

ELABORAÇÃO DE MODELO MECÂNICO QUÂNTICO DO CuO COM INCLUSÃO DE EFEITO DE SPIN PELA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

GUSTAVO DA SILVA DALENOGARE¹; MATEUS MENEGUETTI FERRER²

¹UFPEl – Universidade Federal de Pelotas – gustavodalenogare@gmail.com

²UFPEl – Universidade Federal de Pelotas – mmferrer@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Óxidos metálicos semicondutores tem sido um campo de pesquisa interessante nos últimos anos. Em especial, o óxido de cobre (II) tem gerado ótimos resultados devido a suas propriedades ópticas e elétricas. Além disso, sua não toxicidade, baixo custo e abundância de matéria prima são notáveis para as demandas atuais (ISLAM et al., 2020). O CuO é um semicondutor de tipo-p de baixa energia de band gap, com valores experimentais que variam de 1,4 eV até 1,76 eV (IZAKI et al., 2011; NOGUEIRA et al., 2019), ideal para aplicações em sensores de gases, células fotovoltaicas, catálise, supercapacitores, etc. (SAGADEVAN et al., 2017; NESSA et al., 2020)

Embora os estudos experimentais sobre o CuO sejam consagrados no âmbito acadêmico, ainda há poucos estudos sobre sistemas quânticos e simulações computacionais. A exploração deste campo é relevante para compreender “conceitos e explicações que a abordagem experimental tem dificuldade em alcançar” (FERRER et al., 2019). Especialmente tratando-se do CuO, por sua grande variação de propriedades de acordo com sua morfologia, rota de síntese, defeitos, etc. (MESHRAM et al., 2012) a definição de um modelo teórico consolidado definitivamente assistirá a comunidade acadêmica a preencher as lacunas presentes.

Para isto, foi desenvolvido um estudo sistemático de modelagem eletrônica e estrutural do CuO, avaliando os dados de estrutura de bandas, densidades de estados e espectroscopia Raman, e comparados a resultados experimentais. “Simulações quântico-mecânicas baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT) representam um efetivo meio para a predição e caracterização na escala atômica de várias propriedades dos materiais” (DOVESI et al., 2018). O entendimento do comportamento de bulk do CuO é o estágio primário para a compreensão dos mecanismos por trás deste sistema.

2. METODOLOGIA

Neste trabalho foram desenvolvidos modelos quânticos com base na teoria do funcional da densidade (DFT) (KOHN, SHAM, 1965). Os cálculos foram executados no *software* CRYSTAL17, que usa funções Gaussianas de centros atômicos como conjunto de bases, podendo usar conjuntos com todos os elétrons ou somente de valência com pseudopotenciais de núcleo efetivo (DOVESI et al., 2018). Os centros atômicos do cobre e oxigênio foram definidos por funções de base de valência zeta tripla com polarização (OLIVEIRA et al., 2019).

De início, foi realizado a otimização dos parâmetros de rede para obter a condição relaxada de menor energia. Os cálculos foram conduzidos com o critério de convergência controlados por cinco parâmetros (10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-16}), que

representam a sobreposição e correlação das integrais de Coulomb, a sobreposição para as integrais de troca de HF e a pseudo sobreposição.

Em sequência, foram realizados testes com diferentes funcionais onde foi avaliado que o funcional B3LYP mostrava-se mais adequado para a condução dos estudos (BECKE, 1993). Funcionais híbridos auto consistentes, como o funcional B3LYP, tem se popularizado em aplicações de estado sólido pela sua descrição da estrutura de bandas e propriedades ópticas confiáveis (DOVESI et al., 2018).

Ademais, os spins dos átomos foram ajustados de acordo com a propriedade antiferromagnética, para entrar em concordância com os resultados experimentais (LINNERRA et al., 2018).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óxido de cobre (II) é um semicondutor de conhecida cristalização em estrutura monoclinica de grupo espacial C2/c, o esquema da célula unitária está representado na figura 1. Sua estrutura consiste em planos quadrados de CuO₄ intercalados em zigue-zague e átomos de oxigênio formando tetraedros distorcidos com os cobres da estrutura (LINNERRA et al., 2018). Deste modo, todas os átomos são tetra coordenados. Neste trabalho, a estrutura passou por uma otimização da sua geometria estrutural, a fim de encontrar sua posição de menor energia. Os parâmetros de rede otimizados estão indicados na tabela 1.

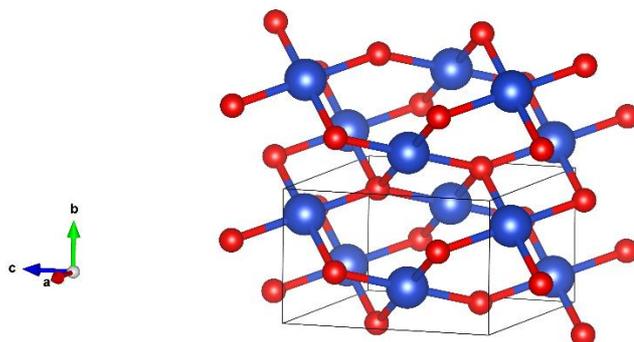


Figura 1: Célula unitária CuO – Geometria otimizada

Tabela 1: Parâmetros de rede de CuO após otimização de geometria

a	b	c	α	β	γ
4,776 Å	3,300 Å	5,112 Å	90,000	79,477	90,000

Tabela 2: Comparação dos modos vibracionais da espectroscopia Raman

	Número de onda (cm ⁻¹)		
B3LYP	314	375	690
Experimental (Xu et al. 1999)	295	342	628

A simulação de espectroscopia Raman foi desenvolvida com a configuração de estrutura otimizada, e comparada com resultados experimentais na tabela 2. O primeiro modo vibracional no número de onda de 314 cm⁻¹ está satisfatoriamente próximo dos resultados experimentais. De mesmo modo, o segundo modo vibracional de número de onda 375 cm⁻¹, calculado pela simulação computacional, está de acordo com os resultados esperados. Por fim, o modo vibracional em 690 cm⁻¹ apresentou certa discrepância dos resultados experimentais. Ajustes e

investigações futuras serão realizadas a fim de determinar a causa do desacordo entre os resultados. Ainda assim, o perfil teórico já apresenta ótima concordância com o experimental.

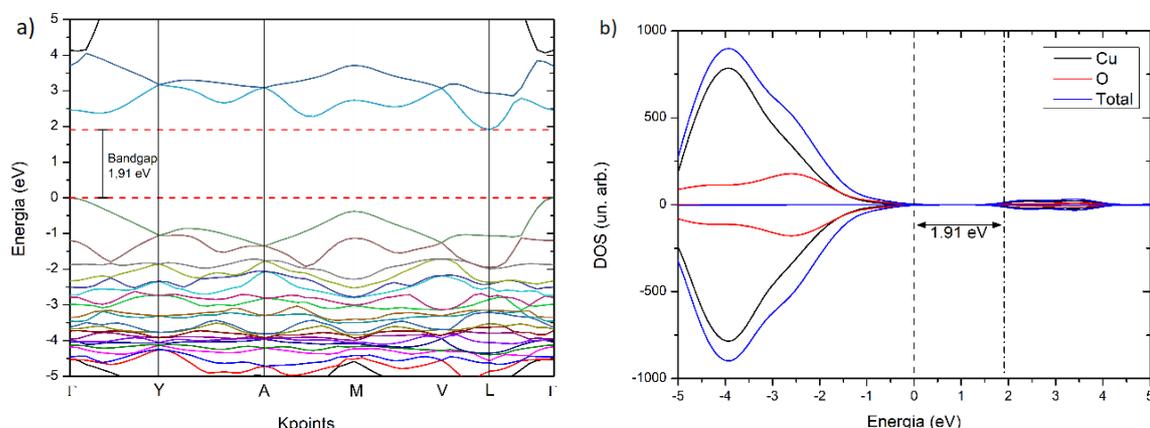


Figura 2: Bandas de energia do CuO. Em a) a estruturas de bandas indica transição indireta de estado excitado; em b) a densidade de estados (DOS) aponta a grande influência do cobre nos estados do CuO.

Na figura 2-a observa-se a estrutura de bandas do sistema CuO otimizado. A figura evidencia o comportamento do óxido de cobre entre -5 eV e 5 eV, em que se pode perceber as bandas de valência, abaixo de 0 eV, e as bandas de condução, acima de 1,91 eV. Logo, esta região energética em que não há nenhuma banda representa o band gap do semiconductor, de 1,91 eV, que foi confrontado com estudos experimentais, estando de bom acordo com estes valores, considerando que funcionais híbridos tem a tendência de sobrestimar o bandgap de materiais isolantes e semicondutores. Além disso, certifica-se que a transição de estado excitado ocorre de forma indireta, através dos *K points* Γ -L. Conhecendo este comportamento, pode-se avaliar quais possíveis aplicações serão mais interessantes para o material, como fotocatalise, produção de energia fotovoltaica e células combustíveis de produção de hidrogênio.

A densidade de estados (DOS) do óxido de cobre (II), apresentado na figura 2-b, mostra-se espelhada devido ao ajuste manual do spin dos átomos de cobre, de forma a manter sua propriedade antiferromagnética. Além disso, percebe-se que há grande contribuição de estados pelo cobre, tanto na banda de valência quanto na banda de condução.

4. CONCLUSÕES

Os resultados das simulações computacionais foram satisfatórios e mostram-se em conformidade com os valores de trabalhos experimentais. A investigação da divergência do modo vibracional em 690 cm^{-1} será realizada, pois a explicação deste comportamento é importante para sequência das pesquisas na área. Ademais, os resultados de estrutura de bandas e densidade de estados do óxido de cobre (II) estão muito bem embasados e prontos para dar continuidade as investigações sobre as propriedades ópticas e elétricas do material. Agora, com o comportamento do bulk desvendado, o próximo passo para o projeto é a determinação das propriedades do CuO em sua superfície.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ISLAM, M. R. et al. Effect of Al doping on the structural and optical properties of CuO nanoparticles prepared by solution combustion method: Experiment and DFT investigation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 147, p. 109646, 2020.
- IZAKI, M. et al. Electrodeposition of 1.4-eV-bandgap p-copper (II) oxide film with excellent photoactivity. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 158, no. 9, p. D578, 2011.
- NOGUEIRA, A. E. et al. Insights into the role of CuO in the CO₂ photoreduction process. **Scientific Reports**, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019.
- SAGADEVAN, S.; PAL, K.; CHOWDHURY Z. Z. Fabrication of CuO nanoparticles for structural, optical and dielectric analysis using chemical precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 28, no. 17, pp. 12 591–12 597, 2017.
- NESA, M. et al. Structural, optical and electronic properties of CuO and Zn doped CuO: DFT based first-principles calculations. **Chemical Physics**, vol. 528, p. 110536, 2020.
- FERRER, M. M. et al. Quantitative evaluation of the surface stability and morphological changes of Cu₂O particles. **Heliyon**, vol. 5, no. 10, p. e02500, 2019.
- MESHAM, S. et al. Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties. **Chemical engineering journal**, vol. 204, pp. 158–168, 2012.
- DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with Crystal. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, vol. 8, no. 4, p. e1360, 2018.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- OLIVEIRA, D. et al. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **Journal of computational chemistry**, vol. 40, no. 27, pp. 2364–2376, 2019.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 98, pp. 5648–5652, 1993.
- LINNERA, J. et al. Thermoelectric properties of p-type Cu₂O, CuO, and NiO from hybrid density functional theory. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 122, no. 27, pp. 15 180–15 189, 2018.
- XU, J. et al. Raman spectra of CuO nanocrystals. **Journal of Raman spectroscopy**, vol. 30, no. 5, pp. 413–415, 1999.