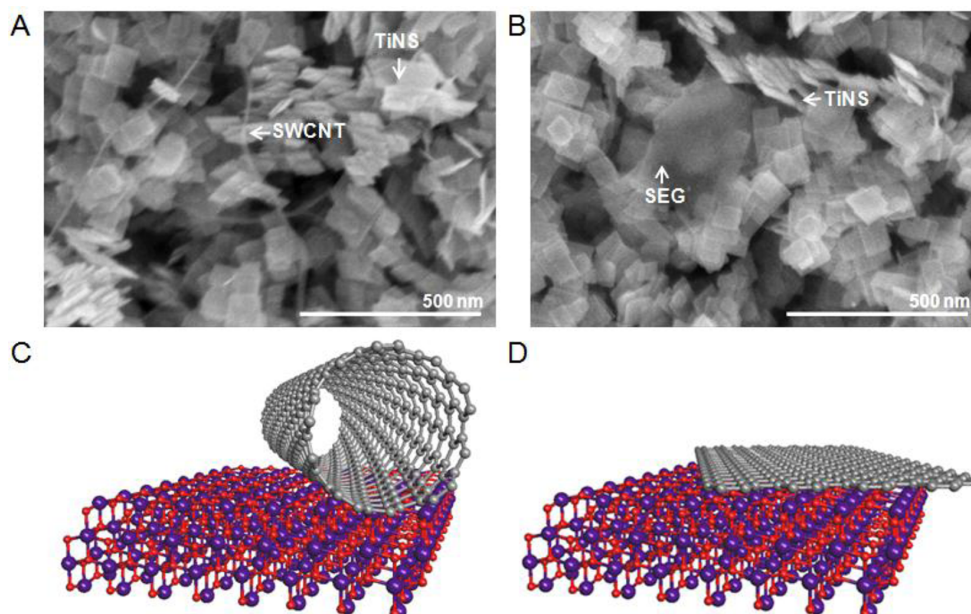


Figura 1.6: a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de nanotubos de parede única (SWCNT) depositados sobre superfícies de poucas camadas de TiO_2 (TiNS) [24]. (b) Imagens de folhas de grafeno (indicadas da figura por SEG) depositadas sobre superfícies de poucas camadas de TiO_2 (TiNS). (c) Modelo teórico para a imagem da parte (a). (d) Modelo teórico para a imagem da parte (b). O esquema de cores para os átomos são: carbono (cinza), oxigênio (vermelho) e titânio (azul).

cerca de 45%. Assim, a atividade foto-eletrolítica do TiO_2 poderia ser aumentada se a energia de gap fosse modulada e permitisse absorção entre 1,77 eV e 3,1 eV (equivalente à faixa de comprimento de onda compreendida entre 400 nm e 700 nm). De fato, desde 1970 vários pesquisadores vêm tentando fazer isso através de introdução de defeitos na estrutura desse material. Essa estratégia tem sido feita principalmente através de dopagens substitucionais, nas quais um átomo de oxigênio é trocado por um de nitrogênio. Tanto para o anatase bulk [26] como para filmes finos [27] e nanotubos [28], os resultados indicam um aumento da absorção óptica entre 450 e 500 nm. Da mesma forma, dopagens com átomos de carbono [29] e boro [30] têm sido tentadas. Entretanto, alguns autores [31] alertam que o aumento da absorção óptica não se traduz necessariamente no aumento da atividade foto-eletrolítica, pois os estados de defeitos que aparecem na região do gap podem atuar como centros de recombinação dos pares elétron-buraco, levando, na verdade, à uma menor eficiência do processo. Alguns grupos vêm tentando contornar esses problemas com abordagens alternativas. Como exemplo, podemos citar o grupo liderado por Mao Samuel [32], que propõe a síntese de um caroço nanocristalino de TiO_2 recoberto por uma camada superficial altamente desordenada na qual dopantes são introduzidos. A vantagem vem do fato de que os estados eletrônicos gerados ou modificados pela desordem podem formar bandas mais dispersivas e estendidas junto ao topo da faixa de valência ou fundo da faixa de condução, em contraposição aos níveis discretos dos dopantes no sistema cristalino simples. A introdução de desordem na superfície é feita através de um processo de hidrogenação, a frequência que caracteriza o início da absorção óptica desloca-

se do ultravioleta para o infravermelho próximo, o material torna-se negro e apresenta um desempenho eficiente na produção de H_2 a partir da quebra de H_2O catalizada pela luz solar. A redução do gap por modificação da superfície também foi o esquema proposto por J. Tao *et al.* [33]. Eles prepararam superfícies (011) de TiO_2 que foram oxidadas em um processo de aquecimento sob baixa pressão de oxigênio, e observaram uma reconstrução que levou a energia de gap do material a 2,1 eV.

A segunda estratégia consiste na interação de nanosuperfícies de TiO_2 com outras nanoestruturas, como grafeno e nanotubos de carbono. A interação não covalente entre esses materiais pode melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 . A ideia é que, como dito antes, a energia do gap do TiO_2 tem valor da ordem de 3,2 eV (na fase anatase) e isto corresponde a uma absorção no ultravioleta. Assim, quando o TiO_2 é submetido a esta radiação, um elétron da sua banda de valência é excitado para a banda de condução gerando um par de elétron-buraco. Quanto maior o tempo de vida desse par, melhor é a atividade fotocatalítica. Nos materiais híbridos, o elétron excitado pode ser transferido para a nanoestrutura de carbono, promovendo-se, assim, a separação espacial do par. Há na literatura vários protocolos de síntese para tais sistemas. Por exemplo, recentemente, superfícies ultrafinas de TiO_2 , com apenas alguns nanômetros de espessura e com superfícies (001) expostas, foram crescidas sobre nanofolhas de óxido de grafeno [34] posteriormente reduzidas a grafeno por tratamento térmico em presença de N_2 e H_2 . Outros estudos semelhantes foram feitos [24] nos quais amostras de TiO_2 na fase anatase, também com superfícies (001) expostas, foram misturadas a amostras de grafeno e nanotubos de carbono previamente preparadas, gerando materiais híbridos para estudos de fotoluminescência, que, de fato, comprovaram a fenomenologia descrita acima. As imagens de microscopia eletrônica de nanotubos de camada única e grafeno sobre superfícies de TiO_2 são mostradas nas Figs 1.6 (a) e (b), respectivamente e seus esquemas mostrados nas partes (c) e (d). Observou-se que, excitando as amostras com radiação de energia superior 3,2 eV (gap do TiO_2), aquelas sem conteúdo de carbono emitiam na energia do gap e em comprimentos de onda maiores devido a recombinações em defeitos e por efeito de superfície. Nas amostras híbridas (TiO_2 e grafeno, TiO_2 e nanotubos), havia uma redução sistemática dos picos de emissão em relação às amostra puras, sugerindo uma transferência do elétron excitado para o material de carbono.

Por outro lado, quando usado na fabricação de células solares, o TiO_2 recebe elétrons de outro material. Como dito antes o TiO_2 necessita de luz ultravioleta para gerar pares de elétron-buraco e para facilitar esse processo, um filme de corante que absorve a luz na sua cor específica (podendo variar da forma incolor até a preta) é depositado sobre a superfície de TiO_2 . Assim, o TiO_2 e o corante possuem mesmo nível de Fermi. Os elétrons que estão no nível de valência do corante (ou pigmento orgânico) podem ser excitados e injetados na banda de condução do TiO_2 , onde sua alta função trabalho e alta constante dielétrica fornecem uma eficaz blindagem eletrostática do elétron injetado

dificultando a recombinação eletrônica. Esse processo faz parte do funcionamento da célula solar conhecida como célula de Gratzel [25].

Um segundo objetivo desta tese é descrever as propriedades eletrônicas do estado fundamental desses sistemas que já são sintetizados e investigados experimentalmente.

A tese está organizada da seguinte maneira. Primeiramente, descreveremos a metodologia utilizada para a realização deste trabalho: a Teoria do Funcional da Densidade e a implementação dela empregada em nossos cálculos.

Em seguida, no capítulo 3, apresentaremos uma breve discussão sobre nanotubos de TiO_2 . Faremos isso a título de completude, isto é, porque trata-se de um sistema importante no contexto da tese.

No quarto capítulo, abordamos os aspectos estruturais e eletrônicos para modelos de nanofitas de TiO_2 , e mostramos a existência de estados de borda que podem ser manipulados por dopagem para produzir meia-metalicidade.

No capítulo 5, motivados pelas estratégias discutidas acima para o aumento da eficiência do TiO_2 no processo de fotoexcitação, estudaremos o estado fundamental de nanoestruturas de carbono (nanotubos e grafeno) depositadas sobre superfícies de TiO_2 .

Encerraremos com a apresentação de nossas conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Introdução

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

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

Pretende-se descrever o comportamento de elétrons e núcleos em um sólido. Para que se atinja um acordo quantitativo com experimentos, é fundamental um formalismo que descreva de maneira rigorosa a natureza quântica dos elétrons. É necessário que as aproximações envolvidas no cálculo sejam mínimas e controladas, podendo ser sistematicamente melhoradas. Por fim, é desejável uma teoria sem parâmetros empíricos de entrada (na verdade, os únicos parâmetros empíricos dos quais não podemos nos ver livres são os números atômicos dos elementos envolvidos e as constantes fundamentais da natureza). A este tipo de método convencionou-se chamar de método *ab initio* (ou método de primeiros princípios).

Os ingredientes e aproximações fundamentais do método são:

1. *Aproximação de Born-Oppenheimer*: Para desacoplar o movimento das coordenadas eletrônicas e nucleares.
2. *Teoria do Funcional da Densidade*: Para tratar o hamiltoniano eletrônico. Coloca a densidade eletrônica como variável básica e mapeia, de modo formalmente exato, o problema de muitos elétrons interagentes em um problema de elétrons independentes

sob a ação de um potencial efetivo.

3. *Aproximação do Pseudo-potencial*: Permite considerar explicitamente somente os elétrons de valência, responsáveis pela maior parte das propriedades de um sólido.

Esta metodologia permite que as diversas propriedades de um material, tais como parâmetro de rede, módulo de compressibilidade, distâncias interatômicas, energia de formação, migração de defeitos, espectro de fônons, etc, sejam determinadas, gerando resultados que podem ser comparados direta e quantitativamente com dados experimentais, seja como forma de interpretação, predição ou mesmo simulação de experimentos. Outra característica bastante atraente do método é sua versatilidade: pode ser aplicado, com graus de dificuldade variados, para diversos tipos de materiais (metais, isolantes, semicondutores, moléculas), nas mais diversas situações, tais como *bulk*, superfícies, interfaces, defeitos, etc.

Nas próximas seções iremos descrever os ingredientes necessários para a realização de cálculos de estrutura eletrônica

2.2 Estrutura Eletrônica

O ponto de partida da descrição quântica de um sistema qualquer está na utilização da equação de Schroedinger. Na sua forma independente do tempo, esta equação é escrita como:

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

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

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \tag{2.2}$$

onde:

$$T_N = \sum_{A=1}^N \frac{P_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \tag{2.3}$$

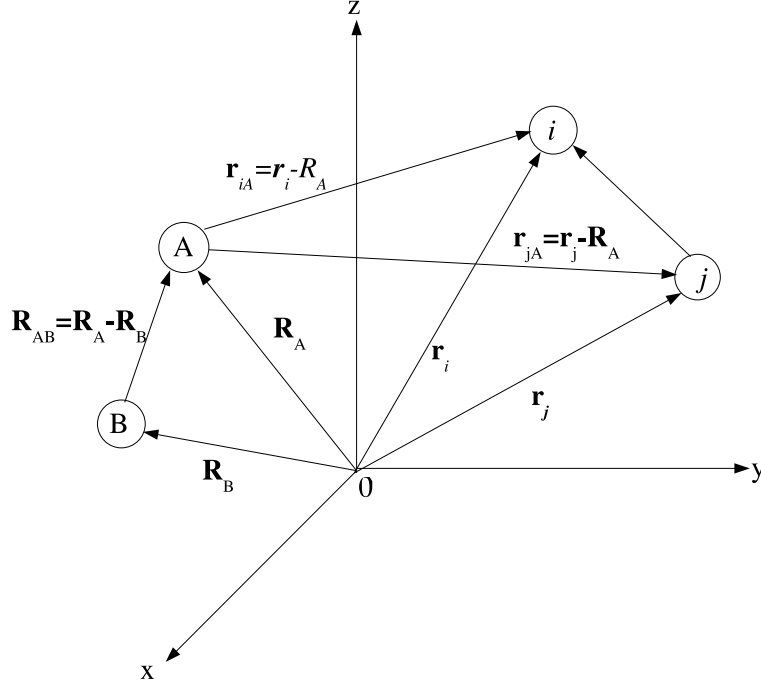


Figura 2.1: Coordenadas de um sistema molecular: i, j =elétrons; A, B=núcleo.

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

$$V_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{\vec{R}_{iA}} \quad (2.5)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{i < j}^n \frac{1}{\vec{r}_{ij}} \quad (2.6)$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}}, \quad (2.7)$$

onde T_N é o operador de energia cinética dos núcleos, T_e é o operador energia cinética dos elétrons, V_{Ne} , V_{ee} e V_{NN} são os operadores de energia potencial de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente. P_A e p_i são operadores diferenciais de momento dos núcleos e elétrons, respectivamente, Z_A é a carga nuclear do núcleo A , \vec{R}_{iA} é a distância entre o elétron i e núcleo A , \vec{R}_{AB} a distância entre o núcleo A e o núcleo B e \vec{r}_{ij} é a distância entre os elétrons i e j . Nessas equações, usamos unidades atômicas, nas quais a carga do elétron (e), a massa eletrônica (m_e), a constante de Planck dividida por 2π ($\frac{\hbar}{2\pi}$) e a permissividade do vácuo multiplicada por 4π ($4\pi\epsilon_0$) possuem valores unitários.

A idéia central da teoria da estrutura eletrônica é o desenvolvimento de métodos que tratem as correlações eletrônicas com precisão suficiente para prever fenômenos exibidos na matéria a partir da equação 2.1. Portanto, para uma parte significativa dos problemas, normalmente estudados em mecânica quântica, uma primeira simplificação consiste em assumir que a equação de Schroedinger pode ser separada em uma parte eletrônica (correspondente às informações dos elétrons) e outra nuclear (correspondente às informações dos núcleos). Esta simplificação é conhecida como **Aproximação de Born-Oppenheimer**, a qual iremos descrever na próxima seção.

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma suposição fundamental que é usada na simplificação da resolução da equação de Schroedinger, sendo um ponto central para o cálculo de estrutura eletrônica de átomos, sólidos, moléculas, etc. Baseando-se no princípio que os elétrons movem-se muito mais rapidamente do que os núcleos, tal aproximação é responsável pela separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, de maneira que estes podem ser considerados fixos. Este princípio surge do fato da massa dos núcleos ser muito maior que a dos elétrons ($M_{núcleo} \approx (10^4 \text{ a } 10^5)m_{elétron}$) [35]. Desta forma, os elétrons reagem instantaneamente à mudança das posições nucleares. Portanto, para sólidos, moléculas, átomos ou um material qualquer, uma boa aproximação é considerar os elétrons se movimentando em um campo de núcleos fixos, fazendo as funções de onda eletrônica dependerem apenas parametricamente das coordenadas nucleares.

Com essa aproximação, o primeiro termo da direita da eq. 2.2, a energia cinética dos núcleos, pode ser desprezada, e o último termo, a energia de repulsão entre os núcleos, pode ser considerado constante. Qualquer constante adicionada a um operador não tem nenhum efeito nas suas autofunções e é somente adicionada aos autovalores desse operador. Os termos restantes na eq. 2.2, quando somados, formam a chamada hamiltoniana eletrônica, descrevendo o movimento dos N elétrons em um campo de M cargas pontuais fixas, dada por:

$$H_{elec} = T_e + V_{eN} + V_{ee}. \quad (2.8)$$

Como V_{eN} e V_{ee} dependem das posições nucleares, a solução para a equação de Schroedinger envolvendo a hamiltoniana eletrônica,

$$H_{elec}\Psi_{elec} = \varepsilon_{elec}\Psi_{elec}, \quad (2.9)$$

que descreve o movimento dos elétrons, é levada a uma fatorização da forma:

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}[\vec{r}_i; \vec{R}_A], \quad (2.10)$$

dependendo explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. A energia total, ε_{total} , para uma configuração nuclear \vec{R}_A é dada por:

$$\varepsilon_{total}(\{\vec{R}_A\}) = \varepsilon_{elec} + V_{NN}. \quad (2.11)$$

As equações 2.8 à 2.11 constituem o problema eletrônico, cujo tratamento é o interesse principal deste capítulo.

Uma vez resolvido o problema eletrônico, pode-se calcular o problema do movimento nuclear sob a mesma suposição usada na formulação do problema dos movimentos dos elétrons. Como todos os elétrons movem-se de maneira muito mais rápida do que os núcleos, uma aproximação razoável na eq. 2.2 é a substituição das coordenadas eletrônicas por seus valores médios. Isto gera a hamiltoniana nuclear para o movimento dos núcleos em um campo médio dos elétrons,

$$H_{nucl} = T_N + \langle T_e + V_{Ne} + V_{ee} \rangle + V_{NN} = T_N + \varepsilon_{elec} + V_{NN}$$

$$H_{nucl} = T_N + \varepsilon_{total} \quad (2.12)$$

Da equação 2.12 observamos que ε_{total} é o potencial devido ao movimento nuclear. Desta forma, na aproximação de Born-Oppenheimer o núcleo move-se em um potencial obtido da resolução do problema eletrônico. A solução da equação de Schroedinger para a hamiltoniana nuclear,

$$H_{nucl}\phi_{nucl} = E\phi_{nucl}, \quad (2.13)$$

descreve a vibração, rotação e translação da molécula, onde

$$\phi_{nucl} = \phi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.14)$$

e E é a energia total da equação 2.1, na aproximação de Born-Oppenheimer, incluindo as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. Na mesma aproximação, a função de onda total de 2.2 ,

$$\Psi(\vec{r}_i; \vec{R}_A) = \phi_{elec}(\vec{r}_i; \vec{R}_A)\phi_{nucl}(\vec{R}_A). \quad (2.15)$$

A partir de agora, o problema rotacional-vibracional será desconsiderado, havendo uma concentração somente no problema eletrônico, isto é, em resolver a equação 2.9. Por simplicidade, os subscritos *elec* serão omitidos.

Mesmo considerando-se esta simplificação, a equação de Schroedinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos. Para aplicá-la a sistemas multieletrônicos deve-se avaliar quais são as dificuldades para resolvê-la e procurar alternativas que permitam ao menos uma solução aproximada da mesma.

Desta forma, a busca dos orbitais moleculares é feita dentro do formalismo de partícula independente, que assume que cada elétron move-se independentemente em um potencial efetivo no qual é incluído o efeito dos demais elétrons. O problema de encontrar a solução Ψ para a equação de N elétrons divide-se, assim, na busca de um conjunto de soluções ϕ_i para N equações de um elétron. A maneira de formar a função de onda total a partir dos orbitais independentes define a qualidade do hamiltoniano efetivo que descreverá a interação entre os elétrons. Na próxima seção iremos descrever um dos modelos matemáticos mais simples utilizados para representar a estrutura eletrônica de sistemas microscópicos.

2.2.2 Teoria de Hartree

Os métodos de cálculos de estrutura eletrônica, por primeiros princípios, tentam mapear o sistema de muitos elétrons interagentes em um sistema de elétrons não interagentes. A dificuldade da solução para o problema multieletrônico está associado ao termo de repulsão intereletrônico visto na eq. 2.6. No formalismo de partículas independentes, este termo está incluído em um potencial efetivo com qualidade dependendo das hipóteses iniciais.

Na teoria de Hartree a hipótese é supor que o hamiltoniano total do sistema de N elétrons possa ser escrito de uma forma desacoplada, isto é, pelo somatório de hamiltonianas de 1 elétron da seguinte forma:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.16)$$

onde $h(i)$ é o operador hamiltoniano que descreve as energias cada elétron.

A solução mais simples da equação de Schroedinger para o hamiltoniano 2.16 é obtida expressando-se a função de onda total dos elétrons, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$, como um produto simples de funções de onda de um elétron, que dependem das suas coordenadas espaciais

\vec{r}_i da forma

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3)\dots\phi_N(\vec{r}_N). \quad (2.17)$$

A função de onda escrita na forma da equação 2.17 é conhecida pelo nome de *produto de Hartree* e cada auto-função, ϕ_i , é conhecida como orbital espacial, satisfazendo a condição de normalização $\int d\vec{r}_i |\phi_i|^2 = 1$ e obedecendo a equação 2.18, conhecida como equação de Hartree:

$$h(i)\phi_i(\vec{r}_i) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_H \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i), \quad (2.18)$$

onde,

$$V_H = \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.19)$$

O autovalor do hamiltoniano 2.16 é a soma das autoenergias das funções de onda de cada elétron:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \dots \varepsilon_N. \quad (2.20)$$

O termo descrito pela eq. 2.19, potencial efetivo da teoria de Hartree, é resultado das hipóteses iniciais, pelas quais os elétrons são distinguíveis ao se atribuir um estado específico a cada um deles e ao se representar a função de onda total como um produto simples desses estados. O resultado é que a interação coulombiana com os demais elétrons aparece de forma média, isto é, cada elétron interage com a distribuição eletrônica $|\phi_i|^2$ de cada um dos demais elétrons. Este é o significado do termo 2.19.

Deve-se chamar a atenção para o fato de que cada orbital, ϕ_i , depende unicamente das coordenadas espaciais do respectivo elétron i . Desta maneira, a teoria de Hartree não contempla todas as características eletrônicas. Um desses aspectos corresponde a indistinguibilidade dos elétrons. Um outro seria o fato de que os elétrons são caracterizados como férmions e a interação de troca de elétrons de mesmo spin não aparece no potencial efetivo V_H . A teoria que leva em conta tais aspectos é chamada de *Hartree-Fock*, conforme está descrita na próxima seção.

2.2.3 Teoria de Hartree-Fock

Para incluir os efeitos de spin a função total deve ser função das coordenadas espaciais (\vec{r}) e de spin (ω):

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}. \quad (2.21)$$

As funções que agora incluem as coordenadas espaciais e de spin são denominadas de *spin-orbitais*. Uma outra característica que deve ser incluída na função de onda é que, uma vez que ela representa férmions, ela deve trocar de sinal toda vez que forem efetuadas trocas nas coordenadas de dois elétrons quaisquer, isto é:

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N). \quad (2.22)$$

Uma função de onda que apresenta essa propriedade é denominada de função de onda antissimétrica.

Uma maneira simples de construir funções de onda antissimétricas é através de uma combinação linear de soluções do tipo 2.17, escrevendo a função de onda para um sistema de N elétrons como um determinante, chamado determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \dots & \phi_1(\vec{x}_n) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{x}_1) & \phi_n(\vec{x}_2) & \dots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (2.23)$$

O primeiro termo da direita da equação 2.23 corresponde apenas a um fator de normalização. Construindo-se a função de onda através desse determinante, observa-se que todos os elétrons serão colocados em todos os spin-orbitais, e que se for efetuada uma troca de coordenadas entre esses elétrons, a função de onda trocará de sinal e será, portanto, antissimétrica.

Da mesma forma que na teoria de Hartree devemos obter as equações que descrevem o elétron independente que se move no potencial efetivo de *Hartree-Fock*. Para isto vamos aplicar o princípio variacional.

O princípio variacional permite encontrar a energia aproximada para o estado fundamental de um sistema quântico caracterizado por um hamiltoniano H . Assim, a melhor função de onda que representa o estado fundamental de um sistema é aquela que minimiza a energia eletrônica:

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle. \quad (2.24)$$

Para se chegar à equação de *Hartree-Fock* através do método variacional, adota-se o determinante de Slater 2.23 como função tentativa. Para isso, deve-se anular a variação em primeira ordem do funcional do valor esperado do hamiltoniano 2.8 quando se faz uma pequena variação arbitrária em 2.23, com a restrição de manter $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. O problema da minimização com restrição é resolvido pelo método dos *multiplicadores de Lagrange*:

$$\delta \left[E[\Psi] - \sum_i \varepsilon_i \int |\Phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} \right] = 0. \quad (2.25)$$

Isto leva à equação de *Hartree-Fock*[35]:

$$f(i) \phi(\vec{x}_i) = \varepsilon \phi(\vec{x}_i), \quad (2.26)$$

com

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}, \quad (2.27)$$

onde $f(i)$ é o operador de *fock* e v^{HF} é o potencial efetivo de *Hartree-Fock*. Esse potencial pode ser interpretado como sendo o potencial médio sentido por um elétron i devido a todos os outros elétrons. O potencial v^{HF} se divide em um termo local e um não local:

$$v^{HF}(\vec{x}_i) = V_H(\vec{x}_i) + k_b \quad (2.28)$$

com V_H sendo o potencial de *Hartree* (termo local) dada na eq. 2.19. O último termo, k_b , surge da antissimetria da função de onda e é definido como potencial de *exchange*:

$$k_b(\vec{x}_i) \phi_a(\vec{x}_i) = \sum_b \int d\vec{x}_j \phi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \phi_a(\vec{x}_j) \quad (2.29)$$

Esse é o termo não local e indica a correlação entre elétrons de spins paralelos. Para obter a correlação entre spins opostos, deve-se considerar a função de onda exata [35] do sistema:

$$|\Psi_i\rangle = C_o |\Psi_o\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c, r<s<t} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.30)$$

na qual $|\Psi_a^r\rangle$ representa os possíveis estados com excitações simples, no qual o elétron que ocupava o orbital ϕ_a foi transferido para o orbital ϕ_r . O terceiro termo representa os

estados duplamente excitados, e assim sucessivamente. Os determinantes de Slater $|\Psi_o\rangle$, $|\Psi_a^r\rangle$, \dots são definidos por especificação da configuração dos spin-orbitais que os formam. Este procedimento é chamado interação de configuração (Configuration Interaction, CI). Na CI estão incluídos os efeitos de troca e de correlação. A série infinita (2.30) deve ser truncada em algum termo. A solução para o problema de N elétrons na aproximação CI é obtida utilizando-se (2.30) como função tentativa no método variacional. Tal procedimento leva a um problema de alto custo computacional e aplicável somente para sistemas simples.

Na próxima seção iremos descrever um outro método que engloba os efeitos de *exchange*-correlação e é aplicável a um maior número de sistemas.

2.2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory, DFT) é o método mais usado nos dias de hoje para cálculos de estrutura eletrônica. Esta teoria teve sua formulação em um artigo escrito por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [36] e valeu, a este último, o prêmio Nobel de química em 1998. Estes autores mostraram que, para um sistema quântico de muitos corpos, a densidade eletrônica tem um papel central: *a densidade pode ser considerada como variável básica, isto é, todas as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único da densidade eletrônica*. Pouco tempo depois, em 1965, Kohn e Sham propuseram uma aproximação [37]: a substituição de um problema de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas independentes. Dessa forma, para um sistema de átomos, moléculas ou sólidos, obteve-se uma teoria que introduz os efeitos de troca e correlação entre os elétrons de maneira formalmente exata, porém, mantendo a simplicidade do modelo de partícula independente. Vejamos como isso pode ser feito.

A partir do parágrafo anterior, pode-se afirmar que para um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $v(\vec{r})$, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.31)$$

na qual o somatório é feito sobre todos os estados ocupados desse sistema hipotético de N elétrons não interagentes.

Com isso, pode-se estabelecer um princípio variacional para o funcional energia $E[n]$, segundo o qual o mínimo de $E[n]$ ocorre para o valor correto de $n(\vec{r})$ para um sistema com o número fixo de partículas.

Dentro do formalismo de partícula independente, o funcional energia pode ser escrito exatamente como:

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + G[n], \quad (2.32)$$

na qual o primeiro termo é a contribuição do potencial externo $v(\vec{r})$. O segundo termo é energia clássica de Coulomb (termo de Hartree) e o terceiro termo é definido como:

$$G[n] = T[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.33)$$

Nessa equação, $T[n]$ é a energia cinética de um sistema fictício de partículas não interagentes, dada por:

$$T[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \Psi_i^*(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.34)$$

e E_{xc} é a energia restante para completar $E[n]$, definida nesse formalismo como a energia de *exchange*-correlação do sistema original com densidade $n(\vec{r})$.

Para obter as equações que descrevem o estado fundamental do sistema, aplica-se o princípio variacional como foi feito para obter as equações de Hartree-Fock, mas considerando a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ como variável básica. Assim, devemos procurar o mínimo de energia $E[n]$, com a restrição de manter fixo o número N de partículas. Matematicamente, devemos fazer $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$, mantendo $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$. Utilizando o método de Lagrange, esse problema é equivalente a encontrar o mínimo do funcional de lagrange $L[n]$:

$$L[n] = E[n] - \lambda \left(\int n(\vec{r})d\vec{r} - N \right), \quad (2.35)$$

na qual λ é o multiplicador de lagrange. Fazendo $\frac{\delta L[n]}{\delta n} = 0$ com $E[n]$ dado pela 2.32, e introduzindo as representações mostradas acima para a densidade eletrônica e energia cinética, obtém-se as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (2.36)$$

A equação acima foi obtida de maneira formalmente exata. Nota-se que essa é análoga à equação de Schroedinger de uma partícula, sob um potencial efetivo dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.37)$$

A obtenção da energia total e da densidade de carga é realizada pela solução iterativa do sistema de equações. Parte-se de uma densidade de carga inicial, obtém-se o hamiltoniano de *Kohn-Sham*, que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores e autovetores, uma nova densidade eletrônica é obtida, e o processo continua até que a convergência seja alcançada. Então a energia total obtida através das equações 2.32, 2.33, 2.36 é:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}(n(\vec{r})) - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.38)$$

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida é necessário fazer aproximações em $E_{xc}[n]$. Uma aproximação comumente usada é a aproximação da densidade local (LDA). Nessa aproximação, E_{xc} toma a forma [37]:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.39)$$

na qual ϵ_{xc} é a energia de *exchange*-correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons que tem a mesma densidade em \vec{r} que o gás original. Nessa aproximação, ignora-se correções à energia de *exchange*-correlação devido à inhomogeneidades da densidade eletrônica em pontos próximos de \vec{r} .

A energia total pode ser escrita escrita como:

$$E_{tot} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r}) [\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))] d\vec{r}, \quad (2.40)$$

sendo:

$$\mu_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{d}{dn} (\epsilon_{xc}(n) n(\vec{r})). \quad (2.41)$$

Pode-se melhorar a aproximação local se substituirmos a eq. 2.39 por uma função que dependa não só de $n(\vec{r})$ mas também do gradiente de n :

$$E_{xc} = \int f(n, \nabla n) d\vec{r}. \quad (2.42)$$

Essa é a chamada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) [38].

Uma outra aproximação que visa tornar o método *ab initio* aplicável a sistemas maiores é dada na teoria de *pseudo-potencial* [39], [40], [41], onde a densidade de carga total, dada pela eq. 2.31, é dividida em duas contribuições: *uma de caroço e outra de valência*. Veremos isso na próxima seção.

2.2.5 Pseudo-Potenciais

A teoria dos pseudo-potenciais foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica. Sua base física reside no fato de que pode-se dividir os estados eletrônicos, presentes em moléculas e sólidos, em dois tipos: *os de caroço e os de valência*. Os primeiros são fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, e permanecem quase inalterados quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Portanto, elimina-se a necessidade de incluir estados de caroço nos cálculos de estrutura eletrônica. Os estados de valência são responsáveis pelas ligações químicas. A idéia, então, é substituir o forte potencial iônico e potencial causado pelos elétrons de caroço por um *pseudo-potencial* agindo em pseudo funções de onda de valência.

Uma característica importante que estes pseudo-potenciais devem ter é a transferabilidade, de maneira que um pseudo-potencial calculado para um determinado átomo possa ser usado quando este átomo estiver em diferentes ambientes. Portanto, o pseudo-potencial deve representar bem o comportamento dos elétrons fora da região de caroço. Isto é conseguido impondo as seguintes condições:

1. Os autovalores de valência reais e pseudo devem ser iguais, e as pseudo funções de onda devem ser iguais às funções de onda reais para distâncias maiores do que um raio de corte r_{core} definido, isto é

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real} \quad (2.43)$$

e

$$\Psi_l^{ps}(r) = \Psi_l^{real}(r). \quad (2.44)$$

Isso para $r > r_{core}$. Além disso, as derivadas de Ψ_l^{ps} e Ψ_l^{real} devem ser iguais no ponto $r = r_{core}$. Isso assegura que a pseudo função de onde encontra a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_{core} .

2. A condição anterior implica que

$$\int_0^r r^2 |\Psi^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^r r^2 |\Psi^{real}(r)|^2 dr, r > r_{core}, \quad (2.45)$$

ou seja, a carga contida na esfera de raio r_{core} é igual para as duas funções de onda (conservação da norma). Essa propriedade garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático, produzido fora do raio de corte, seja o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo.

3. A derivada logarítmica das funções real e pseudo e suas derivadas em relação à energia devem concordar para r maior do que o raio de corte. Esse fato garante que as propriedades de espalhamento sejam reproduzidas pelo pseudo potencial, já que a diferença entre a função de onda incidente e espalhada está relacionada com a derivada logarítmica da função de onda. A identidade relacionada com essa última propriedade pode ser escrita da seguinte forma [42]:

$$2\pi \left[(r\Psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln\Psi \right] = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr. \quad (2.46)$$

Para a realização de cálculos atômicos *ab-initio*, deve-se escolher uma configuração atômica de referência. Assim, considerando-se uma blindagem eletrônica com simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da resolução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[n, r] \right] r\Psi_l = \epsilon_l r\Psi_l \quad (2.47)$$

na qual $V[n, r]$ é a soma dos potenciais iônico, de Hartree e de *exchange*-correlação, na aproximação de densidade local ou de gradiente generalizado:

$$V[n, r] = -\frac{Z}{r} + V_H + V_{xc}. \quad (2.48)$$

A seguir, algumas transformações são feitas em V e nas funções de onda a fim de se obter pseudo funções de onda atômicas sem nós [40], e que satisfaçam as condições mencionadas anteriormente.

Uma vez conhecida a pseudo função de onda, o pseudo potencial é obtido pela inversão da equação de Kohn-Sham 2.47:

$$V^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\Psi_l^{ps}]. \quad (2.49)$$

Como o pseudo potencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico

em que o pseudo potencial está. Isso é feito subtraindo-se o potencial de Hartree e o de *exchange*-correlação do potencial 2.49, gerando, assim, o pseudo-potencial iônico:

$$V_{ion,l}^{ps} = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r) \quad (2.50)$$

Feito isso o pseudo potencial iônico é dividido em uma parte local, coulombiana de longo alcance e independente de l , e uma parte semi-local, de curto alcance e dependente de l , de maneira que, na forma de operador, o pseudo potencial iônico pode ser escrito como

$$\hat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{sl}(r) \sum_l V_{sem,l}|l\rangle\langle l|. \quad (2.51)$$

Para raios grandes a parte local $V_{ion,local}^{ps}(r)$ de 2.51 comporta-se como $-\frac{Z_{valência}}{r}$. A parte semi-local $V_{sl} = \sum_l V_{sem,l}|l\rangle\langle l|$, deve ser truncada para algum valor de l que deverá ser escolhido de maneira que o espalhamento atômico seja reproduzido. O potencial semi-local pode ser transformado em um não local usando o procedimento sugerido por Kleinman-Bylander [40]:

$$V_{naolocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{sl}(r)\Psi_l^{ps}(r)\rangle\langle\Psi_l^{ps}(r)V_{sl}(r)|}{\langle\Psi_l^{ps}(r)|V_{sl}(r)|\Psi_l^{ps}(r)\rangle} \quad (2.52)$$

Onde $\Psi_l^{ps}(r)$ é a pseudo função de onda de referência que contém o momento angular para o qual o pseudo potencial foi calculado. O termo semi-local escrito na forma 2.52 permite uma economia de tempo computacional.

Na próxima seção iremos discutir um outro aspecto que visa diminuir o esforço computacional nos cálculos de estrutura eletrônica. Trata-se da escolha de uma base de funções atômicas (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*) para expansão dos orbitais moleculares chamado LCAO.

2.2.6 A introdução da base

As equações de Kohn-Sham são equações íntegro-diferenciais. A introdução de um conjunto de funções de base para a expansão das autofunções Ψ_i permite transformá-las em uma equação algébrica, que pode ser resolvida por métodos básicos de diagonalização de matrizes. Uma opção é usar funções atômicas como funções de base. Vejamos como isso pode ser feito.

Sabe-se que devido à simetria translacional das células unitárias dos sólidos, qualquer função de onda Ψ_i deve satisfazer o teorema de Bloch [43]:

$$\Psi_i(\vec{r} - \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi_i(\vec{r}), \quad (2.53)$$

onde \vec{R} é um vetor da rede.

Uma forma possível de escrever Ψ_i , obedecendo à condição 2.53, é exprimi-la como uma combinação de funções de Bloch, definidas como:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (2.54)$$

onde φ_j é uma função de onda localizada ou centrada em um átomo α da base, e n é o número de funções em um átomo da base. O somatório é sobre todos os vetores da rede do cristal para todos os átomos da base. Desta forma, utiliza-se $\{\Phi_j\}$ como uma base para a expansão de $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$, que toma a seguinte forma:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.55)$$

na qual os $C_{ij'}$ são os coeficientes da expansão. Para determinar tais coeficientes, partimos da equação de autovalores $H\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i$. Isolando o valor de ε_i e aplicando a equação 2.55, temos:

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle} = \frac{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} H_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (2.56)$$

na qual $H_{jj'}$ e $S_{jj'}$ são elementos de matriz, definidos como:

$$H_{jj'} = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle, \quad (2.57)$$

$$S_{jj'} = \langle \Phi_j | S | \Phi_{j'} \rangle. \quad (2.58)$$

Da equação 2.56, podemos aplicar o método variacional para minimizar o valor de $\varepsilon_i(\vec{k}, C_{ij})$. Assim, fazendo $\frac{\delta \varepsilon_i(\vec{k}, C_{ij})}{\delta C_{ij}^*} = 0$, obtemos

$$\sum H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = \varepsilon(\vec{k}) \sum_{j'}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} \quad (2.59)$$

A equação 2.59 representa um sistema de equações que pode ser escrito na forma matricial do seguinte modo:

$$HC_i = \varepsilon_i(\vec{k}) SC_i, \quad (2.60)$$

onde C_i é um vetor coluna:

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \\ C_{in} \end{bmatrix}. \quad (2.61)$$

Sabe-se que o problema da equação 2.60 possui solução diferente da trivial quando

$$\det [H - \varepsilon S] = 0. \quad (2.62)$$

A solução de 2.62, chamada de equação secular, fornece todos os autovalores $\varepsilon_i(\vec{k})$ para um dado \vec{k} . Finalmente podemos usar 2.56 e 2.59 para obter os coeficientes C_i .

Na próxima seção iremos descrever a implementação de todo o formalismo discutido anteriormente.

2.2.7 Implementação do Formalismo

Para implementar o formalismo e realizar os cálculos de estrutura eletrônica, contidos neste trabalho, foi utilizado o SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). O SIESTA é um programa de cálculo computacional por primeiros princípios, isto é, realiza cálculos auto-consistentes utilizando toda a teoria descrita anteriormente. Faremos agora um estudo do hamiltoniano de Kohn-Sham e a base para a expansão dos estados eletrônicos utilizados no SIESTA.

Segundo o que já observamos anteriormente, o hamiltoniano de Kohn-Sham tem a seguinte forma:

$$H^{KS} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}, n) \right], \quad (2.63)$$

que, sob a separação em potenciais locais (longo alcance) e não locais (curto alcance) para o potencial de $V_{ion}(\vec{r})$, segundo o esquema de Kleinman-Bylander [40], se transforma em:

$$H_{KS} = \left[T + \sum_I \left(V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nl}(\vec{r}) \right) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}, n) \right]. \quad (2.64)$$

A parte local do pseudo potencial é um operador de longo alcance que além do raio de corte do pseudo potencial toma a forma $\frac{Z}{r}$, na qual Z é a carga do pseudo-íon (carga

atômica menos a carga dos elétrons de caroço). No SIESTA, existe uma maneira especial de descrever esse termo com o objetivo de eliminar o longo alcance em r . Uma primeira etapa consiste na definição conveniente da base [44, 45] para a expansão dos estados eletrônicos. Essa será constituída de pseudo orbitais de valência de alcance limitado, isto é, eles são anulados para raios superiores a um determinado raio de corte. Com isso, o problema de encontrar as autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham se torna matematicamente semelhante ao método LCAO, descrito anteriormente. A definição do raio de corte faz com que determinado orbital interaja com um número limitado de outros orbitais, diminuindo o número de elementos de matriz a ser calculados.

Definir um raio de corte para orbitais atômicos é o mesmo que confinar o átomo, o que produz um acréscimo de energia em seus autovalores. A fim de sistematizar e balancear todos os diferentes raios de corte, usa-se o mesmo valor desse acréscimo para todos os átomos.

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

Agora, pode-se escrever os estados eletrônicos Ψ_i , expandidos em um conjunto de bases atômicas obtidas anteriormente, como:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\Phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_I)\rangle, \quad (2.65)$$

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

O passo seguinte é separar a carga eletrônica em duas contribuições: uma soma da carga dos átomos neutros e isolados (n_0) e uma carga de deformação (δn_0) que leva em conta a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas, isto é:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}) = \sum_I n_I(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta n(\vec{r}). \quad (2.66)$$

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

$$V_H(\vec{r}, n) = V_H(n_0) + V_H(\delta n) = V_H(n_0) + \delta V_H. \quad (2.67)$$

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

$$V_I^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_I) = V_I^{local}(\vec{r} - \vec{R}_I) + V_I^H(n_0). \quad (2.68)$$

Logo o hamiltoniano será descrito como:

$$H^{KS} = T + \sum_I V_I^{nl}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \sum_I V_I^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}, n). \quad (2.69)$$

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

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

$$T_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_\nu(\vec{r} - d\vec{k}) \rangle, \quad (2.70)$$

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

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

$$\langle \phi(\vec{r} - \vec{r}_1) | V^{neutro}(\vec{r} - \vec{r}_3) | \phi(\vec{r} - \vec{r}_2) \rangle, \quad (2.71)$$

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

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| < 2r_{core}; \quad (2.72)$$

$$|\vec{r}_2 - \vec{r}_3| < 2r_{core}; \quad (2.73)$$

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_3| < 2r_{core}. \quad (2.74)$$

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

$$V(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \rho(\vec{k}), \quad (2.75)$$

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

A estabilidade estrutural de novos materiais, a qual é um dos objetivos deste trabalho, é obtida utilizando o teorema de Hellman-Feynman, conforme descreveremos abaixo.

2.2.8 Relaxações Estruturais

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

$$H^{KS} |\Psi_i\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i\rangle. \quad (2.76)$$

A função de onda Ψ_{KS} é então expandida em uma base de pseudo orbitais atômicos. Fazendo isto, o problema se torna semelhante ao método LCAO. Desta forma, para encontrar as autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham, deve-se encontrar os elementos de matriz $H_{jj'}^{KS}$ e $S_{jj'}^{KS}$ da mesma forma que as equações 2.57 e 2.58.

Encontrados os elementos de matriz, diagonaliza-se o hamiltoniano para encontrar os autovalores e autovetores de H^{KS} . Porém, isto foi somente um primeiro passo e os

resultados não são necessariamente a solução do problema que está sendo estudado. A solução deve ser obtida de maneira auto-consistente. As autofunções, obtidas anteriormente, devem ser utilizadas para gerar uma nova densidade eletrônica. Com esta nova densidade é criado um novo hamiltoniano de Kohn-Sham. Com este, são obtidos novas autofunções. Assim, o processo é repetido até que a diferença, entre a densidade de um passo anterior com a densidade atual, seja menor que um valor pré-estabelecido.

Então, a energia total do sólido pode ser calculada a cada passo auto-consistente. Como foi visto na aproximação de Born-Oppenheimer, a energia total deve ser a soma das energias eletrônica e de interação dos núcleos. Utilizando o formalismo DFT e os pseudo orbitais na base dos pseudo orbitais atômicos, pode-se escrever a energia total como:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int \mu_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.77)$$

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

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int \mu_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int V_H(n_0)n_0(\vec{r})d\vec{r} + \left[\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \frac{1}{2} \int V_H(n_0)n_0(\vec{r})d\vec{r} \right]. \quad (2.78)$$

O termo entre colchetes é de curto alcance, levando a uma redução do custo computacional.

Como vimos na aproximação de Born-Oppenheimer a energia total é o potencial efetivo para os núcleos devido aos elétrons. Assim, a força \vec{F}_A que está atuando em um átomo A na posição \vec{R}_A , é obtida diferenciando-se a energia total 2.77 com relação a posição \vec{R}_A . Isto é equivalente ao teorema de Hellman-Feynman:

$$\vec{F}_A = - \frac{\partial}{\partial \vec{R}_A} E_{total} \quad (2.79)$$

A relaxação estrutural ou configuração estrutural mais estável é obtida quando a maior componente do vetor força em todos os átomos for menor que uma tolerância pré-estabelecida.

2.3 O método LDA+U

2.3.1 Introdução

O método LDA+U foi desenvolvido por Anisimov e colaboradores [46, 47, 48, 49] com o objetivo de melhorar o tratamento da interação elétron-elétron para os elétrons localizados em orbitais fortemente correlacionados. Alguns exemplos de materiais que apresentam estes estados são os óxidos de metais de transição. Como veremos em nossos cálculos de estrutura eletrônica para o TiO_2 , onde usamos a aproximação LDA (ou GGA), encontramos um gap bem menor que o experimental. A limitação da aproximação LDA aparece, por exemplo, na auto interação entre os elétrons, que é cancelada no método Hartree-Fock, mas que permanece no tratamento DFT discutido nas seções anteriores.

A principal ideia proposta pelo método LDA+U é melhorar a aproximação LDA (ou GGA) e tem apresentado bons resultados com os materiais que apresentam a camada d ou f parcialmente preenchidas. Vamos então discutir o problema e o formalismo LDA+U.

2.3.2 O problema

O tratamento aproximado das interações entre os elétrons é o grande problema que temos de tratar. Para resolvê-lo, temos de discutir a “força” relativa de dois termos concorrentes: a energia cinética dos elétrons (que mede a largura da banda) e o custo de energia (a repulsão de Coulomb) que eles têm que gastar quando se aproximam de regiões onde outros elétrons são localizados (ou seja, os núcleos iônicos). De fato, materiais fortemente correlacionados (normalmente sistemas em que os estados de valência são os da camada d ou f parcialmente preenchidos pertencem a esta família) são tais que os elétrons passam a maior parte do seu tempo em regiões (em torno dos íons), onde a presença de outros elétrons tornaria o termo da repulsão de Coulomb forte, tornando seu movimento “correlacionado”. Esta é uma situação muito diferente que acontece em um metal simples, onde a interação elétron-elétron é fraca. Assim, temos duas situações extremas (na verdade, ligadas uma a outra). Quando a energia cinética é a contribuição dominante (ao invés da repulsão de Coulomb), os estados são estendidos levam a um comportamento metálico. Por outro lado, quando as bandas sobre as quais os elétrons se movem são bastante estreitas (massa efetiva elevada, a energia cinética baixa), vence a correlação entre eles e o sistema adquire um caráter isolante.

Este comportamento físico é uma manifestação de um problema de muitos corpos. Em seções anteriores, vimos que uma maneira de estudar esse tipo de problema é o DFT, através das equações de Kohn-Sham. A parametrização LDA para o funcional de troca e correlação utiliza a energia de Hartree para descrever a interação coulombiana média,

termo este que carrega consigo a auto-interação eletrônica que não é cancelada pela aproximação usada no potencial de troca (como ocorre no Hartree-Fock).

Um sistema em que esse problema pode ser verificado foi estudado pelos autores Matteo e Stefano [50], que analisaram o comportamento da energia total de um átomo em contato com um reservatório de elétrons em função da variação da ocupação total.

Eles imaginaram um átomo adsorvido na superfície de um metal, que por sua vez transfere elétrons para esse átomo. Nesse caso, ele só pode receber quantidades inteiras de elétrons, que irão ocupar as camadas de seus orbitais atômicos. Estatisticamente, esse sistema é descrito não como um estado puro, mas como uma mistura entre o estado fundamental com N elétrons e do estado $N+1$ elétrons:

$$E_n = (1 - \omega)E_N + \omega E_{N+1}, \quad (2.80)$$

onde $n = N + \delta N$ simboliza a ocupação fracionária entre 0 e 1 no sistema aberto devido a flutuações na carga distribuída, e ω é o peso estatístico do estado com $N+1$ elétrons. Assim a quantidade de carga transferida é $n = (1 - \omega)N + \omega(N + 1) = N + \omega$.

O gráfico da energia E_n em função de n é mostrado na Fig.2.2, e é dado por segmentos de reta conectando energias dos estados com ocupação inteira cujas inclinações são dadas pelas energias dos autovalores dos estados que estão sendo ocupados:

$$\epsilon_i = \frac{dE}{dn_i}. \quad (2.81)$$

Utilizando a aproximação LDA para calcular a energia, vemos que temos um comportamento aproximadamente quadrático em função do número de elétrons, o que não corresponde à solução exata do problema. Essa curvatura adicional que o LDA dá é devida ao não cancelamento completo da interação on-site da carga que está sendo introduzida no sistema. O LDA permite uma distribuição do elétron adicionado, incorreta, mais uniforme, entre as subcamadas (m), não priorizando a ocupação inteira das subcamadas. Esse comportamento só é atingido quando o número de elétrons é inteiro, que corresponde aos pontos onde as curvas exata e LDA se tocam no gráfico (correspondente a linha vermelha da Fig.2.2). Portanto, a correção deve ser dada de tal forma que corrija essa curvatura para números de ocupação fracionária mas que não interfira quando a ocupação for inteira.

2.3.3 Uma proposta de solução: o LDA+U

Como descrevemos, o LDA falha ao descrever a auto-interação entre os elétrons do sistema em estudo, e isso se torna um erro significativo para sistemas com elétrons

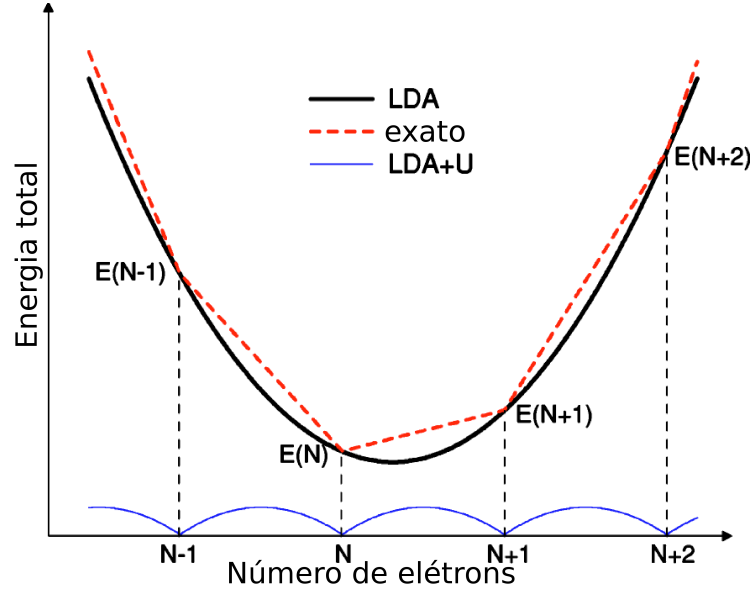


Figura 2.2: Energia em função do número de elétrons para um sistema atômico aberto. Os segmentos de reta (vermelho) correspondem ao comportamento real de um sistema desse tipo. A curva aproximadamente quadrática (preto) é dada pela solução da energia utilizando LDA. Vemos que as duas soluções se tocam exatamente nos pontos com ocupação por números inteiros. A diferença entre as curvas (curva azul) é a correção que LDA+U deve fazer na energia. (Este diagrama está contido na referência [50])

localizados. Metais de transição com orbitais tipo d e f preenchidos estão entre os elementos que requerem maior atenção ao serem tratados com LDA. Isso porque esses orbitais têm um forte caráter atômico, pois mantêm seus elétrons localizados próximos dos núcleos iônicos. A ideia do LDA+U é criar um potencial dependente da ocupação dos orbitais localizados, que são tratados separadamente dos outros elétrons, e adicionar um termo no hamiltoniano que penalize a inclusão de elétrons adicionais nesses estados já ocupados. Assim, efetivamente, estamos aumentando o caráter repulsivo nessa região. Isto é, podemos redefinir:

$$E[\rho, \hat{n}] = E^{LDA}[\rho_\sigma] + E^U[\hat{n}], \quad (2.82)$$

com $E^{LDA}[\rho_\sigma]$ sendo a energia LDA para densidades ρ_σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$ são as duas componentes de spin). O termo $E^U[\hat{n}]$ é escrito como:

$$E^U = E_{ee}^U(\hat{n}) - E_{dc}^{LDA}(\hat{n}). \quad (2.83)$$

O termo E^U é escrito em termos do número de ocupação \hat{n} , com E_{ee}^U sendo a energia de interação elétron-elétron dos elétrons fortemente localizados. Este termo pode ser modelado pelo método de Hartree-Fock. Já E_{dc}^{LDA} é a subtração feita para impedir a dupla contagem de interação, já que o LDA já a descreve de forma aproximada.

Dessa forma, o tratamento de campo médio feito no LDA para os estados localizados, é corrigido introduzindo um termo de interação eletrônica mapeado com a ajuda do parâmetro U que na teoria de Hubbard descreve o peso da repulsão on-site na itinerância dos elétrons.

A maneira técnica de incluir tal ideia no DFT pode ser encontrada em [46, 47, 48, 49].

Capítulo 3

Um preâmbulo: Nanotubos de TiO_2

3.1 Introdução

Como dito antes, esta tese versa sobre propriedades de nanoestruturas de TiO_2 . Assim, a título de completeza e também como motivação para os trabalhos que serão discutidos nos capítulos seguintes, este capítulo será dedicado a alguns aspectos relacionados a nanotubos de TiO_2 . Esse foi o tema de minha dissertação de mestrado [51], que me permitiu um primeiro contato com o material em questão assim como a metodologia da Teoria do Funcional da Densidade. Então, os resultados aqui resumidamente apresentados são parte integrante da dissertação e indicarão o caminho para os novos estudos que compõem esta tese.

3.2 Aspectos energéticos

Nanotubos de dióxido de titânio podem ser obtidos a partir do aquecimento da mistura de partículas de TiO_2 na forma anatase com uma solução aquosa de NaOH . A observação do material resultante em um microscópio de transmissão eletrônica revela a existência de estruturas cilíndricas e multicamadas. Em particular, Zhang *et al* [52] sintetizaram nanotubos conforme descrito acima, e propuseram um mecanismo de formação pelo qual uma fase desordenada é formada inicialmente, quando o TiO_2 reage com NaOH . Essa fase recristaliza em camadas com composição de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. No modelo proposto, a deficiência de H na superfície superior das camadas é responsável por uma assimetria que leva ao dobramento da camada, formando o tubo.

Esse processo hidrotérmico de síntese foi usado também por Kasuga *et al* [20], que propuseram uma composição do tipo TiO_2 anatase e apresentaram histogramas de distribuição de diâmetros com picos maiores em 70 Å e 80 Å. Tendo como motivação esses trabalhos, conduzimos um estudo a respeito de alguns aspectos energéticos envolvidos na formação dos nanotubos. Assumindo alguns modelos estruturais, nossa investigação baseou-se na comparação da energia elástica associada ao dobramento de uma nanofita de TiO_2 com a energia relacionada às bordas das respectivas fitas.

Um exemplo de modelo de nanotubo empregado, com um diâmetro médio da ordem de 40\AA , é mostrado na Fig. 3.1. Foram consideradas fitas com larguras (L) variáveis, como ilustrado na Fig. 3.2 para $L = 20\text{\AA}$, 30\AA e 50\AA . Supondo um comportamento de energia elástica de dobramento na forma α/D^2 , com α uma constante e D o diâmetro, encontramos que os nanotubos de TiO_2 ficam energeticamente competitivos com as fitas, pelos critérios estabelecidos, para diâmetros iguais a 77\AA .

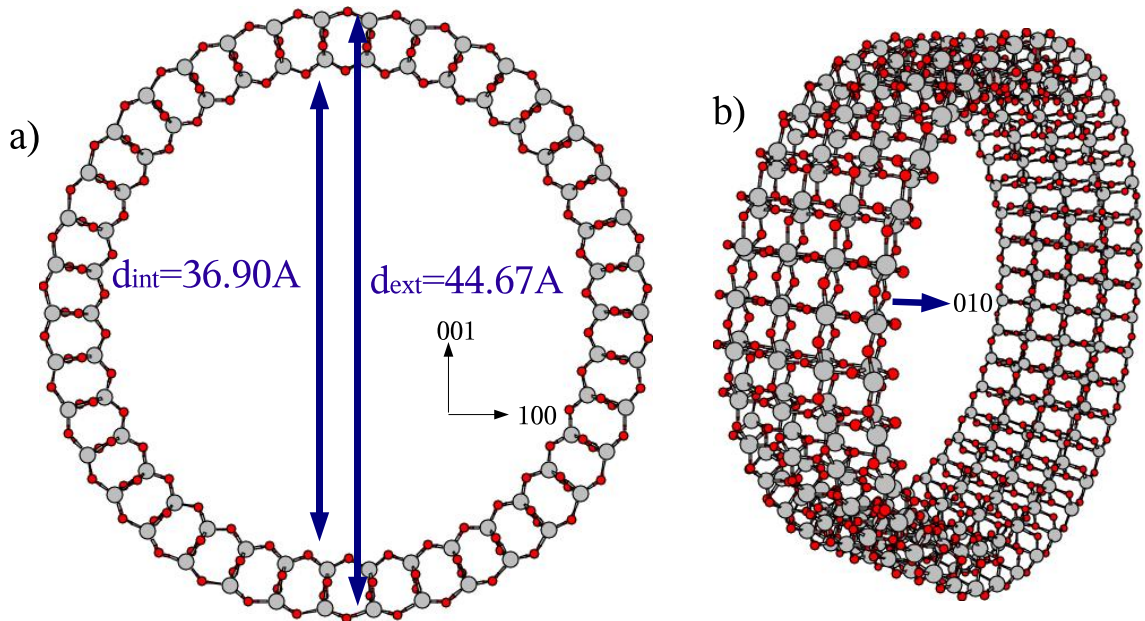


Figura 3.1: Modelo estrutural de camada única para um nanotubo de TiO_2

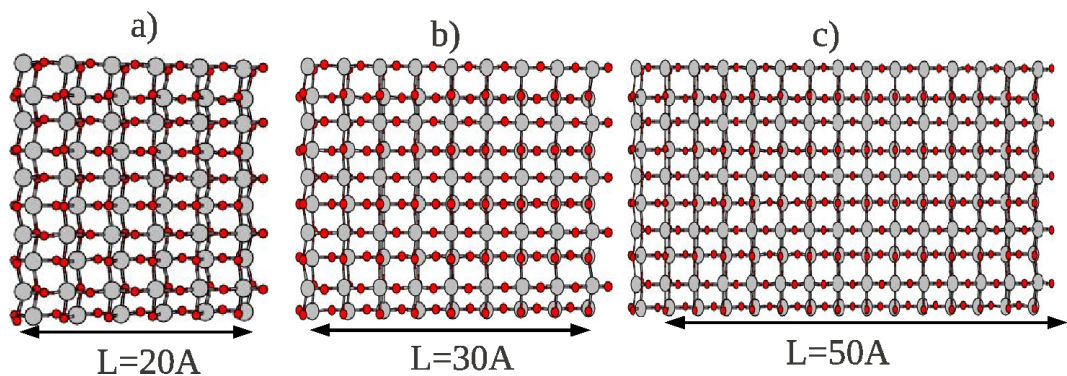


Figura 3.2: Fitas da camada (001) do TiO_2 com larguras de (a) 20\AA , (b) 30\AA e (c) 50\AA

3.3 Aspectos eletrônicos

A partir dos nossos modelos estruturais, inferimos também o comportamento eletrônico dos nanotubos através de cálculos de estrutura de bandas, todos dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o funcional de troca correlação. Um resultado típico é mostrado na Fig. 3.3 para o nanotubo de diâmetro médio da ordem de 40Å . Há um *gap* de energia indireto de valor de $2,62\text{ eV}$ e um *gap* direto de $2,90\text{ eV}$. Observa-se aqui que o cálculo feito deve ter subestimado esses valores, como geralmente ocorre com a aproximação GGA, uma vez que é sabido que estruturas de TiO_2 têm *gaps* com valores de energia consistentes com a faixa ultravioleta do espectro. Como comparação, mencionamos que o cálculo da camada plana e infinita do TiO_2 usada na construção do nanotubo em questão forneceu um *gap* de energia direto de $2,65\text{ eV}$.

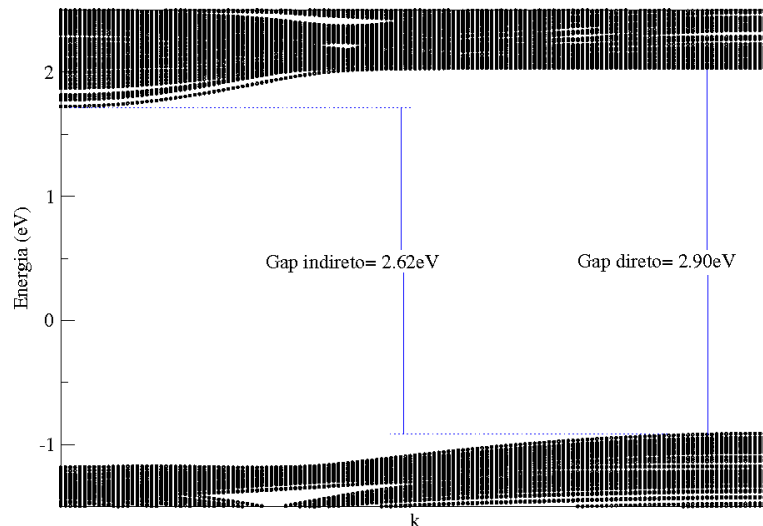


Figura 3.3: Estrutura de faixas do nanotubo de TiO_2

Mencionamos ainda que um outro tópico investigado na dissertação dizia respeito à modulação das propriedades eletrônicas do nanotubo através da aplicação de um campo elétrico transversal, uma manifestação do chamado Efeito Stark.

3.4 Dos nanotubos às nanofitas

O esquema teórico estabelecido no estudo dos nanotubos pode agora ser usado em outros problemas. Por exemplo, seccionamos uma camada de TiO_2 para formar fitas que nos levaram aos nanotubos. Mas é sabido que nanofitas de carbono apresentam comportamentos

interessantes ligadas às propriedades dos estados de bordas [6, 5, 7]. Como seria isso no caso dos nossos modelos de nanofitas de TiO_2 ? Os estados localizados supostamente existentes nos limites podem estar associados a propriedades magnéticas, como no caso dos materiais de carbono? Perguntas assim fizeram-nos continuar o estudo das nanoestruturas de TiO_2 . No próximo capítulo iremos abordar esse problema.

Capítulo 4

Estados de borda e meia-metalicidade em nanofitas de dióxido de titânio

4.1 Introdução e objetivos

Na introdução geral da tese, mencionamos o TiO_2 como um material capaz de ser sintetizado em diversas geometrias. No capítulo anterior, recapitulamos um pouco as propriedades de uma delas, os nanotubos. Discutiremos agora uma segunda possibilidade, a saber, as nanofitas, que podem ser vistas em uma das etapas da síntese dos nanotubos. Iniciaremos com uma introdução um pouco mais específica, que visa colocar o assunto no contexto geral de nanoestruturas, revisando resultados em sistemas análogos e também motivando a pesquisa pela busca de propriedades magnéticas associadas às bordas que definem o sistema.

O comportamento magnético em materiais na fase *bulk* é usualmente atribuído aos elementos que possuem a camada *d* incompleta. Este é o caso de alguns metais de transição, tais como o Fe, Co e Ni, bem como o metal de terra rara chamado Gadolínio. Compostos em que as ligações químicas não são plenamente satisfeitas pela redistribuição eletrônica também seriam fortes candidatos a estabilizar estados magnéticos, entretanto, ligações químicas frustradas usualmente levam a compostos não estáveis. Mas com o passar dos anos, técnicas experimentais emergentes em conjunto com o rápido desenvolvimento da nanotecnologia abriram caminhos para a obtenção de novos compostos estáveis e para o estudo da matéria em escala nanométrica. Por exemplo, a síntese de nanofitas de carbono, com larguras inferiores a 10 nm foram reportados [53], bem como a produção de várias nanoestruturas inorgânicas, tais como nanotubos de TiO_2 [55], nanofios de ZnO [56] e uma grande variedade de nanopartículas. Recentemente, protocolos experimentais para se obter camadas ultrafinas de TiO_2 foram reportados na literatura. Os experimentos foram baseados na evaporação do Ti sobre superfícies de Ru cobertas de oxigênio [57] ou de substratos de Ru [58], seguido por um processo de recozimento. Além disso, através de um processo hidrotérmico, no qual partículas e TiO_2 reagem em uma solução de NaOH, são observadas fitas finas de TiO_2 (≤ 5 nm) [22].

Junto com os avanços experimentais, estudos teóricos têm identificado as condições para a observação de novas características originadas a partir da interação entre propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas [59]. Fitas de carbono são bons exemplos, com previsão de estados de bordas localizados [60], e meia-metalicidade quando submetidos a campos elétricos transversos [61]. Monocamadas de filmes de TiO_2 também têm sido investigados por cálculos de primeiros princípios [62], e, neste caso, foi mostrado que a meia-metalicidade pode ser obtida se vacâncias de oxigênio fossem produzidas nas bordas. Resultados teóricos de estados magnéticos em defeitos de nanotubos de carbono [63] e em fitas inorgânicas, tais como GaN [64], ZnO [13, 14, 15] e MoS_2 [65] também têm sido relatados.

Neste capítulo, focamos no estudo das propriedades eletrônicas de nanofitas de TiO_2 de poucas camadas. Procuramos responder perguntas do tipo: Há nessas fitas estados de bordas que caracterizam a estrutura eletrônica na região próxima ao nível de Fermi, como ocorre com os sistemas análogos de carbono? Em caso afirmativo, pode-se manipulá-los de forma a se ter uma fenomenologia de meia-metalicidade? Para responder a essas perguntas, consideramos arranjos estruturais distintos para as fronteiras, e empregamos um formalismo DFT com parametrização GGA. Os principais resultados deste capítulo foram publicados na referência [66].

4.2 Teste da Metodologia

Como discutido no capítulo de metodologia, a aplicação do formalismo DFT requer inicialmente uma escolha de uma base de funções para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham. O número de funções presentes na base determina o custo computacional, podendo tornar proibitivos certos cálculos. Estamos interessados em sistemas formados por centenas de átomos, como será o caso de superfícies e nanofitas de TiO_2 . A seguir, vamos escolher uma base e mostraremos que ela reproduz satisfatoriamente várias propriedades de moléculas envolvendo átomos de Ti e O, bem como propriedades estruturais de TiO_2 na forma sólida.

Descreveremos primeiramente a base. Ela é uma base do tipo *double* ζ com polarização (DZP), caracterizada por 13 orbitais centrados nos átomos de oxigênio (2 funções do tipo orbitais 2s, 6 funções do tipo orbitais 2p e 5 funções do tipo d) e 15 orbitais centrados em cada átomo de titânio (2 funções do tipo 4s, 10 funções do tipo 3d e 3 funções do tipo 4p). O raio de corte de cada um desses orbitais é dado por uma energia de confinamento de 0,01 Ry.

Para testar esses parâmetros, começaremos pela comparação de cálculos envolvendo pequenas moléculas com outros resultados na literatura. Essas moléculas possuem estruturas

Molécula	Nosso Trabalho	Outros Trabalhos
TiO_2	$r_{12} = 1,65\text{\AA}$ e $\theta_{213} = 110,38^\circ$	$r_{12} = 1,62\text{\AA}$ e $\theta_{213} = 110^\circ$
TiO_3	$r_{12} = 1,91\text{\AA}$ e $\theta_{213} = 65,94^\circ$	$r_{12} = 1,81\text{\AA}$ e $\theta_{123} = 66^\circ$
Ti_2O_4	$r_{12} = 1,91\text{\AA}$ e $\theta_{314} = 84,55^\circ$	$r_{12} = 1,84\text{\AA}$ e $\theta_{314} = 86^\circ$

Tabela 4.1: Parâmetros da Estrutura otimizada para moléculas do tipo Ti_xO_y comparada com outros trabalhos [67]

do tipo Ti_xO_y . São elas: TiO_2 , Ti_2O_4 , TiO_3 . Suas estruturas de equilíbrio estão indicados nas Figs. 4.1(a), 4.1(b) e 4.1(c), respectivamente.

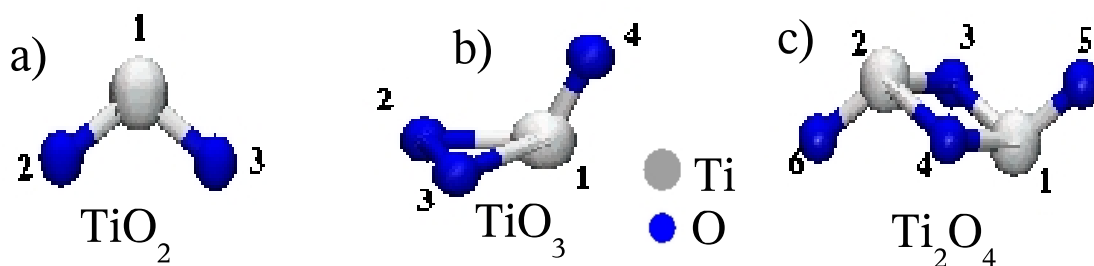


Figura 4.1: Geometrias de equilíbrio para moléculas do tipo Ti_xO_y : a) TiO_2 , b) TiO_3 e c) Ti_2O_4 [67]. Os átomos de oxigênio são representados por esferas azuis.

A comparação de distâncias interatômicas e ângulos é feita com relação ao trabalho de K. S. Jeong *et al* [67], que empregaram um formalismo *ab initio* baseado na teoria de Hartree-Fock, e pode ser vista na tabela 5.1.

Os resultados experimentais [68], para a molécula de TiO_2 são de $1,62 \pm 0,08\text{\AA}$ para o comprimento da ligação Ti-O e $110^\circ \pm 15^\circ$ para o ângulo Ti-O-Ti, em boa concordância com nossos resultados ($1,65\text{\AA}$ e $110,4^\circ$, respectivamente).

Já na forma sólida, o dióxido de titânio é encontrado predominantemente nas fases rutilo e anatase. Em ambas, os cristais são formados por cadeias de octaedros TiO_6 distorcidos. Também em ambas, os átomos de titânio são coordenados a 6 átomos vizinhos de oxigênio. Estes, por sua vez, ligam-se a 3 átomos de titânio. A fase rutilo é a fase *bulk* mais estável, e sua célula unitária (veja a Fig. 4.3) é tetragonal e formada por duas unidades de TiO_2 . A fase metaestável anatase é menos densa, e, em sua célula unitária, mostrada na Fig. 4.2, também tetragonal, há 4 unidades de TiO_2 . É sabido [69] que nanopartículas de TiO_2 adotam preferencialmente a fase anatase para diâmetros até 10 nm. Cálculos DFT para diversas superfícies [70] de TiO_2 mostram que a energia média de superfícies na fase anatase é menor que na fase rutilo, o que explicam os resultados experimentais.

Da mesma forma, também comparamos alguns parâmetros das estruturas do *bulk* do TiO_2

na forma anatase e rutilo com outros trabalhos e resultados experimentais. As estruturas das células unitárias com seus parâmetros estruturais, tais como comprimentos de ligações e ângulos, estão descritos na Figs. 4.2 e 4.3 para anatase e rutilo, respectivamente. As medidas desses parâmetros estão reunidos nas tabelas 4.2 (para a fase anatase) e 4.3 (para a fase rutilo), juntamente com resultados de outros trabalhos [71] e valores medidos experimentalmente [72].

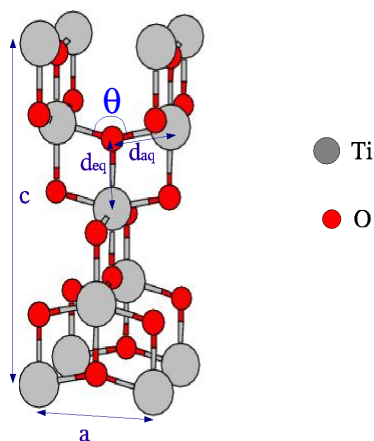


Figura 4.2: *Bulk* de TiO_2 na fase anatase.

Parâmetro	Experimental	Nosso Trabalho	Outros Trabalhos
a (Å)	3,782	3,838	3,692
c (Å)	9,502	9,828	9,471
d_{eq}	1,932	1,969	1,893
d_{aq}	1,979	2,031	1,948
θ	$156,3^\circ$	$155,8^\circ$	$154,4^\circ$

Tabela 4.2: Parâmetros da estrutura otimizada para o TiO_2 anatase comparada com resultados experimentais [72] e outros trabalhos [71]

Parâmetro	Experimental	Nosso Trabalho	Outros Trabalhos
a (Å)	4,594	4,683	4,594
c (Å)	2,959	3,079	2,965

Tabela 4.3: Parâmetros da estrutura otimizada para o TiO_2 rutilo comparada com resultados experimentais [72] e outros trabalhos [71]

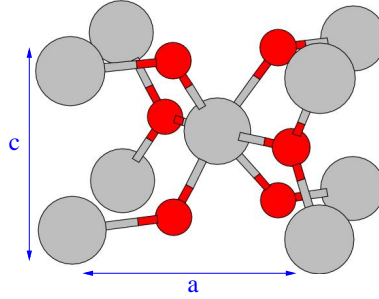


Figura 4.3: *Bulk* de TiO_2 na fase rutilo.

Nas tabelas, vemos que nossos resultados otimizados estão em boa concordância com os experimentais. No caso da estrutura anatase, apresentam desvios da ordem de 0,3% para o ângulo θ e de 3% para a constante de rede c . Utilizaremos, então, essa base DZP nos cálculos que descreveremos a seguir. Outros detalhes dos cálculos são: empregamos a aproximação GGA para o funcional de *exchange*-correlação e otimizamos as estruturas usando uma tolerância de 0,1 eV/Å nas forças. Testes foram feitos para mostrar que, se essa tolerância for reduzida para 0,06 eV/Å, os resultados para os aspectos estruturais e eletrônicos ficam essencialmente os mesmos.

4.3 Nanofitas de TiO_2 : Resultados

Para iniciar nosso estudo das nanofitas, podemos fazer a seguinte pergunta: qual modelo de fita iremos estudar? Certamente as fitas devem ser obtidas a partir do corte de alguma camada das estruturas de TiO_2 . Pois bem, a superfície (001) da fase anatase é particularmente importante para diversas aplicações que envolvem a atividade catalítica devido à sua maior reatividade. Recentemente, uma maneira de sintetizar faces estáveis em nanoestruturas de TiO_2 com superfícies (001) expostas foi reportada em [73]. Por conseguinte, optamos por fitas anatase obtidas a partir dessa superfície.

Como referência para futuras comparações, mostramos, na Fig. 4.4(a) e (b), respectivamente, a geometria e a estrutura eletrônica de uma folha infinita associadas com o nosso primeiro modelo. O corte na estrutura anatase produz uma camada de 8,96 Å de altura. Na superfície, os átomos de Ti perdem uma coordenação. Esta camada apresenta um *gap* de energia de 2,41 eV (na aproximação GGA), com estados da parte inferior da banda de condução e do topo da banda de valência predominantemente localizados nos orbitais 3d dos átomos de titânio e orbitais 2p dos átomos de oxigênio, respectivamente. A primeira fita foi obtida pelo corte dessa camada, gerando uma estrutura orientada ao longo da direção [010], como mostrado na geometria relaxada apresentada na Fig. 4.5(a): a largura é de 50,28 Å, e as bordas são terminadas por átomos de oxigênio, de tal forma a manter a coordenação sêxtupla dos átomos de titânio localizados na borda.

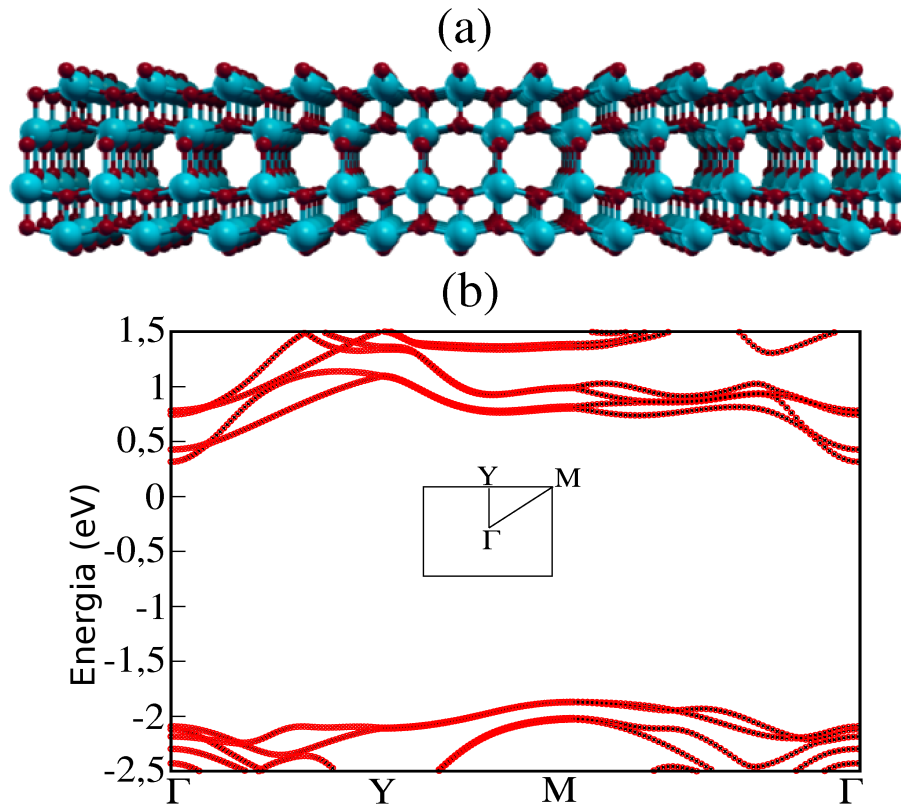


Figura 4.4: (a) Estrutura relaxada da camada infinita de TiO_2 . Os átomos de Ti and O são indicados pelos círculos azuis e vermelhos, respectivamente. (b) Estrutura de bandas associada com a geometria mostrada em (a). Na figura inserimos os pontos de alta simetria da zona de Brillouin.

Nossos cálculos de primeiros princípios indicam que essas estruturas apresentam uma configuração ferromagnética degenerada com a solução antiferromagnético dentro de $0,01 \text{ eV}$ e um momento magnético líquido de $8 \mu_B$ predominantemente localizado nos átomos de oxigênio das bordas. Mais especificamente, os átomos O_1 e O_2 , indicados por setas na Fig. 4.5(a), carregam momento magnético de $1,58 \mu_B$, enquanto os átomos O_3 e O_4 têm momentos magnéticos de $0,40 \mu_B$. A estrutura de bandas correspondente é mostrada na Fig. 4.5(b), onde cada painel corresponde a um tipo de spin. O aspecto interessante é a existência de dois conjuntos de estados no gap que são spin polarizados. O primeiro conjunto, mais alto em energia, apresenta uma dispersão menor, enquanto o segundo é formado por bandas mais dispersivas. Esses estados são predominantemente localizados nas bordas, como é possível ver na isosuperfície da densidade eletrônica mostrada na Fig. 4.5(d), que descreve o caso particular do segundo conjunto dos estados do gap.

Uma interessante característica física do TiO_2 , que está por trás de várias das suas aplicações, tais como catálise e células solares, é sua função trabalho elevada. Isso torna fácil para os materiais de TiO_2 receberem elétrons de moléculas, ou mesmo provenientes de outros mecanismos, como a partir da aproximação de moléculas de porfirina, que, após a iluminação, são capazes de transferir carga. Qual seria o efeito da adição de elétrons na estrutura de bandas descrita acima? Para responder a essa questão, foram realizados

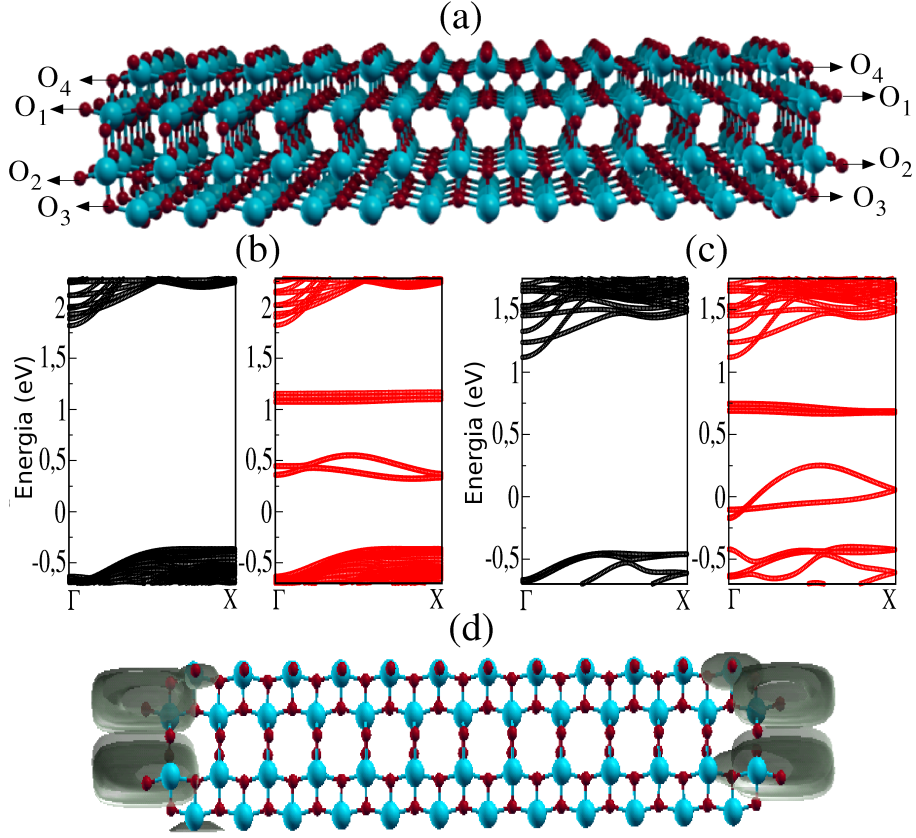


Figura 4.5: (a) Estrutura relaxada da nanofita de TiO_2 anatase. Os átomos de Ti and O são indicados pelos círculos azuis e vermelhos, respectivamente. (b) and (c) Estruturas de bandas para os sistemas neutro e carregado negativamente ($-2e$), respectivamente. As linhas pretas e vermelhas correspondem às duas componentes de spin. (d) Diagrama da isosuperfície da densidade eletrônica correspondente ao primeiro conjunto de estados do gap.

cálculos complementares (relaxamento mais estrutura eletrônica) para a fita com estado de carga de -2 . Os resultados, mostrados na Fig. 4.5(c), são bastante intrigantes: os estados de *gap* parecem ser estabilizados pela adição de carga e encontram-se com energia mais baixa, cruzando o nível de Fermi, e levando o sistema a apresentar meia-metalicidade. A estabilidade das bordas carregadas se assemelha ao modelo negatividade- U proposto por Anderson, em 1975 [74]. A ideia pode ser entendida em termos do modelo de Hubbard, que adiciona um termo de potencial local para o Hamiltoniano ($U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$) que depende do parâmetro U . Este parâmetro pode ser entendido se considerarmos o simples caso de uma única ligação covalente que pode conter um número N de elétrons igual a $N=0, 1$ ou 2 . Sabendo que a energia total da ligação $E(N)$ é uma função do número de ocupação N pode-se definir o nível de ionização

$$\epsilon(N + 1, N) = E(N + 1) - E(N), \quad (4.1)$$

que é igual a menos a energia de ionização da ligação do estado $N+1$ para o estado N . Para este caso, somente dois níveis podem ser definidos, $\epsilon(2, 1)$ e $\epsilon(1, 0)$, e seus valores

determinam se U é positivo ou negativo.

O parâmetro U pode ser definido pela diferença

$$U = \epsilon(2, 1) - \epsilon(1, 0), \quad (4.2)$$

e o seu sinal é determinado por duas contribuições distintas. A primeira é positiva, e representa a interação de Coulomb que descreve a repulsão entre os elétrons (U_e), que para este caso só existe quando $N = 2$. Portanto, quando esta contribuição é dominante, o parâmetro U é aproximadamente igual a U_e , e teremos o caso em que U é positivo, e, conseqüentemente, $\epsilon(2, 1) > \epsilon(1, 0)$. Este, geralmente, é o caso para os níveis de átomos livres. A segunda contribuição é um termo negativo (U_R) que descreve a parte da energia de ligação covalente, e que aumenta com o número de elétrons. Assim, a adição de elétrons para as ligações pode levar ao aumento da contribuição do segundo termo, e, conseqüentemente, à negatividade U .

De forma bem geral, não mais considerando somente o simples caso de uma única ligação covalente, mas qualquer sistema, o parâmetro U pode ser escrito como

$$U = U_e - U_R, \quad (4.3)$$

onde o segundo termo é obtido a partir da relaxação atômica. De fato, para o caso da fita carregada, observou-se variações relativamente grandes nos comprimentos das ligações dos átomos de oxigênio das bordas: os comprimentos das ligações Ti-O₁ e Ti-O₂ diminuem de 0,08 Å, enquanto as ligações Ti-O₃ e Ti-O₄ diminuem de 0,06 Å, em média. As Figs. 4.5 (b) e (c) podem ser usadas para estimar o termo (U_R) no modelo de Hubbard, uma vez que este parâmetro deve ser relacionado com a diminuição da energia dos estados de *gap* quando o sistema é carregado, que neste caso, é, em média 0,45 eV em relação ao topo da banda de valência.

O resultado global é a condução de uma componente de spin ao longo das bordas. Essa meia-metalicidade é semelhante a encontrada em superfícies polares finalizadas por átomos de oxigênio de óxidos cerâmicos [75], tais como ZrO₂ e MgO. Nesses sistemas a meia-metalicidade ocorre devido à existência de déficit de carga em orbitais 2p originado pela falta de doadores de carga. De fato, este raciocínio pode ser corroborado por uma análise da população Mulliken em nosso sistema. Os átomos de oxigênio rotulados por O₁ e O₂ na Fig. 4.5 (a) têm em média 0,7 e 0,8 elétrons a menos nos orbitais 2p, quando comparados, respectivamente, à ocupação 2p na estrutura *bulk* anatase e à ocupação média dos outros átomos de oxigênio na estrutura da fita (todos os outros átomos de oxigênio exceto os oito átomos O₁, O₂, O₃, O₄, em ambos os lados). Além disso, com a dopagem de dois

elétrons, nossa análise da população mostra que a carga adicional vai preferencialmente para os átomos de oxigênio das bordas. Mais precisamente, as duas bordas recebem 0,964 elétrons, enquanto a outra parte da carga é distribuída igualmente entre os outros átomos de oxigênio da estrutura.

Foram realizados dois cálculos adicionais para fitas anatase para verificar a generalidade destas conclusões no que diz respeito à escolha de modelos geométricos. O primeiro é gerado com uma rotação da fita descrita anteriormente, no qual continuamos considerando a superfície (001), mas optamos pela periodicidade na direção [100]. A fita resultante, com 53,20 Å e com a saturação das bordas de forma similar à anterior, é mostrada na Fig. 4.6(a). Os resultados revelam a mesma fenomenologia básica: a estrutura de bandas do sistema neutro, mostrado na Fig. 4.6(b), revela um conjunto de estados spin polarizados e dispersivos no *gap*; com a inclusão de dois elétrons, essas bandas movem-se para energias mais baixas e atravessam o nível de Fermi, como está mostrado na Fig. 4.6(c).

Passando para um modelo de fita mais fina, consideramos uma estrutura constituída por uma única camada de TiO₂ com periodicidade ao longo da direção [010], que mostramos na Fig. 4.7(a). Os estados de borda podem ser vistos na parte inferior da banda de condução e não na região de *gap*, como fica claro na Fig. 4.7(b). Mais uma vez, com dois elétrons adicionais, essas bandas diminuem as suas energias, tornando-se spin polarizadas, e cruzam o nível de Fermi, como mostrado na Fig. 4.7(c).

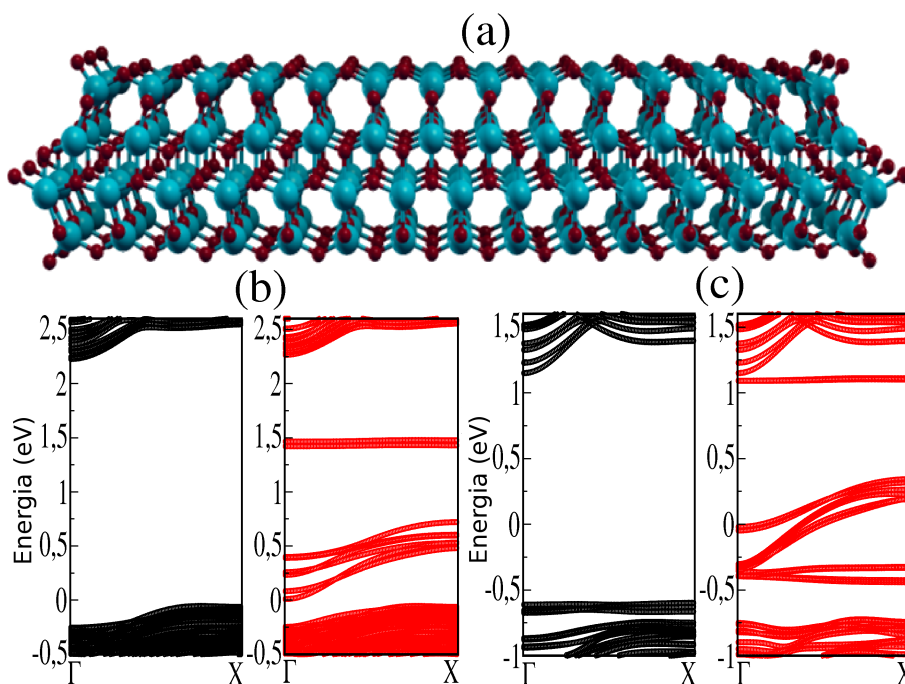


Figura 4.6: (a) O segundo modelo de nanofita anatase: desta vez a periodicidade é ao longo da direção [100] obtida a partir da superfície (001). (b) e (c): Estruturas de bandas do sistema mostrado em (a) com dois estados de carga: neutro e carregado negativamente (-2e), respectivamente

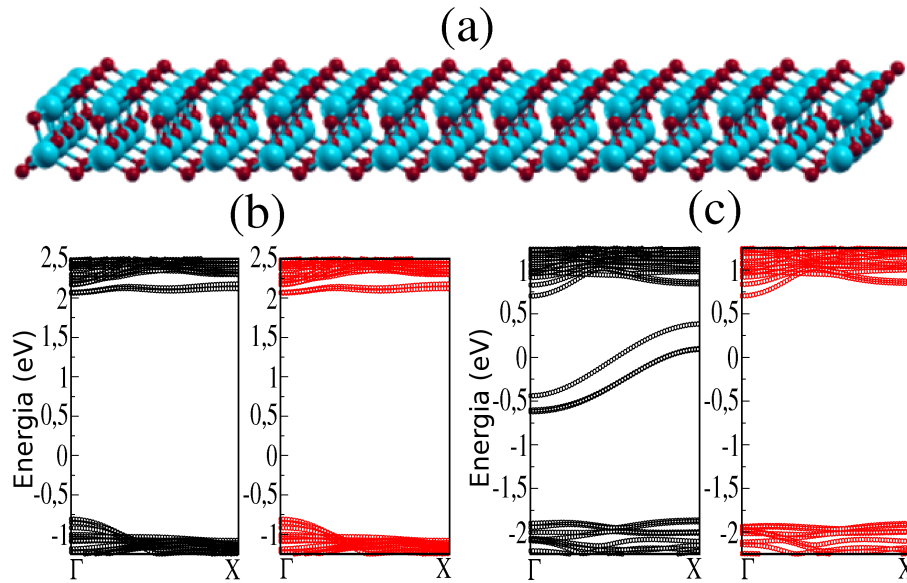


Figura 4.7: (a) Um terceiro modelo para a nanofita anatase, mais fina e com periodicidade ao longo da direção [100]. (b) e (c): Estruturas de banda do sistema mostrado em (a) em dois estados carga: neutros e carregados negativamente (-2e), respectivamente.

Estes resultados são restritos a estruturas anatase? Para responder a essa pergunta, realizamos cálculos semelhantes para uma fita obtida a partir da fase rutilo mostrada na Fig. 4.8(a). A estrutura de bandas, representada na Fig. 4.8(b), é caracterizada por um *gap* de 2,0 eV (na aproximação do GGA) e pela ausência de estados de *gap*. A inclusão de dois elétrons move para cima o nível de Fermi, como indicado na Fig. 4.8(c). A carga extra desloca-se para as bordas, e os estados correspondentes formam um conjunto de bandas spin polarizadas na região do nível de Fermi.

Outro modelo interessante pode ser construído com base na ideia de que os átomos de oxigênio localizados nas bordas podem ter suas ligações pendentes saturadas por átomos de hidrogênio. Consideramos este modelo para a fita anatase da Fig.4.5(a). A geometria resultante é mostrada na Fig.4.9(a), em que quatro átomos de hidrogênio foram adicionadas para fazer ligações covalentes com átomos de oxigênio O_1 e O_2 (ambos os lados). A estrutura de bandas correspondente é mostrada na parte (b) da figura. Curiosamente, descobrimos que o sistema é meio metálico, mesmo na ausência da dopagem de elétrons. Na verdade, o resultado é consistente com a análise anterior, se pensarmos que no presente caso são os átomos de hidrogênio que fornecem, por meio da ligação covalente, os elétrons adicionais para os orbitais 2p dos oxigênios das bordas.

É importante mencionar que a física descrita neste trabalho diz respeito a fitas finas de TiO_2 , e aumentando-se a espessura espera-se que as reconstruções estruturais possam, eventualmente, destruir os estados de bordas. Além disso, outras superfícies poderiam ter sido consideradas, tais como a reconstrução 001 descrita por Lazzeri e Selloni [76]. No

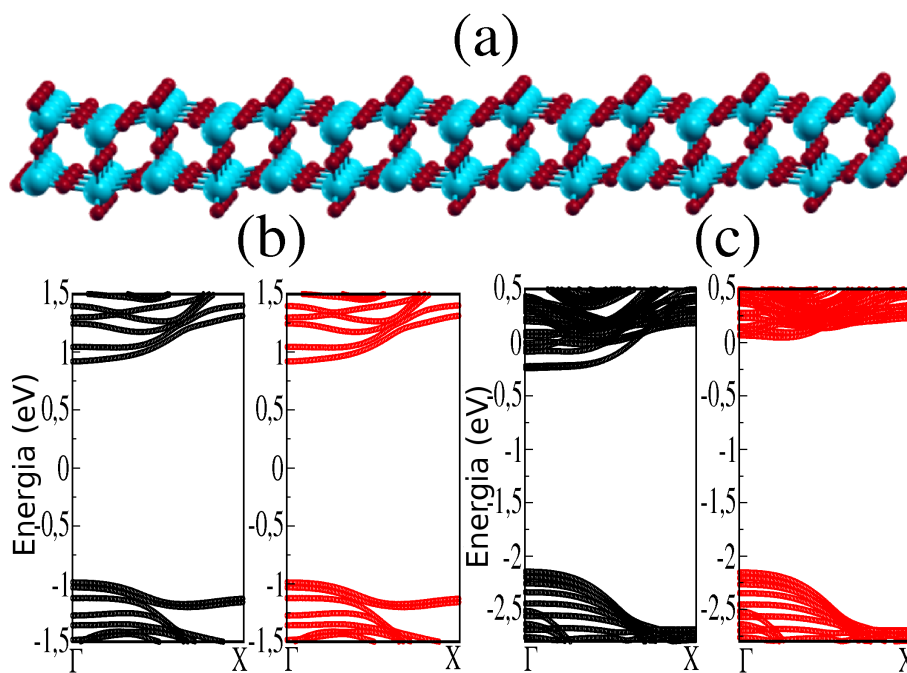


Figura 4.8: Modelo de nanofita na fase rutilo obtido a partir da superfície (001) e periodicidade ao longo da direção [100]. (C) e (d) Estruturas de banda do sistema mostrado em (a) em dois estados carga: neutro e carregado negativamente ($-2e$), respectivamente.

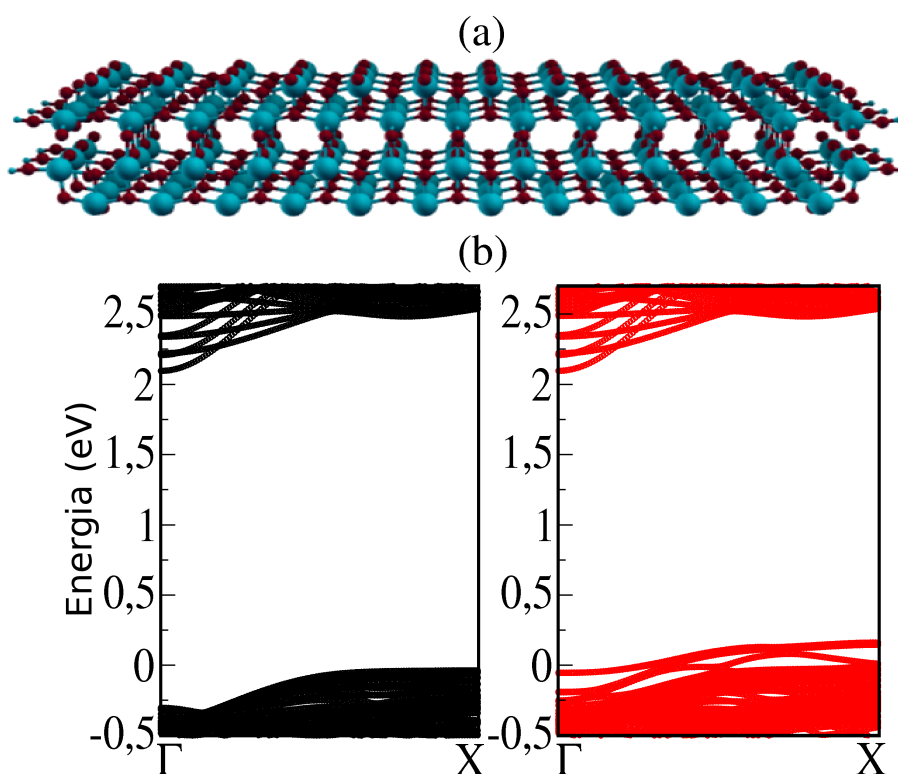


Figura 4.9: (a) Estrutura relaxada da nanofita de TiO_2 anatase passivada com hidrogênio nas bordas. Os átomos de Ti, O e H são indicados pelos círculos azuis, vermelhos e lilás, respectivamente. (b) Estrutura de bandas para o sistema mostrada em (a). As linhas pretas e vermelhas correspondem às duas componentes de spin.

entanto, os cálculos que temos realizado com fitas obtidas a partir das estruturas anatase e rutilo, com diferentes orientações e espessuras distintas, mostram que os efeitos descritos não são uma particularidade de uma escolha específica.

Assim, procuramos responder as perguntas colocadas no início deste capítulo. Investigamos a existência de estados de borda em nanofitas de TiO_2 e descrevemos a possibilidade de se obter a meia-metalicidade no sistema carregado-o negativamente. O comportamento parece ser robusto com a escolha de um modelo estrutural. Adsorção de moléculas doadoras em cima das fitas anatase ou rutilo pode ser uma maneira prática para confirmar essas previsões. Por exemplo, moléculas de porfirina podem doar elétrons para TiO_2 na presença de luz, o que poderia levar a um sistema com meia-metalicidade acionado pela luz.

Capítulo 5

Interação entre superfícies de TiO_2 e nanoestruturas de carbono

5.1 Introdução

Neste capítulo, iremos estudar a interação entre superfícies finas de dióxido de titânio e nanoestruturas de carbono, como grafeno e nanotubos. Por um lado, as propriedades de compostos de carbono têm sido extensivamente investigadas desde a proposta do modelo para a molécula de C_{60} , em 1985 [1]. Os estudos iniciais culminaram na descoberta e síntese em larga escala de nanotubos de carbono de paredes múltiplas ou únicas [2, 77], estruturas cilíndricas que podem ser pensadas como folhas de grafeno dobradas. Cálculos de estrutura eletrônica mostraram que tanto o comportamento metálico como o semicondutor eram possíveis, dependendo de aspectos geométricos [78], isto é, a forma com que o plano de átomos é dobrado determina as propriedades eletrônicas. Além disso, a modulação de tais propriedades também é possível através da introdução de dopantes, defeitos, ou ainda por deformações estruturais [79, 80, 81]. O grafeno, por sua vez, foi isolado pelo método de esfoliação mecânica em 2004 [4], e é caracterizado como um semicondutor de gap nulo que possui uma relação de dispersão linear na região em torno do nível de Fermi. Além de ser estudado com vistas à aplicações na construção de nanodispositivos, o grafeno também desperta interesse em outros campos, como fotocatalise, biotecnologia e armazenamento de energia em células solares, super-capacitores e em baterias de lítio. Em muitas dessas aplicações, a função do grafeno é melhorada quando este é funcionalizado com outros materiais, tais como nanopartículas de metais nobres, óxidos e polímeros. São vários os exemplos de compostos formados por grafeno e materiais eletroativos, como por exemplo silício [82, 83, 84], $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [85, 86], $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ [87, 88], SnO_2 [89, 90], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ [91, 92], etc.... A síntese é facilitada pelo fato do grafeno possuir uma alta área de contato (em torno de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [93]) favorecendo contatos interfaciais com outros materiais e além de ser um excelente condutor elétrico.

Quanto ao dióxido de titânio, ele vem chamando atenção pelo grande número de propriedades interessantes já mencionadas na introdução desta tese. Sendo um semicondutor de gap largo, ele é comumente estudado nas fases rutilo e anatase (gaps experimentais de 3,0 eV de 3,2 eV, respectivamente). Essa largura de gap o faz responder à radiação ultravioleta.

O elétron da banda de valência é excitado para a banda de condução, e isso gera um par elétron-buraco que pode favorecer reações químicas envolvendo espécies adsorvidas nas superfícies (fotocatálise). Como esforços enormes têm sido feitos para o reaproveitamento da energia solar, o dióxido de titânio torna-se, assim, candidato natural para esse fim. A eficiência do processo fotocatalítico pode ser melhorada se a absorção deslocar-se para a faixa do visível e/ou se o tempo de vida do par elétron-buraco for aumentado, pois eles podem recombinar rapidamente antes que a fotocatalise seja completada, por exemplo. Na literatura, discute-se como alternativa para esse segundo mecanismo a construção de sistemas nos quais o TiO_2 interaja com outras matérias, o que poderia promover a separação espacial do par. Tais sistemas, construídos a partir de superfícies de TiO_2 e nanocompostos de carbono, constituem o tema deste capítulo. Descreveremos os avanços experimentais na próxima seção, e depois discutiremos nossa contribuição ao estudo da estrutura eletrônica dos modelos considerados.

5.2 TiO_2 e nanoestruturas de carbono: Resultados experimentais

A mistura de TiO_2 e carvão ativado (uma forma porosa de carbono) conduzida em 2003 por Araña *et al* [94] foi um trabalho precursor de outros que seriam feitos com grafeno e nanotubos de carbono. Os autores concluíram que a mistura, em uma determinada concentração de carvão ativado, apresentava uma melhor atividade catalítica e fotocatalítica em experimentos envolvendo moléculas orgânicas, como fenol, 4-aminofenol e nitrofenol. A partir de medidas baseadas em espectroscopia de infravermelho, detectaram ainda mudanças estruturais e de composição nos produtos das reações dessas moléculas com as superfícies quando o carvão ativado era empregado. Posteriormente, as técnicas experimentais para obtenção de nanomateriais isolados de carbono (nanotubos e grafeno) e TiO_2 (superfícies, nanotubos), abriram novos caminhos para que o TiO_2 e o carbono fossem misturados de forma eficiente. Dessa forma, muitos trabalhos recentes têm surgido no sentido de melhorar as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 usando nanoestruturas de carbono como suporte. Iremos descrever alguns deles.

Wan-Sheng e seus colaboradores [95] prepararam um protocolo para sintetizar folhas finas de TiO_2 +grafeno, que consistia em dissolver pó de grafite natural e TiF_4 em uma solução de butanol, misturar gradualmente o produto disso com ácido fluorídrico, e aquecer a mistura a 200 °C durante 20 horas. As estruturas resultantes são várias nanocamadas de TiO_2 e grafeno depositados uns sobre os outros. É interessante notar que quase 100% das faces expostas de TiO_2 é a (001). Nessas amostras foi verificada uma melhor absorção da luz na faixa do visível (400 a 700 nm) em relação ao TiO_2 puro, como pode ser visto no diagrama da Fig. 5.1.

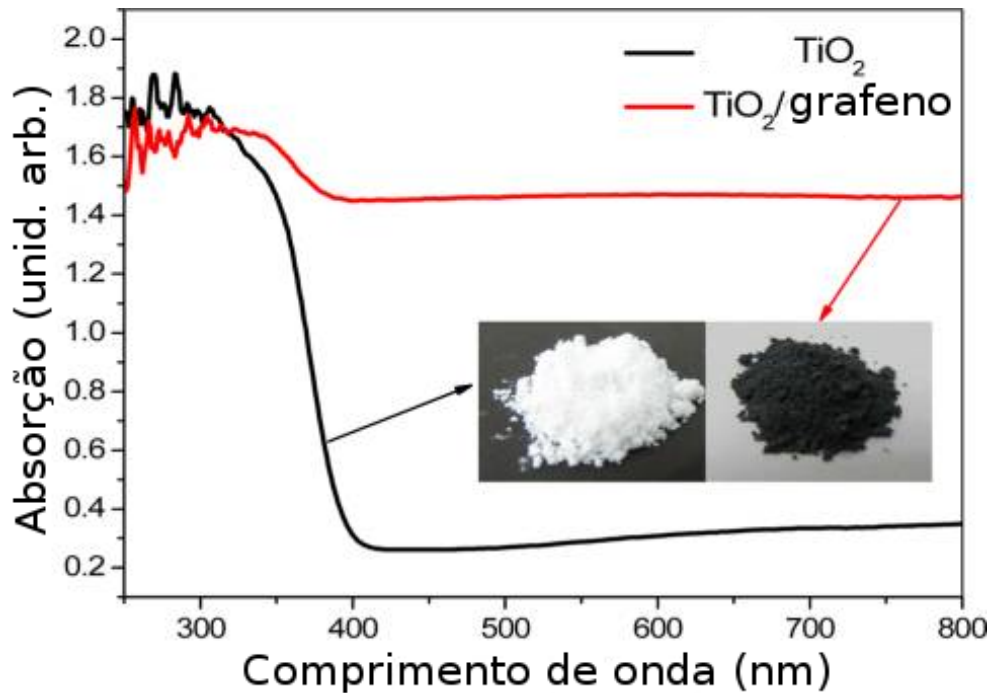


Figura 5.1: Medida da absorção do compósito TiO₂+grafeno. Figura retirada da referência [95]

A atividade fotocatalítica foi testada adicionando-se uma certa concentração de metileno azul (um orgânico poluente amplamente usada na produção industrial) sobre os nanocompósitos e irradiando a amostra com luz visível ($\lambda \geq 400nm$), o que levou a uma degradação mais eficiente do metileno quando comparada à ação do TiO₂ puro.

Outro trabalho análogo mostra que essas nanoestruturas são muito eficientes para armazenar lítio [96]. Blocos de filmes do tipo TiO₂-grafeno-TiO₂ foram sintetizados por técnicas de esfoliação de camadas [97]. Os autores mostraram através de medidas de espectroscopia de absorção que os elétrons fotoinduzidos são transferidos de uma camada para outra de forma muito rápida (ordem de fentosegundos). Tais sistemas híbridos podem ser utilizados para alcançar mais rapidamente a separação de pares elétron-buraco e efetivar o transporte de carga.

Outras nanoestruturas de carbono também têm sido estudadas nesse contexto. O grupo liderado por Hersam [24] preparou superfícies de TiO₂ através de tratamento hidrotérmico e as misturou com nanotubos de carbono em uma solução de etanol. Após aquecimento, as imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura mostraram nanotubos sobre superfícies de TiO₂, conforme ilustrado na Fig. 5.2. Y. Yao *et al* [98] descrevem outro protocolo para a síntese desses nanomateriais. Nanotubos de carbono e nanopartículas de TiO₂ na fase anatase foram dispersos em água e desidratados a 80°C. Após secar o conjunto a 104°C, nanotubos de carbono foram observados sobre superfícies de TiO₂. As imagens do final dessa mistura podem ser vistas na Fig. 5.3. Os resultados desses dois últimos trabalhos sugerem, mais uma vez, que a reatividade fotocatalítica do conjunto

aumenta quando estão submetidos a radiação ultravioleta, evidenciando de uma possível separação espacial do par elétron-buraco.

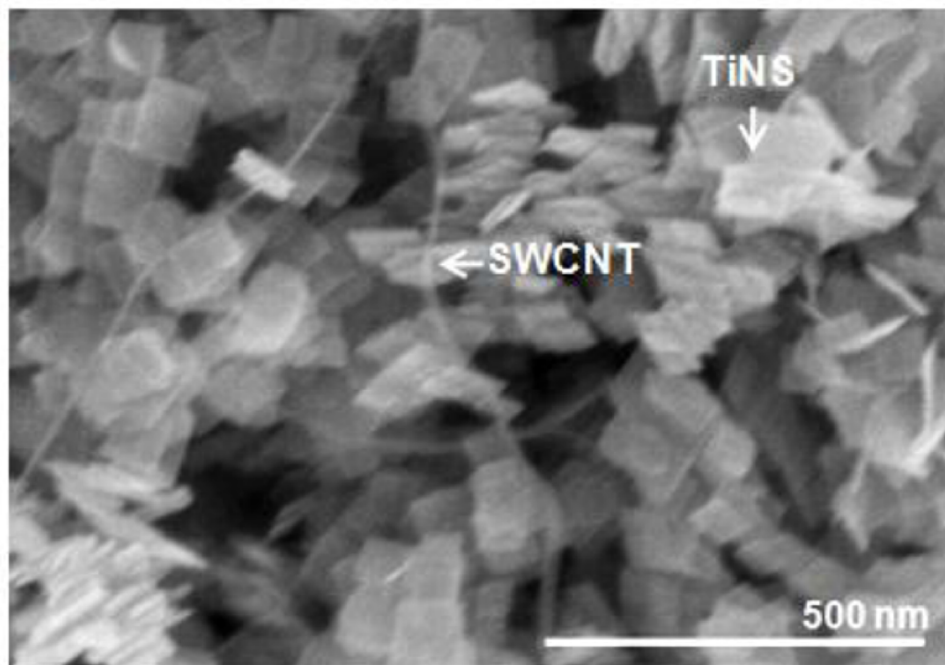


Figura 5.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de nanotubos de parede única (SWCNT) depositados sobre superfícies de poucas camadas de TiO₂ (TiNS) [24]

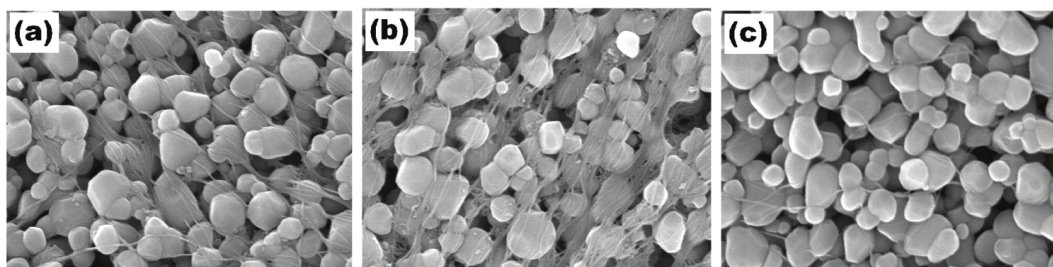


Figura 5.3: Imagens SEM de nanopartículas e TiO₂ com nanotubos de carbono de camada única de diferentes proporções de massa: a) 20:1 b) 10:1 e c) 100:1 [98]

Assim, a fim de posteriormente descrevermos a estrutura eletrônica desses compostos, resumiremos nas duas próximas seções as propriedades eletrônicas do grafeno, nanotubos de carbono e superfícies de TiO₂ usando, primeiramente, o formalismo DFT nas aproximações LDA e GGA.

5.3 Algumas propriedades do grafeno, nanotubos de carbono e superfícies usadas nos cálculos

5.3.1 Grafeno

O grafeno tem cativado a atenção de físicos, cientistas de materiais e engenheiros desde a sua obtenção por esfoliação mecânica em 2004 [4]. Composto por átomos de carbono em uma estrutura hexagonal, sua estrutura pode ser descrita como uma rede triangular com uma base de dois átomos por célula unitária. Os vetores da rede real, mostrados na Fig.5.4(a), são dados por:

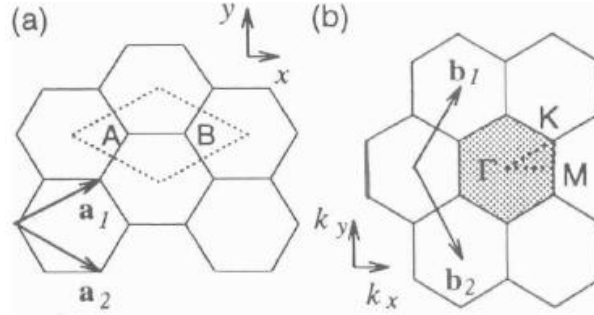


Figura 5.4: (a) Rede real do grafeno, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários. (b) Rede recíproca do grafeno.

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1) \quad (5.1)$$

onde $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,46\text{\AA}$ é a constante de rede do grafeno. A rede recíproca é mostrada na parte (b) da figura e os vetores que a caracterizam podem ser escritos como:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right) \quad (5.2)$$

A Fig.5.5 mostra a dispersão de energia do grafeno para toda a zona de Brillouin e o gráfico em destaque à direita mostra a dispersão eletrônica ao longo das linhas de alta simetria (K- Γ -M-K) definidas na parte (b) da Fig.5.4. Os pontos Ks são de particular interesse para a física e são conhecidos como pontos de Dirac. As metades superior e inferior da curva de dispersão eletrônica descrevem as bandas de energia anti-ligante (π^*) e ligante (π), respectivamente, oriundas dos orbitais p_z perpendiculares à camada atômica na qual são definidas as ligações σ características da hibridização sp^2 . As bandas π^* (condução)

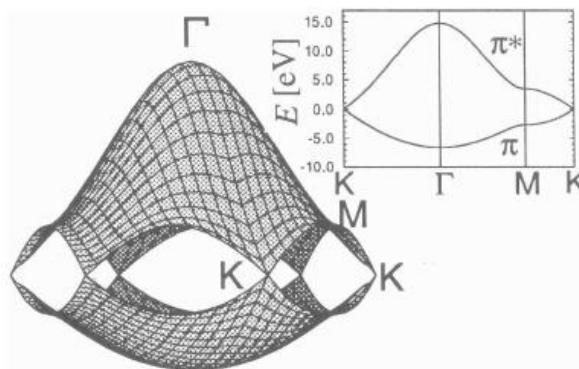


Figura 5.5: Dispersão eletrônica dos elétrons π do grafeno.

e π (valência) se tocam nos pontos Ks, levando a densidade de estados a zero na energia de Fermi e, portanto, o material é um semiconductor de gap nulo. A simetria de sítio (equivalência dos sítios A e B na rede do grafeno) é a responsável por tal fato.

Para depositarmos o grafeno sobre as superfícies de TiO_2 temos que levar em conta a comensurabilidade entre os vetores de rede do grafeno e das superfícies e, para isso, teremos que usar supercélulas de grafeno. Um exemplo é mostrado na Fig. 5.6 (a) com sua estrutura eletrônica mostrada na parte (b) da figura. Na seção seguinte discutiremos os modelos de nanotubos.

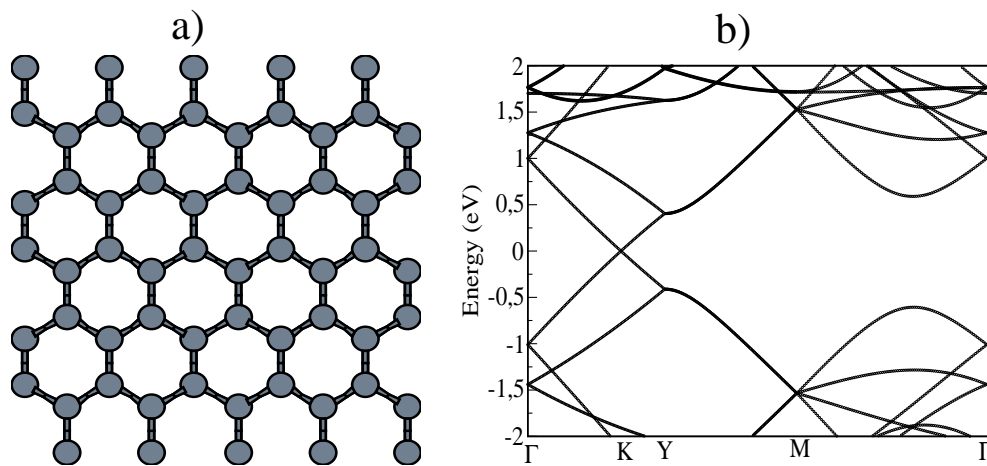


Figura 5.6: (a) Modelo da supercélula de grafeno com sua (b) estrutura de bandas.

5.3.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono de parede única podem ser entendidos como formados a partir de uma camada de grafeno dobrada (veja a Fig. 5.7) em estruturas cilíndricas. As várias

possibilidades permitidas para o enrolamento levam à formação de diferentes nanotubos. Para entender isso melhor, podemos classificá-los com duas grandezas, um vetor (chamado de vetor quiral) e um ângulo (chamado de ângulo quiral) que iremos definir a seguir. O vetor quiral C_h é escrito como:

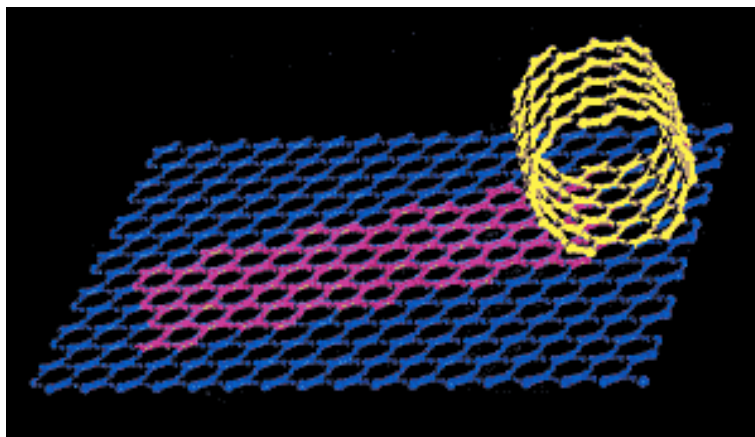


Figura 5.7: Representação da camada de grafeno que dá origem aos nanotubos

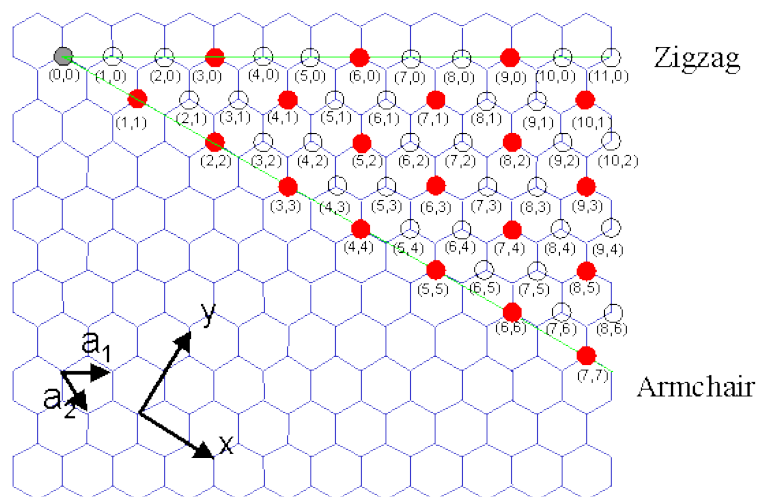


Figura 5.8: Definição do esquema de classificação dos nanotubos através do par de inteiros (n,m)

$$C_h = na_1 + ma_2, \tag{5.3}$$

onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são vetores unitários da camada de grafeno (veja a Fig. 5.8) e n e m são números inteiros. O ângulo quiral é definido pela equação:

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m}\right), 0 \leq \theta \leq 30^\circ. \quad (5.4)$$

O vetor quiral conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a camada 2D do grafeno. O ângulo quiral pode ser visto como o ângulo em relação à direção zigzag. Cada par (n,m) gera uma maneira diferente para a camada de grafeno enrolar, levando a um nanotubo de certa quilaridade. Alguns casos interessantes podem acontecer, como, por exemplo, quando $n = m \neq 0$ são formados por tubos conhecidos como armchair, e quando $n \neq 0$ e $m = 0$ eles são chamados de zigzag. A diversidade de combinações (n,m) é realmente encontrada na natureza e as propriedades dos nanotubos dependem fortemente dessas combinações. Por exemplo, aqueles do tipo armchair são sempre metálicos, enquanto aqueles para os quais $n - m = 3K$, onde K é um inteiro diferente de zero, são sempre semicondutores. Na verdade, essa análise é baseada no chamado modelo *zone folding*, isto é, consideram-se os estados eletrônicos da camada de grafeno e, sobre eles, é introduzida a condição de contorno adicional ao longo da circunferência, o que limita o número de estados permitidos. Um cálculo de primeiros princípios confirma as ideias gerais oriundas desse modelo, no entanto, para nanotubos de diâmetros muito pequenos (menores que 8 Å) é necessário que efeitos de curvatura sejam levados em conta.

Em nosso trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos semicondutores do tipo $(11,0)$, $(14,0)$ e $(20,0)$ depositados sobre determinadas superfícies de TiO_2 que iremos descrever posteriormente. Suas geometrias estão mostradas nas Figs. 5.9 (a), (c) e (e), e as respectivas estruturas de bandas estão nas Figs. 5.9 (b), (d) e (f). Um resumo dos dados estruturais e eletrônicos (diâmetros, números de átomos da base e gaps de energia) estão apresentados na tabela 5.1.

Nanotubo	Número de átomos na célula unitária	gap
(11,0)	44	0,859 eV
(14,0)	56	0,691 eV
(20,0)	80	0,473 eV

Tabela 5.1: Dados estruturais e eletrônicos dos nanotubos convergidos.

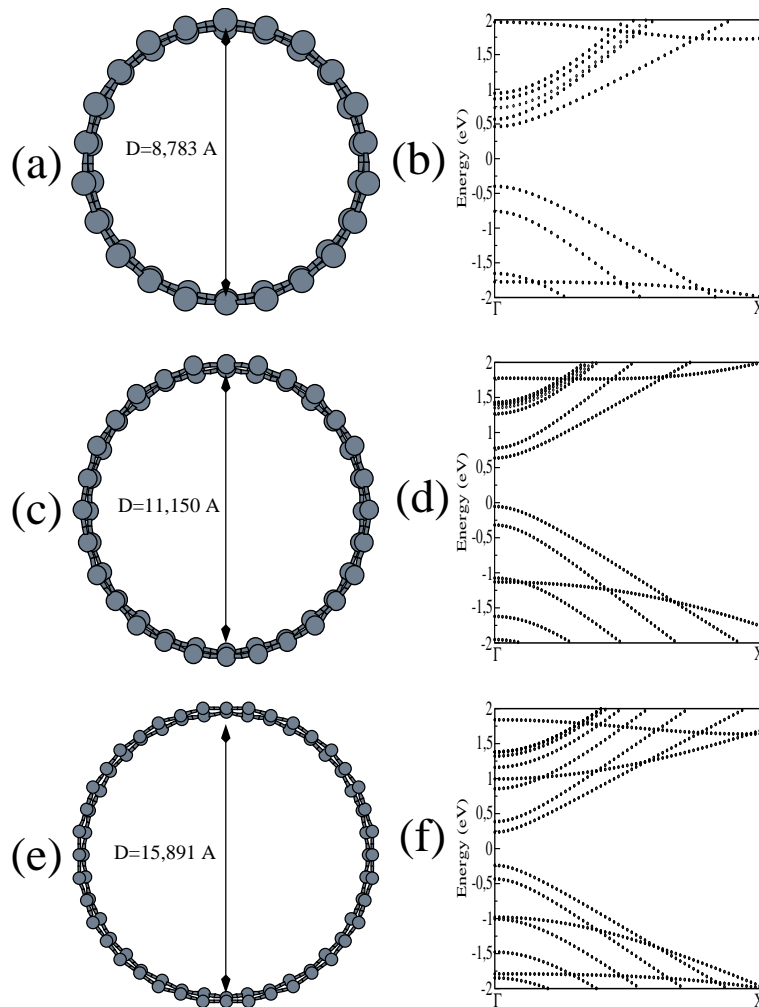


Figura 5.9: Nanotubos de carbono (a)(11,0), (c) (14,0) e (e) (20,0) com suas respectivas estrutura de bandas em (b), (d) e (f).

5.3.3 Superfícies de TiO_2

A síntese e caracterização de nanomateriais de dióxido de titânio têm sido objetos de estudo nas últimas décadas, levando à construção de estruturas de vários tamanhos e formas. Eles são geralmente produzidos por processo sol gel [99] ou por tratamento hidrotérmico, resultando em estruturas nas formas de nano-esferas, nano-hastes, nano-superfícies, nanotubos, nanofios. Todas elas podem apresentar propriedades particulares capazes de gerar propostas de aplicações. Aqui iremos nos restringir a apresentar algumas nano-superfícies com seus aspectos estruturais e eletrônicos que serão importantes para nosso trabalho. O estudo dessas superfícies é amplamente estimulado pela gama de aplicações, tais como em células solares e processos envolvendo catálise [100].

O primeiro passo é, portanto, a escolha das superfícies. Entre as três fases do TiO_2 , a anatase é a que mais comumente é encontrada em nanocristais e exibe eficiência superior em comparação com as fases rutilo e brookite em várias aplicações, tal como catálise e

células solares [101, 102, 103, 104]. Em um estudo sistemático dos aspectos energéticos e estruturais de superfícies na fase anatase, Lazzeri *et al* [70] mostraram, através de cálculos DFT nas aproximações LDA e GGA que a superfície (101) era a que possuía menor energia de formação ($0,49 J/m^2$) entre as estudadas, seguida da (100) ($0,58 J/m^2$), (103) ($0,90 J/m^2$), (001) ($0,98 J/m^2$) e (110) ($1,15 J/m^2$). Seria desejável que houvesse um protocolo de síntese que levasse a cristais com superfícies reativas expostas, pois o uso delas é conveniente do ponto de vista de aplicações em catálise. Foi exatamente isso que Lu e colaboradores [73] conceberam em 2008. De acordo com eles, superfícies assim podiam ser observadas em experimentos nos quais era feita uma mistura de uma solução de TiF_4 e ácido fluórico, o que resultava em cristais de TiO_2 com superfícies (001) da fase anatase cobertas (e estabilizadas) por átomos de flúor. Através de um tratamento térmico, elas podiam ficar livres desses átomos sem alteração em sua estrutura. Essa superfície desempenha um papel crucial em processos como a dissociação da água.

Assim, optamos por investigar as superfícies (101) e (001), a primeira por ser a mais estável e a segunda por ser reativa e experimentalmente acessível. A seguir, faremos uma descrição detalhada de como obtivemos o modelo para a superfície (001), e o procedimento servirá como exemplo para as seguintes.

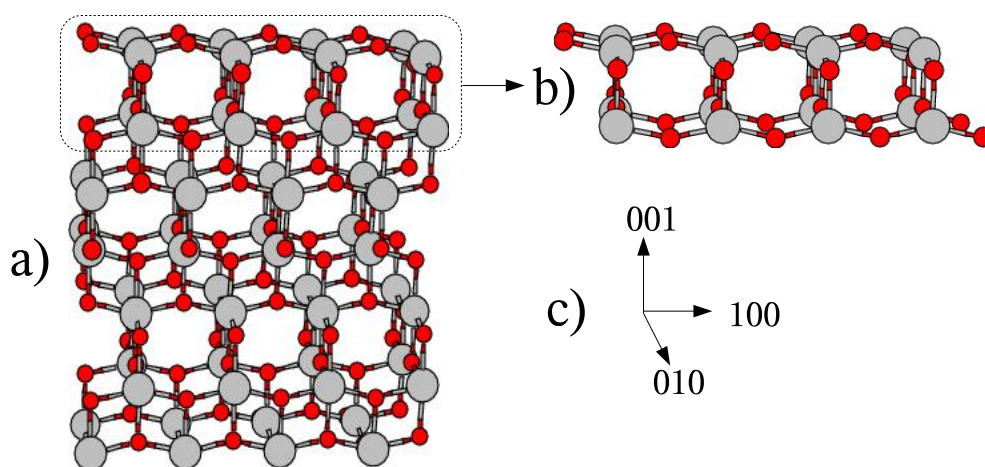


Figura 5.10: a) Amostra do bulk de TiO_2 anatase vista do plano (010). b) Camada selecionada para o estudo. c) Direções dos planos.

Na Fig. 5.10 (a) temos uma amostra do bulk de TiO_2 na forma anatase vista com a direção [001] apontando para cima. A superfície escolhida é obtida retirando uma camada bem estruturada na direção desejada, que neste caso foi a (001) desse bulk, conforme mostra a parte (b) da figura. A superfície vista na Fig. 5.10 (b), quando retirada do bulk de TiO_2 , apresenta uma célula unitária quadrada com constantes de rede $a=b=3,838 \text{ \AA}$ e altura $d=3,32 \text{ \AA}$, conforme a Fig. 5.11 (a) e 5.11 (c). Os átomos de oxigênio superiores

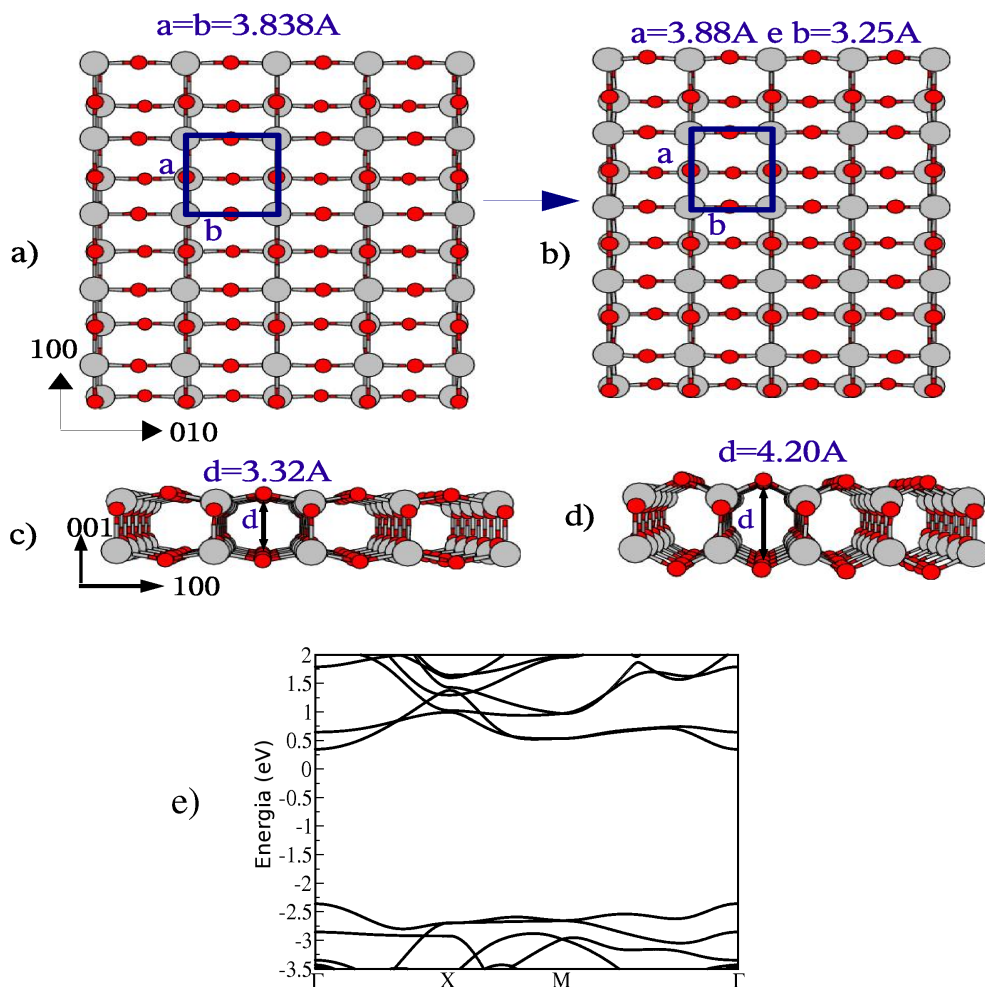


Figura 5.11: a) Camada (001) do TiO₂ anatase não relaxada vista do plano (001). b) Camada (001) do TiO₂ anatase relaxada vista do plano (001). c) Superfície (001) do TiO₂ anatase não relaxada vista do plano (010). d) Camada (001) do TiO₂ anatase relaxada vista do plano (010). e) Estrutura de bandas.

e inferiores passam a se ligar a apenas 2 átomos de titânio, e estes se coordenam a 5 átomos de oxigênio. A otimização da geometria dessa superfície resulta em uma célula unitária retangular, com constantes de rede $a=3,88 \text{ \AA}$, $b=3,25 \text{ \AA}$ no plano e altura com comprimento de $d=4,20 \text{ \AA}$. Isso pode ser visualizado nas Figs. 5.11 (b) e (d). Podemos ver claramente que os ângulos de ligação entre os átomos de oxigênio superiores e inferiores e os átomos de titânio se tornam menores (passam de $155,7^\circ$ para $122,5^\circ$), encurtando o comprimento da ligação (de $2,0 \text{ \AA}$ para $1,85 \text{ \AA}$). O cálculo de estrutura eletrônica mostra que esta superfície é semicondutora de gap $2,59 \text{ eV}$, na aproximação GGA, como pode ser visto na Fig. 5.11 (e).

Essa mesma superfície, mas com uma altura maior ($8,236 \text{ \AA}$ antes da otimização), é mostrada na Fig. 5.12 (a). A relaxação leva a uma superfície com uma célula também retangular, com constantes de rede $a=3,883 \text{ \AA}$, $b=3,514 \text{ \AA}$ no plano, e altura $d=9,045 \text{ \AA}$, conforme mostra a Fig. 5.12 (b). A estrutura eletrônica mostra que a superfície é semicondutora com gap de $2,49 \text{ eV}$ (veja a 5.12 (c)).

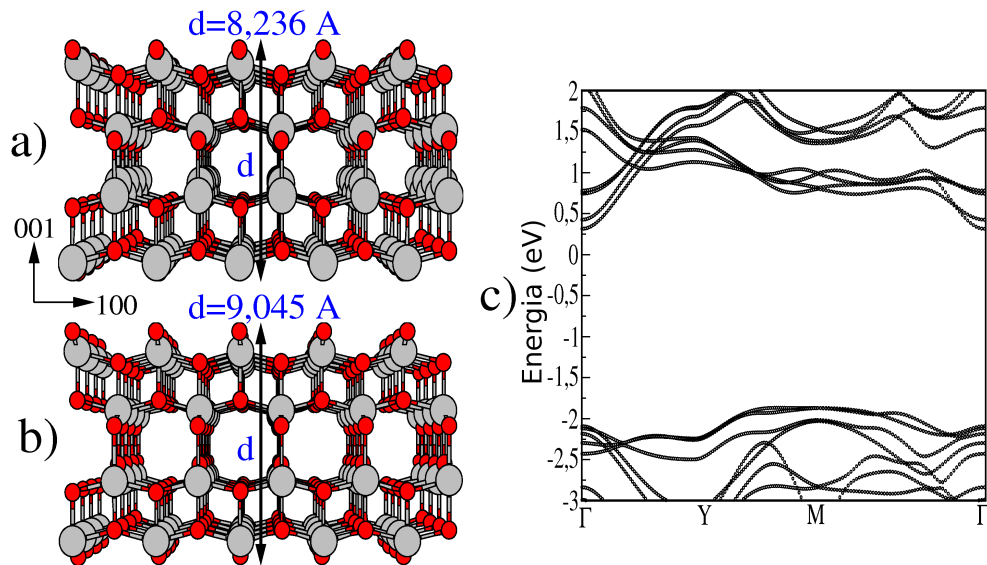


Figura 5.12: a) Superfície (001) do TiO_2 anatase não relaxada vista do plano (001). b) Superfície (001) do TiO_2 anatase relaxada vista do plano (001). c) Estrutura de bandas.

De forma idêntica, otimizamos outras superfícies de TiO_2 : a (101) da fase anatase e a (110) da fase rutilo. As estruturas relaxadas apresentam células unitárias retangulares com constantes de rede $a=4,100 \text{ \AA}$ e $b=10,549 \text{ \AA}$ para a (101) anatase, e $a=6,476 \text{ \AA}$ e $b=2,984 \text{ \AA}$ para (110) rutilo. As geometrias otimizadas para essas superfícies com suas estruturas de bandas são mostradas nas Figs. 5.13 e 5.14, respectivamente.

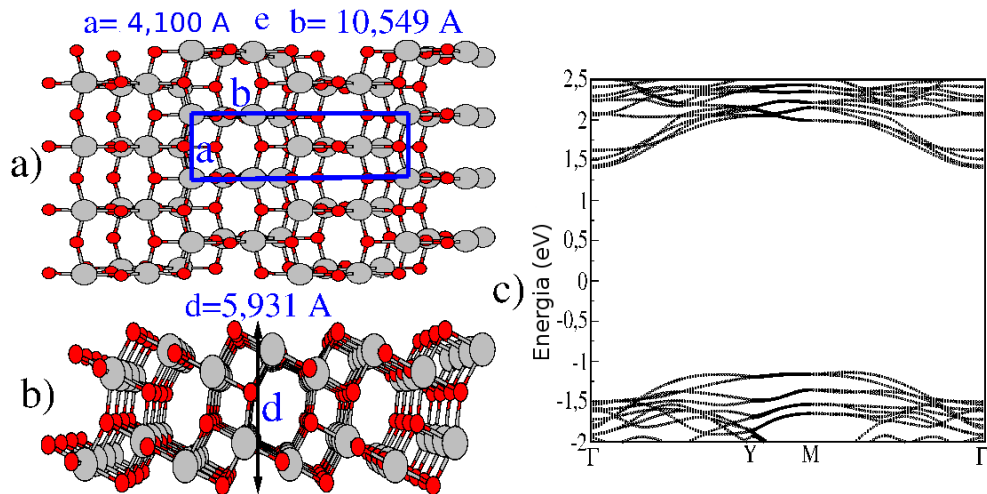


Figura 5.13: a) Superfície (101) anatase vista de cima. O retângulo indica a célula unitária. b) Superfície (101) anatase vista do plano (101). c) Estrutura de bandas.

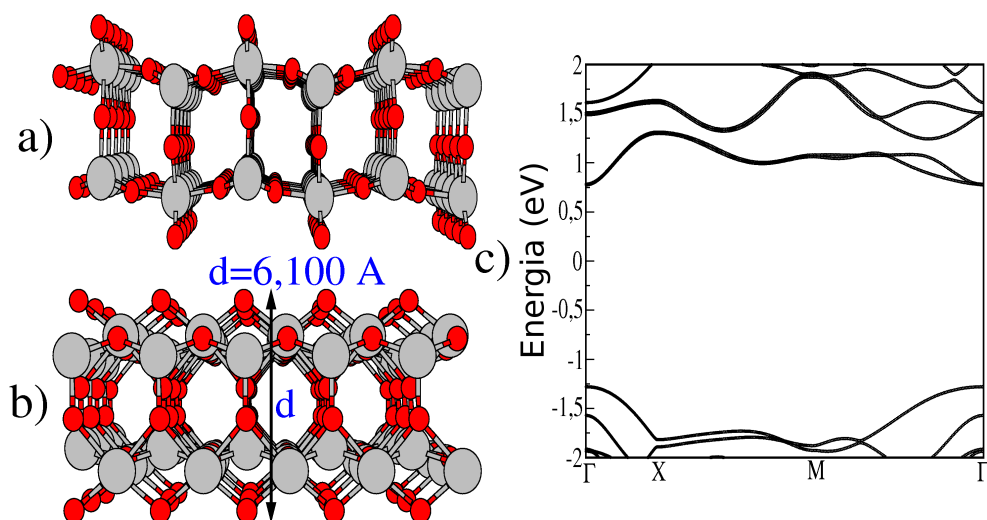


Figura 5.14: a) Superfície (110) rutilo vista do plano (110) e (b) girada de 90° em relação a parte (a). c) Estrutura de bandas.

5.4 Descrição GGA da interação do TiO₂ com nanoestruturas de carbono.

Nesta seção, iremos estudar o comportamento do grafeno e nanotubos de carbono depositados sobre as superfícies de TiO₂. Empregamos inicialmente a aproximação GGA para o funcional de troca-correlação, mesmo sabendo de suas limitações na descrição adequada de correlação eletrônica do sistema. Posteriormente, compararemos os resultados com uma correção introduzida no tratamento dos orbitais d do Ti (LDA+U).

Um dos nossos objetivos é descrever a estrutura do sistema composto, superfície de TiO₂+nanotubo de carbono (ou grafeno). A motivação vem da ideia discutida anteriormente a respeito dos mecanismos propostos para o aumento de eficiência dos processos de fotoexcitação e fotocatalise. Apesar de não discutirmos as propriedades do estado excitado, a descrição do estado fundamental do sistema composto pode ser importante no entendimento de tais mecanismos.

Assim, depositamos um nanotubo (11,0) sobre a face (110) de uma fina superfície de TiO₂ na fase rutilo. A comensurabilidade entre essas duas estruturas é obtida com uma supercélula formada por duas células unitárias do TiO₂ ($a = 2 \times 6,48 = 12,96 \text{ \AA}$). A célula unitária do nanotubo é então repetida três vezes ($a = 3 \times 4,31 = 12,93 \text{ \AA}$). Inicialmente, a menor distância entre um átomo do nanotubo e um átomo da superfície é 3,0 Å. Após a completa relaxação, essa distância cai para 2,58 Å. Lateralmente, a célula de TiO₂ foi aumentada até que a distância lateral entre um nanotubo e sua imagem fosse de 23,72 Å. A Fig. 5.15 (a) e (d) mostra duas configurações usadas. A seguir, mostramos os respectivos resultados para as estruturas de bandas nas figuras (b) e (e). Logo abaixo, nos quadros

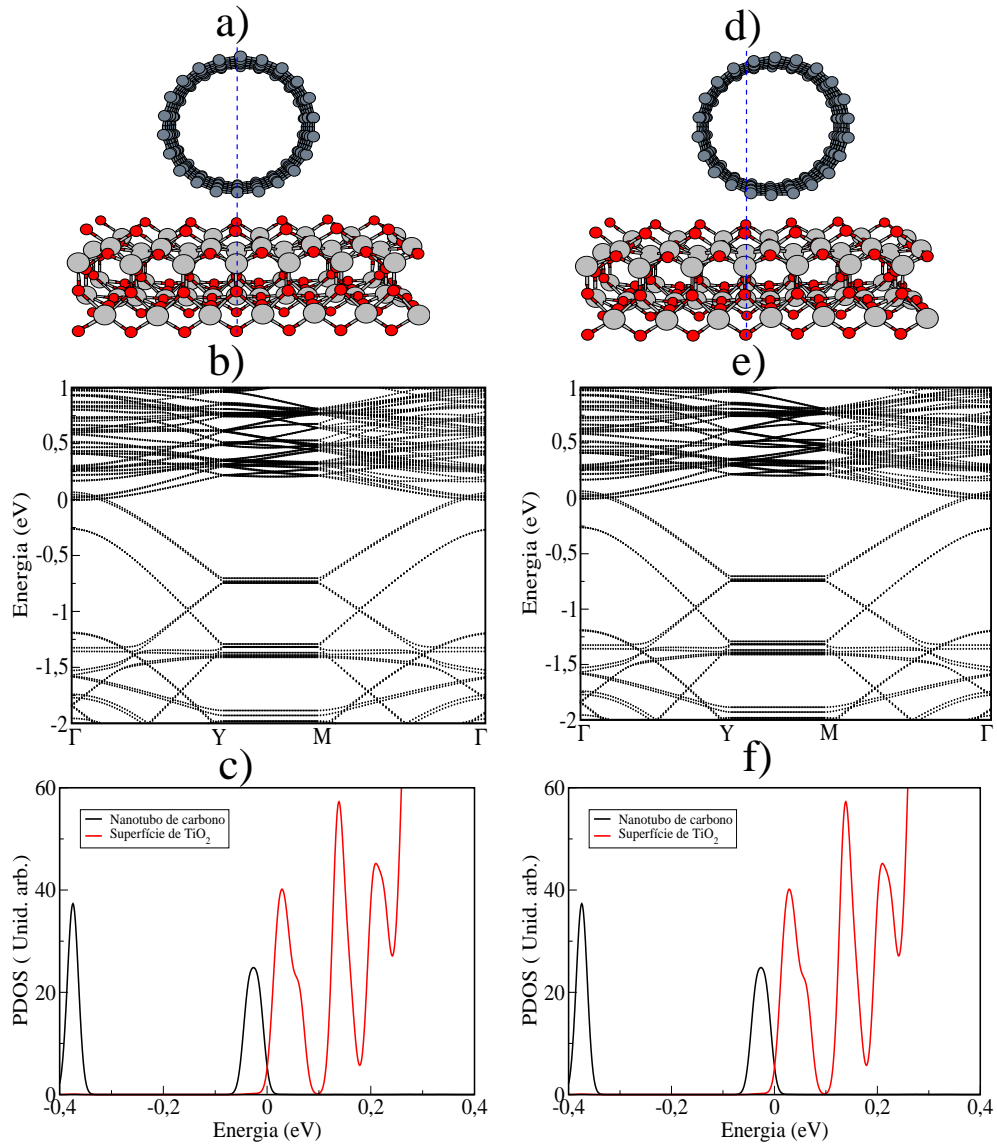


Figura 5.15: (a) e (d) Nanotubo de carbono (11,0) depositado sobre a superfície (110) de TiO_2 rutilo em posições diferentes. (b) e (e) Estrutura de bandas para as respectivas configurações. (c) e (e) Projeção da densidade de estados em torno do nível de Fermi.

(c) e (f) fazemos uma análise da densidade projetada de estados. A fenomenologia que emerge desse cálculo GGA fica, pois, clara: há uma transferência de carga do nanotubo para a superfície, e o nível de Fermi (definido na origem do eixo de energia) desloca-se para o fundo da faixa de condução do TiO_2 , cruzando, ao mesmo tempo, o topo da banda de valência do nanotubo.

Esses resultados se mantêm para diversas outras situações, a saber: nanotubo (11,0) sobre superfície (101) de TiO_2 anatase em duas posições relativas; nanotubo (20,0) sobre superfície (001) da fase anatase, também em duas posições relativas; nanotubo (11,0) sobre superfície (001) mais espessa.

Ressaltamos que o ajuste de comensurabilidade nesses casos é mais sutil: para a superfície

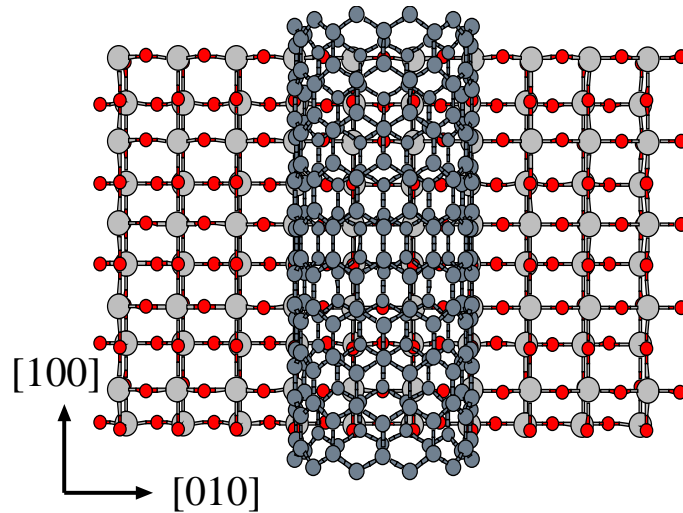


Figura 5.16: Quando depositado sobre a superfície 001 anatase, o eixo do nanotubo segue a direção 100

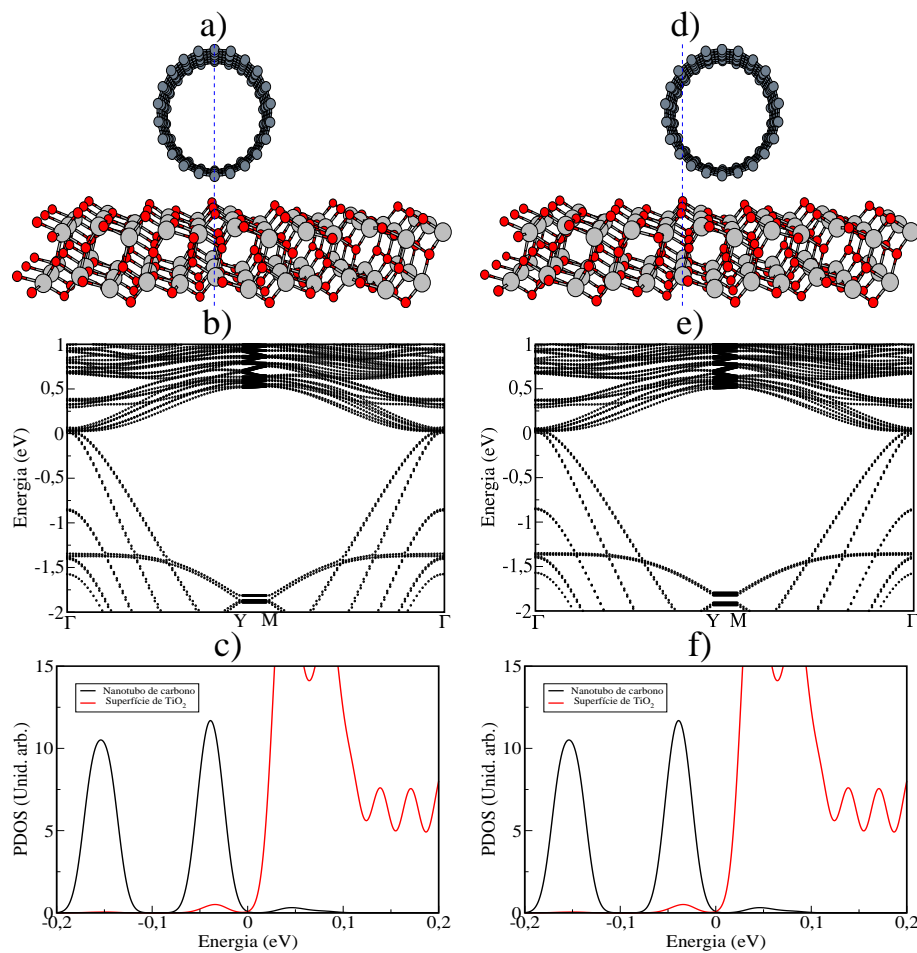


Figura 5.17: (a) e (d) Nanotubo de carbono (11,0) depositado sobre a superfície (101) de TiO_2 anatase em posições diferentes. (b) e (e) Estrutura de bandas para as respectivas configurações. (c) e (e) Projeção da densidade de estados em torno do nível de Fermi.

(101), os parâmetros de rede do TiO_2 e do nanotubo no eixo comum são, respectivamente, 4, 10\AA e $4,33\text{\AA}$; para a superfície (001) a diferença é de aproximadamente 10% (3,9 e 4,3

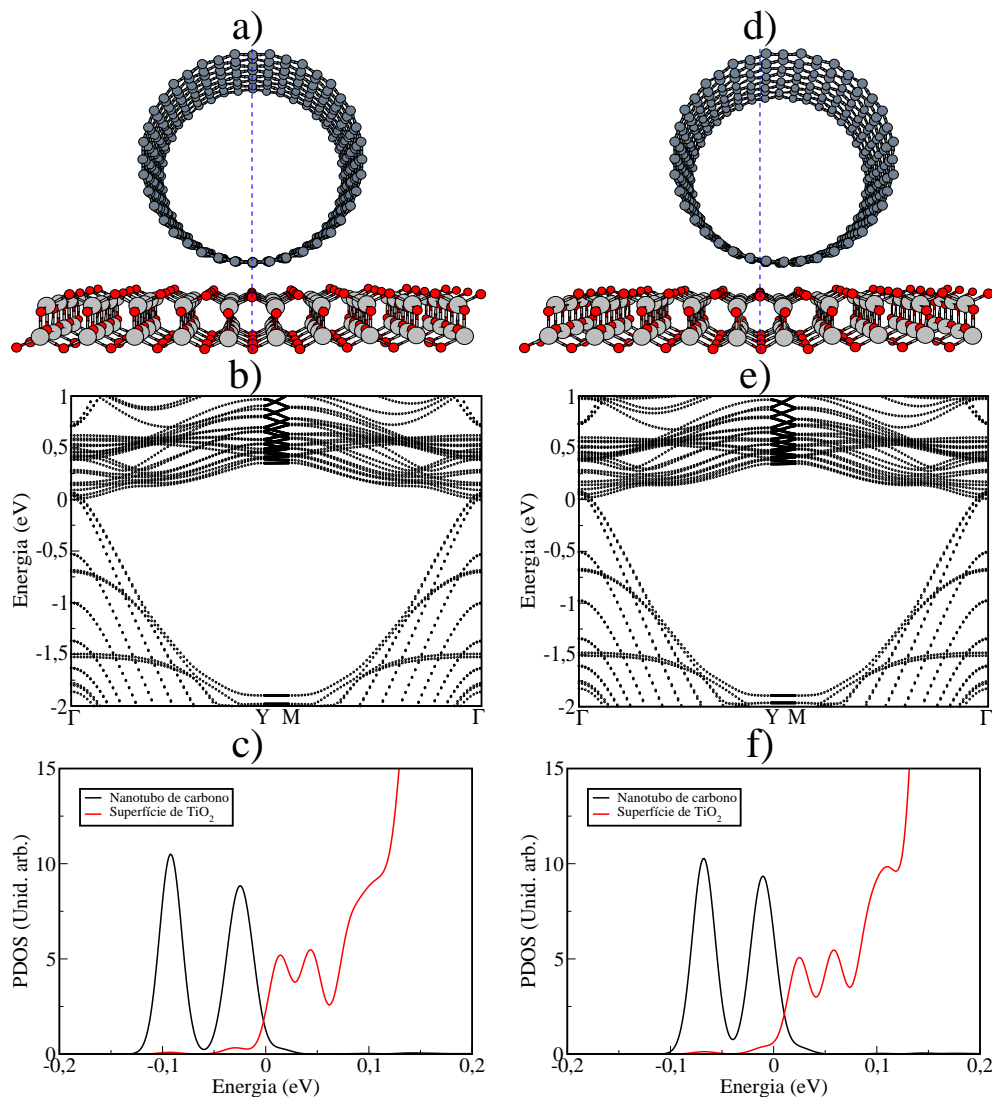


Figura 5.18: (a) e (d) Nanotubo de carbono (20,0) depositado sobre a fina superfície (001) de TiO₂ em posições diferentes. (b) e (e) Estrutura de bandas para as respectivas configurações. (c) e (e) Projeção da densidade de estados em torno do nível de Fermi.

Å, respectivamente). Em todos os casos, o vetor ao longo desse eixo converge para um valor intermediário, 4,18 Å.

A Fig. 5.16 ilustra a disposição do nanotubo sobre a superfície (001). Foi usada apenas uma repetição na direção periódica comum, mas a figura mostra uma imagem estendida para efeitos de visualização. Em seguida, nas Figs. 5.17, 5.18, 5.19, são mostradas as geometrias e os respectivos resultados dos cálculos de estrutura eletrônica, confirmando a fenomenologia primeiramente descrita para a deposição sobre o TiO₂ na fase rutilo.

Por fim, depositamos o grafeno sobre as superfícies de TiO₂ (001) e (101) da fase anatase, como mostram as Figs. 5.20 (a) e (d), respectivamente. Para os dois casos, no sistema relaxado, a distância entre o átomo de oxigênio mais externo das duas superfícies e o grafeno é da ordem de 2,6 Å. Nossos cálculos de primeiros princípios na aproximação

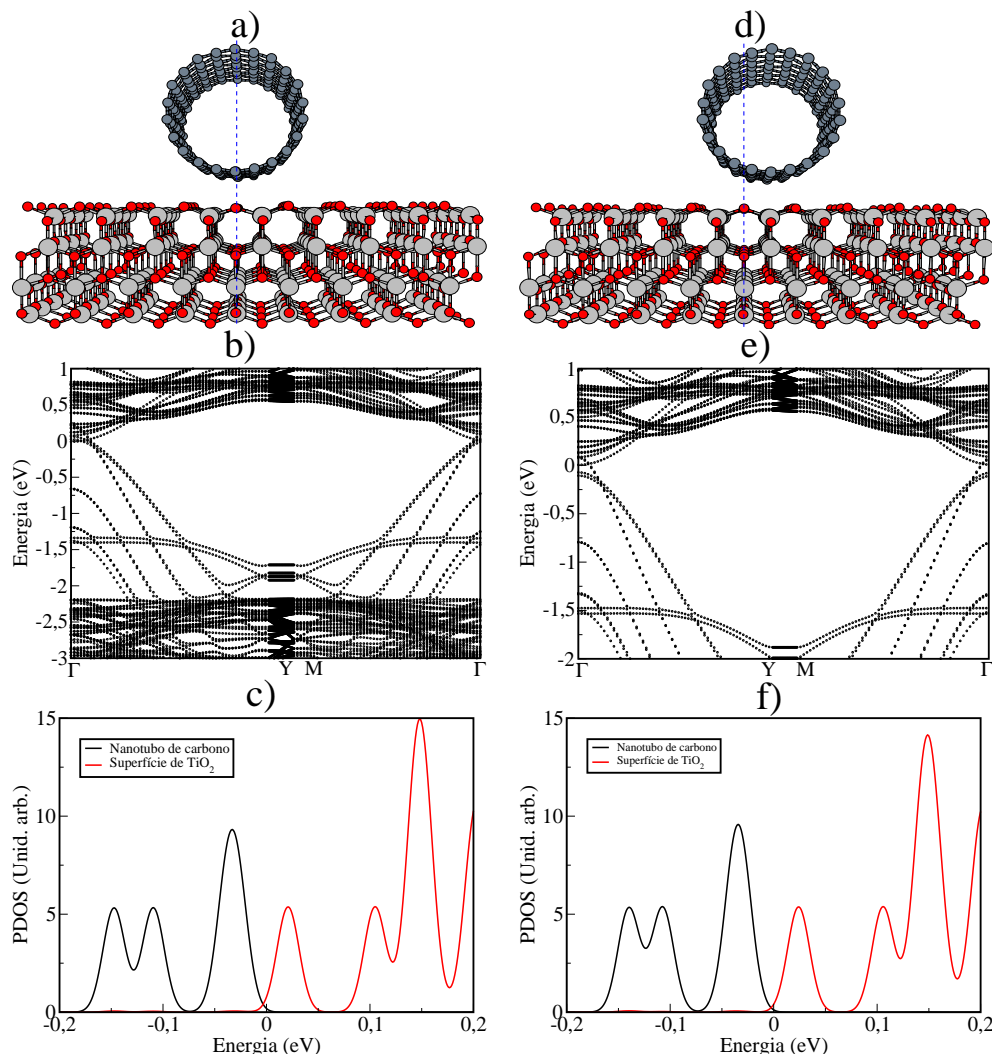


Figura 5.19: (a) e (d) Nanotubo de carbono (11,0) depositado sobre a superfície (001) mais espessa de TiO₂ anatase em posições diferentes. (b) e (e) Estrutura de bandas para as respectivas configurações. (c) e (e) Projeção da densidade de estados em torno do nível de Fermi.

GGA mostram que o grafeno é dopado quando depositado sobre as superfícies. Essa dopagem leva o nível de Fermi do sistema grafeno+TiO₂ para baixo do ponto de Dirac do grafeno. A confirmação disso pode ser feita observando o ponto K da estrutura de bandas do grafeno isolado, mostrado na Fig. 5.6 (b), e comparando com o ponto K das estruturas de bandas do grafeno depositado sobre as superfícies (001) e (101), mostradas nas Figs. 5.20 (b) e (e). Em consequência, o nível de Fermi também passa pelo fundo da faixa de condução das superfícies de TiO₂. Isso pode ser confirmado pelas projeções da densidade de estados em torno do nível de Fermi, mostradas nas Figs. 5.20 (c) e (f).

Em resumo, os resultados descritos acima mostram, de maneira geral, que a simples deposição da nanoestrutura de carbono, seja ela grafeno ou nanotubo, leva o nível de Fermi do conjunto para o fundo da faixa de condução das superfícies de TiO₂, fazendo grafeno e nanotubos adquirirem uma dopagem tipo *p*. Isto é, a descrição GGA sugere que

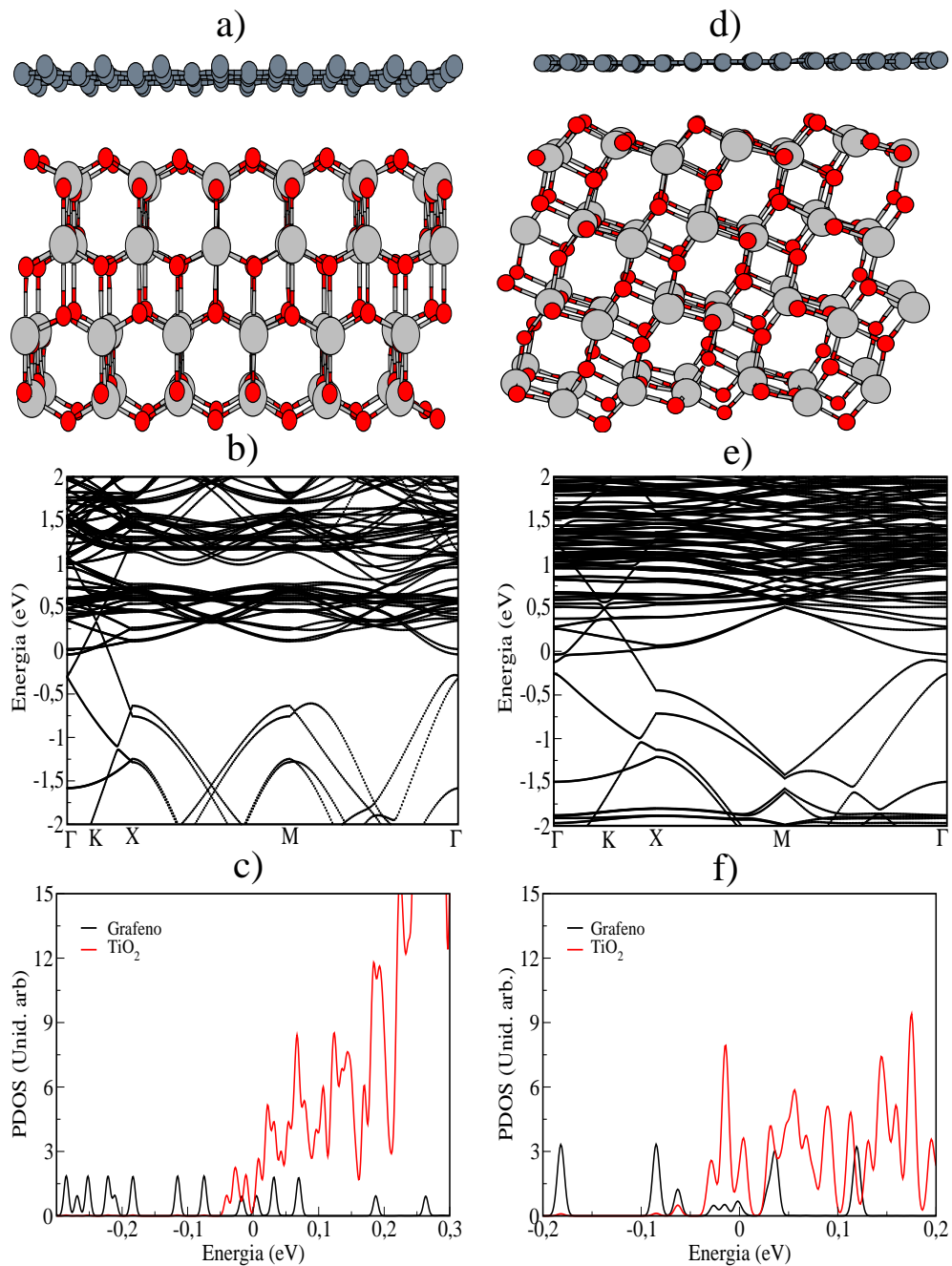


Figura 5.20: Grafeno depositado sobre as superfícies (a) (001) e (d) (101) de TiO₂ anatase. (b) e (e) Estrutura de bandas para as respectivas configurações. (c) e (e) Projeção da densidade de estados em torno do nível de Fermi.

a deposição faz com que tanto a nanoestrutura de carbono como a superfície mudem seu caráter de condução por efeito de dopagem.

Entretanto, para um entendimento mais preciso do fenômeno, devemos levar em consideração que os métodos DFT acabam por subestimar o gap de energia entre as bandas de valência e de condução de qualquer sistema, e isso pode estar afetando nossos resultados. No caso do TiO₂, o gap DFT-GGA muito reduzido (2,49 eV segundo nossos cálculos)

em relação ao que é medido experimentalmente (em torno de 3,0 eV) deve-se, sobretudo, ao tratamento inadequado da correlação eletrônica para dos orbitais 3d do titânio. Para obter um gap de energia mais razoável, deveríamos ter uma abordagem que fosse além do DFT. Assim, será que a descrição aproximada da energia de troca e correlação não está por trás dos resultados encontrados? Na próxima seção mostraremos o que muda se introduzimos uma correção.

5.5 Descrição DFT+U

O que podemos esperar da aplicação do método DFT+U em nosso sistema? Notamos primeiramente que a correção advinda do parâmetro U de Hubbard será feita por nós apenas para os elétrons d do titânio, que são responsáveis pelos estados do fundo da faixa de condução do TiO_2 . O efeito é o aumento nas energias desses estados, indo na direção de aumentar o *gap* de energia, corrigindo o valor subestimado das abordagens LDA e GGA. Ora, tal efeito pode mudar a fenomenologia descrita anteriormente, pois dificultará a transferência direta de carga (apenas por contato) entre o TiO_2 e nanoestruturas de carbono.

Para verificar essa nossa previsão, calculamos primeiramente a estrutura eletrônica para as superfícies (001) e (101) da fase anatase do TiO_2 . Os resultados são apresentados nas Figs. 5.21 (b) e (d) e mostram que, de fato, a correção na faixa de condução eleva o *gap* de energia das superfícies para 3,0 eV, mais próximo do valor experimental.

Partimos agora para o estudo da interação entre as superfícies e as nanoestruturas de carbono com o método DFT+U. Os experimentos discutidos nas seções anteriores buscam gerar compostos com propriedades fotocatalíticas superiores às de TiO_2 puro e, portanto, conforme descrito por Hoffmann *et al* [105] e Wang *et al* [106], dois mecanismos são estudados. No primeiro, a excitação se dá através do *gap* do TiO_2 , e o elétron excitado é transferido para o nanotubo (ou grafeno). A separação espacial do par elétron-buraco com a consequente permanência do buraco na superfície do TiO_2 pode favorecer a ocorrência de reações químicas ali. No segundo mecanismo, introduzido pelo grupo de Wang *et al* e bem recentemente discutido por Long *et al* [107], a excitação se dá entre as bandas de valência e condução do nanotubo (ou grafeno). O decaimento do elétron o leva à banda de condução do TiO_2 , conforme o diagrama mostrado na Fig. 5.22.

De qualquer forma, tais estados mostram a relevância de se estudar a estrutura eletrônica dos sistemas compostos em um nível de precisão superior ao relatado anteriormente através dos cálculos com aproximação GGA. A Fig. 5.23 mostra as geometrias e as respectivas estruturas de bandas para as superfícies (001) e (101) de TiO_2 na fase anatase interagindo com o grafeno.

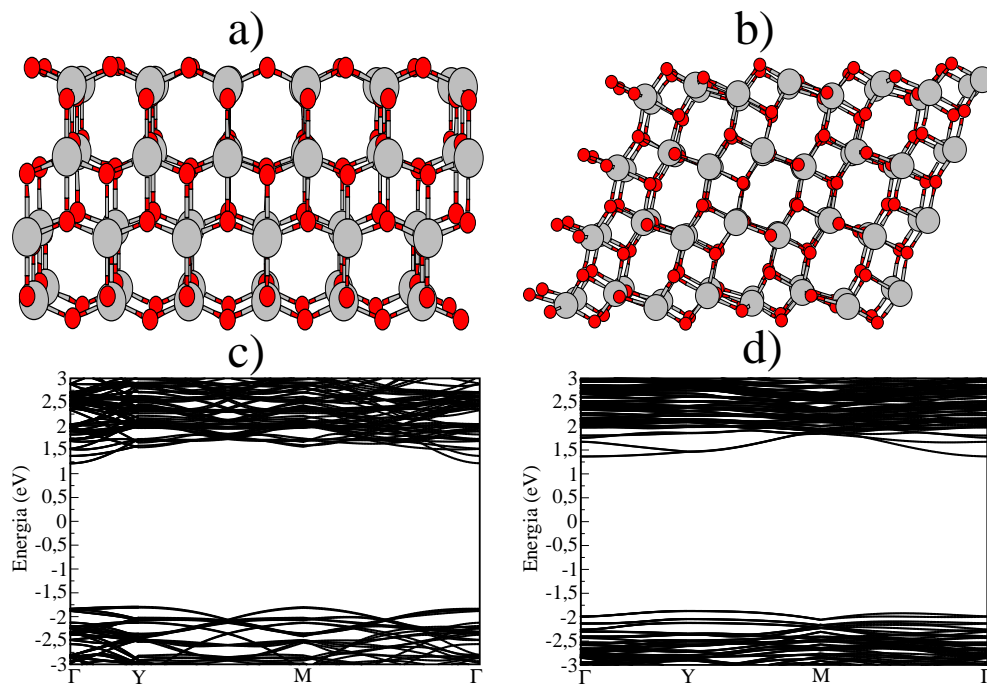


Figura 5.21: (a) Superfícies (001) e (b) (101) de TiO_2 anatase e respectivas estruturas de bandas ((b) e (c)).

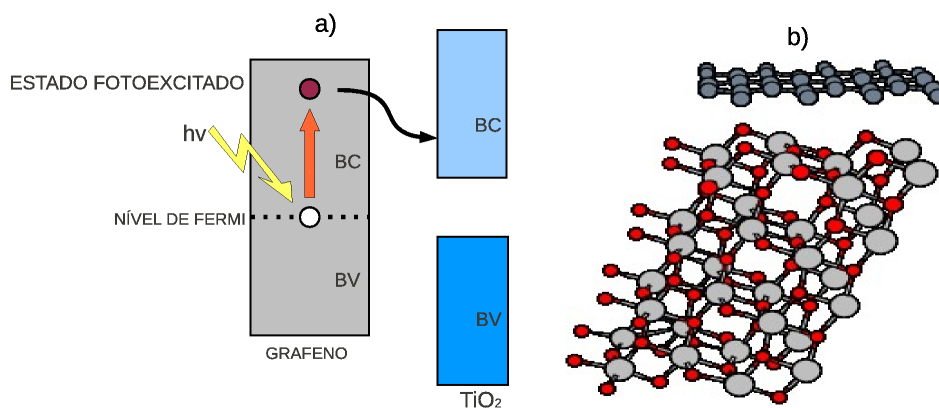


Figura 5.22: a) Diagrama representativo da transferência de elétron a partir do grafeno para o TiO_2 . b) Um exemplo de grafeno depositado sobre uma superfície de TiO_2 .

Note que o resultado, ao contrário do cálculo GGA, não indica nenhuma transferência de carga. O nível de Fermi do grafeno (ponto de Dirac) encontra-se no *gap* de energia do TiO_2 , uma descrição que é consistente com o esquema proposto por Long *et al*, mostrado na Fig. 5.22. Nesse esquema, o TiO_2 age como condutor de elétrons e o grafeno como condutor de buracos. Além disso, eles mostraram também, através de dinâmica molecular e teoria da funcional da densidade dependente do tempo, que a transferência de elétrons excitados do grafeno para o TiO_2 ocorre em escala de tempo mais rápida que processos de relaxação que poderiam aniquilar o par elétron-buraco dentro do grafeno, por exemplo. Tal resultado viabiliza o uso de tais compostos em dispositivos fotovoltaicos e fotocatalíticos que utilizem

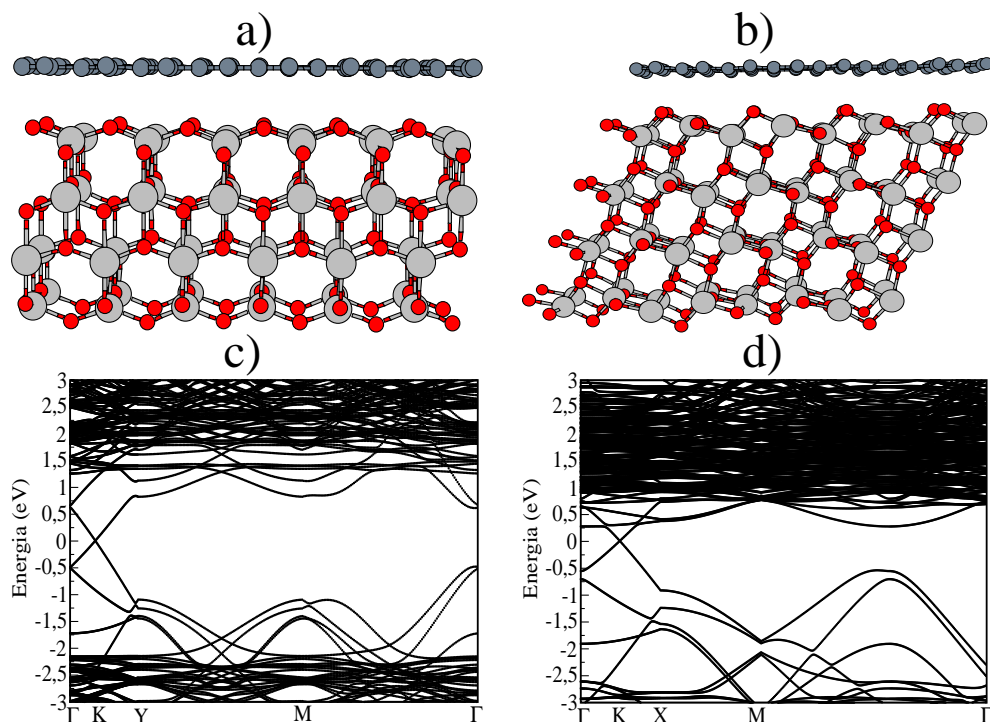


Figura 5.23: Grafeno depositado sobre as (a) Superfícies (001) e (b) (101) de TiO_2 anatase. Estrutura de bandas com o grafeno depositado sobre as superfícies (001) (c) e (101)(d).

luz visível.

Como vimos, compostos de nanotubos de carbono e TiO_2 também têm sido extensivamente estudados experimentalmente. Será que a descrição de estrutura de bandas de tais sistemas é também consistente com interpretações como as dadas acima para o caso de grafeno? Para responder a essa pergunta, repetimos os cálculos anteriores usando a aproximação DFT+U para investigar as superfícies (001) e (101) da fase anatase de TiO_2 em contato com o nanotubo semiconductor zig-zag (14,0), com diâmetro de 11,15 Å. O resultado é mostrado na Fig. 5.24, onde observamos que o sistema TiO_2 +nanotubo permanece semiconductor e não ocorre transferência de carga entre os subsistemas. A princípio, podemos pensar em processos semelhantes aos descritos para o grafeno. Podemos ter excitação entre as bandas de valência e condução tanto do nanotubo como do TiO_2 , e uma transferência do elétron excitado de um para outro material, o que poderia ser usado para produzir corrente ou para aumentar a eficiência catalítica da superfície do óxido.

A análise da densidade de estados projetada indica que os estados do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução do nanotubo sobre a superfície (001) estão localizados nos átomos de carbono, conforme mostra o diagrama da Fig. 5.25 (a). Já para o nanotubo sobre a superfície (101), os estados de condução estão localizados sobre a TiO_2 .

Vale ressaltar [108] que os problemas na parametrização do funcional de troca e correlação

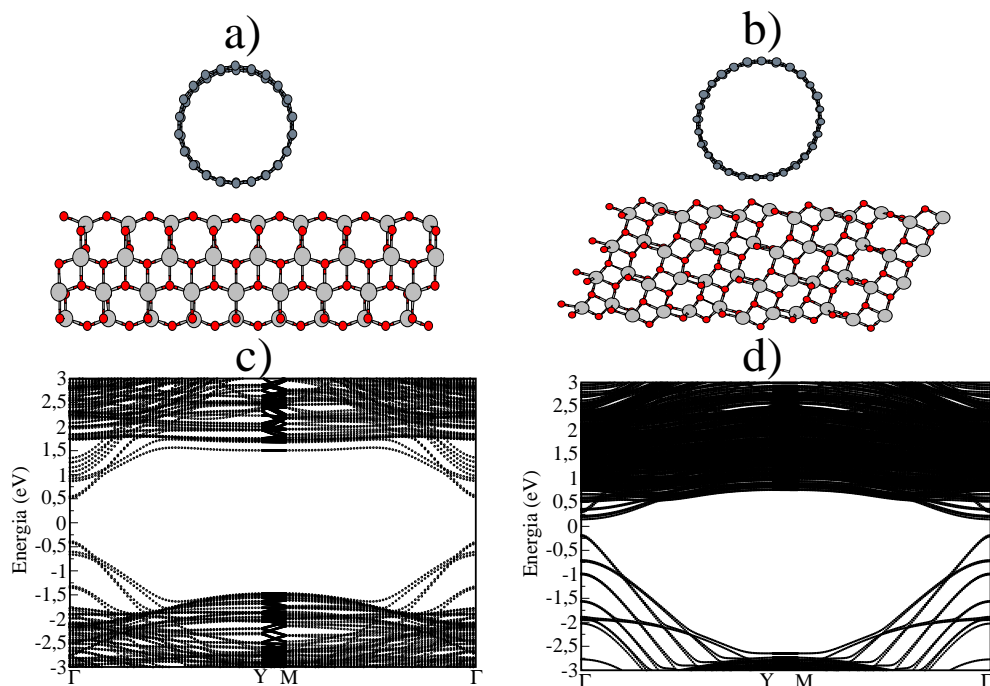


Figura 5.24: Nanotubo (14,0) depositado sobre as (a) Superfícies (001) e (b) (101) de TiO_2 anatase. Estrutura de bandas com nanotubo sobre as superfícies (c)(001) e (d) (101).

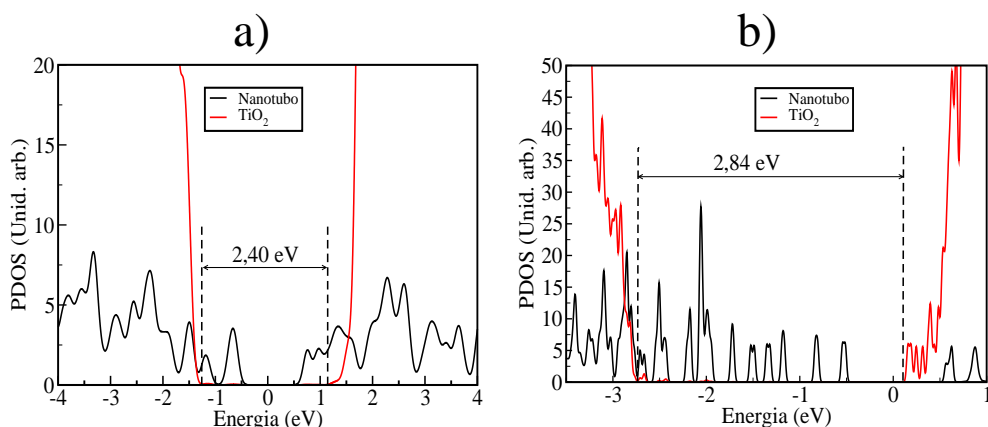


Figura 5.25: Projeção da densidade de estados do nanotubo depositado sobre a (a) superfície (001) e (b) (101) do TiO_2 anatase.

nas aproximações LDA e GGA não se restringem aos orbitais d do titânio. Na verdade, alguma correção também é necessária nos orbitais p , tanto do TiO_2 como do nanotubo ou grafeno e, se feita, modificaria, por exemplo, os valores dos gaps dos nanotubos, aumentando-os. Assim, não temos uma descrição precisa da posição relativa das bandas oriundas do TiO_2 e do carbono no topo da faixa de valência. No entanto, o efeito mais importante é, de fato, nos orbitais d localizados que definem o fundo da faixa de condução do TiO_2 e, como vimos, a correção nesses estados é fundamental para a descrição qualitativa do sistema.

Nossa análise indica ainda algo bastante interessante, relacionado à outra estratégia para

o aumento da eficiência do processo de fotoexcitação, isto é, o deslocamento do início da absorção do ultravioleta para comprimentos de onda maiores. Isso parece ocorrer para o caso da superfície mais reativa, a (001). De fato, olhando a projeção da densidade de estados para o caso do nanotubo interagindo com essa superfície, percebemos um estreitamento do gap de energia associado ao TiO_2 (linha vermelha no gráfico) de 3,0 eV para 2,4 eV. Na verdade, isso já era aparente no cálculo GGA. Naquele caso, a energia de gap diminuí de 2,49 eV para 2,1 eV. Estruturalmente, a presença do nanotubo faz o ângulo definido pelas 2 ligações do átomo de oxigênio imediatamente abaixo do tubo aumentar de $150,0^\circ$ para $153,8^\circ$, como se o oxigênio estivesse sendo comprimido. Alguma sobreposição de orbitais entre nanotubos e TiO_2 também ocorre (note que a distância de equilíbrio é bem menor que a distância de van der Waals), uma perturbação que é a principal responsável pela diminuição do gap. Tal perturbação deve ser tanto maior quanto maior for a reatividade do composto que se aproxima do TiO_2 bem como da própria superfície do óxido ; talvez por isso só tenhamos observado o efeito na superfície (001) e para nanotubos, cuja curvatura os deixa mais reativos que o grafeno. Recentemente, um trabalho sobre grafeno depositado em TiO_2 [109] sugeriu, a partir de cálculos DFT/GGA, a existência de ligações covalentes entre grafeno e a superfície (001). Nos nossos cálculos, tanto grafeno quanto nanotubo sempre tendem a se afastar da superfície, mesmo quando colocados inicialmente bem próximos ($\sim 1.6 \text{ \AA}$).

Assim, chegamos ao final deste capítulo com um resultado intrigante que nos sugere interessantes perspectivas. Será que tal comportamento do estreitamento do gap de energia se mantém para superfícies mais espessas? Será que podemos reduzi-lo ainda mais usando um nanotubo mais reativo, ou seja, de diâmetro menor, ou então usando alguma outra nanoestrutura? São essas direções que nossos resultados apontam como mais promissoras para continuação de nossos estudos.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Em resumo, apresentamos um estudo, por primeiros princípios, das propriedades estruturais e eletrônicas de algumas nanoestruturas de dióxido de titânio. Começamos com um estudo acerca das propriedades eletrônicas de nanofitas, e seguimos com a investigação da interação de nanosuperfícies de TiO_2 com nanoestruturas de carbono. A seguir, resumiremos os principais resultados e conclusões encontrados neste trabalho, e mencionaremos as perspectivas sugeridas por ele.

- Propusemos um modelo para nanofitas baseado em cortes de camadas de TiO_2 . Mostramos a existência de estados de bordas que aparecem como níveis localizados na faixa do gap de energia do TiO_2 ou definindo o fundo da faixa de condução. Mostramos também que uma fenomenologia baseada no modelo U-negativo é capaz de explicar a estabilidade de estados de carga nessas fitas. Do ponto de vista de propriedades eletrônicas, tais estados de carga são caracterizados pela ideia de meia-metalicidade, quando o sistema passa a conduzir com apenas uma componente de spin.
- Procuramos contribuir para um tema que tem sido extensivamente discutido na literatura e que diz respeito aos mecanismos para o aumento da eficiência dos processos de fotoexcitação e fotocatalise em materiais baseados em TiO_2 . Assim, caracterizamos o estado fundamental de sistemas híbridos formados pela interação de diversas nanosuperfícies de TiO_2 e nanoestruturas de carbono, como nanotubos e grafeno. Verificamos a necessidade da inclusão da correção advinda do formalismo DFT+U no tratamento de tais sistemas e, curiosamente, sugerimos que nanotubos de carbono depositados sobre superfícies (001) da fase anatase do TiO_2 levam a um estreitamento do gap de energia do óxido, o suficiente para que o limiar de absorção fique deslocado para o visível. Se, de fato, tal previsão se confirmar em testes que estamos conduzindo no momento, acreditamos que seja um mecanismo importante para o aumento da eficiência na fotoexcitação em aplicações que visam o aproveitamento da energia solar, pois 45% da radiação solar concentra-se na faixa do visível.
- Tais testes correspondem às nossas perspectivas. O estreitamento do gap só será útil se for de fato válido para superfícies um pouco mais espessas que a considerada em

nosso modelo inicial. Além disso, podemos procurar por outros nanomateriais que podem levar a um efeito maior. Podemos ainda refinar nossos cálculos, adicionando, por exemplo, um tratamento das interações de van der Waals no cálculo, e também procuraremos realizar cálculos de absorção ótica.

Referências

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima. *Nature*, **56**, 354 (1991).
- [3] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996)
- [6] Y. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006)
- [7] Y. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie. *Nature*, **444**, 347 (2006).
- [8] N. G. Chopra, R. J. Luyken, V. H. Krespi, M. L. Kohen, S. G. Louie, A. Zettl *Science* **269**, 966 (1995).
- [9] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P. M. Ajayan *Nature Materials* **9**, 430 (2010).
- [10] R. Tenne, C. N. R. Rao *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 2099 (2004).
- [11] M. Remskar, *Adv. Mater.*, **16**, 1497 (2004).
- [12] R. Tenne, M. Homyonfer, Y. Feldman, *Chem. Mater*, **10**, 3225 (1998).
- [13] A. R. Botello-Méndez, M. T. Martínez-Martínez, F. López-Urías, M. Terrones, and H. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **448**, 258 (2007).
- [14] A. R. Botello-Méndez, F. López-Urías, M. Terrones, and H. Terrones, *Nano Lett.* **8**, 1562 (2008).
- [15] Q. Chen, L. Zhu, and J. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 133116 (2009).
- [16] H. Zhang, J.F. Banfield. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481 (2000).

- [17] V. Shklover, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.U. Nissen, M. Gratzel. *Chem. Mater.* **9** (1997) 430-439.
- [18] S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbe, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Gratzel. *Chem. Mater.* **10** (1998) 2419-2425.
- [19] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson. *Nature* **410** (2001) 653-654.
- [20] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niinohara. *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
- [21] B. Lu, C. Zhu, Z. Zhang, W. Lan, E. Xie. *J. Mater. Chem.*, **22**, 1375 (2012).
- [22] Yuan, Z. Y.; Colomer, J. F.; Su, B. L. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 362.
- [23] Y. Wang, R. Wang, C. Guo, J. Miao, Y. Tian, T. Ren, Q. Liu. *Nanoscale*, **4**, 1545 (2012).
- [24] Y. T. Liang, B. K. Vijayan, O. Lyandres, K. A. Gray, M. C. Hersam. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1760 (2012).
- [25] O. Regan, M. Gratzel. *Nature*, **353** 737 (1991).
- [26] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohgaki, Y. Taga. *Science.*, **293(5528)** (5528) 269-271 (2001).
- [27] K. Shankar, K. C. Tep, G. K. Mor, C. A. Grimes. *J. Phys. D:Appl Phys.*, **39**, 2361 (2006).
- [28] A. Ghicov, J. M. Makac, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, *Nano Letters.*, **6**, N 5 1080 (2006).
- [29] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Jr. Ingler. *Science.*, **297(5590)** 2243-2245 (2002).
- [30] S. C. Moon, H. Mametsuka, S. Tabata, E. Suzuki. *Catalysis Today*, **58(2-3)** 125-132 (2000).
- [31] U. Diebold. *Nature Chemistry*, **3** 271 (2011).
- [32] X. Chen, L. Liu, P. Yu, S. S. Mao. *Science*, **331** 746 (2001).
- [33] J. Tao, T. Luttrell, M. Batzill. *Nature Chem*, **3**, 296 (2011).
- [34] S. Ding, J. S. Chen, D. Luan, F. Y. C. Boey. *Chem. Commun*, **47**, 5780 (2011).

- [35] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [36] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [37] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [38] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [39] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [40] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982); X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [41] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [42] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **43**, 4199 (1982).
- [43] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [44] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [45] O. F. Sankey e D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [46] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **44**, 943 (1991).
- [47] V. I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B*, **43**, 7570 (1991).
- [48] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **43**, 16929 (1993).
- [49] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 767 (1997).
- [50] M. Cococcioni, S. Gironcole. *Phys. Rev. B* **71** 035105 (2005)
- [51] André Alves Lino, Mário Sergio de Carvalho Mazzoni, *Dissertação de Mestrado apresentada na Universidade Federal de Minas Gerais: Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de dióxido de titânio por primeiros princípios.* (2007).
- [52] S. Zhang, L. M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson, W. Z. Zhou *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 256103-1 (2003).
- [53] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, *Science* **319**, 1229 (2008).
- [54] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen, R. Fasel, *Nature* **466**, 470 (2010).

- [55] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niinohara, *Langmuir* **14** 3160 (1998).
- [56] C. Liu and S. Yang, *ACS Nano* **3** 1025 (2009).
- [57] A. Männig, Z. Zhao, D. Rosenthal, K. Christmann, H. Hoster, H. Rauscher, and R. J. Behm, *Surf. Sci.* **576**, 29 (2005).
- [58] T. Maeda, Y. Kobayashi, and K. Kishi, *Surf. Sci.* **436**, 249 (1999).
- [59] A. N. Enyashin, and G. Seifert, *Phys. Status Solidi B* **242**, 1361 (2005).
- [60] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **54**, 17954 (1996).
- [61] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, *Science* **319**, 1229 (2008).
- [62] T. He, F. Pan, Z. Xi, X. Zhang, H. Zhang, Z. Wang, M. Zhao, S. Yan, and Y. Xia, *J. Phys. Chem. C* **114**, 9234 (2010).
- [63] S. S. Alexandre, M. S. C. Mazzoni and H. Chacham, *Phys. Rev. Lett* **100**, 146801 (2008)
- [64] Tang, Q.; Cui, Y.; Li, Y.; Zhou, Z.; Chen, Z. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1724.
- [65] RY. Li, Z. Zhou, S. Zhang, and Z. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16739 (2008).
- [66] A. A. Lino, H. Chacham, M. S. C. Mazzoni. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18047.
- [67] K. S. Jeong, Ch. Chang, E. Sedlmayr, D. Sulzle *J. Phys B.*, **33**, 3417 (2000).
- [68] N. S. McIntyre, K. R. Thompson, W. Weltner *J. Chem. Phys*, **75**, 3243 (1971).
- [69] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Matter Chem*, **8**, 2073 (1998).
- [70] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni *Phys. Rev. B*, **63**, 155409 (2001).
- [71] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman *Phys. Rev. B*, **61**, 7459 (2000).
- [72] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, J. V. Smith *J. Am. Chem. Soc.*, **109** 3639 (1987).
- [73] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng and G. Q. Lu, *Nature* **453** 06964 (2008).
- [74] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **34** 953 (1975).
- [75] S. Gallego, J. I. Beltrán, J. Cerdá and M. C. Muñoz, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** L451 (2005).

- [76] Lazzeri, M.; Selloni, A. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 266105 (2001)
- [77] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603, (1993).
- [78] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992)
- [79] R. Heyd, A. Charlier, E. McRae, *Phys. Rev. B*, **55**, 6820 (1997).
- [80] M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1561 (2000).
- [81] C. H. Park, L. Yang, Y-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 126804 (2008).
- [82] S. L. Chou, J. Z. Wang, M. Choucair, H. K. Liu, J. A. Stride, S. X. Dou, *Electrochem. Commun.*, **12**, 303 (2010).
- [83] J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. H. Kung, *Chem. Commun.*, **46** 2025 (2010).
- [84] J. Z. Wang, C. Zhong, S. L. Chou, H. K. Liu, *Electrochem. Commun.*, **12** 1467 (2010).
- [85] G. Zhou, D. W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z. S. Wu, L. Wen, G. Q. Lu, H.M. Cheng, *Chem. Mater.*, **22**, 5306, (2010).
- [86] J. Zhu, T. Zhu, X. Zhou, Y. Zhang, X. W. Lou, X. Chen, H. Zhang, H. H. Hng, Q. Yan, *Nanoscale*, **3**, 1084, (2011).
- [87] Z. S. Wu, W. C. Ren, L. Wen, L. B. Gao, J. P. Zhao, Z. P. Chen, G. M. Zhou, F. Li, H. M. Cheng, *ACS Nano*, **4**, 3187 (2010).
- [88] J. Zhu, T. Zhu, X. Zhou, Y. Zhang, X. W. Lou, X. Chen, H. Zhang, H. H. Hng, Q. Yan, *Nanoscale*, **3**, 1084, (2011).
- [89] S. M. Paek, E. Yoo, I. Honma, *Nano Lett.*, **9**, 72, (2009).
- [90] J. Yao, X. P. Shen, B. Wang, H. K. Liu, G. X. Wang, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1849, (2009).
- [91] D. H. Wang, D. W. Choi, J. Li, Z. G. Yang, Z. M. Nie, R. Kou, D. H. Hu, C. M. Wang, L. V. Saraf, J. G. Zhang, I. A. Aksay, J. Liu, *ACS Nano*, **3**, 907, (2009) .
- [92] Y. Qiu, K. Yan, S. Yang, L. Jin, H. Deng, W. Li, *ACS Nano*, **4**, 6515, (2010).
- [93] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498, (2008).
- [94] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendóna, C. Garriga i Caboa, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, *Applied Catalysis B: Environmental*, **44**, 153, (2003).

- [95] Wan-Sheng Wang, Dong-Hong Wang, Wen-Gang Qu, Li-Qiang Lu, An-Wu Xu, *J. Phys. Chem. C* , **116** , 19893, (2012).
- [96] S. Ding, J. S. Chen, D. Luan, F. Y. C. Boey, S. Madhavibc, X. W. Lou. *Chem. Commun.*, **47**, 5780, (2011).
- [97] K. K. Manga, Y. Zhou, Y. Yan, K. P. Loh. *Adv. Funct. Mater* , **19** , 3638, (2009).
- [98] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. M. Lueptow, K. A. Gray. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4952, (2008).
- [99] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **107** 2891 (2007)
- [100] A. Fujishima, X. Zhangb, D. A. Tryk. *Surface Science Reports* **63** 515 (2008)
- [101] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates. *Jr. Chem. ReV.* **95** 735 (1995).
- [102] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski. *Chem. Soc. ReV* **25** 61 (1996).
- [103] A. Hagfeldt, M. Gratzel. *Chem. ReV.* **95** 49 (1995).
- [104] L. Kavanetal, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. Scheel. *J. J. Am. Chem. Soc.* **118** 6716 (1996).
- [105] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann. *Chem. Rev.*, **95**, 69, (1995).
- [106] W. D. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *J. Mol. Catal. A Chem.* **235**, 194, (2005).
- [107] R. Long, N. J. English, O. V. Prezhdo. *J. Am. Chem. Soc.* **134** 14238 (2012).
- [108] Marcelo Alves dos Santos, Marília Junqueira Caldas. *Tese de doutorado apresentada na Universidade de São Paulo - Instituto de Física: Estudo Atomístico da formação de Interfaces Orgânico-Inorgânico: Tiofenos sobre Óxidos de Titânio.* (2007).
- [109] N. Yang, Y. Liu, H. Wen, Z. Tang, H. Zhao, Y. Li, D. Wang. *Acs Nano*, a ser publicado, (2013)