



Ana Paula Fávaro Nascimento

Estudo de adsorção de impurezas moleculares e caminhos de reação em nanofios de ouro

Campinas
2013



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin

Ana Paula Fávaro Nascimento

Estudo de adsorção de impurezas moleculares e caminhos de reação em nanofios de ouro

Tese apresentada ao Instituto Gleb Wataghin - IFGW, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de doutora em ciência.

Orientador: Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva

Este exemplar corresponde a redação da final da tese defendida por Ana Paula Favaro Nascimento orientada por Edison Zacarias da Silva

Campinas
2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

N17e Nascimento, Ana Paula Favaro, 1982-
Estudo da adsorção de impurezas moleculares e caminhos de reação em nanofios de ouro / Ana Paula Favaro Nascimento. -- Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Edison Zacarias da Silva.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Teoria do funcional de densidade. 2. Dinâmica molecular. 3. Nanofios de ouro. 4. Impurezas atômicas. 5. Catálise. 6. Caminhos de reação. I. Silva, Edison Zacarias da, 1952- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of adsorption of molecular impurities and reaction pathways in gold nanowires

Palavras-chave em inglês:

Density functional theory

Molecular dynamics

Gold nanowires

Atomic impurities

Catalysis

Reaction pathways

Área de Concentração: Física

Titulação: Doutora em Ciências

Banca Examinadora:

Edison Zacarias da Silva [Orientador]

Caetano Rodrigues Miranda

Marcos Serrou do Amaral

Alex Antonelli

Silvio Antonio Sachetto Vitiello

Data da Defesa: 15-03-2013

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANA PAULA FAVARO NASCIMENTO – R.A. 069800 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15 / 03 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva
Orientador da Candidata – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda – UFABC

Prof. Dr. Marcos Serrou do Amaral – UFMS

Prof. Dr. Alex Antonelli – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello – DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

- Ao Prof. Edison Zacarias da Silva, pela ajuda, dedicação e compreensão.
- Ao Prof. Miguel San Miguel pela colaboração nas análises dos aspectos químicos dos sistemas.
- Aos colegas de grupo Zenner, Rodrigo, Edgar pelas ótimas conversas que enriqueceram meu conhecimento.
- aos membros da secretária de pós graduação pela excelente atendimento e esclarecimentos indispensáveis.
- Aos colegas do instituto Jesus, Martha, Vitória, Fagner, Carlos Alessandro e todos os demais que esqueci de citar, pela paciência e estímulo.
- Ao meu amado esposo Lincoln pela ajuda e carinho preciosos que me dedicou em todos os momentos.
- Ao meu Deus que em todos os momentos me concede força para lutar.

Este trabalho foi financiado pela CAPES.

Epigrafe

*Melhor o fim duma coisa do que o princípio;
melhor o paciente do que o arrogante.*

Eclesiastes 7:8

Resumo

A fabricação e o estudo de nanofios de ouro despertam grande interesse na comunidade científica, na tentativa de maior entendimento de efeitos quânticos de sistemas em escala reduzida, assim como na possibilidade de seu uso em aplicações tecnológicas. Uma vez que os nanofios de ouro apresentam propriedades surpreendentes quando dopados por impurezas atômicas fomos motivados a estudar como estas se formam. Devido ao fato de em escala nanoscópica o ouro apresentar atividade catalítica, consideramos que a presença de impurezas se deve a reação de pequenas moléculas em nanofios de Au. O estudo foi realizado por meio de cálculos *ab initio* via Teoria do Funcional da Densidade, usando o código computacional SIESTA. A metodologia para o estudo da estrutura eletrônica desses sistemas foi a de otimização de geometria e de dinâmica molecular *ab initio*. Nosso foco de estudo foi encontrar caminhos reacionais para a formação de impurezas atômicas de carbono ou de oxigênio nas cadeias atômicas lineares de nanofios monoatômicos. A análise se baseou na interação entre duas moléculas catalisada pelo nanofio, as moléculas consideradas em nosso estudo foram CO e O_2 . Um estudo extensivo e detalhado das possíveis reações foi feito. Dentre os vários caminhos estudados, uma reação sequencial onde uma molécula de O_2 é adsorvida por apenas um dos seus oxigênios, inicia um processo, que seguido pela adsorção de uma molécula de CO , leva a formação de um complexo $O_2 - CO$ ligado a cadeia atômica do nanofio. Nós mostramos situações onde este complexo fica ativado e reage formando uma molécula de CO_2 que vai para a fase gasosa deixando o nanofio dopado com um átomo de oxigênio. Portanto este trabalho apresenta um caminho reacional para a formação de uma impureza atômica na cadeia atômica de um nanofio de ouro, uma questão que esperava uma solução a quase uma década.

Abstract

The manufacture and the study of gold nanowires weakened great interest of the scientific community in the quest for better understanding of the quantum effects in systems with reduced scales and also due to the possibility of their use in technological applications. Since gold nanowires present novel and surprising properties when doped with atomic impurities, this led us into the search to understand how these impurities can be produced. Due to the fact that gold in nanoscale presents catalytic activity, we considered the possibility of chemical reactions with small molecules in the presence of gold nanowires. The present study was performed with *ab initio* calculations based in the density functional theory as implemented by the SIESTA code. The methodology for the electronic structure studies was the geometry optimization using conjugated gradient method and *ab initio* molecular dynamics. Our focus was to find reaction paths to produce atomic impurities of carbon and oxygen in linear atomic chains of gold nanowires. The analysis was based in the reaction of two molecules catalized by the nanowire, the molecules considered in this study were CO and O_2 . An extensive and detailed study of possible pathways was undertaken. Among the various paths, a sequential reaction where only one O of a adsorbed O_2 molecule attached to the nanowire, started the process, followed by the adsorption of a CO molecule nearby that formed an O_2 -CO complex attached to the atomic chain of the nanowire. We presented circumstances in which this complex becomes activated and evolves to form a CO_2 molecule that goes into the gas phase leaving an atomic oxygen impurity attached to the linear chain. Therefore, this work presented a reactional path to the formation of an atomic impurity in the atomic chain of a gold nanowire, a question that waited an answer for almost ten years.

Abreviaturas

DM	dinâmica molecular
DMAI	dinâmica molecular <i>ab initio</i>
NF	nanofio
CAL	cadeia atômica linear
CR	com reescalonamento
SR	sem reescalonamento

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Objetivo	5
1.2	Organização da tese	6
2	Metodologia	7
2.1	Aproximação adiabática	8
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	9
2.3	Pseudopotencial	11
2.4	Solução das equações de Kohn-Sham	13
2.5	Otimização da geometria	15
2.6	Dinâmica molecular <i>ab initio</i>	16
2.7	Análise das estruturas	19
2.8	Pacote computacional SIESTA	22
2.9	Definição do sistema	22
3	Reatividade de um nanofio de ouro puro	24
3.1	Molécula de CO	24
3.1.1	Adsorção em um nanofio com CAL de 3 átomos	25
3.1.2	Adsorção em um nanofio com CAL de 4 átomos	30
3.1.3	Reatividade em temperaturas não nulas	33
3.2	Molécula de O_2	36
3.2.1	Adsorção nas pontas do nanofio	36
3.2.2	Adsorção na ligação central da cadeia atômica linear	38
3.2.3	Sítios de adsorção complementares	43
3.2.4	Reatividade em temperaturas não nulas	46

4	Reatividade de um nanofio dopado	49
4.1	Nanofio dopado com uma molécula de CO	49
4.1.1	Reação entre moléculas adsorvidas	53
4.2	Nanofio dopado com uma molécula de O_2	56
4.2.1	Reação entre duas moléculas adsorvidas	59
5	Conclusões e perspectivas	68
A	Estrutura eletrônica de um nanofio dopado com uma molécula de CO	71
B	Estudo dinâmico da adsorção da molécula de CO em um nanofio	75
C	Estrutura eletrônica de um nanofio dopado com uma molécula de O_2	81
D	Estudo dinâmico da adsorção da molécula de O_2	85
E	Estudo dinâmico da reatividade $CO - CO$	92
F	Estudo dinâmico do complexo $O_2 - CO$	94
G	Resistência de um nanofio dopado com uma impureza molecular	100
G.1	Nanofio dopado com a molécula de CO	100
G.2	Nanofio dopado com a molécula de O_2	102

Lista de Figuras

1.1	Esquema ilustrativo da técnica do microscópio de tunelamento (STM) [67].	4
1.2	Esquema ilustrativo da técnica Junção de quebra controlada mecânicamente (MCBJ) [68].	5
1.3	Esquemada fabricação e evolução de um nanofio com cadeia monoatômica gerada por furos de um feixe de elétrons em um filme fino de Au auto-suportado, utilizando HRTEM [69].	5
2.1	Densidade de estados por orbital dos átomos da molécula de CO na fase gasosa no painel esquerdo e esquema de níveis de energia no painel direito [92].	20
2.2	Densidade de carga para três níveis eletrônicos da molécula de CO na fase gasosa.	21
2.3	Exemplos de geometrias otimizadas de um nanofio (a) assimétrico e um (b) simétrico com cadeia atômica linear de 3 átomos.	23
3.1	Geometria otimizada da adsorção de uma molécula de CO em cinco sítios de adsorção de um NF relaxado com CAL de 3 átomos. Os quatro primeiros para um NF assimétrico e o quinto em um NF simétrico. No painel inferior direito está a diferença densidade de carga na iso-superfície de $0,006 eV/\text{Å}$ para o caso V.	25
3.2	Densidade de estados e as linhas de densidade de carga de uma molécula de CO adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 3 átomos de um NF assimétrico relaxado (Estrutura I da Fig. 3.1).	27
3.3	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 eV/\text{Å}$ de uma molécula de CO adsorvida na ligação entre a CAL de 3 átomos e a ponta assimétrica de um NF assimétrico relaxado (configuração III da Fig. 3.1).	29
3.4	Geometria otimizada da adsorção de uma molécula de CO em um NF assimétrico com CAL de 4 átomos em cinco sítios de adsorção diferentes e no painel inferior direito a diferença densidade de carga na iso-superfície de $0,006 eV/\text{Å}$ para os casos III (esquerda) e V (direita).	30
3.5	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 eV/\text{Å}$ da molécula de CO adsorvida em um átomo de Au da ponta simétrica de um NF assimétrico comprimido com CAL de 4 átomos (configuração V da Fig. 3.4).	31
3.6	Geometria otimizada da adsorção de uma molécula de CO na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico não estressado (painel esquerdo) e estressado (painel direito).	32

3.7	Geometria otimizada (painéis a esquerda) de um sistema composto por uma molécula de O_2 adsorvida na ponta assimétrica (I) e simétrica (II) de um NF assimétrico estressado com CAL de 4 átomos. No painel a direita está a diferença da densidade de carga na iso-superfície de $0,006 eV/\text{Å}$ para a configuração II.	36
3.8	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 eV/\text{Å}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ponta de um NF assimétrico estressado na configuração II da Fig. 3.7.	37
3.9	Geometria otimizada e diferença da densidade de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ Å}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico (I) relaxado, (II) não estressado e (III) estressado.	39
3.10	Densidade de estados total de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado, não estressado e estressado. Os painéis inferiores apresentam as linhas de densidade de carga para o caso I.	40
3.11	Densidade de carga na iso-superfície de $0,7 eV/\text{Å}$ para uma molécula de CO (painel esquerdo) e uma de O_2 (painel direito) adsorvida em um NF assimétrico relaxado.	42
3.12	Geometria otimizada e diferença da densidade de carga na iso-superfície $0,006 eV/\text{Å}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica e próxima da ponta assimétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado e de um estressado.	44
3.13	Densidade de estados e de densidade de carga na iso-superfície de $0,006 eV/\text{Å}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado na configuração V exibida na Fig. 3.12.	45
3.14	Geometria final das simulações de DMAI à temperatura de 100 K, 200 K e 300 K, com e sem reescalonamento da temperatura, da adsorção de uma molécula de O_2 em um NF simétrico com CAL de 4 átomos cuja a distância Au-Au é de $2,83 \text{ Å}$	47
3.15	Geometria final da simulação de DMAI da adsorção de uma molécula de O_2 em um NF simétrico com CAL de 4 átomos com a distância Au-Au de $2,75 \text{ Å}$ à temperatura de 300 K com reescalonamento da temperatura e sem polarização de <i>spin</i>	48
4.1	Esquema da reação entre uma molécula de CO adsorvida no NF de Au e uma na fase gasosa.	50
4.2	Variação da energia (eV) em função da distância \mathbf{D} entre $C(3) - O(2)$ (Å) da reação entre $CO_{ads} - CO_g$	50
4.3	Densidade de estados para um sistema composto por: uma molécula de CO adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica na CAL de 3 átomos de um NF assimétrico comprimido e uma outra molécula de CO na fase gasosa à distância de $1,56 \text{ Å}$ (painel superior) e $1,22 \text{ Å}$ (painel inferior) da adsorvida. As figuras inseridas nos painéis abaixo mostram as densidades de carga para a iso-superfície de $0,006 eV/\text{Å}$ para o conjunto de picos assinalado. No painel à direita da densidade de estados está o gráfico das linhas de densidade de carga para o intervalo reativo.	51
4.4	Esquema do caminho reacional de uma molécula de CO adsorvida e outra de CO na fase gasosa.	52
4.5	Configuração inicial (I) e otimizadas (II e III) da adsorção em um NF assimétrico relaxado dopado com uma outra molécula de CO na ligação da CAL de 4 átomos próxima da ponta simétrica de uma outra molécula de CO	54

4.6	Configuração final da simulação de DMAI da adsorção em um NF simétrico relaxado dopado com uma molécula de CO na ligação central da CAL de 4 átomos por uma outra molécula de CO à temperatura de 300 K, sem reescalonamento da temperatura.	55
4.7	Configuração inicial (painel direito) e otimizada (painel esquerdo) da tentativa de adsorver uma molécula de O_2 em um NF assimétrico relaxado com CAL de 4 átomos dopado com uma molécula de CO na ligação próxima da ponta simétrica.	56
4.8	Coordenada da reação da interação entre uma molécula de O_2 adsorvida no NF e uma molécula de CO na fase gasosa.	56
4.9	Variação da energia (eV) em função da distância D entre C-O(2) (Å) da interação entre $O_{2\ ads} - CO_g$	57
4.10	Densidade de estados e de carga para um sistema composto por: uma molécula de O_2 adsorvida em um NF de ouro com uma CAL de 3 átomos e uma outra molécula de CO na fase gasosa à distância de 1,68 Å (painel superior) e 1,20 Å (painel inferior) da adsorvida. As figuras inseridas nos painéis abaixo mostram as densidades de carga para a iso-superfície de 0,006 eV/Å para o conjunto de picos assinalado. No painel à direita da densidade de estados está o gráfico das linhas de densidade de carga para o intervalo reativo.	58
4.11	Esquema do caminho reacional da interação entre uma molécula de O_2 adsorvida e uma molécula de CO na fase gasosa.	60
4.12	Geometrias iniciais (primeira linha) e otimizadas da adsorção de uma molécula de CO em um NF dopado com uma molécula de O_2 na ligação próxima da ponta simétrica (painel esquerdo) e na central (painel direito) da CAL de 4 átomos, comprimido (segunda linha) e estressados (terceira linha).	61
4.13	Geometria inicial (a) e otimizada (b) e (c) da adsorção de uma molécula de CO em cima do átomo Au(7) da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado dopado com uma molécula de O_2 na ligação Au(6)-Au(7).	62
4.14	Densidade de estados e de carga na iso-superfície em 0,006 eV/Å do complexo $O_2 - CO$ adsorvido na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado.	63
4.15	Barreira de energia (eV) para diminuir o ângulo α de um NF dopado com o complexo O_2-CO	64
4.16	Simulação de DMAI de um NF assimétrico relaxado dopado na ligação central pelo complexo O_2-CO à temperatura de 500 K com reescalonamento da temperatura e com polarização de spin.	65
A.1	Densidade de estados e curvas de linhas de carga de uma molécula de CO adsorvida na ligação próxima da ponta assimétrica da CAL de 3 átomos de um NF assimétrico relaxado (Estrutura II da Fig. 3.1).	71
A.2	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de 0,006 eV/Å de uma molécula de CO adsorvida na ponta simétrica da CAL de 3 átomos de um NF assimétrico relaxado (Estrutura IV da Fig. 3.1).	72
A.3	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de 0,006 eV/Å de uma molécula de CO adsorvida na CAL de 3 átomos de um NF simétrico relaxado. (Estrutura V da Fig.3.1).	72
A.4	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de 0,006 eV/Å de uma molécula de CO adsorvida na ligação entre a CAL de 4 átomos e a ponta simétrica de um NF assimétrico relaxado (configuração I da Fig.3.4).	73

A.5	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{Å}$ de uma molécula de CO adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado (configuração II da Fig.3.4).	73
A.6	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{Å}$ de uma molécula de CO adsorvida na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado (configuração III da Fig.3.4).	74
A.7	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{Å}$ de uma molécula de CO adsorvida em um átomo de Au na ponta assimétrica de um NF assimétrico relaxado com CAL de 4 átomos (configuração IV da Fig.3.4).	74
B.1	Síntese da simulação DMAI do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico não estressado com CAL de 4 átomos à temperatura de 300 K sem (painel superior) e com (painel inferior) reescalonamento da temperatura.	77
B.2	Síntese da simulação de DMAI do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico não estressado com CAL de 4 átomos à temperatura de 200 K sem (painel superior) e com (painel inferior) reescalonamento da temperatura.	78
B.3	Síntese da simulação de DMAI do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico com CAL de 4 átomos à temperatura de 100K sem (painel superior) e com reescalonamento (painel inferior) da temperatura.	79
B.4	Velocidade do centro de massa do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico não estressado de CAL de 4 átomos à temperatura de 300K, 200K e 100K sem e com reescalonamento da temperatura.	80
C.1	Geometria otimizada da adsorção da molécula de O_2 na ligação próxima da ponta simétrica do NF assimétrico relaxado com CAL de 3 átomos e a diferença da densidade de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ Å}$ entre o sistema dopado e o NF e a molécula nas mesmas posições.	81
C.2	Densidade de estados e linhas da densidade de carga de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 3 átomos de um NF assimétrico relaxado.	82
C.3	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{Å}$ de uma molécula de O_2 adsorvida em cima de um átomo de Au na ponta simétrica de um NF assimétrico estressado com CAL de 4 átomos.	82
C.4	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{Å}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado.	83
C.5	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{Å}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado.	83
C.6	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{Å}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta assimétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado.	84
C.7	Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{Å}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta assimétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado.	84
D.1	Síntese da simulação de dinâmica molecular do ataque de uma molécula de O_2 a um NF simétrico de CAL de 4 átomos (Au-Au de $2,83 \text{ Å}$) à temperatura de 100K com reescalonamento da temperatura.	87

D.2	Síntese da simulação de dinâmica molecular do ataque de uma molécula de O_2 a um NF simétrico de CAL de 4 átomos (Au-Au de 2,83 Å) à temperatura de 200K sem (painel superior) e com (painel inferior) reescalonamento da temperatura.	88
D.3	Síntese da simulação de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 a um NF simétrico de CAL de 4 átomos (Au-Au de 2,83 Å) à temperatura de 300K sem (painel superior) e com (painel inferior) reescalonamento da temperatura.	89
D.4	Síntese da simulação de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 a um NF simétrico de CAL de 4 átomos (Au-Au de 2,75 Å) à temperatura de 300K com reescalonamento da temperatura.	90
D.5	Síntese da simulação de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 a um NF assimétrico de CAL de 4 átomos à temperatura de 200K sem reescalonamento da temperatura com polarização de spin.	90
D.6	Velocidade do centro de massa do ataque de uma molécula de O_2 a um NF simétrico não estressado de CAL de 4 átomos à temperatura de 300K, 200K e 100K sem e com reescalonamento da temperatura.	91
E.1	Síntese da simulação de dinâmica molecular do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico de CAL de 4 átomos dopado com a molécula de CO na ligação central à temperatura de 300K sem reescalonamento da temperatura.	93
F.1	Síntese da simulação de dinâmica molecular da reação de dissociação de um NF estressado dopado com o complexo $O_2 - CO$ na temperatura alvo de 500 k com reescalonamento da temperatura com polarização de spin.	96
F.2	Síntese da simulação de dinâmica molecular da reação de dissociação de um NF estressado dopado com o complexo $O_2 - CO$ na temperatura alvo de 300 k com reescalonamento da temperatura e com polarização de spin.	97
F.3	Síntese da simulação de dinâmica molecular da reação de dissociação de um NF não estressado dopado com o complexo $O_2 - CO$ na temperatura alvo de 500 K com reescalonamento da temperatura e sem polarização de spin.	98
F.4	Síntese da simulação de dinâmica molecular da reação de dissociação de um NF dopado com o complexo $O_2 - CO$ na temperatura alvo de 500 K com reescalonamento da temperatura e sem polarização de spin.	99
G.1	Distâncias entre os átomos durante a distensão dos NF's dopados com uma molécula de CO.	101
G.2	Linhas de densidade de carga de um NF assimétrico dopado com uma molécula de CO na configuração I, relaxado e no limiar da ruptura.	102
G.3	Distâncias entre os átomos durante a distensão dos NF's dopados com uma molécula de O_2	103

Lista de Tabelas

3.1	Síntese do valor médio das distâncias (\AA) da simulação de DMAI da adsorção de uma molécula de CO em um NF simétrico com CAL de 4 átomos à temperatura de 300 K, com reescalonomto (CR) e sem reescalonomto (SR).	34
3.2	Síntese das distâncias interatômicas (\AA) da dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 em um NF simétrico não estressado à temperatura de 300 K, com reescalonomto (CR) e sem reescalonomto da temperatura (SR).	47
B.1	Síntese das distâncias (\AA) das simulações de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de CO a um NF simétrico não estressado de CAL de 4 átomos nas temperaturas de 100 K, 200 K e 300 K, com reescalonomto (CR) e sem reescalonomto (SR).	76
D.1	Síntese das distâncias (\AA) das simulações de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 a um NF simétrico não estressado de CAL de 4 átomos nas temperaturas de 100 K, 200 K e 300 K, com reescalonomto (CR) e sem reescalonomto (SR).	87

Capítulo 1

Introdução

A grande aspiração tecnológica deste século é poder criar novos materiais, dispositivos e processos por meio da manipulação de átomos e moléculas. A ciência em nano-escala ganhou evidência na década de 80 devido a avanços experimentais na caracterização e manipulação de dezenas a centenas de átomos. A invenção de um equipamento que proporcionou isso foi o microscópio de varredura de tunelamento.

As propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas dos materiais são muito distintas em nanoescala do que se observa no sólido macroscópico.

Uma alteração de propriedade interessante devido a escala do material ocorre para o elemento ouro, este quando em sólido macroscópico é incapaz de reagir com moléculas de oxigênio ou monóxido de carbono na sua superfície [1], já em dimensões nanométricas deixa de ser inerte a essas moléculas [2–7].

Um dos primeiros trabalhos a observar este fenômeno foi o de Haruta *et al* [8], nesse trabalho foi demonstrado que nanoestruturas de Au com tamanho inferior a 10 nm eram ativas em reações de oxidação do monóxido de carbono (CO), em temperaturas tão baixas como 0° C.

Inúmeros trabalhos se propuseram então a entender os fatores que influenciavam essa mudança de comportamento, de inerte a reagente. Várias propriedades foram atribuídas como causadoras deste comportamento. Uma delas é o comportamento coletivo das bandas de energia deixar de existir e vir à tona o comportamento individual de níveis eletrônicos discretos [9] devido a redução da escala. Diversos pesquisadores mostraram que a interação das moléculas de CO e de O₂ com nanoaglomerados metálicos livres e suportados se modificam de acordo com a quantidade de átomos que são constituídos e de acordo com sua geometria, pois estes fatores influenciam fortemente a sua estrutura eletrônica [10–12].

Outra razão atribuída ao elemento ouro transicionar de inerte a ativo é o número de coordenação de seus átomos [13, 14]. Este efeito é muito acentuado em nanoaglomerados

menores de 5 nm, mas pode ocorrer em extremidades de superfícies [15, 16].

Nanoaglomerados demonstram inúmeras aplicabilidades industriais, como por exemplo, no desenvolvimento de sensores de controle ambiental que retiram do meio moléculas nocivas como as de monóxido de carbono CO . Devido as inúmeras aplicabilidades industriais surgiram muitos trabalhos com enfoque de estudar a síntese de nanoaglomerados suportados. Estes trabalhos tem o enfoque de entender os aspectos da síntese: o processo de nucleação que depende da presença de defeitos no substrato, da interação lateral entre os átomos de ouro adsorvidos, da influência da temperatura, etc e de verificar a performance da reatividade de acordo com os métodos de preparação [17–24]. Existem também trabalhos cujo enfoque é de estudar a reatividade de um nanoaglomerado com pequenas moléculas [25–29].

Do ponto de vista da reatividade de um nanoaglomerado a pequenas moléculas, o fator crucial é o entendimento do tipo de interação entre o substrato e o nanoaglomerado. Se a ligação do substrato com o nanoaglomerado ocorrer por transferência de carga, carregando negativamente ou positivamente, isso acarretará na alteração na reatividade do nanoaglomerado com as moléculas de CO ou de O_2 . Uma consequência direta do fato dos nanoaglomerados estarem carregados negativamente é o enfraquecimento da ligação das moléculas de CO ou de O_2 adsorvidas nele, ocasionado porque uma fração maior de elétrons pode ser doado do nanoaglomerado para a molécula [30–33]. Isso ocorre porque essas duas moléculas possuem o primeiro orbital molecular não preenchido (LUMO) com caráter antiligante, e uma vez que este é preenchido com mais elétrons, a molécula sofre um aumento no seu comprimento de ligação. Este enfraquecimento das ligações torna energeticamente mais fácil romper a ligação da molécula.

Uma outra propriedade interessante de nanoestruturas metálicas é quando ocorre a diminuição da dimensão de um dos seus lados para a ordem do comprimento de onda dos elétrons de condução, a nanoestrutura deixa de ter a característica de condutor e começa a apresentar canais de transmissão associados aos níveis de energia [34, 35]. Nanoestruturas com a redução do seu tamanho em duas dimensões são denominados de nanofios (NF) [36]. Nanofios metálicos podem então ser utilizados da fabricação de nanodispositivos como por exemplo de transistores [37, 38].

Particularmente o elemento ouro demonstra um grande potencial para auxiliar na fabricação de nanodispositivos, pois pode servir como contato eletrônico realizando a conexão dos componentes dos nanodispositivos [39–41]. Por exemplo, nanocontatos de ouro foram utilizados para a medição da condutância de uma junção molecular constituída de uma única molécula de benzeno-1,4-ditioil [42]. Por essa razão superfícies de ouro tem sido utilizadas para construir dispositivos moleculares com objetos auto-organizados [43–45].

O termo nanofio pode ser utilizado ainda para descrever fios com dezenas de átomos

em sua seção transversal. Contudo foi observado experimentalmente que alguns metais, entre os quais o ouro se inclui, possuem a propriedade de alta ductibilidade [46] e devido a isso quando tencionamos filamentos com a espessura de dezenas de átomos, estes se reorganizam em reação a distensão e formam fios com espessura de um átomo apenas [48–50]. Concomitantemente com as primeiras evidências experimentais surgiram trabalhos teóricos visando explicar a formação dessas estruturas unidimensionais e entender as suas propriedades [51, 52].

O entendimento das propriedades dessas estruturas além de tornar possível a fabricação de nanofios com funcionalidades otimizadas para uma série de aplicações tecnológicas, possibilita o entendimento físico e químico de sistemas de baixa dimensionalidade [53].

Concernente as propriedades dos nanofios metálicos de Au podemos citar a existência de patamares na condutividade com saltos de $G_0 = 2e^2/h$ e ocasionalmente de $2G_0 = 2e^2/h$ para um nanofio (NF) distendido, constatado experimentalmente por Landman *et al* [54] num processo envolvendo a alongação e compressão de um nanofio de ouro.

Outro resultado importante foi obtido por Ohnishi *et al* [55], que revelava que um nanofio de ouro com cadeia de espessura de um único átomo apresentava condutância de $1G_0$, e dobrava este valor quando a estrutura era composta por cadeias da espessura de dois átomos, através de imagens de microscopia de tunelamento (*Scanning tunneling microscope* - STM) e medidas de condutância obtidas simultaneamente.

Essas estruturas tem sido amplamente analisadas com a técnica do microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (*High-resolution transmission electron microscopy* - HRTEM) que permite estudar aspectos estruturais através de imagens. Observações da formação e quebra dessas estruturas utilizando a técnica de HRTEM mostram que os nanofios evoluem para estruturas formadas por 4 ou 5 átomos, com distâncias atômicas maiores que as observadas em dímeros (2,48 Å) ou no sólido volumétrico (2,82 Å) [48, 49, 56, 57].

A partir desta observação experimental iniciaram-se uma série de estudos teóricos que argumentavam que essas distâncias não usuais seriam causadas pelas ligações Au-Au estarem contaminadas com impurezas leves e estas não seriam visualizadas nas imagens de HRTEM devido ao baixo contraste proporcionado por esses átomos frente aos de Au [58–62].

Estudos teóricos de várias impurezas leves levaram a conclusão que o melhor candidato para explicar as longas distâncias de ligação Au-Au nos fios obtidas experimentalmente é o H [63]. A partir disso vários trabalhos começaram a relacionar uma série de propriedades interessantes em nanofios de Au obtidas pela adsorção de impurezas nestes.

Uma impureza que se mostrou muito interessante foi o oxigênio atômico (O). Através de simulações foi demonstrado que a impureza de O quando inserida na cadeia atômica de um nanofio retira átomos das pontas do nanofio adicionando átomos na cadeia atômica

linear (CAL) [64]. Este é um efeito mecânico-químico interessante que pode ser usado para produção de CALs mais longas. Este trabalho foi comprovado experimentalmente por Thijssen *et al* [65].

Outro efeito interessante de impurezas de oxigênio em nanofios de Au é a inserção de oxigênio molecular. A condutância deste sistema apresenta uma transição do estado condutor ao estado isolante a partir de um comprimento crítico, dependendo da tensão aplicada no nanofio [66].

Os trabalhos experimentais que estudam as propriedades dos nanofios sintetizam essas estruturas através de uma variedade de técnicas, dentre as quais daremos ênfase a três:

- Técnica do microscópio de tunelamento (STM), a ponta de prova do microscópio encosta na superfície, ambas do mesmo material, então é retraída vagarosamente, com deslocamentos controlados por um circuito piezoelétrico. O nanofio é formado por adesão, como ilustrado na Fig. 1.1 . Essa técnica permite a realização de medidas de condutância.

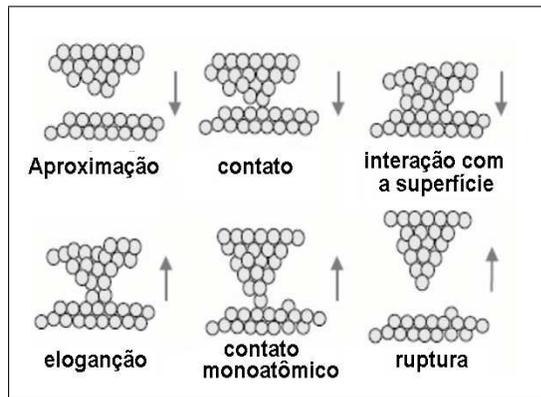


Figura 1.1: Esquema ilustrativo da técnica do microscópio de tunelamento (STM) [67].

- Junção de quebra controlada mecanicamente (MCBJ), um filamento muito fino é apoiado em um substrato flexível com dois suportes (grampos) na parte superior e o elemento piezo na parte inferior, como apresentado na Fig.1.2. O nanofio é formado quando a haste é flexionada tensionando o filamento. Este aparato permite ajuste fino do diâmetro de constrição do nanofio, além das medidas de condutância.
- Técnica do microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM), são realizados furos em filme muito fino da espessura da ordem de 5 nm autosuportado de Au. Quando dois furos estão suficientemente próximos o pescoço formado entre esses se afunila até adquirir a espessura monoatômica, como pode ser visto na Fig. 1.3.

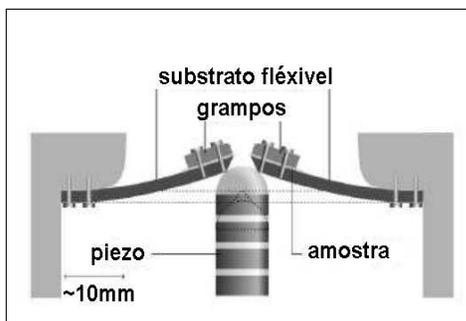


Figura 1.2: Esquema ilustrativo da técnica Junção de quebra controlada mecânicamente (MCBJ) [68].

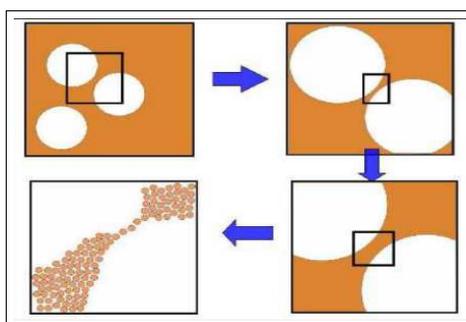


Figura 1.3: Esquemada fabricação e evolução de um nanofio com cadeia monoatômica gerada por furos de um feixe de elétrons em um filme fino de Au auto-suportado, utilizando HRTEM [69].

Dentre as técnicas descritas acima, a da HRTEM tem sido utilizada em muitos trabalhos para a realização de imagens da formação, evolução e quebra das estruturas de nanofios.

Devida a ampla possibilidade de aplicações em tecnologia e possibilidade de uma maior compreensão da matéria em escala nanoscópica torna-se imprescindível a investigação das propriedades mecânicas, da estrutura eletrônica e do transporte de carga de nanofios metálicos de Au.

1.1 Objetivo

Motivados pelas descobertas feitas em dois ramos de estudo em escala nanoscópica: (i) nano-aglomerados de Au - a existência de atividade catalítica e (ii) nanofios de Au - as alterações das propriedades devido a presença de impurezas atômicas, voltamos nosso enfoque ao estudo de reações entre moléculas mediadas pelo nanofio. Nosso estudo procura caminhos de reação entre pequenas moléculas, com o possível resultado da formação de impurezas atômicas no nanofio.

Dentro deste contexto nosso estudo será realizado em duas etapas: (i) adsorção da molécula, (ii) interação desta com uma segunda molécula. Na segunda etapa deste processo serão considerados dois casos: (ii.a) aproximação da segunda molécula livre diretamente

acima da primeira adsorvida e (ii.b) adsorção da segunda molécula em um sítio na vizinhança da primeira e então a interação com a primeira.

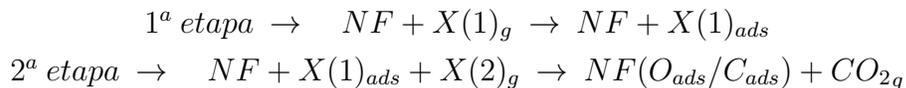
Uma possibilidade interessante é a formação da impureza atômica no nanofio juntamente com a produção de uma molécula de CO_2 em fase gasosa, para tanto focalizamos nosso trabalho no estudo das moléculas de CO e de O_2 em nanofios de Au.

Este estudo não só pode responder a indagações de como ocorrem dopantes atômicos em nanofio de Au, mas vislumbra um maneira de fazê-lo. Obtivemos ainda a informação de como impurezas moleculares alteram as propriedades mecânicas dos nanofios sob distensão.

1.2 Organização da tese

No capítulo seguinte será discorrido as teorias e aproximações realizadas para os cálculos efetuados neste trabalho, bem como os parâmetros importantes a serem definidos pelo programa SIESTA utilizado para realizar tais cálculos.

Os caminhos de reação entre duas moléculas com um dos produtos finais sendo uma molécula de CO_2 gasosa devem ocorrer na seguinte sequência: adsorção da primeira molécula $X(1)$ e interação desta com a segunda molécula $X(2)$, da seguinte forma:



onde $X(1)$ e $X(2)$ podem ser tanto a molécula de CO como a de O_2 .

Por essa razão os dois capítulos seguintes de resultados se dividiram em discorrer sobre cada uma dessas etapas. Apresentamos no capítulo 3 a primeira etapa, que consisti na avaliação das configurações de adsorção da molécula de CO e de O_2 nos nanofio de Au sob diferentes tensões. Esse capítulo está dividido em duas seções, a primeira abordará a adsorção da molécula de CO e a segunda a adsorção da molécula de O_2 .

No capítulo 4 apresentamos a segunda etapa, que consiste na análise da reatividade de um nanofio dopado com uma impureza molecular na presença de uma molécula de CO ou de O_2 .

Por fim o capítulo 5 apresentará conclusões com a síntese dos vários sistemas estudados e as perspectivas de estudos futuros e possíveis aplicações.

Nos apêndices estão anexados os gráficos com detalhes dos cálculos de otimização de geometria e de dinâmica molecular *ab initio* complementares aos apresentados e discutidos na tese.

Capítulo 2

Metodologia

Desde o surgimento da teoria quântica, uma das grandes aspirações dos físicos é de explicar e prever as propriedades da matéria através de seus constituintes básicos, os átomos.

Toda a matéria pode ser descrita pela equação de Schrodinger, envolvendo uma Hamiltoniana de muitos corpos para os elétrons e íons. Em princípio, a partir dessa equação podemos obter todas as propriedades de qualquer sistema de muitos corpos.

Contudo, quando se trata de sistemas com mais de um elétron, a solução das equações não permite solução analítica, devido ao acoplamento do movimento eletrônico ao movimento nuclear. Mesmo as soluções numéricas da equação de Schrodinger com mais de um elétron são extremamente trabalhosas devido às interações repulsivas elétron-elétron.

Para diminuir a complexidade do problema, torna-se necessário adotar algumas aproximações e reformulações. A primeira diminuição de complexidade consiste em desacoplar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos. Essa aproximação é conhecida como adiabática, que será abordada na seção 2.1.

A segunda simplificação consiste em mapear sistematicamente o problema de muitos corpos em um problema de um corpo (sem v_{ee}), que é o fundamento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), apresentada na seção 2.2. Essa reformulação simplifica o tratamento das interações repulsivas elétron-elétron.

Outra aproximação que possibilita a diminuição considerável do tempo computacional da determinação das propriedades de um sistema com muitos elétrons é dada pela Teoria do Pseudopotencial, que será abordada na seção 2.3.

Além de realizar as aproximações necessárias para resolver a equação de muitos corpos é preciso escolher um conjunto de funções de base para expandir as funções de onda. Na seção 2.4, veremos algumas funções de base comumente utilizadas dentro dessas aproximações.

2.1 Aproximação adiabática

A descrição das propriedades químicas e físicas de um sistema é realizado pela resolução da equação de Schrodinger descrita pelas posições $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ de um dado número N de núcleos e as posições $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M)$ de uma dada quantidade M de elétrons que interagem através de interações Coulombianas. A equação de Schrodinger é descrita por:

$$\hat{H}\Psi_i = [\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}]\Psi_i = \epsilon_i \quad (2.1)$$

onde os dois primeiros termos são os operadores de energia cinética dos núcleos e dos elétrons e os demais termos são os operadores de energia potencial de interação núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

Desta forma o problema do movimento nuclear e eletrônico estão acoplados. Contudo devido a grande diferença entre as massas do núcleo e dos elétrons, podemos considerar que o movimento dos elétrons responde quase que instantaneamente ao movimento dos núcleos.

Portanto é razoável considerar que os elétrons se ajustam imediatamente a qualquer deslocamento realizado pelos núcleos, permanecendo sempre no mesmo estado estacionário do Hamiltoniano eletrônico. Por essa razão é possível resolver a equação de Schrodinger para o movimento eletrônico em relação aos núcleos, considerando os mesmos fixos, e então calcular a energia do sistema naquela configuração de núcleos. Essa aproximação é denominada de Born-Oppenheimer [70].

Dadas essas considerações, a aproximação de Born-Oppenheimer consiste nas seguintes afirmações:

- Os auto-estados do sistema podem ser escritos pelo seguinte produto de funções de onda:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \chi_i(\vec{R})\phi_i(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.2)$$

onde $\chi(\vec{R})$ são as funções de onda dos núcleos e $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ são as funções eletrônicas dependentes parametricamente das coordenadas nucleares, que são soluções do hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H} \chi_i(\vec{R})\dot{\phi}_i(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_i \chi_i(\vec{R})\dot{\phi}_i(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.3)$$

- Todos os elementos não diagonais são desprezíveis, se os elétrons permanecerem no mesmo auto-estado e se existir um *gap* entre o seu auto-valor e o resto do espectro do seu hamiltoniano.

As condições acima têm como consequência a separação da Hamiltoniana do sistema em uma parte eletrônica e uma nuclear.

Deste modo temos uma equação para o movimento nuclear ocorrendo em um potencial efetivo que é a superfície de energia potencial da configuração eletrônica, dada por:

$$\hat{H}_{nuclear} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \epsilon_{eletr}. \quad (2.4)$$

A equação nuclear pode ser resolvida classicamente por algoritmos de integração das equações de Newton. Contudo, para isso se deve determinar o potencial eletrônico, que é encontrado resolvendo a equação de n elétrons interagentes expressa por:

$$\hat{H}_{eletr}\psi(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_{eletr}\psi_{eletr}(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.5)$$

O conceito de superfície de potencial configuracional é uma ferramenta muito útil no estudo de mecanismos de reação, uma vez que o mecanismo de uma reação química nada mais é que um caminho de um ponto a outro dessa superfície.

Contudo ainda é muito difícil resolver a equação eletrônica. E. K. U. Gross realizou uma estimativa para demonstrar o grande custo computacional que até mesmo um sistema mais simples representa: para a descrição da função de onda para o átomo de N, o qual possui 7 elétrons, é necessário 21 coordenadas espaciais. Considerando que cada coordenada seja representada por apenas 10 valores, é necessário processar 10^{21} dados, sendo necessários $1,5 \times 10^{12}$ CDs para armazenar tamanha informação. Uma abordagem bem sucedida para resolução deste problema é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), como veremos na próxima seção.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

O sucesso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) consiste na diminuição abrupta do custo computacional para se tratar sistemas de muitos corpos. A alternativa oferecida pela DFT para resolver um problema de muitos corpos é considerar a densidade eletrônica com apenas 3 variáveis e não mais a função de onda com $3n$ variáveis.

A teoria do funcional da densidade está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [71], que são:

- A energia potencial externa $v(\vec{r})$ sentida pelos elétrons é um funcional único da densidade do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow v(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi(\vec{r}) \quad (2.6)$$

desta forma qualquer observável é um funcional único da densidade

- Como consequência do primeiro teorema temos que qualquer propriedade no estado fundamental é também um funcional único da densidade $O[\rho(\vec{r})]$ e atinge o valor mínimo somente quando a densidade é a do estado fundamental. Em particular a energia é um funcional da densidade, cujo o estado fundamental poderá ser então encontrado pelo mínimo global do funcional de energia sob o vínculo que o número de partículas seja mantido constante, ou seja:

$$\delta\{E[\rho(\vec{r})] - \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}\} = 0. \quad (2.7)$$

Os dois teoremas demonstram que é possível obter as propriedades do estado fundamental de um sistema de n partículas, mas ainda é preciso saber como descrever os funcionais da densidade. Essa dificuldade foi superada por Kohn-Sham [72].

O método por eles proposto foi o de mapear o sistema de muitos corpos interagentes em um sistema de muitos corpos não interagentes se movendo sob ação de um potencial efetivo capaz de gerar a mesma densidade do sistema interagente, cujo o hamiltoniano do sistema é descrito por:

$$\hat{H}_{KS}\phi_{KS}(\vec{r}) = \left\{ -\frac{1}{2m_e}\vec{\nabla}^2 + \hat{V}_{ef}(\vec{r}) \right\} \phi_{KS}(\vec{r}), \quad (2.8)$$

onde $\phi_{KS}(\vec{r})$ são as auto-funções do sistema não interagente e o potencial efetivo é dado por:

$$v_{ef} = v_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.9)$$

onde o termo $v_{xc}(\vec{r})$ é o responsável por considerar os termos negligenciados, como por exemplo descreve os termos de troca e de correlação.

A equação de Kohn-Sham deve ser resolvida de maneira auto-consistente, pois para se conhecer o potencial efetivo é necessário o conhecimento da densidade do estado fundamental. Inicialmente assume-se uma densidade, obtém-se o potencial efetivo de Kohn-Sham, então a equação autovalores é resolvida e assim se obtém uma nova densidade. O processo continua até atingir a convergência.

A DFT não é nenhuma aproximação, nem uma parametrização por resultados empíricos, mas é conceitualmente exata. Porém a forma do potencial de troca e correlação não é conhecida exatamente, sendo necessário utilizar aproximações para ela.

A dificuldade da DFT se resume então em encontrar boas aproximações para o termo de troca e correlação E_{xc} . As duas aproximações mais utilizadas para o termo de troca

e correlação são: a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) em suas várias parametrizações.

Na LDA o espaço é dividido em células muito pequenas, nas quais, a densidade $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ são considerados constantes, tornando o efeito da troca e correlação localizado [73]. O funcional de troca e correlação pode ser escrito como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) = \int d\vec{r} (\epsilon_x + \epsilon_c)[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Contudo a densidade eletrônica de um sistema real não é homogênea espacialmente. A melhoria desta aproximação consiste em representar a variação da densidade nas células adjacentes, considerando que o funcional de troca e correlação dependa também do módulo do gradiente da densidade, dada por

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \delta\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Existem diferentes parametrizações para a aproximação GGA $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \delta\rho(\vec{r})]$ que originam funcionais diferentes. A parametrização GGA que utilizamos é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof [74].

2.3 Pseudopotencial

A técnica comumente utilizada para diminuir o custo computacional do cálculo das propriedades de um sistema é a do pseudopotencial. O método se baseia na premissa de que os elétrons de caroço sentem um forte potencial atrativo que faz com que fiquem fortemente ligados ao núcleo e portanto quimicamente inertes, enquanto os elétrons de valência sentem um potencial menos atrativo ficando mais fracamente ligados ao núcleo e portanto são responsáveis pelas reações químicas.

A idéia do método de pseudopotenciais consiste em não considerar os elétrons de caroço, substituindo sua ação por um potencial efetivo e em descrever os elétrons de valência através de pseudo funções de onda sem nós. A vantagem deste método é que o número de elétrons tratados explicitamente é reduzido significativamente e o tamanho da base para os estados de valência também é reduzido.

O primeiro pseudopotencial foi proposto por Philips e Kleinman [75] e Antoncik [76], inspirados no método de Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW - *Orthogonalized Plane Waves*), proposto por Herring [77]. Contudo este método apresentava os seguintes problemas: não havia conservação da carga de valência e os pseudopotenciais eram muito

mais repulsivos próximos a origem.

Bachelet, Hamann e Schluter [78] apresentaram uma proposta que resolve simultaneamente os dois problemas considerando que o pseudopotencial deve satisfazer quatro condições:

- Os auto-valores de valência obtidos pela função real e pela pseudo função devem ser iguais:

$$\epsilon^{AE} = \epsilon^{PS}$$

- A pseudofunção de onda para $r < r_c$ deve ser representada por uma função analítica $f(\vec{r})$ que reproduz uma curva suave e as funções de onda real e pseudo devem ser iguais após um dado raio r_c

$$\phi_{nl}^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} f(\vec{r}) & \text{para } 0 < r < r_c \\ \phi^{AE}(\vec{r}) & \text{para } r > r_c \end{cases}$$

- A densidade eletrônica real e pseudo nas regiões de caroço ($0 < r < r_c$) e valência ($r > r_c$) devem ser iguais:

$$\int |\phi^{AE}(\vec{r})|^2 r^2 dr = \int |\phi^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 dr$$

- A derivada logarítmica da função de onda radial real $R^{AE}(r)$ e pseudo $R^{PS}(r)$ e suas primeiras derivadas com relação a energia devem ser iguais para $r < r_c$:

$$2\pi \left[(rR)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln(R^{AE}(r)) \right]_{r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |R^{PS}(r)|^2 r^2 dr$$

A função real mencionada é obtida resolvendo-se a equação de Kohn-Sham com todos os elétrons.

A última propriedade fornece um indício de que o pseudopotencial é transferível, não sendo um teste absoluto, porque este teste é válido somente quando o ambiente atômico permanece constante. Outros testes com sistemas simples podem ser realizados, como por exemplo, comparar os valores teóricos com os dados experimentais dos cálculos da energia, do parâmetro de rede e do módulo volumétrico e se apresentarem boa concordância, o pseudopotencial é satisfatório.

Existem várias maneiras de construir a pseudofunção de onda. A formulação utilizada em nosso trabalho é a proposta por Troullier e Martins [79], onde a pseudofunção é escrita como:

$$\phi_{nl}^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} f(\vec{r}) = r^l p(r) & \text{para } 0 < r < r_c \\ \phi^{AE}(\vec{r}) & \text{para } 0 < r < r_c \end{cases}$$

onde $p(r)$ é um polinômio dado por:

$$p(r) = c_0 = c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + \dots$$

cujos coeficientes são determinados pelas condições citadas e pela condição de que o pseudopotencial deve ter derivada segunda nula em $r = 0$. Eles observaram que estas condições faziam com que a convergência da energia total em relação à energia de corte fosse mais rápida.

2.4 Solução das equações de Kohn-Sham

O ponto de partida do esquema auto-consistente de Kohn-Sham para resolver a equação de auto-valores:

$$\hat{H}^{KS} |\phi_i^{KS}\rangle = \epsilon_i |\phi_i^{KS}\rangle, \quad (2.12)$$

é a determinação da densidade de carga que demanda o conhecimento dos orbitais ϕ^{KS} . Vários métodos foram criados com o propósito de resolver a equação de Kohn-Sham, estes se diferenciam principalmente pela escolha do conjunto de funções de base para expandir os orbitais de Kohn-Sham:

$$|\phi_i^{KS}\rangle = \sum_{j=1}^n c_{ij} |\phi_j\rangle. \quad (2.13)$$

onde $|\phi_j\rangle$ são o conjunto das funções de base e c_{ij} os coeficientes da expansão.

Em nosso trabalho utilizamos o pacote computacional SIESTA que emprega o método de combinação linear de orbitais atômicos (**LCAO**) [80]. Dentro deste método são utilizadas funções de base localizadas, que podem ser do tipo: orbitais atômicos com a forma $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, orbitais de Slater com a forma $r^n e^{-\lambda r} Y_l^m(\theta, \phi)$, orbitais de Gauss com a forma $r^n e^{-\lambda r^2} Y_l^m(\theta, \phi)$. Outra base comumente utilizada para expandir os orbitais de Kohn-Sham é a base de ondas planas. Podemos citar as metodologias: *projector augmented wave* (APW) [81], *full potential linear augmented plane waves* (FP-LAPW) [82], *linear muffin-tin orbital* (LMTO) [83], dentre as quais utilizam essa base em sua formulação.

A metodologia da LCAO é baseada no fato de que funções de onda de uma molécula podem ser descritas através da superposição de orbitais atômicos (OA) e são denominadas de orbitais moleculares (OM).

Partindo deste princípio um sólido pode ser considerado como formado a partir de átomos isolados, para os quais os autovalores da energia formam uma série de níveis

discretos. As interações entre os diferentes átomos causam alterações nas energias dos OAs devido à combinação linear deles em fase e fora de fase dos orbitais, formando o espectro contínuo dos sólidos.

A escolha desta base traz a vantagem de não ser necessário fazer a representação de todo espaço da caixa de simulação, diminuindo o custo computacional, uma vez que vários elementos de matriz serão nulos.

O conjunto de funções de bases localizadas implementada no SIESTA que foi utilizado neste trabalho é a do tipo orbital atômico. Essas funções são geradas através da solução numérica das equações de Kohn-Sham para um átomo isolado, confinando a parte radial por um raio de corte r_c (orbitais atômicos numéricos - NAO). O alcance dos orbitais atômicos é limitado para que não seja necessário calcular a interação de um átomo com os seus vizinhos que estejam além do raio de corte dos seus orbitais [84–86]. Ao invés de se definir um raio de corte r_c define-se o incremento na energia devido ao confinamento, ou seja, teremos vários r_c^l para os vários valores de l , o incremento de energia é denominado *Energy Shift*.

Essas funções de base atômicas localizadas são produtos de funções radiais por harmônicos esféricos. A base mínima $\phi_l(r)$, denominada single- ζ (SZ), contém apenas uma função radial por momento angular. A base single- ζ (SZ) é gerada pelo método de Sankey e Niklewski que obtém a solução da seguinte equação:

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{PS}^l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r) \quad (2.14)$$

onde $\delta\epsilon_l$ é o incremento na energia e V_{PS}^l e o pseudo-potencial atômico.

Entretanto essa base possui pouca flexibilidade em ajustar os parâmetros dos orbitais atômicos aos orbitais de Kohn-Sham. No sentido de acrescentar mais flexibilidade a parte radial, acrescentamos mais uma função radial para cada momento angular, dando origem a base denominada double- ζ (DZ).

A segunda função radial é definida como tendo a mesma cauda que a função $\phi_l^{1\zeta}$ após o raio $r > r_{DZ}$ e suave na origem para $r < r_{DZ}$ com a função $r^l(a - br^2)$. Os parâmetros a e b da segunda função radial são ajustados de forma que ela e sua derivada sejam contínuas em r_{DZ} .

Pode ser utilizada ainda uma maior quantidade de funções radiais por canal de momento angular l .

Podemos também acrescentar flexibilização angular à base através de funções de polarização. As funções de polarização são obtidas pela polarização dos orbitais atômicos de valência aplicando um pequeno campo elétrico externo via teoria de perturbação. As

soluções do problema atômico original de momento angular l se desacoplam em componentes $(l - 1)$ e $(l + 1)$. Estas funções representam melhor as distorções na densidade de carga causadas por campos elétricos internos. Neste trabalho foram utilizadas bases double- ζ polarizadas (DZP), com um *energy shift* de 0,007 eV.

Com o formalismo discutido até este ponto é possível descrever as propriedades eletrônicas de uma configuração fixa dos núcleos. Os principais objetivos em descrever as propriedades eletrônicas de um sistema consiste em poder analisar a configuração de equilíbrio, ou seja, a configuração que relaxa qualquer distorção nos ângulos e nas ligações químicas do sistema de interesse, ou analisar a evolução temporal da geometria do sistema com a agitação térmica [87].

Para realizar os estudos da configuração de equilíbrio ou da evolução temporal de um sistema é primordial o conhecimento das forças atuando no sistema. A diferença essencial entre estas análises é a maneira pela qual essas forças são utilizadas no movimento dos átomos.

2.5 Otimização da geometria

Uma configuração de equilíbrio é aquela em que a força resultante sobre cada átomo é nula. Essa condição é satisfeita para o conjunto de coordenadas que minimiza a energia potencial configuracional. A configuração que minimiza a energia potencial levando o sistema a posição de equilíbrio é definida como otimizada.

A procura de uma configuração de equilíbrio é realizada movendo os átomos estaticamente sem considerar velocidade para os mesmos, portanto estes cálculos são realizados em temperatura nula ($T = 0$) e as trajetórias dos átomos durante a simulação não correspondem aos movimentos dos átomos no decorrer do tempo, ou seja, só o estado final do sistema têm sentido físico correspondendo a um mínimo local de energia potencial.

As coordenadas que otimizam o sistema são encontradas através de pequenos deslocamentos sobre a superfície de energia potencial configuracional na direção em que a energia decresce. O algoritmo implementado no SIESTA utilizado neste trabalho para realizar o deslocamento dos átomos a procura deste mínimo é *Coordinate optimization by conjugate gradients* (CG) [88].

A técnica do gradiente conjugado provê um procedimento iterativo para encontrar o mínimo de uma superfície de energia potencial, definindo a direção para qual o sistema deve evoluir como uma combinação linear do gradiente da iteração atual com o gradiente da anterior. O procedimento básico em CG para encontrar o mínimo é:

- Escolhemos um conjunto de coordenadas $\vec{R}_0 = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$

- Calculamos a função neste ponto $U(\vec{R}_0)$ e seu gradiente $\nabla U(\vec{R}_0)$
- Encontramos o novo conjunto de coordenadas pela expressão:

$$\vec{R}_1 = \vec{R}_0 - \lambda^0 \nabla U(\vec{R}_0) \quad (2.15)$$

onde λ^0 é o escalar que minimiza $U(\vec{R})$ na direção $s^0 = -\nabla U(\vec{R}_0)$, ou seja é obtido através de uma busca unidimensional

- Calculamos as novas coordenadas \vec{R}_1 , o potencial $U(\vec{R}_1)$ e o seu gradiente $\nabla U(\vec{R}_1)$. A nova direção de busca será uma combinação $\nabla U(\vec{R}_0)$ e $\nabla U(\vec{R}_1)$ dada por

$$s^1 = -\nabla U(\vec{R}_1) - \nabla U(\vec{R}_0) \left[\frac{\nabla U(\vec{R}_1) \cdot \nabla U(\vec{R}_1)}{\nabla U(\vec{R}_0) \cdot \nabla U(\vec{R}_0)} \right] \quad (2.16)$$

Essa técnica tem duas vantagens básicas, as direções exploradas são conjugadas evitando retornar a caminhos já percorridos e a busca do escalar que minimiza a função é realizada em uma só dimensão.

Todavia, devido ao fato da otimização de geometria depender da configuração de partida, a minimização leva ao mínimo local mais próximo e não necessariamente ao mínimo global. Por essa razão a energia de adsorção em otimização de geometria pode não ser diretamente comparável à experimental.

Uma técnica capaz de realizar uma varredura na superfície de energia potencial demonstrando as várias configurações que um sistema pode assumir é a de dinâmica molecular *ab initio* (DMAI).

2.6 Dinâmica molecular *ab initio*

A evolução temporal da geometria de um sistema devida a agitação térmica é conhecida através da metodologia de dinâmica molecular (DM).

Dinâmica molecular é um método que procura descrever o comportamento de um sistema de muitos corpos baseando-se no conhecimento dos momentos e das posições em um dado instante, através do potencial sob o qual as partículas estão sujeitas.

Na formulação utilizada para os cálculos implementada no SIESTA, a trajetória dos átomos é obtida pelas equações de movimento clássicas de Newton, enquanto o potencial através do qual são derivadas as forças é obtido por meio de cálculos *ab initio* via Teoria do Funcional da Densidade, cuja formulação foi apresentada anteriormente. Por essa razão ficou conhecida com dinâmica molecular *ab initio*.

As simulações de dinâmica molecular *ab initio* (DMAI) concedem uma representação mais realista do processo de adsorção e permitem obter o valor de energia liberada no processo comparável ao valor experimental. Os cálculos de dinâmica molecular *ab initio* (DMAI) simulam a trajetória das partículas baseado na superfície de energia potencial, sendo capaz de ultrapassar pequenas barreiras de energia potencial devido a agitação térmica. Se um sistema encontrar a região de um mínimo bastante profundo na superfície de energia potencial, como quando uma reação ocorre, dificilmente irá sair dessa região. Caso o sistema apresente configurações similares durante um intervalo de tempo razoável podemos deduzir que esse tipo de estrutura é estável.

Para obter as trajetórias de um sistema de partículas é necessário que seja encontrada a solução numérica das equações de movimento passo-a-passo (coordenadas e momentos em função do tempo).

A resolução das equações de movimento é dividida em pequenos intervalos de tempo (passos de integração) δt . O método utilizado no SIESTA para resolver as equações de movimento é o algoritmo de Velocidade de Verlet [89]. Este método utiliza as posições, velocidades e acelerações dos átomos no tempo t , para determinar as novas posições no tempo $t + \delta t$, de acordo com :

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \vec{a}(t)\delta t^2 \quad (2.17)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)] \quad (2.18)$$

O processo iterativo para determinar as posições e as velocidade no tempo pode ser descrito simplificadaamente por:

- descreve-se as posições e velocidades (distribuição de Maxwell-Boltzmann) de cada um dos átomos $\vec{r}(t = 0)$ e defini-se o intervalo de tempo de cada passo δt ;
- obtém-se as forças e as acelerações sob as quais as partículas estão submetidas, resolvendo as equações de movimento;
- move-se as partículas para as novas posições $\vec{r}(t + \delta t)$ e então calcula-se a aceleração das partículas nessas novas posições $a(t + \delta t)$;
- calcula-se então a velocidade $\vec{v}(t + \delta t)$ no intervalo t ;
- repete-se o procedimento dos passos 2 à 4 até um critério de parada.

Estes são os passos básicos do algoritmo de Verlet, onde a aceleração $a(t)$ é obtida por

meio do valor da força encontrada através do potencial de interação utilizado. Em nossas simulações o intervalo de tempo em cada passo foi de 1.0 fs.

O comportamento microscópico do sistema de muitos corpos fica completamente descrito através da determinação de como as posições e momentos mudam com o tempo pela resolução numérica das equações de movimento.

A conexão entre os parâmetros microscópicos (posição e momento) e as propriedades macroscópicas (pressão, temperatura, energia, etc) é feita através da mecânica estatística.

A partir da média estatística sobre o conjunto de todos os microestados (espaço e momentos) permitidos ao sistema acessar (*ensemble*) é possível determinar as propriedades macroscópicas do sistema.

O *ensemble* é uma coleção de sistemas similares em sua natureza (macroestado), mas que diferem entre si nos valores particulares que seus parâmetros (posição e momento) assumem num dado instante (microestado). Nesse trabalho as quantidades conservadas que representam o macroestado foram o número de partículas N , o volume V e a energia total $E = K + U$. Nesses casos, se o sistema realizar alguma reação, o macroestado inicial terá uma temperatura distinta do macroestado final. Isso porque a energia potencial configuracional do sistema U diminui quando este realiza uma reação e isso causa o aumento da sua energia cinética K , a fim de manter E constante.

A conexão entre as médias no *ensemble* e a média dos valores assumidos durante a simulação de dinâmica molecular é dada pela hipótese ergódica: a média estatística em um *ensemble* é igual à média no tempo, dado que em um tempo infinito, o sistema visitará todos os estados permitidos.

Para realizar a simulação de uma reação onde envolve troca de energia mantendo fixa a temperatura, utilizamos a metodologia proposta por Hobi [90], que realiza o reescalamento da temperatura.

Este método envolve a condução do sistema de um estado arbitrário para o estado termodinâmico desejado. A idéia é estabelecer um fluxo de energia do sistema para o meio externo (ou vice-versa), por exemplo, através do reescalamento das velocidades dos átomos por $\vec{v}^{nova}(t) = \alpha \vec{v}^{antiga}(t)$, onde $\alpha = T_{alvo}/T_{inst}$.

O reescalamento da temperatura é realizado de acordo com o seguinte protocolo: i) a simulação de DM é iniciada com as velocidades iniciais dos átomos escolhidas de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann para uma dada temperatura alvo (T_{alvo}); ii) após a evolução de um certo número de passos, interrompe-se a simulação para que as velocidades de todos os átomos sejam multiplicadas pelo fator $\alpha = T_{alvo}/T_{inst}$, de forma que o sistema ganhe (ou perca) energia se a temperatura instantânea (T_{inst}) for menor (ou maior) que a temperatura alvo; iii) a simulação é então reiniciada com a nova configuração

de velocidades, mantendo a mesma configuração de posições. Os passos ii) e iii) são então repetidos até que a temperatura oscile em torno da temperatura alvo.

O cálculo com o reescalonamento dissipa prontamente a energia resultante da reação exotérmica da adsorção da molécula, com o intuito de simular o processo em temperatura constante.

As energias dissipadas na reação para os casos com e sem reescalonamento não são iguais, sendo a energia para o caso sem reescalonamento da temperatura menor do que no caso com reescalonamento da temperatura. Isso se deve ao fato de que o cálculo de DM é realizado no *ensemble* microcanônico, onde N , V e E são constantes. Uma vez que a energia é constante $E = U + K$, se a energia configuracional U diminuir a energia cinética K deve aumentar.

Esse balanceamento que ocorre entre as energias configuracional e cinética dos átomos é percebido pelo aumento da temperatura do sistema. Devido a energia cinética do sistema aumentar, a força de estresse entre os átomos do sistema adquire valores circunstanciais, não permitindo ao sistema chegar a um mínimo da energia configuracional.

As propriedades eletrônicas das estruturas obtidas por otimização da geometria e em dinâmica molecular serão estudadas utilizando as técnicas de análise apresentadas a seguir.

2.7 Análise das estruturas

Neste trabalho foram realizadas as análises da estabilidade estrutural e das propriedades eletrônicas das estruturas obtidas em otimização de geometria e em dinâmica molecular *ab initio* (DMAI).

A investigação da estabilidade estrutural das nanoestruturas foi baseada em cálculos da energia de adsorção e o estudo das propriedades eletrônicas foi baseado nas análises das densidades de estados projetada (PDOS), densidade de estados local (LDOS) e da diferença de densidade de carga.

O cálculo da energia de adsorção foi encontrado através de otimização de geometria, que permite a um sistema encontrar a geometria com a menor energia potencial. A estimativa da energia de adsorção em otimização de geometria é obtida da seguinte forma:

$$E_{(a)} = -E(NF \text{ dopado}) + E(NF \text{ puro}) + E(\text{molécula}) \quad (2.19)$$

sendo definida com valores positivos para energias de adsorção favoráveis.

Visto que as geometrias das estruturas estáveis estão associadas a mínimos na energia potencial configuracional, quanto mais profundo for o mínimo mais chance temos de ter encontrado a estrutura mais estável. A energia de adsorção nos permite inferir a estabilidade

relativa de vários sítios de adsorção.

Uma vez identificado o sítio mais estável podemos desvendar a razão do favorecimento deste em detrimento de outro, através da análise das ligações químicas realizadas em cada um dos arranjos. A técnica comumente utilizada para a identificação dos orbitais moleculares entre dois átomos interagindo é a densidade de estados (DOS) [91], que é definida como o número de estados eletrônicos por unidade de energia, expressa por:

$$DOS(E) = \sum_j \delta(E - \epsilon_j) \quad (2.20)$$

onde ϵ_l é o auto-valor dos auto-estados de Kohn-Sham $|\phi_j\rangle$.

Para obter uma melhor descrição do sistema sob estudo utilizamos a densidade de estados projetada (PDOS) [91]. A PDOS é definida como a projeção da DOS para um dado subnível l de um átomo, sendo expressa por:

$$PDOS_l^a(E) = \sum_j |\langle \psi_l^a | \phi_j \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_j) \quad (2.21)$$

onde ψ_l^a é a função de um átomo isolado na posição a com momento angular l .

Através da densidade de estados projetada podemos conhecer as contribuições dos orbitais atômicos de cada um dos átomos para cada um dos orbitais moleculares. Com a finalidade de comparar as densidades de estados de várias estruturas colocamos a sua energia de Fermi na origem, sendo todo espectro deslocado por esse valor.

Na Fig. 2.1 podemos visualizar um exemplo de densidade de estados projetada para os átomos da molécula de CO . Nessa podemos identificar as contribuições de cada átomo em cada nível eletrônico como encontramos descritos pela teoria.

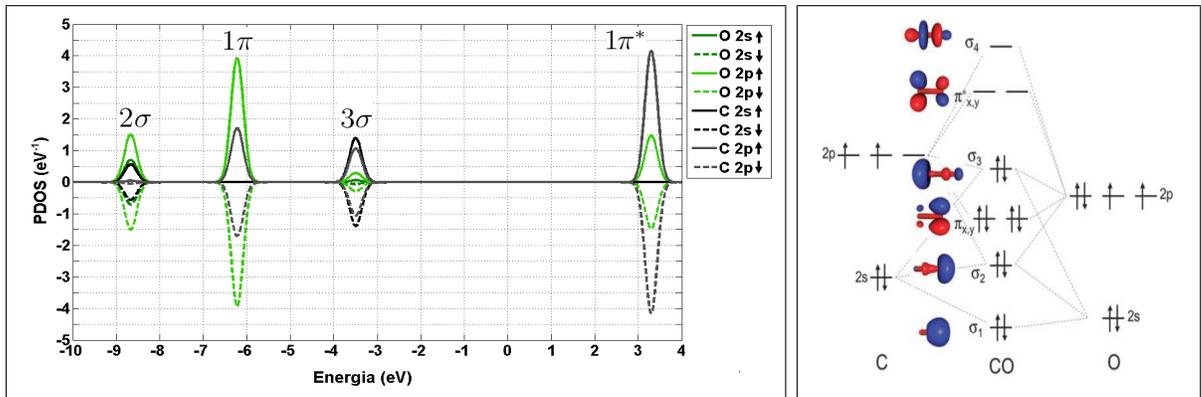


Figura 2.1: Densidade de estados por orbital dos átomos da molécula de CO na fase gasosa no painel esquerdo e esquema de níveis de energia no painel direito [92].

Uma avaliação mais detalhada do perfil da ligação entre a molécula e o nanofio foi

feita considerando a distribuição espacial da densidade de carga dos níveis eletrônicos por meio da densidade de estados local (LDOS) [93]. A LDOS descreve a distribuição espacial da densidade de estados projetada em uma determinada região incluindo todos os estados possíveis, definida como:

$$LDOS(E_i) = \sum_{m=n_i}^{n_j} 2|C_{mi}|^2 \quad (2.22)$$

onde o somatório é sobre a região molecular selecionada para o nível eletrônico de energia (E_i) de todos os orbitais atômicos m selecionados. Os coeficientes C_{mi} são os coeficientes de expansão dos orbitais moleculares do nível eletrônico i em termos dos orbitais atômicos m . O fator de 2 aparece devido as duas contribuições de *spin*.

A partir dela podemos representar os orbitais moleculares da molécula de CO para cada um dos níveis eletrônicos da Fig. 2.1 como podemos ver na Fig. 2.2.

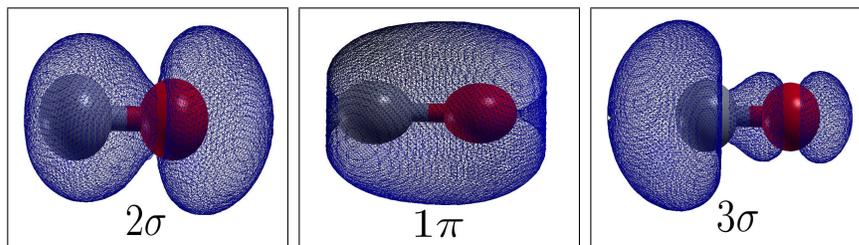


Figura 2.2: Densidade de carga para três níveis eletrônicos da molécula de CO na fase gasosa.

Realizamos ainda a avaliação qualitativa das transferências de carga entre os átomos com o auxílio da visualização da diferença da densidade de carga eletrônica.

A diferença de densidade de carga eletrônica foi obtida pela subtração da densidade de carga eletrônica do nanofio dopado após a otimização $\rho(NF\ dopado)$ pela do nanofio puro $\rho(NF\ puro)$ e pela da molécula $\rho(Molécula)$ nas mesmas posições da configuração do nanofio dopado otimizado, sendo representada pela seguinte equação:

$$\delta\rho = \rho(NF\ dopado) - \rho(NF\ puro) - \rho(Mol). \quad (2.23)$$

A região na cor vermelha é referente ao aumento da concentração de carga (ganho) e a região na cor azul é referente à diminuição da mesma (perda).

Essa técnicas serão utilizadas em todo o trabalho para a análise da reatividade de um nanofio com as moléculas de CO e de O_2 .

Na próxima seção descreveremos alguns dos parâmetros utilizados no pacote computacional SIESTA.

2.8 Pacote computacional SIESTA

Este trabalho utiliza o pacote computacional SIESTA que é capaz de simular sistemas com milhares de átomos [94].

O SIESTA é baseado no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com a utilização de pseudopotenciais para a descrição da interação entre os elétrons de caroço e o núcleo atômico. Algumas das suas características são: utiliza funções de base atômicas numéricas [84] e projeta as funções de onda e a densidade eletrônica em uma grade do espaço real para calcular a energia de Hartree, o potencial de troca e correlação.

Sua rotina permite cálculo das seguintes propriedades da estrutura eletrônica: energia total, forças atômicas, densidade de estados total e projetada sobre orbitais, densidade eletrônica, entre outras.

Este pacote possibilita que o estudo da estabilidade estrutural seja realizado utilizando relaxação da geometria através do método dos Gradientes Conjugados e o estudo da evolução temporal das partículas de um sistema por meio de dinâmica molecular na aproximação de Born-Oppenheimer.

Os parâmetros mais relevantes relacionados ao código SIESTA utilizado neste trabalho foram: o funcional de troca e correlação na aproximação GGA na parametrização PBE [74] e os pseudopotenciais com conservação de norma na formulação de Troulier e Martins [79]. Os pseudopotenciais para os átomos de carbono e oxigênio incluem os orbitais 2s e 2p e para o de ouro os orbitais 5d e 6s [80, 86]. A base utilizada nos cálculos foi a double- ζ polarizada (DZP) com a energia de confinamento de 0,007 eV. A grade de integração no espaço real foi de 250 Ry.

Na próxima seção definiremos as estruturas que pretendemos analisar.

2.9 Definição do sistema

Desde a descoberta de propriedades interessantes dos nanofios de Au citadas na introdução surgiram trabalhos teóricos realizando a descrição dos mesmos. Um importante trabalho realizado em nosso grupo [51, 52] mostra a formação e quebra de um nanofio de Au usando a técnica de Dinâmica Molecular.

Nesse trabalho a partir de uma estrutura composta por 10 pedaços de planos (111) do Au, compostos por 7 átomos cada, empilhados ao longo da direção de crescimento o sistema foi estirado. Durante a sua alongação foi visualizada a formação de uma constrição que a medida que o nanofio era esticado mais, puxava átomos das pontas, gerando uma cadeia atômica linear de 5 átomos antes da quebra.

A estrutura apresentada nesse trabalho é aceita como a que descreve a geometria de nanofios com cadeias atômicas lineares, sendo utilizada como geometria base para outros estudos, como por exemplo, o estudo do efeito de impurezas em nanofios de Au [63,90].

Portanto essa foi a geometria para o nanofio utilizada em nossos cálculos de otimização de geometria e de dinâmica molecular (DM). A geometria otimizada apresentava uma cadeia monoatômica conectada de ambos os lados por pontas, contendo anéis de 4 e 6 átomos concêntricos ao eixo do nanofio.

A conexão ponta-cadeia era distinta para cada um dos lados, sendo uma com planos de 4 átomos dispostos no formato de um losango e de 6 átomos dispostos no formato de um hexágono e a outra ponta com planos de 2 átomos, de 4 átomos em formato de losango e de 6 átomos em formato de hexágono, como visualizado na Fig.2.3.a. Consideramos ainda nanofios (NFs) com ambas as pontas simétricas com planos de 2 átomos, de 4 átomos em formato de losango e de 6 átomos em formato de hexágono, como podemos ver na Fig. 2.3.b.

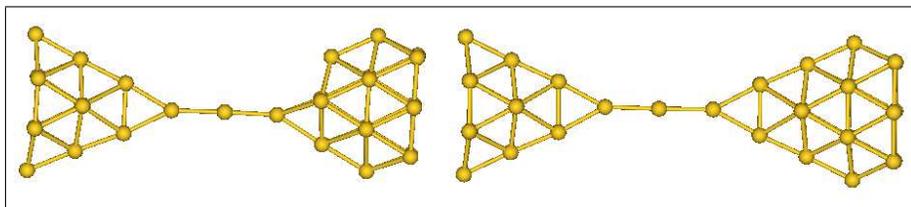


Figura 2.3: Exemplos de geometrias otimizadas de um nanofio (a) assimétrico e um (b) simétrico com cadeia atômica linear de 3 átomos.

As simulações foram realizadas utilizando nanofios com 3 e 4 planos de anéis nas estruturas das pontas. Os nanofios assimétricos com 3 planos de anéis de cada lado contém 28 átomos nas pontas, enquanto os com 4 planos de anéis de cada lado contém 40 átomos nas pontas. A quantidade de átomos constituintes das pontas foi limitado para diminuir o custo computacional, principalmente para os cálculos de DMAI. As propriedades dos átomos na CAL não sofrem modificações com pontas maiores ou menores, isso foi confirmado pela verificação de que ambos os casos apresentam densidade de estados idênticas. O fator determinante para a reatividade dos nanofios é a distância interatômica da CAL, por essa razão citaremos somente ela e não os comprimentos do nanofios.

Nos capítulos 3 e 4 apresentaremos nosso estudo de caminhos de reação entre moléculas de CO e O_2 mediadas pelo nanofio baseado nas teorias e metodologias apresentadas nesse capítulo.

Capítulo 3

Reatividade de um nanofio de ouro puro

O comportamento dos nanofios (NFs) de Au, ao contrário do volumétrico, é similar ao de pequenos aglomerados apresentando atividade catalítica. Acreditamos que a razão da presença de impurezas atômicas em cadeias atômicas lineares (CAL) de nanofios de Au seja devida a atividade catalítica do Au em baixa dimensionalidade. Por essa razão o estudo da formação destas estruturas é um problema interessante, novo e desafiador.

Neste e no próximo capítulo apresentamos o estudo de caminhos de reação para a formação de impurezas atômicas de oxigênio e de carbono em NFs de Au. O caminho reacional que será analisado é composto pelas seguintes etapas:

- Primeira etapa: reatividade de um NF de Au puro na presença de uma molécula de CO ou de O_2
- Segunda etapa: reatividade de um NF dopado com uma impureza molecular na presença de uma molécula de CO ou de O_2

Iniciaremos nosso estudo pela análise da reatividade de um NF puro na presença de uma molécula de CO ou de O_2 .

3.1 Molécula de CO

Com o objetivo de estudar a reatividade de um NF na presença de uma molécula de CO , introduzimos a molécula nas proximidades do NF em várias posições. As posições em que a molécula adsorveu são denominadas de sítios de adsorção.

A verificação se em uma dada posição ocorre a reação de adsorção foi realizada da seguinte forma: inserimos a molécula de CO à distância de $1,00 \text{ \AA}$ acima do ponto médio entre dois átomos ou logo acima de um átomo de Au e então permitimos que essas estruturas fossem relaxadas até que todas as componentes das forças interatômicas fossem menores

que $0,007 \text{ eV}/\text{\AA}$. Uma vez que essa estrutura está relaxada dizemos que a sua geometria está otimizada.

3.1.1 Adsorção em um nanofio com CAL de 3 átomos

Iniciamos nosso estudo analisando sítios de adsorção da molécula de CO na região de uma cadeia atômica linear (CAL) pequena e na região das pontas próximas desta de um nanofio (NF) de Au. As estruturas utilizadas nessa análise foram a de um NF de Au puro assimétrico e um simétrico com CAL de 3 átomos. Esses NFs tiveram suas geometrias previamente otimizadas, apresentando a distância interatômica de $2,77 \text{ \AA}$ na CAL. Denominamos de relaxado o NF com este valor de distância interatômica na CAL.

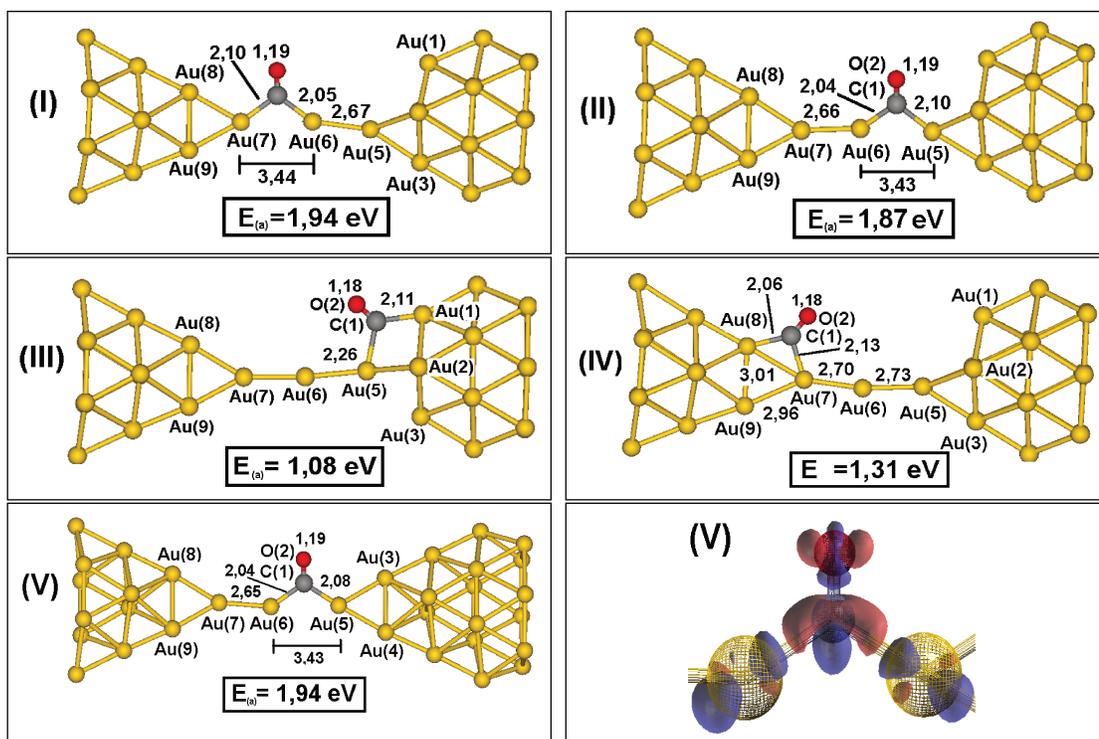


Figura 3.1: Geometria otimizada da adsorção de uma molécula de CO em cinco sítios de adsorção de um NF relaxado com CAL de 3 átomos. Os quatro primeiros para um NF assimétrico e o quinto em um NF simétrico. No painel inferior direito está a diferença densidade de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ para o caso V.

As geometrias otimizadas dos sítios de adsorção foram encontradas introduzindo a molécula nas imediações do NF otimizado, permitindo ao sistema relaxar todas as componentes de força interatômicas, estas são mostradas na Fig. 3.1. Nas simulações que introduzimos a molécula acima de um átomo da CAL, esta terminava adsorvida entre dois átomos. Isto demonstra que o sítio de adsorção mais estável para a CAL de um NF é a molécula ser adsorvida entre dois átomos. Este resultado demonstra o comportamento

oposto ao encontrado por Hakkinen [6] para um nanoaglomerado de 2 átomos. Neste trabalho a adsorção entre dois átomos de ouro é menos estável que a adsorção em cima de um destes.

Na Fig. 3.1, a principal relaxação na estrutura dos átomos durante a otimização foi a de aumentar a ligação entre os átomos de Au dopada, concomitantemente houve a diminuição da ligação vizinha. A molécula de CO adsorvida apresenta as ligações C-Au com um ângulo próximo a 120° , sugerindo que o tipo de hibridização dos orbitais do átomo de carbono passou a ser do tipo sp_2 .

A diferença da densidade de carga para todos os sítios tem formas idênticas, por este motivo apresentamos somente a do caso V no painel inferior direito da Fig. 3.1. Através da figura podemos ver as regiões onde houve ganho (vermelha) e onde houve perda (azul) de carga e assim perceber que o sistema apresenta o comportamento descrito na literatura como retrodoação. A retrodoação consiste na doação de elétrons do metal para o orbital LUMO do ligante C através de uma ligação π , uma vez que este compartilhou o seu par de elétrons do orbital HOMO com o metal.

Visualizamos no painel inferior direito da Fig. 3.1 a perda de carga nos orbitais d dos átomos de Au e do orbital HOMO 3σ da molécula. A perda da densidade de carga do orbital HOMO 3σ da molécula ocorre pelo compartilhamento dos dois elétrons localizados na nuvem eletrônica do átomo de carbono com os átomos de Au. A perda de concentração de carga nos orbitais d dos átomos de Au está relacionada a retrodoação do átomo de Au para a molécula devido a sobreposição do orbital LUMO da molécula com os orbitais d completos dos átomos de Au.

A região de ganho de carga na molécula de CO é devida a retrodoação dos átomos de Au para o orbital LUMO 1π antiligante, isso causa um aumento da distância interatômica da molécula devido ao caráter antiligante deste orbital. Portanto a distância interatômica da molécula na fase gasosa que é $1,16 \text{ \AA}$ passa a ser $1,19 \text{ \AA}$ quando adsorvida. Isso pode ser visualizado na Fig. 3.1, onde a distância das ligações das moléculas de CO estão inseridas acima desta.

Notamos ainda que a energia de adsorção da molécula na CAL é maior que nas pontas. A pequena diferença no valor da energia de adsorção para o caso II com relação aos casos I e V se deve a fatores geométricos. No caso II a molécula adsorvida está sob tensões distintas das pontas com configurações diferentes, que causa a leve diminuição da energia.

Na Fig. 3.2 estão apresentadas as densidades de estados dos átomos da molécula de CO e dos ouros ligados a ela para o caso I. Nos painéis inferiores estão as linhas da densidade de carga para o respectivo intervalo indicado na densidade de estados.

Os átomos de ouro do NF não ligados a molécula de CO permanecem com a densidade

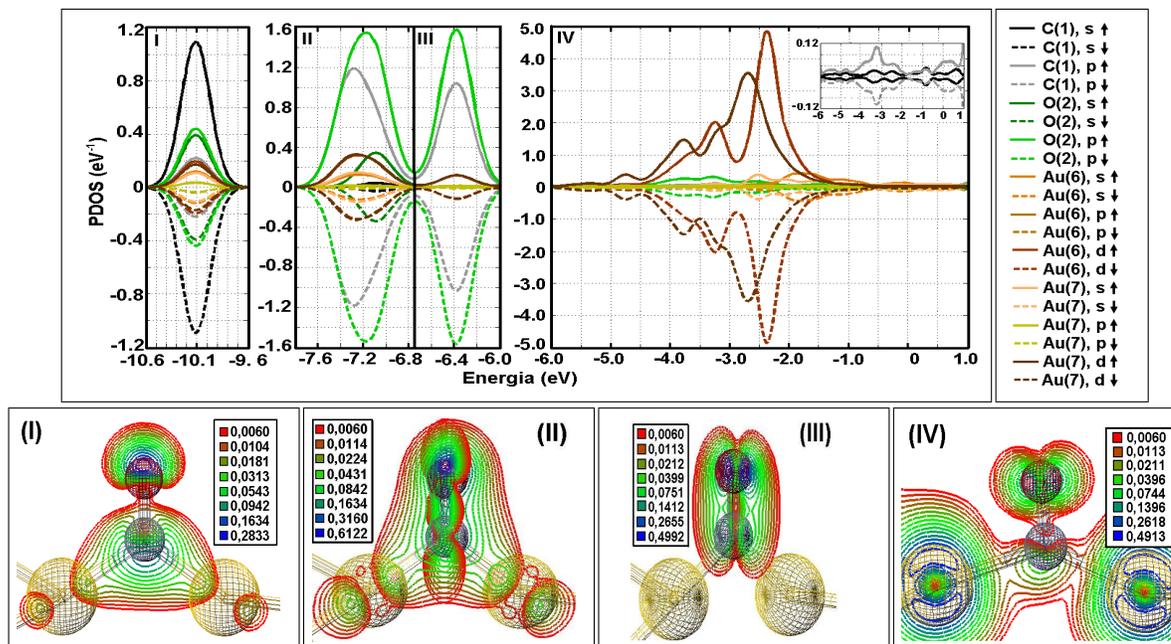


Figura 3.2: Densidade de estados e as linhas de densidade de carga de uma molécula de *CO* adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 3 átomos de um NF assimétrico relaxado (Estrutura I da Fig. 3.1).

de estados bastante similar com os respectivos átomos do NF puro, portanto não são explicitados. Somente os átomos de Au ligados à molécula apresentam alteração na densidade de estados com relação ao sistema puro.

A escala em y da Fig. 3.2 não é a mesma em todos os intervalos. Nos intervalos I, II e III a escala foi diminuída a fim de se visualizar as contribuições dos átomos de Au que são bastante tênues. No intervalo IV a caixa inserida se refere a densidade de estados para o átomo de carbono, no mesmo intervalo de energia desta caixa, ou seja, no intervalo de [-6.0 1.0] eV.

Na densidade de estados para o nível eletrônico do intervalo I observamos a contribuição dos orbitais *s* e *p* para os átomos de carbono e de oxigênio, sendo a contribuição para o átomo de carbono a mais proeminente, e a contribuição dos orbitais *s* e *d* dos átomos de Au.

Na representação da densidade eletrônica espacial local podemos identificar a forma dos orbitais moleculares para cada um dos níveis eletrônicos. No intervalo I visualizamos que o orbital molecular da molécula de *CO* possui o caráter semelhante ao orbital 2σ ligante da molécula no estado gasoso. Nesse intervalo o átomo de carbono e os átomos de ouro vizinhos têm um orbital molecular ligante do tipo σ . Portanto através da informação obtida pela densidade de estados projetada e da densidade de estados local sabemos que existe uma ligação (orbital molecular ligante) entre o átomo de carbono e o de oxigênio do tipo σ_{sp-sp} e entre o átomo de carbono e os de ouro do tipo σ_{sp-sd} .

A densidade de estados no intervalo II apresenta contribuição do orbital s e do orbital p para os átomos de carbono e de oxigênio e contribuições dos orbitais s e d de ambos os átomos de Au. Para a contribuição do orbital p verificamos a colaboração de duas componentes, uma na direção x e a outra na direção z , desta forma temos uma hibridização do tipo sp_2 para os átomos da molécula.

Constatamos na densidade eletrônica espacial local que o orbital molecular entre os átomos da molécula de CO é análogo a sobreposição de dois orbitais moleculares da molécula no estado gasoso: do orbital 3σ que possui hibridização sp e do orbital 1π paralelo ao plano da página. Nesse intervalo as ligações entre C-Au são do tipo σ_{sd-sp_2} , que correspondem a doação dos dois elétrons do orbital não ligante de maior energia da molécula para o metal.

No intervalo III existe contribuição somente dos orbitais p dos átomos da molécula de CO e do orbital d dos átomos de Au. O orbital molecular da molécula de CO no intervalo III possui a mesma forma do orbital 1π ligante na direção perpendicular ao plano da página da molécula no estado gasoso. Nesse intervalo a densidade de carga para os átomos de ouro é tênue e se encontra centralizada nos próprios átomos.

O orbital da molécula de CO preenchido pela retrodoação dos átomos de Au está no intervalo IV, onde vemos a contribuição de estados que antes estavam acima da energia de Fermi. A forma do orbital neste intervalo se assemelha a sobreposição dos orbitais LUMO 1π antiligante na direção perpendicular e paralela ao plano da página da molécula no estado gasoso.

Os casos II, IV e V exibem a densidade de estados e a de carga semelhantes a do caso I, devido a isso apresentamos somente o gráfico para o caso I, sendo os demais colocados no apêndice A. Ocorre apenas uma pequena diferença no intervalo II para os dois últimos casos. Nesse intervalo a densidade de estados é a justa sobreposição de dois orbitais para o caso I, porém para os casos IV e V a sobreposição não é exata, sendo subdividida em duas regiões com energias próximas. No intervalo II para o caso IV observamos o orbital 1π paralelo ao plano da página em energia ligeiramente menor do que a do orbital HOMO 3σ . No caso V esta ordem é invertida.

A configuração III da Fig. 3.1, onde a molécula está adsorvida na ponta assimétrica do NF, possui a menor energia de adsorção. A densidade de estados e de carga do caso III está mostrada na Fig. 3.3. As regiões denominadas como I, III e IV são equivalentes a dos casos anteriores, com a densidade de estados e de carga similares, por isto na Fig. 3.3 é mostrado somente o intervalo II.

Devida a similaridade das densidades de carga para cada intervalo entre os vários casos, representamos os demais casos pela iso-superfície de carga de $0,006 eV/\text{Å}$, por meio da qual podemos visualizar melhor o formato tridimensional dos orbitais.

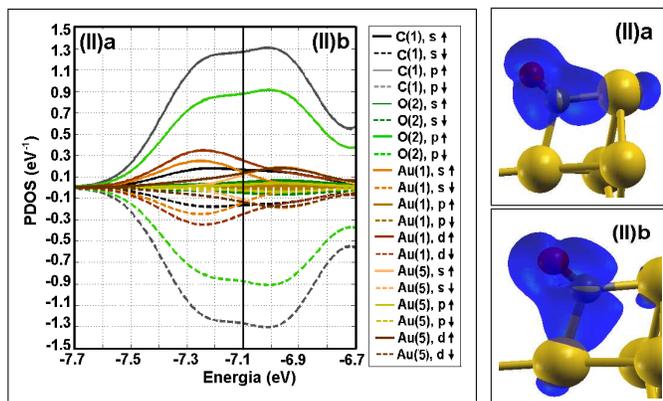


Figura 3.3: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de CO adsorvida na ligação entre a CAL de 3 átomos e a ponta assimétrica de um NF assimétrico relaxado (configuração III da Fig. 3.1).

O intervalo II da Fig. 3.3 é composto por dois conjuntos de picos muito próximos, mas não perfeitamente sobrepostos. A densidade de carga para todo este intervalo, contendo estes dois conjuntos de picos, é semelhante aos casos vistos anteriormente. Cada conjunto de picos tem contribuições dos orbitais s e p , no primeiro temos contribuição predominante do orbital p_z e no segundo contribuição predominante do orbital p_x . No gráfico da densidade de carga visualiza-se que cada um dos intervalos é responsável pela ligação da molécula com um dos átomos de ouro vizinhos nas respectivas direções x e z com orbitais com forma semelhantes.

Em síntese quando a molécula de CO é adsorvida entre dois átomos de Au no NF ocorrem as seguintes alterações na sua estrutura eletrônica com relação ao seu estado gasoso: o preenchimento do orbital LUMO e a sobreposição dos orbitais 3σ e 1π paralelo ao plano da página devido a abertura dos níveis de energia dos orbitais 1π . A sobreposição dos orbitais no intervalo II apresenta hibridização sp_2 para a molécula de CO , que foi inferida pela observação da geometria otimizada.

Foram realizados cálculos de otimização de geometria introduzindo a molécula perpendicularmente a CAL na ligação próxima da ponta simétrica, alterando a distância com relação a esta de $1,0 \text{ \AA}$ para: $1,5$; $2,0$; $3,0$ e $3,2 \text{ \AA}$. Em todos estes casos a molécula foi adsorvida, sem nenhuma diferença da estrutura final otimizada do caso I da Fig. 3.1. A molécula de CO não demonstrou nenhuma barreira para a sua adsorção no NF, apresentando interação com o NF até a distância de $3,2 \text{ \AA}$.

Com o intuito de verificar se o tamanho da CAL (quantidade de átomos) influencia de alguma forma um dado sítio de adsorção, realizamos a análise de sítios de adsorção similares aos estudados para um NF com CAL maior e ainda realizamos a análise de novos sítios.

3.1.2 Adsorção em um nanofio com CAL de 4 átomos

Analizamos sítios de adsorção análogos aos anteriores e novos para um nanofio (NF) com cadeia atômica linear (CAL) de 4 átomos. Para este cálculo utilizamos uma estrutura previamente otimizada de um NF assimétrico com CAL de 4 átomos, cuja distância interatômica é de 2,77 Å. Foram estudadas as 5 configurações mostradas na Fig. 3.4.

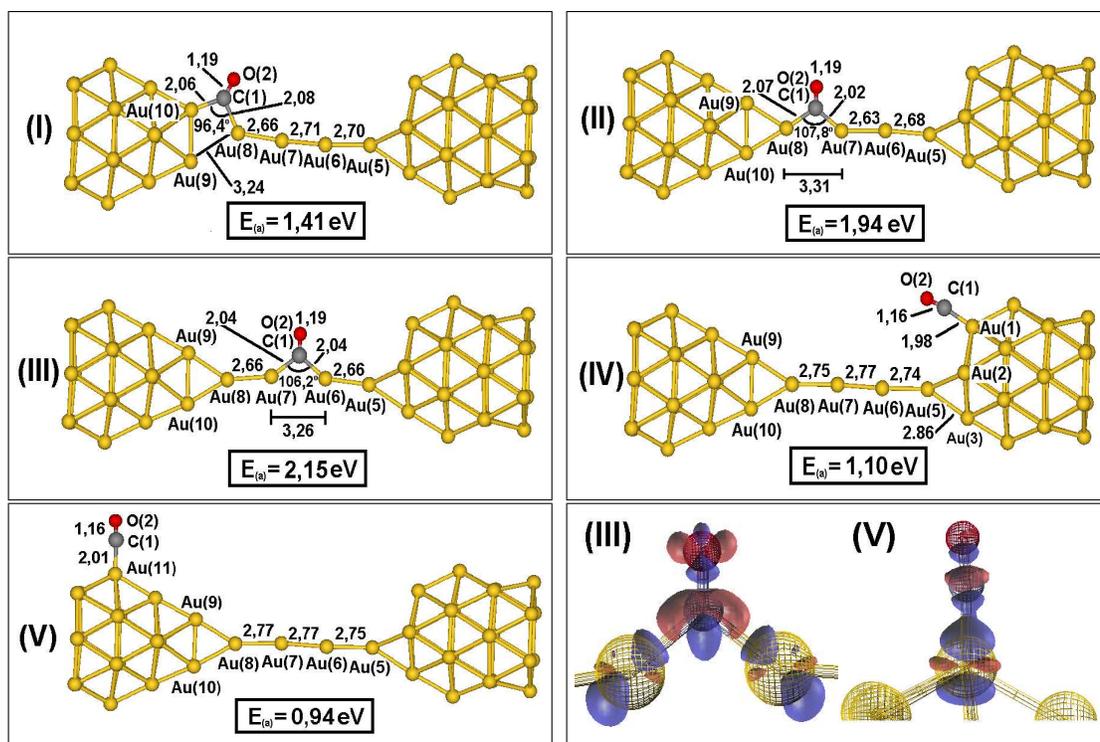


Figura 3.4: Geometria otimizada da adsorção de uma molécula de CO em um NF assimétrico com CAL de 4 átomos em cinco sítios de adsorção diferentes e no painel inferior direito a diferença densidade de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV/\text{Å}}$ para os casos III (esquerda) e V (direita).

As diferenças de densidade de carga para os casos I, II e III são extremamente parecidas entre si, por essa razão demonstramos somente a diferença de densidade de carga da configuração de maior energia de adsorção que é o caso III no painel inferior direito da Fig. 3.4.

Além disto, as densidades de estados e de cargas dos casos I, II e III da Fig. 3.4 para o NF com CAL de 4 átomos são análogas a dos casos I, II, III e IV da Fig. 3.1 para o NF com CAL de 3 átomos, e portanto estão inseridas no apêndice A. Pela comparação dos sítios de adsorção do NF com CAL de 3 átomos com os sítios de adsorção do NF com CAL de 4 átomos verificamos que a quantidade de átomos na CAL não gera diferença na estrutura eletrônica e nem na configuração otimizada da molécula adsorvida.

Os casos IV e V da Fig. 3.4, onde a molécula está ligada a apenas um átomo de

Au, apresentam geometrias distintas das anteriores. A diferença de densidade de carga de ambos os casos são semelhantes entre si e portanto mostramos somente a do caso V no painel inferior direito da Fig. 3.4. Observamos nestes casos também o comportamento de retrodoação: o orbital d do átomo de Au(11) perdeu concentração de carga devido a doação de carga para o orbital LUMO da molécula de CO , que compartilhou os elétrons do orbital 3σ com o metal.

A energia de adsorção para os casos IV e V em que a molécula de CO está adsorvida em um átomo de Au é menor que para dos casos I, II e III em que a molécula de CO está adsorvida entre dois átomos de Au. Além disso, a energia de adsorção na ligação central da CAL apresenta a maior energia de adsorção para os casos da molécula adsorvida entre dois átomos de Au. Concluimos então que o sítio mais favorável para adsorção da molécula de CO é a ligação central da CAL.

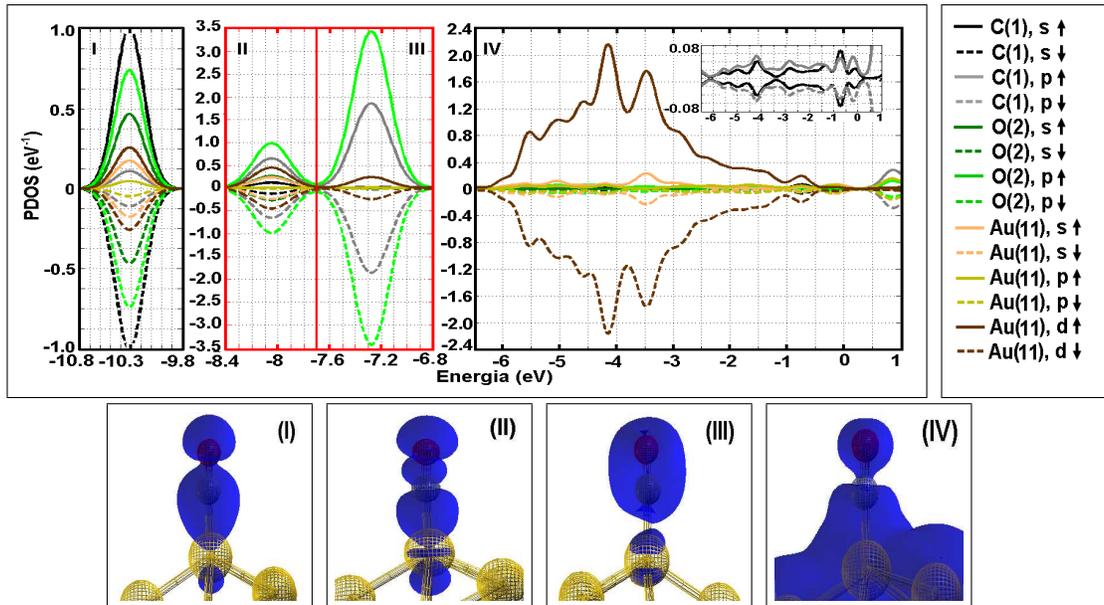


Figura 3.5: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ da molécula de CO adsorvida em um átomo de Au da ponta simétrica de um NF assimétrico comprimido com CAL de 4 átomos (configuração V da Fig. 3.4).

Mostramos na Fig. 3.5 a densidade de estados e de carga para a molécula ligada a apenas um átomo de Au na configuração V, a da configuração IV está inserida no apêndice A. Os intervalos que representam resultados distintos dos anteriores na Fig. 3.5 é o II e III, dos quais discorreremos. No intervalo II observamos a contribuição dos orbitais s e p (p_y e p_z) dos átomos da molécula e dos orbitais s e d dos átomos de Au. No intervalo III observamos somente a contribuição dos orbitais p da molécula e d dos átomos de Au. Visualizamos no intervalo II que o orbital molecular entre os átomos da molécula se assemelha a do orbital 3σ e o orbital molecular entre o átomo de carbono e o átomo de Au é do tipo σ ligante.

O nível eletrônico no intervalo III não apresenta ligação entre o átomo de carbono e o átomo de Au, sendo a densidade de carga do átomo de ouro centralizada neste. Já o orbital molecular entre os átomos de carbono e oxigênio se assemelha a sobreposição dos orbitais 1π paralelo e perpendicular ao plano da página da molécula de CO no estado gasoso.

A diferença básica da adsorção da molécula de CO em um átomo (como visto nas configurações IV e V da Fig. 3.4) ao invés de entre dois átomos de Au (como visto nas configurações I, II e III da Fig. 3.4) é que no primeiro caso não ocorre a abertura dos níveis de energia dos orbitais 1π paralelo e perpendicular ao plano da página.

Pelo fato da densidade de estados e de carga da molécula adsorvida na ligação central e na ligação próxima de uma das pontas da CAL não destoarem entre si, consideramos que a maior estabilidade do sítio de adsorção (maior energia de adsorção) na ligação central deveria ser causada por fatores geométricos. Nessa configuração o átomo de carbono pode empurrar os átomos de Au vizinhos, abrindo mais espaço para sua adsorção. Uma vez que a maior estabilidade deste sítio estivesse vinculada a fatores geométricos, o estresse sob o qual NF é submetido seria um fator influenciador.

Com a finalidade de estudar a estabilidade deste sítio de adsorção sob diferentes tensões na presença de uma molécula de CO , introduzimos a molécula de CO à distância de 1,00 Å acima da ligação central de um NF de Au puro com outras duas distâncias interatômicas na CAL, sendo estas de 2,83 Å e de 2,90 Å. Denominaremos a partir deste ponto de não estressado e estressado os NFs dopados que utilizaram estruturas do NF puro com distâncias interatômicas na CAL de 2,83 Å e de 2,90 Å, respectivamente. Verificamos a adsorção da molécula em ambos os casos, com as geometrias otimizadas similares ao caso anterior, onde a molécula foi adsorvida na ligação central de um NF de Au puro cuja distância interatômica da CAL era de 2,77 Å, como podemos ver na Fig. 3.6.

A principal alteração visualizada na configuração entre essas estruturas foi o aumento da distância entre os átomos de ouro ligados a molécula relacionado a abertura do ângulo entre as ligações Au-C de $106,2^\circ$ para $123,7^\circ$. As ligações da CAL vizinhas a ligação dopada também se distendem, mas proporcionalmente menos que a ligação dopada.

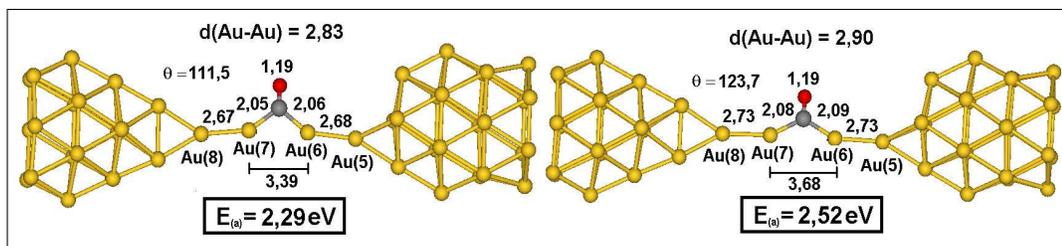


Figura 3.6: Geometria otimizada da adsorção de uma molécula de CO na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico não estressado (painel esquerdo) e estressado (painel direito).

Observamos um aumento da energia de adsorção de 2,15 eV para 2,52 eV devido a abertura do ângulo entre as ligações Au(6)-C(1) e Au(7)-C(1). A densidade de estados e de carga das três estruturas são similares entre si, demonstrando que o aumento da energia não é devido a alguma alteração da sua estrutura eletrônica. Dessa forma verificamos que a estabilidade relativa de um sítio de adsorção na CAL é maior quando o NF está sob maior tensão.

Concluimos então que existem dois fatores que influenciam para que um sítio se torne mais favorável, ou seja, com maior energia de adsorção: (i) a molécula se ligar a dois átomos de Au e (ii) a flexibilidade de mover os átomos ligados à molécula. O último fator é sempre satisfeito em estruturas unidimensionais como a CAL do NF, mas nem sempre em estruturas como nano-aglomerados. Isto demonstra que a CAL é energeticamente mais favorável para a adsorção da molécula de *CO*.

Consideramos essencial verificar se o efeito térmico produz alguma nova informação sobre a adsorção da molécula de *CO*, como por exemplo, uma geometria intermediária de adsorção.

3.1.3 Reatividade em temperaturas não nulas

Com o intuito de conferir se em temperatura não nula a geometria de uma molécula adsorvida se compara a obtida em otimização da geometria, realizamos cálculos do ataque de molécula de *CO* em dinâmica molecular *ab initio* (DMAI) às temperaturas de 100 K, 200 K e 300 K, com reescalonamento (CR) e sem reescalonamento (SR) da temperatura. Pela expressão "ataque de uma molécula de *CO*" queremos dizer que após um tempo de termalização do sistema a velocidade do centro de massa da molécula foi direcionada a uma ligação da cadeia atômica linear (CAL) do nanofio (NF), mas seu módulo foi mantido constante.

Nas simulações de DMAI utilizamos a geometria previamente otimizada de um NF simétrico com CAL de 4 átomos, cuja a distância interatômica é de 2,80 Å.

Os comportamentos foram semelhantes entre si em todos os casos estudados: a molécula forma uma ligação com um dos átomos da CAL e depois com outro, dando início ao aumento da distância entre os átomos de Au e então é completamente adsorvida. Constatamos então uma configuração intermediária à completa adsorção. A molécula permaneceu neste estado instável alguns instantes, e em alguns casos chegou a se desligar mas tornou a ser re-adsorvida. Os gráficos da variação dos parâmetros durante o tempo de simulação estão presentes no apêndice B. Apesar da configuração da molécula adsorvida em apenas um átomo de Au da CAL linear ser instável, ela é observada nas simulações em temperatura não nula.

Foi observada uma diminuição em torno de 2,3 eV da energia configuracional devido a completa adsorção da molécula de CO . Os valores da diminuição configuracional do sistema mencionados são relativos aos cálculos com reescalonamento da temperatura. Apesar do cálculo com e sem reescalonamento apresentarem o mesmo comportamento, o cálculo sem reescalonamento não apresentou uma perda de energia associada a fase de aproximação.

As distâncias médias encontradas em DMAI são parecidas com as distâncias obtidas nos cálculos de otimização de geometria, isso pode ser conferido comparando as distância apresentadas nas Figs. 3.4 e 3.6 com os valores apresentados Tab. 3.1 para o caso das simulações à temperatura de 300 K. Inserimos as distâncias médias dos demais casos no apêndice B. Este resultado reforça a convicção de que a configuração encontrada em otimização de geometria é a mais estável.

300K						
Aproximação						
	CO-Au(6-7)	C-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)	
CR	9,5-5,5	1,16	2,76	2,75	2,82	
SR	9,5-5,5	1,16	2,78	2,80	2,80	
Reação						
	C-Au(6)	C-Au(7)	C-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)
CR	2,11	2,13	1,20	2,69	3,38	2,63
SR	2,19	2,16	1,20	2,64	3,54	2,64

Tabela 3.1: Síntese do valor médio das distâncias (Å) da simulação de DMAI da adsorção de uma molécula de CO em um NF simétrico com CAL de 4 átomos à temperatura de 300 K, com reescalonamento (CR) e sem reescalonamento (SR).

Para simulações com reescalonamento da temperatura notamos a partir da distância de 5,0 Å uma ligeira diminuição da energia potencial configuracional relacionada somente a aproximação da molécula ao NF, antes mesmo da ligação dessa com um átomo de Au da CAL. Entendemos que vinculada a perda de energia configuracional no intervalo de aproximação está a perda de energia cinética do sistema, relacionada com o refreamento da velocidade da molécula de CO . Isso pode parecer conflitante, mas pode ser esclarecido da seguinte maneira: considerando que a molécula perde energia potencial na aproximação, a energia cinética deveria aumentar, sendo observada através do aquecimento do sistema, contudo uma vez que introduzimos um dissipador quase instantâneo de energia, o reescalonamento da temperatura, a energia cinética adquirida se perde.

Confirmamos que o refreamento da velocidade da molécula de CO ocorre através da análise da velocidade do centro de massa da molécula. Ambos os casos apresentam um forte aumento da velocidade do centro de massa com a aproximação da molécula do NF, contudo este aumento é mais proeminente nas simulações sem reescalonamento do que com

reescalonamento. Baseados nessa constatação percebemos que o NF demonstra interação atrativa pela molécula de CO a partir da distância de $5,0 \text{ \AA}$.

O fato da simulação com reescalonamento refrear a molécula pela perda quase instantânea de energia pode não ser vantajoso, pois a velocidade com que a molécula está quando se aproxima pode implicar na reação, por essa razão realizamos o cálculo sem o reescalonamento da temperatura. Nos cálculos sem reescalonamento da temperatura visualizamos que a energia configuracional do sistema só diminui quando ocorre a adsorção completa da molécula, ou seja, não ocorre a diminuição da velocidade do centro de massa da molécula de CO na aproximação.

O módulo da velocidade do centro de massa da molécula ao atingir ao NF nos cálculos sem o reescalonamento não influencia a adsorção, mas implica em a molécula ser expelida e readsorvida antes da completa adsorção.

Nas simulações sem reescalonamento quando a molécula se adsorve observamos um aumento na temperatura relacionado a diminuição da energia configuracional do sistema. Apesar da simulação de DMAI sem o reescalonamento ter sido iniciada à temperatura de 300 K , após a reação obtemos um NF dopado à temperatura de 500 K . Continuamos a simulação após a reação por mais de 14 ps e a molécula permaneceu aderida mesmo com a alta agitação térmica dos átomos. Percebemos através disso que a adsorção da molécula de CO é robusta em altas temperaturas.

Das simulações de DMAI observamos dois pontos importantes: o sítio de adsorção na ligação central da CAL permanece estável em altas temperaturas e que a configuração da molécula adsorvida em apenas um átomo de Au da CAL ocorre.

As nossas análises nessa seção nos forneceram os seguintes resultados em síntese: o sítio mais estável para adsorção da molécula de CO é na ligação central da CAL, onde se observa a abertura dos níveis de energia dos orbitais 1π paralelo e perpendicular ao plano da página; quanto maior o estresse que submetemos o NF maior será a estabilidade dos sítios de adsorção na CAL e a configuração da molécula aderida a apenas um átomo da CAL ocorre apesar de ser instável.

Outro dopante molecular que demonstra propriedades interessantes quando adsorvido na CAL é a molécula de oxigênio. A presença deste dopante em um NF de Au tem a propriedade de alterar de estado condutor a um estado isolante quando tensionado [59]. Já na sua forma atômica se sabe que essa impureza produz ligações mais resistentes a quebra [64]. Por isso é importante o estudo da reatividade da molécula de O_2 no NF e como veremos no próximo capítulo, a possibilidade da molécula de O_2 adsorvida no NF reagir com outra molécula e assim obter uma impureza atômica no NF.

3.2 Molécula de O_2

Com intuito de analisar a reatividade de um nanofio (NF) de Au na presença de uma impureza molecular de O_2 , introduzimos a molécula na vizinhança do NF em várias posições e verificamos se esta adsorvia através da otimização da sua geometria.

Uma vez que um dado sítio de adsorção permanece com as mesmas características independentemente da quantidade de átomos que a cadeia atômica linear (CAL) do NF é constituída, como vimos para o caso anterior, iniciamos o estudo de sítios de adsorção diretamente para um NF com CAL de 4 átomos. Apresentados no apêndice C o estudo da adsorção para um NF com CAL de 3 átomos, pois esse possui resultados similaridades aos encontrados em um NF com CAL de 4 átomos.

Devido a vasta quantidade de informações a serem analisadas a respeito da adsorção da molécula de O_2 em NFs, dividiremos essa seção em três partes relacionadas aos três tipos de configurações de sítio de adsorção da molécula obtidas.

3.2.1 Adsorção nas pontas do nanofio

A primeira região do nanofio (NF) que investigamos se possuía reatividade a uma molécula de O_2 foi acima dos átomos das pontas do NF próximos da cadeia atômica linear (CAL), estes átomos de Au possuem uma configuração eletrônica semelhante a de nanoaglomerados. A estrutura utilizada para o cálculo foi de um NF assimétrico com CAL de 4 átomos cujas distâncias interatômicas eram de 2,90 Å. As configurações dos sítios de adsorção são ilustradas na Fig. 3.7.

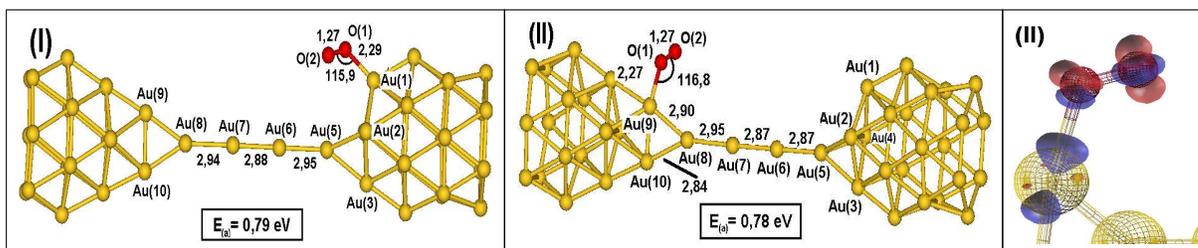


Figura 3.7: Geometria otimizada (painéis a esquerda) de um sistema composto por uma molécula de O_2 adsorvida na ponta assimétrica (I) e simétrica (II) de um NF assimétrico estressado com CAL de 4 átomos. No painel a direita está a diferença da densidade de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV \AA}$ para a configuração II.

As geometrias otimizadas para este tipo de sítio de adsorção mostra a molécula ligada a apenas um átomo de Au. Os dois sítios de adsorção I e II são similares em sua geometria final, em ambos os casos o comprimento da ligação da molécula de O_2 fica em torno de 1,27 Å, formando um ângulo de 116° entre a molécula e a ligação do oxigênio com o átomo de Au.

No painel à direita na Fig. 3.7 está a diferença de densidade de carga para o sistema otimizado do caso II, sendo a diferença de densidade de carga para o caso I idêntica. Visualizamos nesta figura que houve um perda de carga no orbital d do átomo de Au(9) na direção da ligação, demonstrando que houve uma doação de carga do metal para a molécula. Visualiza-se também a aquisição de uma maior concentração de carga na região em formato de anel no átomo O(1) e um ganho no átomo O(2) nas laterais na direção do plano da página com formas semelhantes ao orbital HOMO da molécula na fase gasosa. A forma das regiões de ganho de elétrons na molécula demonstram que é o orbital HOMO semi-preenchido desta que recebe as cargas provenientes do metal. Esta doação é a geradora do aumento da distância interatômica entre os oxigênios devido ao caráter antiligante deste orbital.

A molécula apresenta também regiões de perda de carga, essas regiões estão relacionadas a redistribuição de carga ocasionada pela diferente hibridização assumida pelos orbitais para se ligar ao átomo de Au. Este rearranjo fortalece a característica antiligante do orbital HOMO da molécula.

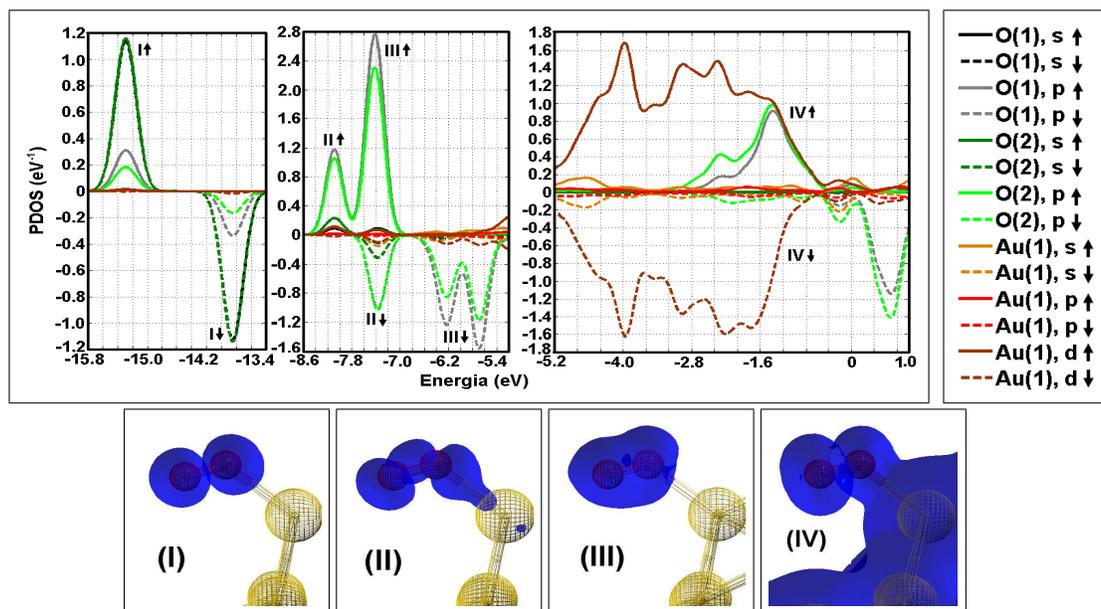


Figura 3.8: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ponta de um NF assimétrico estressado na configuração II da Fig. 3.7.

Visto que os sistemas mostrados na Fig. 3.7 são equivalentes, apresentamos a densidade de estados somente para o caso I na Fig. 3.8 e para o caso II inserimos no apêndice C. Visualizamos a existência de estados eletrônicos somente para os átomos da molécula no intervalo I. Neste intervalo o orbital molecular entre os oxigênios é do tipo σ antiligante, mantendo a forma aproximada do orbital molecular 4σ antiligante da molécula de oxigênio

no estado gasoso.

A densidade de estados apresenta interação entre a molécula e os átomos de Au no intervalo II. Neste intervalo o orbital molecular entre os átomos da molécula de O_2 é análogo ao orbital 5σ na molécula de O_2 na fase gasosa. A ligação entre o oxigênio e os átomos de Au é do tipo σ com contribuições dos orbitais s e d do átomo de Au e dos orbitais s e p para o átomo de oxigênio, com a predominância dos estados dos átomos de oxigênios.

No nível eletrônico do intervalo III visualizamos somente contribuições significativas dos orbitais p dos átomos de oxigênio, portanto não há interação entre o oxigênio e o metal. O orbital molecular entre os átomos O-O neste intervalo é semelhante a sobreposição dos orbitais 1π paralelo e perpendicular ao plano da página da molécula de O_2 no estado gasoso.

Outro nível eletrônico na densidade de estados que demonstra a existência de interação entre o oxigênio e o átomo de Au é o intervalo IV. Através da densidade de carga deste intervalo observamos que há uma ligação entre a molécula e os átomos de Au. Essa ligação é devida a sobreposição do orbital atômico p da molécula de CO e do orbital atômico sd dos átomos de ouro. O orbital molecular entre os átomos de oxigênio no intervalo IV é semelhante ao orbital 2π antiligante, com a contribuição de *spin up* totalmente preenchida e a contribuição de *spin down* parcialmente preenchida.

A configuração geométrica e a densidade de estados encontradas nestes casos são similares a da adsorção da molécula de O_2 na ponta de um nanoaglomerado de 6 átomos de Au em forma de triângulo neutro e carregado negativamente como citado na referência [5]. As energias de adsorção por nós encontradas para o caso acima apresentam valores próximos a do sistema carregado negativamente da referência [5], que foi de 1,06 eV. Considerando que nanoaglomerados carregados negativamente demonstram sítios de adsorção com maior estabilidade do que neutros (a energia de adsorção para o nanoaglomerado neutro era de 0,5 eV), os sítios de adsorção no NF com a configuração da Fig. 3.7 tem estabilidade equivalente ao sítio de adsorção mais estável da estrutura triangular de 6 átomos da referência [5].

A segunda região para a qual analisamos a reatividade da molécula de O_2 foi a ligação central da CAL. Estudamos ainda a estabilidade relativa deste tipo de sítio de adsorção com relação ao estresse do NF.

3.2.2 Adsorção na ligação central da cadeia atômica linear

Inserimos a molécula de O_2 perpendicularmente a direção da cadeia atômica linear (CAL) à distância de 1,00 Å, acima da ligação central de um nanofio (NF) assimétrico sob três tensões diferentes. Utilizamos no cálculo a estrutura de um NF assimétrico com CAL de 4 átomos que apresentava a distância média entre os átomos da CAL com os valores de: 2,77 Å, 2,83 Å e 2,90 Å sendo denominados de relaxado, não estressado e estressado,

respectivamente.

Em todos os casos a molécula adsorveu, estes sítios de adsorção apresentam as configurações mostradas na Fig. 3.9. Observamos em todas as geometrias otimizadas que apenas um dos átomos da molécula de O_2 se liga a dois átomos de Au e apresenta um aumento de cerca de $0,3 \text{ \AA}$ no comprimento de ligação da molécula de O_2 .

A molécula de O_2 adsorvida na ligação central da CAL tem o seu comprimento de ligação maior do que nos casos onde a molécula está adsorvida na ponta, porque no primeiro caso a molécula recebe elétrons de dois átomos de Au.

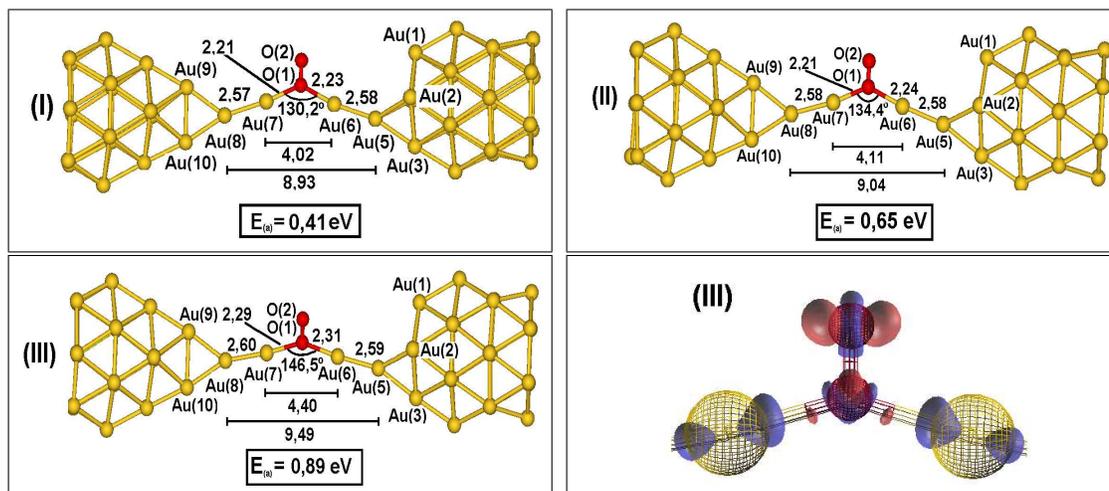


Figura 3.9: Geometria otimizada e diferença da densidade de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ \AA}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico (I) relaxado, (II) não estressado e (III) estressado.

O parâmetro configuracional que mais se altera entre o caso relaxado I para o estressado III da Fig. 3.9 é o ângulo de ligação Au(7)-O(1)-Au(6) que aumenta em até 15° causando o aumento do comprimento da ligação Au-CO-Au em $0,38 \text{ \AA}$.

Notamos que as energias de adsorção aumentam quanto maior o estresse a que o NF é submetido, reproduzindo o mesmo resultado obtido na adsorção de CO , quanto mais tensionado o NF mais favorável se torna os sítios de adsorção na CAL.

Devido a pequena energia de adsorção para estruturas relaxadas, e conseqüentemente menor estabilidade, resolvemos analisar ainda se o NF continuava a demonstrar reatividade quando comprimido, com distâncias interatômicas da CAL menores que $2,65 \text{ \AA}$. A molécula de O_2 apesar de ser introduzida a distância de apenas $1,00 \text{ \AA}$ acima da CAL não adsorveu no NF e foi imediatamente expelida. Portanto a molécula de O_2 só adsorve no NF se houver a condição favorável: espaço. O estresse sob o qual o NF é submetido faz mais do que influenciar na estabilidade de um sítio existente, gera a possibilidade das ligações da CAL se tornarem um.

No painel direito da Fig. 3.9 é apresentada a diferença da densidade de carga somente

para o caso I, os demais casos possuem uma configuração idêntica. Reconhecemos nesta figura um comportamento semelhante ao caso anterior, ocorre uma doação do metal para a molécula e uma redistribuição de carga na molécula. Contudo neste caso ambos os átomos de Au ligados a molécula cedem carga para esta.

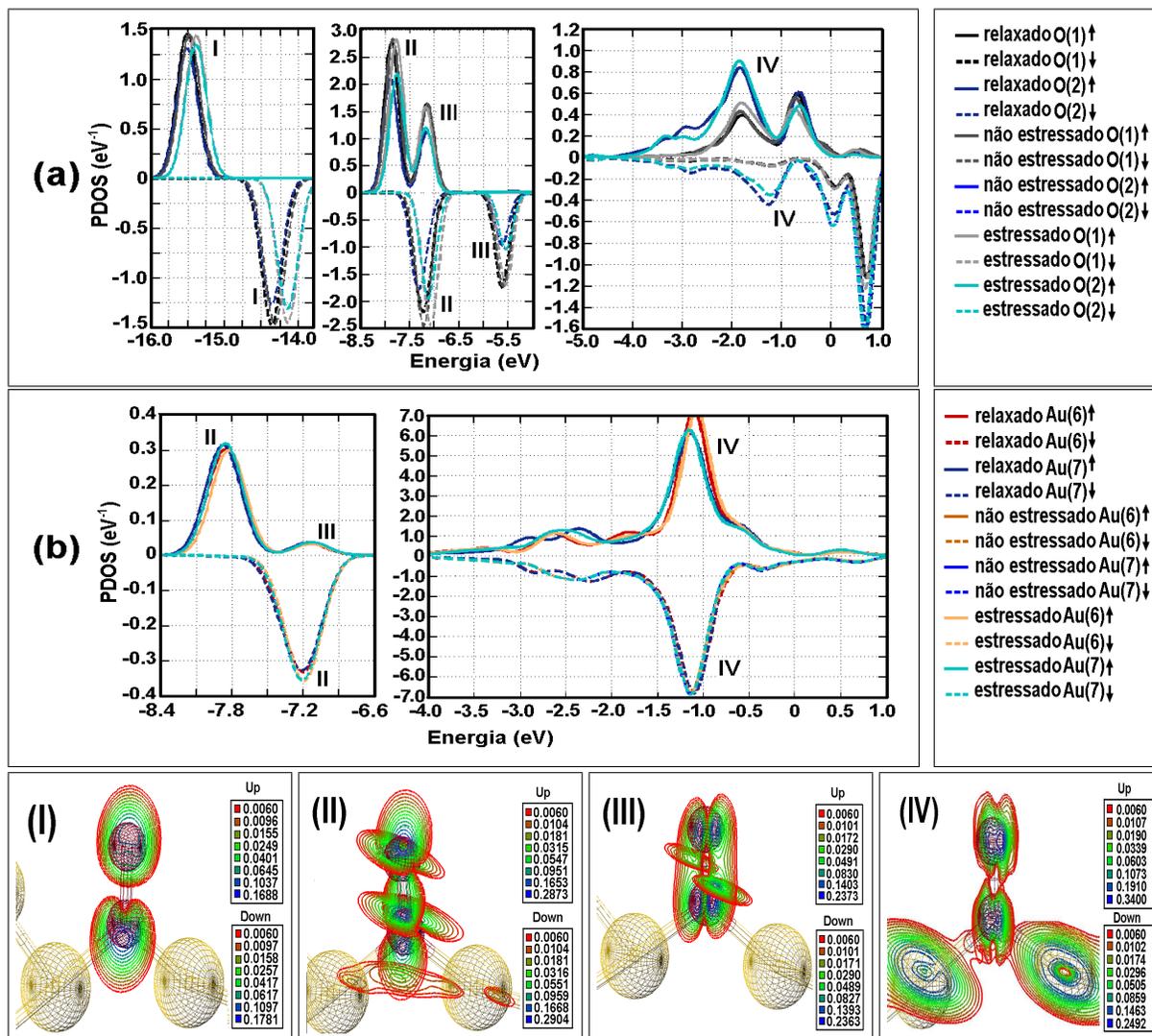


Figura 3.10: Densidade de estados total de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado, não estressado e estressado. Os painéis inferiores apresentam as linhas de densidade de carga para o caso I.

Na Fig. 3.10 está apresentada a densidade de estados da soma de todas contribuições de momento angular para uma molécula de O_2 adsorvida na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF relaxado, não estressado e estressado. Estas demonstram as contribuições para cada componente de *spin* defasadas.

Através da avaliação desse gráfico percebe-se que houve pouca alteração na densidade de estados dos átomos com relação ao estresse causado pela distensão. Ocorreu apenas um

leve deslocamento em direção a energia de Fermi. A forma dos orbitais moleculares em cada uma das regiões permanece também a mesma para os diferentes comprimentos do NF, por essa razão apresentamos somente as densidades de carga para o caso I na parte inferior da Fig. 3.10.

Uma vez que a densidade de estados da molécula adsorvida não se altera devido o NF estar relaxado ou estressado, o aumento do valor da energia de adsorção da molécula de O_2 está relacionado a fatores geométricos. A possibilidade em comprimir as ligações vizinhas para distender a ligação onde é inserida é o fator determinante para este aumento.

Os intervalos I e IV da densidade de estados apresentam a mesma estrutura eletrônica do caso anterior e portanto não serão novamente detalhados. Por meio da análise da densidade de estados verificamos que o intervalo II apresenta estados tanto para a molécula como para os átomos de ouro Au(6) e Au(7). Neste intervalo o orbital molecular da molécula de O_2 é análogo a sobreposição de dois orbitais ligantes da molécula de O_2 no estado gasoso, sendo o primeiro o orbital 5σ e o segundo o orbital 1π paralelo ao plano da página. O orbital molecular entre o oxigênio e os átomos de Au é do tipo σ . Nesse intervalo para NF relaxado o átomo O(1) apresenta contribuições dos orbitais s , p_y e p_z em energias ligeiramente menores que a contribuição do orbital p_x , mas muito próxima desta, indicando uma hibridização do tipo sp_3 . Contudo a contribuição do p_y 'e bem menor que a dos outros dois e deixar de existir nos casos não estressado e estressado para o átomo O(1) no intervalo II.

Evidenciamos no intervalo III a existência de estados p dos átomos de oxigênio somente. A densidade de estados local para este intervalo aponta que um orbital molecular entre os átomos O-O é semelhante ao orbital 1π perpendicular ao plano da página da molécula de O_2 no estado gasoso.

À vista disso, discernimos na análise da adsorção da molécula de O_2 um comportamento semelhante ao caso da adsorção da molécula de CO , a molécula de O_2 apresenta no intervalo II a sobreposição de um orbital σ e de um π paralelo ao plano da página, ocasionado pela abertura dos níveis de energia de orbitais do tipo π .

Contudo inferimos que a sobreposição dos orbitais da molécula de O_2 com os orbitais dos átomos do metal é bem menor que na adsorção da molécula de CO . Na Fig. 3.11 observamos a densidade de carga na iso-superfície de $0,7 \text{ eV}/\text{Å}$ de uma molécula de CO e de uma molécula de O_2 adsorvidas em um NF relaxado. Uma vez que quanto maior o valor da iso-superfície mais centralizada esta é nos átomos, escolhemos a de maior valor onde ainda se observa interação entre os átomos. Observamos que nesse valor da concentração de carga a molécula de O_2 não demonstra ligação com os átomos de Au, enquanto a molécula de CO ainda demonstra. Então podemos estimar qualitativamente a partir da Fig. 3.11 que a intensidade de ligação da molécula de O_2 com os átomos do metal é mais tênue que

a da molécula de CO .

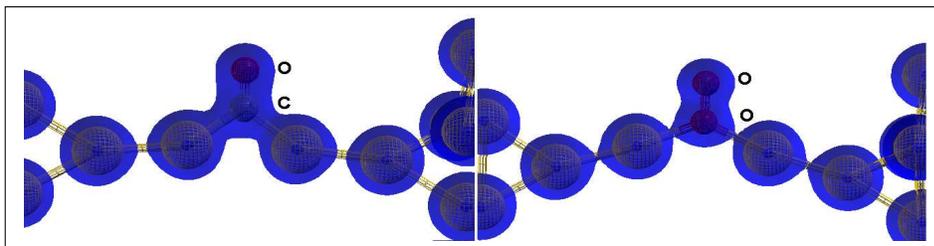


Figura 3.11: Densidade de carga na iso-superfície de $0,7 \text{ eV}/\text{Å}$ para uma molécula de CO (painel esquerdo) e uma de O_2 (painel direito) adsorvida em um NF assimétrico relaxado.

Para verificar se a molécula pode apresentar a configuração de estar adsorvida em apenas um átomo quando introduzida nas proximidades da CAL, introduzimos a molécula de O_2 logo acima do átomo central da CAL e do átomo de Au próximo da ponta simétrica. A molécula foi disposta nas distâncias de $1,50 \text{ Å}$, $2,00 \text{ Å}$ e $2,50 \text{ Å}$.

Em nenhum dos casos analisados a molécula adsorveu no NF, nem mesmo para as distâncias de $1,50 \text{ Å}$ e $2,00 \text{ Å}$, onde havia uma ligação inicial entre a molécula e o NF. Para a distância de $1,50 \text{ Å}$ a força atuante nos átomos aproximados, oxigênio e ouro, são de grande intensidade e diretamente opostas, demonstrando forte tendência do NF em repelir a molécula. Para a distância de $2,00 \text{ Å}$ existe apenas uma pequena interação repulsiva entre a molécula de O_2 e o NF, essa força fará que durante a otimização a molécula seja ligeiramente afastada. Mediante a isso concluímos que a molécula quando introduzida na vizinhança de um sistema de caráter unidimensional com as distâncias interatômicas de $2,77 \text{ Å}$, só adsorve se aproximada entre dois átomos.

Contudo mesmo quando introduzida entre dois átomos de Au da CAL de um NF relaxado, a molécula de O_2 adsorve somente se estiver próxima o suficiente deste. Chegamos a este resultado ao otimizar a geometria de um sistema cuja a molécula foi introduzida à distância de $2,00 \text{ Å}$ de um NF relaxado ($2,77 \text{ Å}$) e de um não estressado ($2,83 \text{ Å}$) e perceber que esta não adsorveu. Para esta distância o NF não possui interação relevante com a molécula. À vista disso, concluímos que uma molécula de O_2 adsorverá na CAL de um NF puro com a distância interatômica variando de $2,77 \text{ Å}$ à $2,83 \text{ Å}$ somente se estiver a uma distância menor que $2,00 \text{ Å}$ na região entre dois átomos de Au.

Contudo para o NF estressado, cuja distância interatômica na CAL é de $2,90 \text{ Å}$, verificamos interação até a distância de $2,00 \text{ Å}$. Se a molécula for introduzida nessa distância será adsorvida. Portanto, a distensão do NF não só influencia na energia de adsorção mas também na distância para qual começa haver interação.

Apesar dos sítios de adsorção entre dois átomos da CAL em alguns casos apresentarem energias de adsorção menores que os sítios de adsorção nas pontas, estes fornecerem uma

condição mais satisfatória para reação da molécula adsorvida com outras moléculas. O sítio de adsorção entre dois átomos de Au da CAL apresenta um maior comprimento de ligação da molécula adsorvida, portanto é energeticamente menos custoso dissociar o átomo não ligado. Isso demonstra o favorecimento dos sítios da CAL em detrimento aos das pontas.

3.2.3 Sítios de adsorção complementares

Para ter uma abordagem mais abrangente deste estudo, foram analisados os sítios de adsorção das outras duas ligações restantes da cadeia atômica linear (CAL) de 4 átomos para um nanofio (NF) assimétrico relaxado (2,77 Å) e estressado (2,90 Å), estes foram denominados de complementares.

As geometrias otimizadas dos sítios de adsorção complementares estão apresentadas na Fig. 3.12. Os quatro primeiros sítios de adsorção apresentaram a geometria e a densidade de estados semelhante ao caso da adsorção na ligação central da CAL vistos anteriormente. Encontramos que estas posições são sítios de adsorção através do mesmo procedimento utilizado nos casos anteriores. No painel inferior direito estão a diferença de densidade de carga para o caso IV (semelhante aos casos I, II e III) à esquerda e para o caso V à direita. Verificamos na Fig. 3.12 o mesmo comportamento da energia de adsorção do caso anterior, quanto maior o estresse do NF, maior a energia de adsorção. A densidade de estados e a forma dos orbitais moleculares para o NF relaxado (2,77 Å) nos casos I e III e para o NF estressado (2,90 Å) nos casos II e IV são semelhantes ao da Fig. 3.10, por essa razão não serão explicitados e estão inseridos no apêndice C. O único sistema que apresenta tanto geometria como densidade eletrônica diferente dos demais casos é o caso V da Fig. 3.12. Chegamos à estrutura V a partir da configuração IV, conforme descreveremos a seguir.

Nos casos em que o NF está estressado, o sistema durante a simulação demonstrava estar preso em uma região de mínimo local, pois a convergência desta configuração é demorada. Observamos nos quadros da simulação a tendência do sistema em inclinar a molécula em direção a ligação Au-O mais debilitada, consideramos que esse comportamento poderia indicar a existência de outro mínimo na energia potencial configuracional próximo deste, apresentando ambos os átomos da molécula ligados a átomos de Au. Para retirarmos o sistema desse mínimo local de energia potencial configuracional realizamos uma leve mudança de coordenadas, e permitimos ao sistema otimizar a geometria novamente.

Realizamos esse processo para o caso IV da Fig. 3.12. Alteramos a configuração do sistema pelo deslocamento somente do átomo $O(1)$ em direção ao átomo de $Au(5)$. O deslocamento foi menor que 0,1 Å, que é o valor padrão do SIESTA de deslocamento máximo para mover os átomos em otimização de geometria. Uma vez permitido esse sistema otimizar sua geometria encontramos a configuração V da Fig. 3.12, onde a molécula é adsorvida por

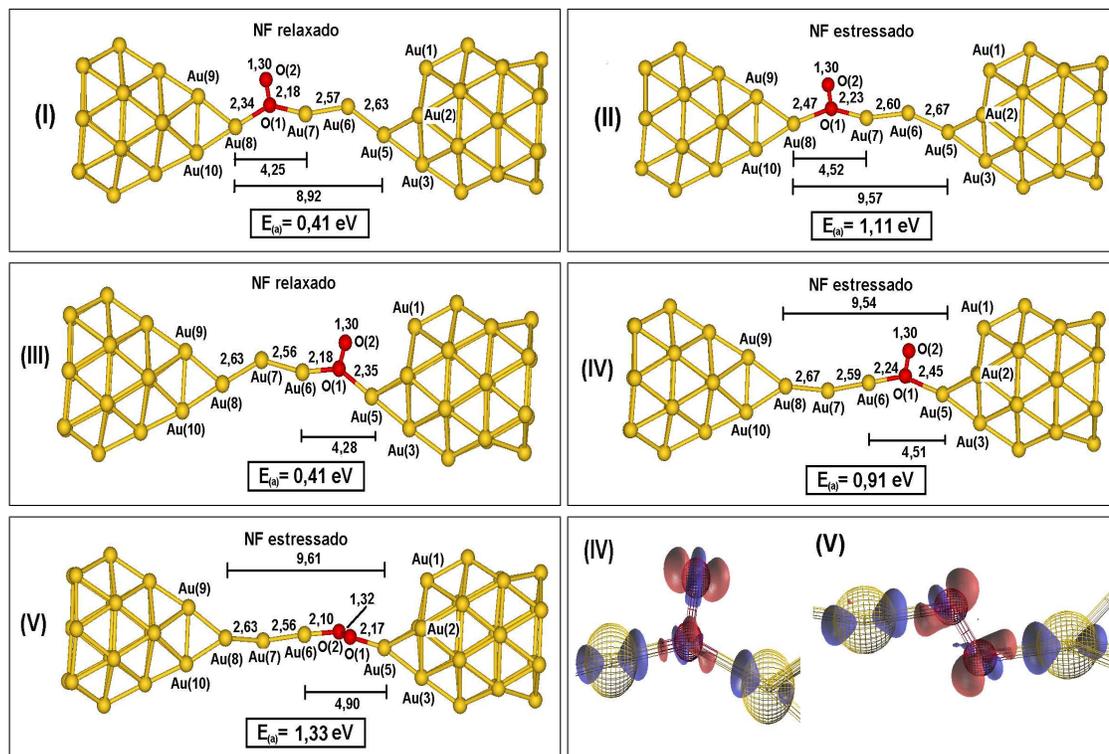


Figura 3.12: Geometria otimizada e diferença da densidade de carga na iso-superfície $0,006 \text{ eV \AA}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica e próxima da ponta assimétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado e de um estressado.

inteiro, com cada um dos seus átomos ligados com um átomo de Au diferente. A energia para adsorver a molécula por inteiro é a maior dos casos com NF estressado. Portanto a configuração mais favorável para um NF puro estressado (cuja distância entre os átomos de Au da CAL são em torno de $2,90 \text{ \AA}$) é adsorver a molécula por inteiro.

Concluimos portanto que a molécula de O_2 nas proximidades da CAL não adsorverá se o NF estiver comprimido (distância Au-Au $< 2,70 \text{ \AA}$), adsorverá apenas um átomo se este estiver relaxado (distância Au-Au entre $2,70 \text{ \AA}$ à $2,90 \text{ \AA}$) e adsorverá ambos os átomos se este estiver tensionado (distância Au-Au $> 2,90 \text{ \AA}$). Portanto uma vez que tenhamos uma atmosfera rica em oxigênio e possamos controlar a tensão sob a qual um NF esta sujeito, podemos selecionar em qual destas três situações prepararemos nosso sistema.

Quando a molécula é adsorvida por inteiro, essa apresenta um leve aumento do seu comprimento de ligação para $1,32 \text{ \AA}$. A distância entre os átomos de Au aumenta drasticamente de $2,90 \text{ \AA}$ para $4,90 \text{ \AA}$. Na Fig. 3.13 apresentamos a densidade de estados da molécula inteiramente adsorvida na CAL do NF para o caso V exibido na Fig. 3.12. As contribuições de ambos os átomos de oxigênio apresentam a mesma quantidade de estados (intensidade dos picos) e a região III passa a ter contribuição dos estados dos átomos de Au. As demais regiões apresentam o mesmo comportamento eletrônico dos casos anteriores.

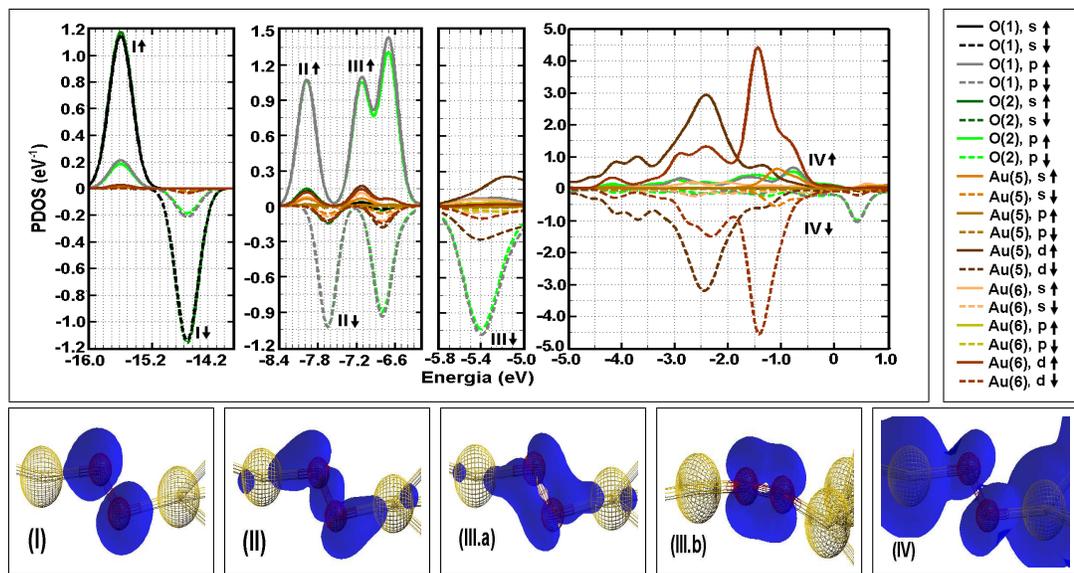


Figura 3.13: Densidade de estados e de densidade de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na CAL de 4átomos de um NF assimétrico estressado na configuração V exibida na Fig. 3.12.

A região do intervalo III fica subdividida em duas, em ambas o orbital molecular entre os átomos de oxigênio é do tipo $\pi_{p,d}$ em direções perpendiculares (a densidade de carga para o sub-intervalo III.b está rotacionada em 90° para facilitar a visualização). Contudo observamos somente no primeiro subintervalo a existência de estados para os átomos de ouro, sendo estes devido ao orbital d . O orbital molecular entre Au-O é do tipo $\pi_{p,d}$. Portanto quando a molécula de O_2 está totalmente adsorvida apresenta mais um intervalo com orbital ligante entre Au-O.

Dentre as geometrias otimizadas da adsorção de uma molécula de O_2 em um NF, a que apresenta ser mais interessante como precursora de uma reação entre duas moléculas com o NF como catalisador é a da molécula adsorvida entre dois átomos de Au na CAL com apenas um dos seus átomos realizando ligação com os átomos de Au. A principal vantagem dessa com relação a configuração do caso V da Fig. 3.12, na qual ambos os átomos da molécula se ligam a átomos da CAL, é de que na última é necessário romper duas ligações, a Au-O e a O-O, ao invés de apenas uma a O-O. Isso demonstra o favorecimento da configuração da adsorção da molécula de O_2 com apenas um dos seus átomos ligados em detrimento com ambos átomos ligados.

Em nosso estudo de otimização ambas configurações da molécula adsorvida na CAL são possíveis de ocorrer: com um átomo ou com dois os átomos realizando ligações com a CAL. Contudo a agitação térmica pode tornar uma dessas configurações mais privilegiada, ou seja, mais provável de ocorrer, conforme analisaremos na próxima seção.

3.2.4 Reatividade em temperaturas não nulas

Com a finalidade de considerar o efeito da agitação térmica das moléculas na reação de adsorção da molécula de O_2 na cadeia atômica linear (CAL) de um nanofio (NF) de Au, realizamos simulações de dinâmica molecular do ataque de uma molécula de O_2 a um NF puro à temperatura de 100 K com reescalonamento (CR) da temperatura e para 200 K e 300 K, com e sem o reescalonamento (SR) da temperatura. Os cálculos a seguir foram realizados sem considerar a polarização de *spin*.

Nas simulações utilizamos um estrutura previamente convergida de um NF simétrico com CAL de 4 átomos, cuja a distância interatômica é de 2,83 Å. Em todas as simulações a molécula terminou adsorvida por inteiro na CAL semelhante a configuração V da Fig. 3.12, como podemos ver pelas configurações apresentadas na Fig. 3.14. As geometrias apresentadas na Fig. 3.14 correspondem ao comportamento geral do sistema durante todo o período de simulação após a reação ter sido completada.

Na simulações com menor agitação térmica observamos a existência de duas etapas intermediárias: a formação de uma ligação entre um átomo de oxigênio e um átomo de Au e a adsorção deste átomo de oxigênio entre dois átomos de Au. Nos casos com maior agitação térmica é possível visualizar somente a segunda etapa intermediária e ainda assim em um intervalo de tempo curto.

Em otimização de geometria um NF com distâncias Au-Au na CAL em torno de 2,83 Å adsorve a molécula com apenas um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de Au, contudo em DMAI observamos que a molécula é totalmente adsorvida devido a agitação térmica.

O comportamento durante a simulação para todos os casos citados foram semelhantes entre si, por essa razão apresentamos os valores das distâncias médias somente do caso da simulação à temperatura de 300 K na Tab. SinteseDMDoisO e inserimos os demais dados no apêndice D. Os gráficos da variação dos parâmetros durante o tempo de simulação também estão presentes no apêndice D.

As geometrias finais em DMAI e otimização de geometria são ligeiramente diferentes, em DMAI a molécula de O_2 não fica na direção de ligação dos átomos de Au ligados, como ocorre em otimização de geometria. Além disso para o cálculo com reescalonamento da temperatura a diferença da energia configuracional entre o sistema antes e após a reação tem o valor maior que em otimização de geometria. Isto demonstra que a geometria adquirida após a adsorção em DMAI é mais estável que a obtida em otimização de geometria, com a molécula de O_2 fora da linha ligando os átomos de Au.

Com o intuito de verificar se a polarização de *spin* introduziria uma nova informação, realizamos uma simulação de DMAI à temperatura de 200 K sem o reescalonamento da temperatura. Neste cálculo utilizamos um NF assimétrico com CAL de 4 átomos com

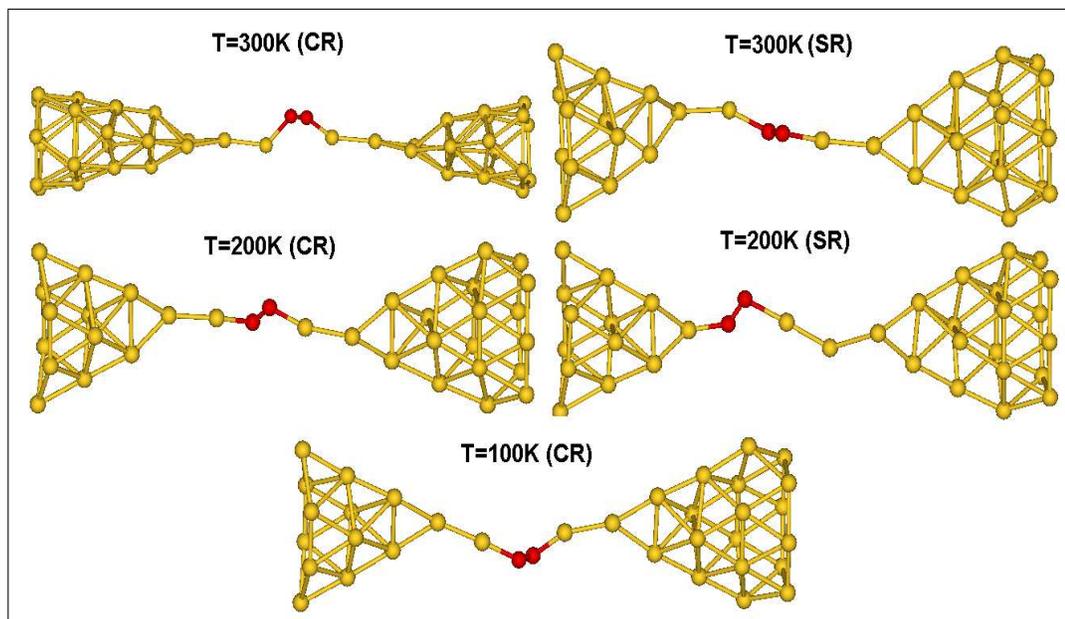


Figura 3.14: Geometria final das simulações de DMAI à temperatura de 100 K, 200 K e 300 K, com e sem reescalonamento da temperaturada, da adsorção de uma molécula de O_2 em um NF simétrico com CAL de 4 átomos cuja a distância Au-Au é de 2,83 Å.

a distância Au-Au de 2,83 Å. A molécula terminou adsorvida com o comportamento semelhante as demais simulações de DMAI, não introduzindo nenhuma nova característica ao sistema.

Nas simulações com reescalonamento da temperatura durante a aproximação da molécula de O_2 a uma distância inferior a 4,0 Å observamos o aumento do comprimento de ligação da molécula e a diminuição da energia configuracional do sistema. A diminuição da energia configuracional do sistema está vinculada ao refreamento da molécula, como descrito para o caso do CO . Comparado a adsorção da molécula de CO , a molécula de O_2 necessita estar

Temperatura = 300 k						
Aproximação						
	CM-NF	O-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)	
SR	7,5-3,5	1,25	2,81	2,89	2,82	
CR	5,5-3,5	1,25	3,04	2,78	2,78	
Reação						
	O(1)-Au(6)	O(2)-Au(7)	O(1)-O(2)	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(7)-Au(8)
SR	2,20	2,17	1,35	2,61	4,80	2,60
CR	2,20	2,18	1,34	2,63	4,54	2,64

Tabela 3.2: Síntese das distâncias interatômicas (Å) da dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 em um NF simétrico não estressado à temperatura de 300 K, com reescalonamento (CR) e sem reescalonamento da temperatura (SR).

mais próxima da CAL do NF para começar a ter interação com este.

Realizamos ainda uma simulação de dinâmica molecular da adsorção da molécula de O_2 em um NF simétrico com a CAL de 4 átomos, cuja a distância interatômica Au-Au é de 2,75 Å. A simulação foi realizada à temperatura de 300 K com reescalonamento da temperatura e sem polarização de *spin*.

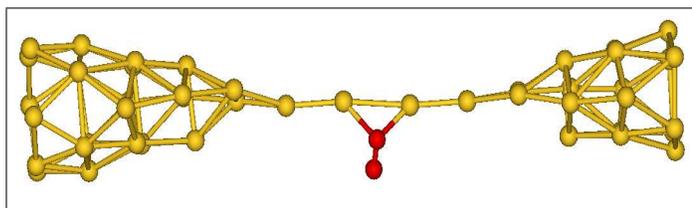


Figura 3.15: Geometria final da simulação de DMAI da adsorção de uma molécula de O_2 em um NF simétrico com CAL de 4 átomos com a distância Au-Au de 2,75 Å à temperatura de 300 K com reescalonamento da temperatura e sem polarização de *spin*.

Na Fig. 3.15 observamos a configuração final da simulação e notamos que a molécula adsorveu no NF com apenas um dos seus átomos ligados aos átomos de Au. Os valores médios das distâncias interatômicas após a reação foram parecidos com os valores das distâncias encontradas em otimização da geometria. A diferença da energia configuracional do sistema antes e após a adsorção da molécula de O_2 foi de 1,00 eV. Os gráficos da variação das distâncias, da energia e temperatura durante a simulação estão inseridos no apêndice D.

Ambas configurações da adsorção da molécula entre dois átomos de Au, com um ou com os dois átomos ligados a CAL, são possíveis de ocorrer em temperaturas não nulas, contudo o intervalo das distâncias interatômicas Au-Au da CAL para o qual a molécula de O_2 fica com apenas um átomo ligado é mais estreito em DMAI do que em otimização. Visto que uma das propriedades interessantes geradas pela presença de impurezas na CAL é tornar as ligações Au-Au mais robustas a distensão, por completeza avaliamos a resistência dos NF dopados com impurezas moleculares de CO e de O_2 , estas foram inseridas no apêndice G.

No próximo capítulo abordamos reações entre moléculas catalisadas pelo NF que resultam em um NF com a presença de dopantes atômicos na CAL. Em uma primeira tentativa consideramos como caminho reacional a interação entre duas moléculas, uma adsorvida no nanofio e outra molécula livre. A segunda proposta verifica a possibilidade da reação entre duas moléculas adsorvidas.

Capítulo 4

Reatividade de um nanofio dopado

Nosso estudo se baseia na análise de caminhos reacionais cuja presença de dopantes atômicos na CAL do NF é devida a reação entre moléculas mediadas pelo NF. O mecanismo de reação proposto consiste de duas etapas: na primeira ocorre a adsorção da molécula de CO ou de O_2 na CAL do NF, conforme estudado no capítulo anterior, e a segunda etapa da reação consiste na interação desta com uma outra molécula de CO ou de O_2 .

A segunda etapa deste mecanismo de reação será analisada neste capítulo, esta pode ocorrer de duas formas: a interação entre uma molécula adsorvida no nanofio e outra molécula na fase gasosa e a interação entre duas moléculas adsorvidas. Para que o caminho reacional proposto seja possível, o NF dopado com um molécula de CO ou O_2 deve ser reativo com outras moléculas, apresentando uma barreira de ativação pequena. Na próxima seção tratamos os caminhos reacionais que se iniciam com a adsorção da molécula de CO na CAL do NF.

4.1 Nanofio dopado com uma molécula de CO

Iniciamos nosso estudo com a verificação da reatividade do NF dopado com uma molécula de CO na presença de outra molécula de CO na fase gasosa. A coordenada de reação para interação entre uma molécula adsorvida e outra na fase gasosa é a distância entre o átomo de oxigênio não ligado da molécula adsorvida, O(2), e o átomo de carbono da molécula na fase gasosa, C(3), como podemos ver no esquema da Fig. 4.1.

A aproximação da molécula de CO na fase gasosa foi através do átomo de carbono, dispondo esta na mesma direção da primeira logo acima desta. Esta configuração foi a escolhida visto que o produto almejado é a molécula de CO_2 , que é linear. Utilizamos a configuração otimizada do NF assimétrico relaxado com a CAL de 3 átomos com uma molécula de CO adsorvida na ligação da CAL próxima da ponta simétrica.

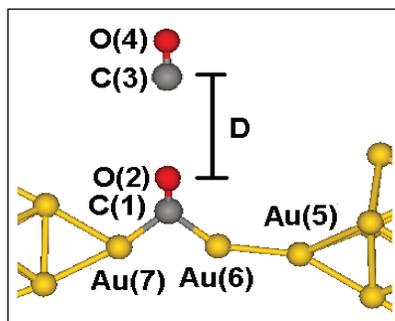


Figura 4.1: Esquema da reação entre uma molécula de CO adsorvida no NF de Au e uma na fase gasosa.

O valor aproximado da barreira da reação foi encontrado através de cálculos estáticos, ou seja, mantivemos todas as posições fixas variando somente a distância entre as moléculas. A análise da barreira de energia da reação foi realizada pela observação da variação da diferença da energia potencial configuracional do NF dopado com a molécula de CO a uma distância D , E_D , com relação a energia potencial configuracional do NF dopado, $E(NF + CO_{(a)})$ e a da molécula de CO , $E(CO_g)$. A variação da diferença da energia potencial configuracional do sistema em função da coordenada de reação é mostrada no gráfico da Fig. 4.2, onde podemos observar que a curva apresentada tem a forma de uma função cúbica. Na região ascendente da curva antes da distância $1,70 \text{ \AA}$ as moléculas não formam ligação. Para as distâncias marcadas com um X no gráfico deixamos o sistema otimizar a sua geometria. Através da observação da simulação quase-estática da relaxação dos sistemas, concluímos que a região da distância $1,70 \text{ \AA}$ até o máximo em $1,47 \text{ \AA}$ está relacionada à distância onde a molécula de CO aproximada é expelida.

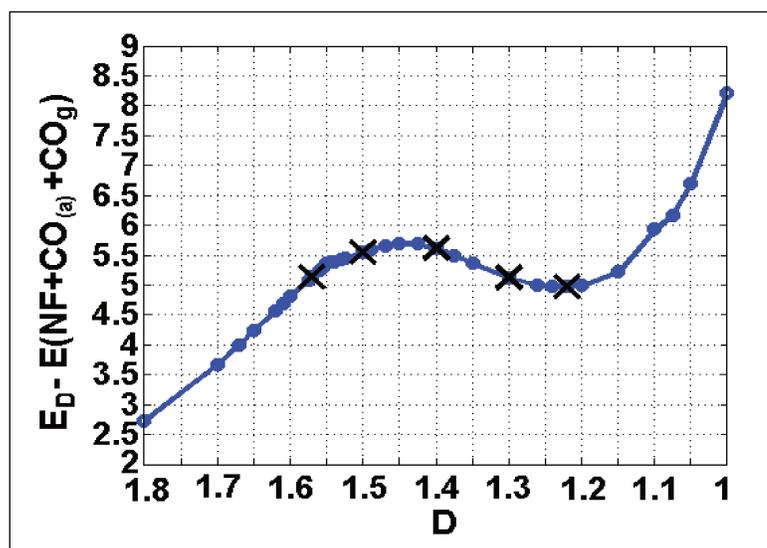


Figura 4.2: Variação da energia (eV) em função da distância D entre $C(3) - O(2)$ (Å) da reação entre $CO_{ads} - CO_g$.

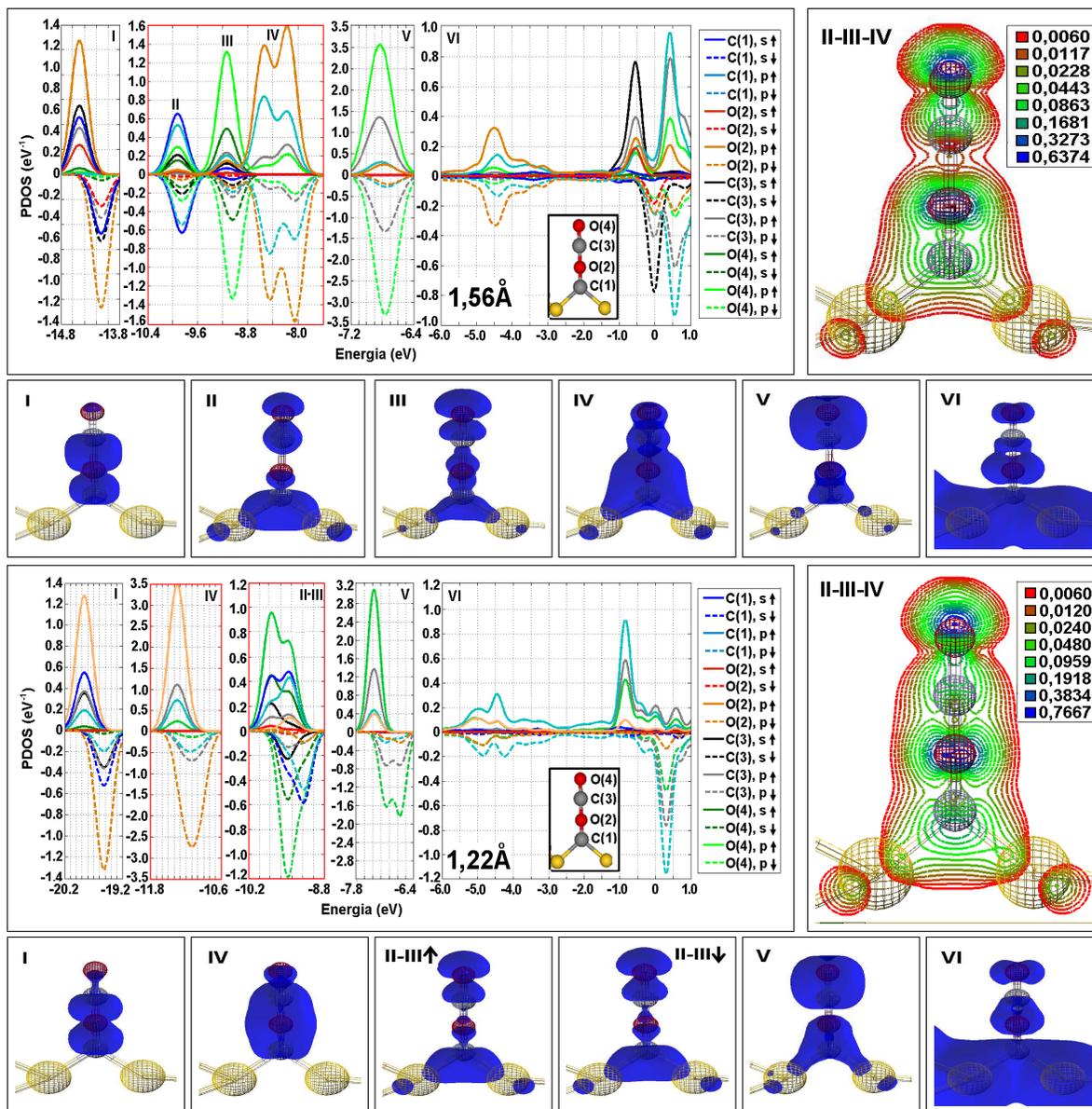


Figura 4.3: Densidade de estados para um sistema composto por: uma molécula de CO adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica na CAL de 3 átomos de um NF assimétrico comprimido e uma outra molécula de CO na fase gasosa à distância de $1,56 \text{ \AA}$ (painel superior) e $1,22 \text{ \AA}$ (painel inferior) da adsorvida. As figuras inseridas nos painéis abaixo mostram as densidades de carga para a iso-superfície de $0,006 \text{ eV/\AA}$ para o conjunto de picos assinalado. No painel à direita da densidade de estados está o gráfico das linhas de densidade de carga para o intervalo reativo.

Visualizamos a reação de dissociação da molécula de CO adsorvida na simulação quase-estática dos pontos com o valor da coordenada de reação abaixo de $1,47 \text{ \AA}$. Nestes casos a molécula de CO aproximada faz com que o átomo de oxigênio $O(2)$ rompa a sua ligação com o átomo de carbono $C(1)$ da molécula adsorvida, liberando uma molécula de CO_2 na fase gasosa.

A energia de ativação da segunda etapa é de $5,74 \text{ eV}$, que corresponde ao máximo da

curva de energia da Fig. 4.2. Esse valor é referente a energia de aproximar uma molécula de CO na fase gasosa da molécula adsorvida até a distância de 1,47 Å.

Na Fig. 4.3 é apresentada a densidade de estados para os pontos 1,56 Å e 1,22 Å da barreira de energia. Nos painéis inferiores da figura da densidade de estados está a densidade de carga para cada uma das regiões indicadas no gráfico e ao lado desta está o gráfico das linhas de densidade de carga para a região responsável pela reação. Observamos na Fig. 4.3 que a densidade de estados durante a aproximação se altera principalmente pelo deslocamento de -3 eV do conjunto de picos do intervalo IV e pela convolução dos conjuntos de picos dos intervalos II e III, devida a deslocalização no intervalo III. A densidade eletrônica dos intervalos I, V e VI não se altera significativamente durante a aproximação.

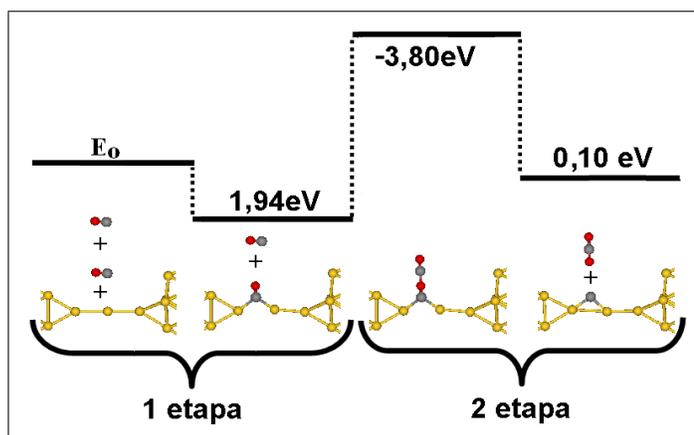


Figura 4.4: Esquema do caminho reacional de uma molécula de CO adsorvida e outra de CO na fase gasosa.

A forma dos orbitais moleculares para o intervalo II à IV não se alteram circunstancialmente, contudo observamos uma diminuição na concentração de carga entre os átomos O(1)-C(2) e C(2)-O(3) nos intervalos II e III, mais intensa para a ligação O(1)-C(2). No intervalo IV visualizamos um aumento da concentração de carga entre os átomos C(2)-O(3). Este efeito combinado do enfraquecimento da ligação O(1)-C(2) e do fortalecimento da ligação C(2)-O(3) causa a tendência do sistema em quebrar a ligação entre os átomos da molécula adsorvida, C(1)-O(2).

O painel à direita da densidade de estados da Fig. 4.3 mostra a linhas de densidade de carga nos intervalos II à IV. Nesta figura observamos que na coordenada de reação de 1,56 Å a intensidade de densidade de carga entre O(1)-O(2) é muito maior que em O(2)-C(3), já para a coordenada de reação de 1,22 Å a intensidade de carga entre O(2)-C(3) se torna ligeiramente mais densa que entre O(1)-C(2). O efeito combinado é portanto evidenciado.

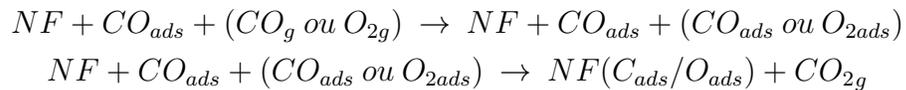
Todas as etapas da reação com a respectiva barreira de ativação, energia necessária

para evoluir da primeira etapa para segunda etapa, é esquematizada na Fig. 4.4. Apesar de o produto final apresentar uma energia mais baixa que a dos reagentes a barreira de ativação torna a reação muito pouco provável de ocorrer.

Contudo alguns trabalhos demonstram que a reação entre moléculas de CO e O_2 liberando uma molécula de CO_2 na fase gasosa pode ocorrer com uma barreira de ativação muito menor que a encontrada, se estas estiverem adsorvidas em nanoaglomerados. Dentre estes trabalhos citamos o de Remediakis *et al* [45] que menciona a existência barreira de ativação de apenas 0,48 eV para que a reação ocorra em um nanoaglomerado de 10 átomos suportado por um substrato de $TiO_2(110)$ e o de Hu e cooperadores [7] que demonstra uma barreira de ativação em torno de 0,5 eV para que a reação ocorra em extremidades de baixa coordenação da superfície $Au(211)$. Motivados por essas evidências demos continuidade ao nosso estudo analisando outro caminho de reação, a interação entre duas moléculas adsorvidas na CAL do NF.

4.1.1 Reação entre moléculas adsorvidas

Nesta seção mostramos o estudada reatividade entre duas moléculas adsorvidas na CAL. Porém antes disso é preciso considerar a viabilidade de um NF dopado ter uma nova molécula adsorvida na sua CAL. Portanto a segunda etapa se divide em dois passos: a adsorção da segunda molécula e então a interação entre estas. A segunda etapa da reação seguirá o seguinte esquema:



Neste tipo de reação a segunda molécula pode ser uma de CO ou de O_2 . Primeiramente vamos estudar a interação entre duas moléculas de CO adsorvidas na CAL.

Segunda molécula adsorvida de CO

Abordaremos agora a interação entre duas moléculas de CO adsorvidas na CAL. Se a reação entre duas moléculas de CO adsorvidas em um NF se mostrar viável, teremos como produto dessa uma molécula de CO_2 na fase gasosa e um NF dopado com uma impureza de carbono. Utilizamos a configuração otimizada do NF assimétrico relaxado com a CAL de 4 átomos com uma molécula de CO adsorvida na ligação da CAL próxima da ponta simétrica e introduzimos outra molécula de CO na vizinhança da CAL.

A segunda molécula de CO foi introduzida em duas formas distintas: (I) em cima do átomo de Au ligado a primeira molécula e (II) na ligação central da CAL, como mostrado na Fig. 4.5. No primeiro caso a molécula aproximada é fortemente repelida pela adsorvida,

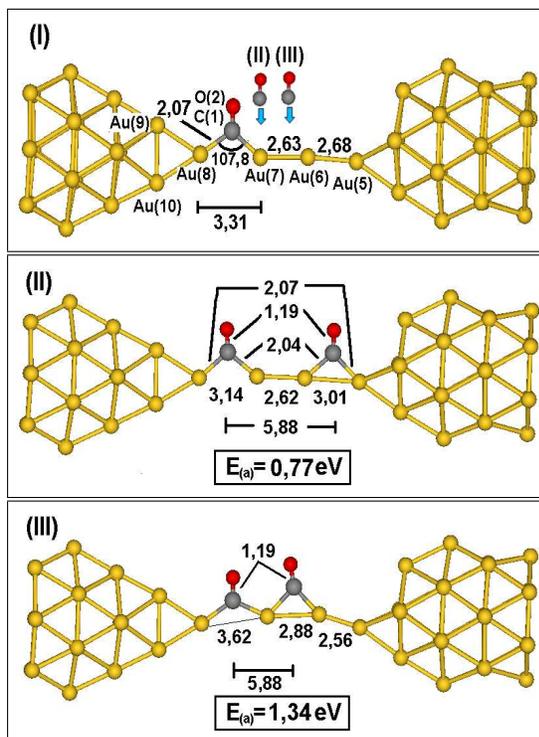


Figura 4.5: Configuração inicial (I) e otimizadas (II e III) da adsorção em um NF assimétrico relaxado dopado com uma outra molécula de CO na ligação da CAL de 4 átomos próxima da ponta simétrica de uma outra molécula de CO .

terminando adsorvida na ligação próxima da ponta assimétrica. No segundo caso a molécula é adsorvida sem nenhuma resistência do sistema. As configurações otimizadas dos dois casos apresentam distâncias interatômicas para moléculas de CO de 1,19 Å. A energia de adsorção da segunda molécula é menor que da primeira porque não existe espaço para que ambas as moléculas relaxem.

Para que uma reação ocorra entre essas moléculas é necessário que o átomo de carbono de uma se aproxime do átomo de oxigênio da outra. Contudo mesmo para o caso onde as duas moléculas adsorvidas estão em ligações sequenciais, a distância entre as moléculas é muito grande o que dificulta a possibilidade de reação entre elas. Além disso, a repulsão da primeira molécula de CO adsorvida pela segunda no caso I demonstra que duas moléculas de CO adsorvidas não têm a tendência de se aproximar.

Tendo em vista elucidar a viabilidade deste tipo de reação ocorrer, foi realizada uma simulação do ataque de uma molécula de CO a um NF dopado com uma molécula de CO à temperatura de 300 K sem o reescalonamento da temperatura. A configuração do NF dopado foi obtida de um cálculo anterior para a adsorção de uma molécula de CO em um NF puro relaxado. Nesse caso a molécula de CO estava adsorvida na ligação central e a segunda molécula foi introduzida à distância de 16 Å da CAL e direcionada a velocidade do centro

de massa para uma das ligações próxima de um ponta. A molécula de CO introduzida

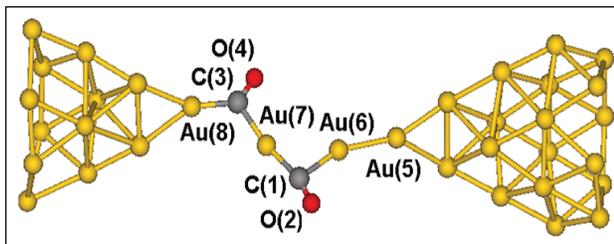


Figura 4.6: Configuração final da simulação de DMAI da adsorção em um NF simétrico relaxado dopado com uma molécula de CO na ligação central da CAL de 4 átomos por uma outra molécula de CO à temperatura de 300 K, sem reescalonamento da temperatura.

terminou adsorvida na configuração demonstrada na Fig. 4.6. Os comprimentos de ligação das moléculas de CO permaneceram em torno de 1,20 Å e as distâncias C-Au em torno de 2,10 Å, semelhante aos valores encontrados no cálculo de otimização de geometria. Mas na simulação de DMAI observamos que as moléculas ficaram antiparalelas, dificultando ainda mais a possibilidade de uma reação entre estas. O gráfico contendo a variação das distâncias, energia e temperatura no decorrer da simulação está presente no apêndice E.

Concluimos que a reação entre duas moléculas de CO adsorvidas é improvável. Tentamos então adsorver uma molécula de O_2 em um NF dopado com uma molécula de CO e verificar a reatividade entre estas.

Segunda molécula adsorvida de O_2

Abordaremos agora a interação entre uma molécula de CO e uma de O_2 adsorvida na CAL. Se a reação entre uma molécula de CO e O_2 adsorvidas na CAL de um NF se mostrar viável obteremos como produto desta uma molécula de CO_2 na fase gasosa e um NF dopado com uma impureza de oxigênio.

Utilizamos a mesma estrutura de NF dopado com uma molécula de CO do caso anterior e introduzimos a molécula de O_2 à distância de 1,5 Å da ligação central da CAL, conforme mostrado no painel esquerdo da Fig. 4.7. Na otimização de geometria deste sistema observa-se a repulsão da molécula das proximidades do NF, como visto no painel direito da Fig. 4.7.

Através da análise das componentes de força atuando sob os átomos na configuração inicial verificamos que foram os átomos de Au da CAL que repeliram a molécula de O_2 . Portanto uma molécula de O_2 não se adere ao NF se este já estiver dopado por uma molécula de CO .

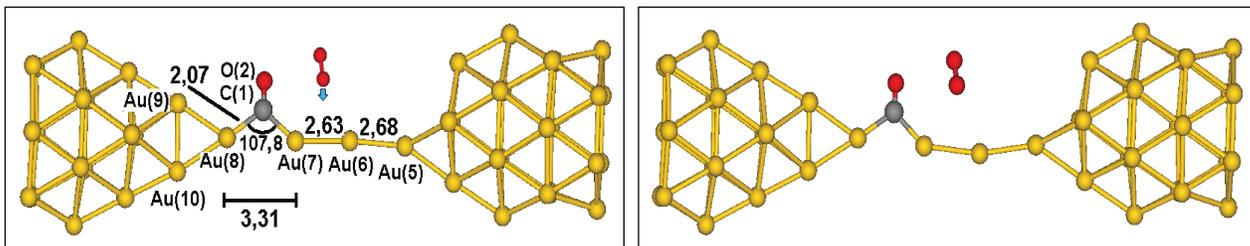


Figura 4.7: Configuração inicial (painel direito) e otimizada (painel esquerdo) da tentativa de adsorver uma molécula de O_2 em um NF assimétrico relaxado com CAL de 4 átomos dopado com uma molécula de CO na ligação próxima da ponta simétrica.

Não foi encontrada nenhuma rota reacional viável que tenha como produto o NF dopado com uma impureza atômica a partir da reação de uma molécula na fase gasosa ou adsorvida com um NF dopado com uma molécula de CO . Devido ao fato de a molécula de CO apresentar uma maior reatividade com o NF do que a molécula de O_2 , consideramos necessário analisar se a ordem inversa dessa reação se torna satisfatória. Por ordem inversa queremos dizer que primeira a molécula de O_2 é adsorvida pelo NF e então esta reage com uma molécula de CO . Consideraremos a seguir os caminhos de reação iniciados pela adsorção da molécula de O_2 .

4.2 Nanofio dopado com uma molécula de O_2

Discorremos nessa seção sobre o processo de interação entre a molécula de oxigênio adsorvida, com apenas um dos seus átomos ligado a dois átomos de Au da CAL, com uma molécula de CO na fase gasosa. Aproximamos a molécula de CO na mesma direção da molécula de O_2 através do átomo de carbono. A coordenada de reação será a distância entre o átomo não ligado da molécula de oxigênio, $O(2)$, e o átomo de carbono da molécula de CO na fase gasosa, C , como podemos ver no esquema da Fig. 4.8.

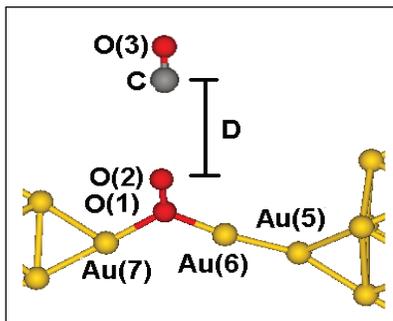


Figura 4.8: Coordenada da reação da interação entre uma molécula de O_2 adsorvida no NF e uma molécula de CO na fase gasosa.

O valor estimado da energia de ativação foi encontrado através de cálculos estáticos, ou seja, mantivemos todas as posições fixas variando somente a distância entre as moléculas. A análise da barreira de energia da reação foi realizada pela observação da variação da diferença da energia potencial configuracional do NF dopado com a molécula de CO a uma distância D , E_D , com relação a energia potencial configuraconal do NF dopado, $E(NF + CO_{(a)})$ e a da molécula de CO , $E(CO_g)$. O gráfico da energia em função da coordenada de reação está apresentado na Fig. 4.9. Novamente obtivemos uma curva com a forma de uma função cúbica. Para os sistemas com as configurações marcadas com um X no gráfico da Fig. 4.9 permitimos que esses otimizassem a sua geometria.

A região antes do máximo da curva de energia da Fig. 4.9 está relacionada com a distância em que a molécula de CO aproximada é expelida, como observamos pela otimização das configurações desta região. O comportamento do sistema ao otimizar sua geometria nas configurações dos pontos marcados com o "X" na região do mínimo local é dissociar a molécula de oxigênio. O átomo não ligado da molécula de oxigênio adsorvida, $O(2)$ permanece aderido na molécula de CO na fase gasosa, liberando assim uma molécula de CO_2 . Nestes casos o produto final da reação, será um nanofio dopado com apenas um átomo de impureza atômica de oxigênio e uma molécula de CO_2 gasosa. A energia de ativação da segunda etapa é de 3,20 eV, que é a energia necessária para aproximar uma molécula de CO na fase gasosa da molécula de O_2 adsorvida até a distância de 1,64 Å.

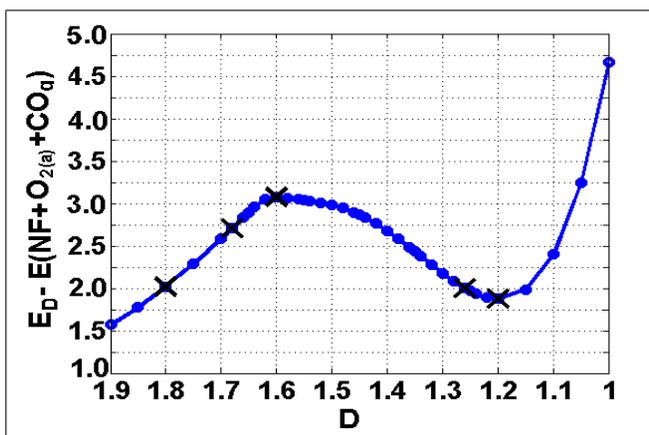


Figura 4.9: Variação da energia (eV) em função da distância D entre C-O(2) (Å) da interação entre $O_2 ads - CO_g$.

Na Fig. 4.10 é apresentada a densidade de estados para os pontos 1,68 Å e 1,20 Å da barreira de energia. Nos painéis inferiores da figura da densidade de estados está a densidade de carga para cada uma das regiões indicadas e ao lado direito desta está o gráfico das linhas de densidade de carga para o intervalo responsável pela reação. Observamos na Fig. 4.10 que a densidade de estados se altera principalmente pelo deslocamento de -3 eV do conjunto de picos do intervalo IV e de -2 eV dos demais. A densidade de carga dos intervalos I, II,

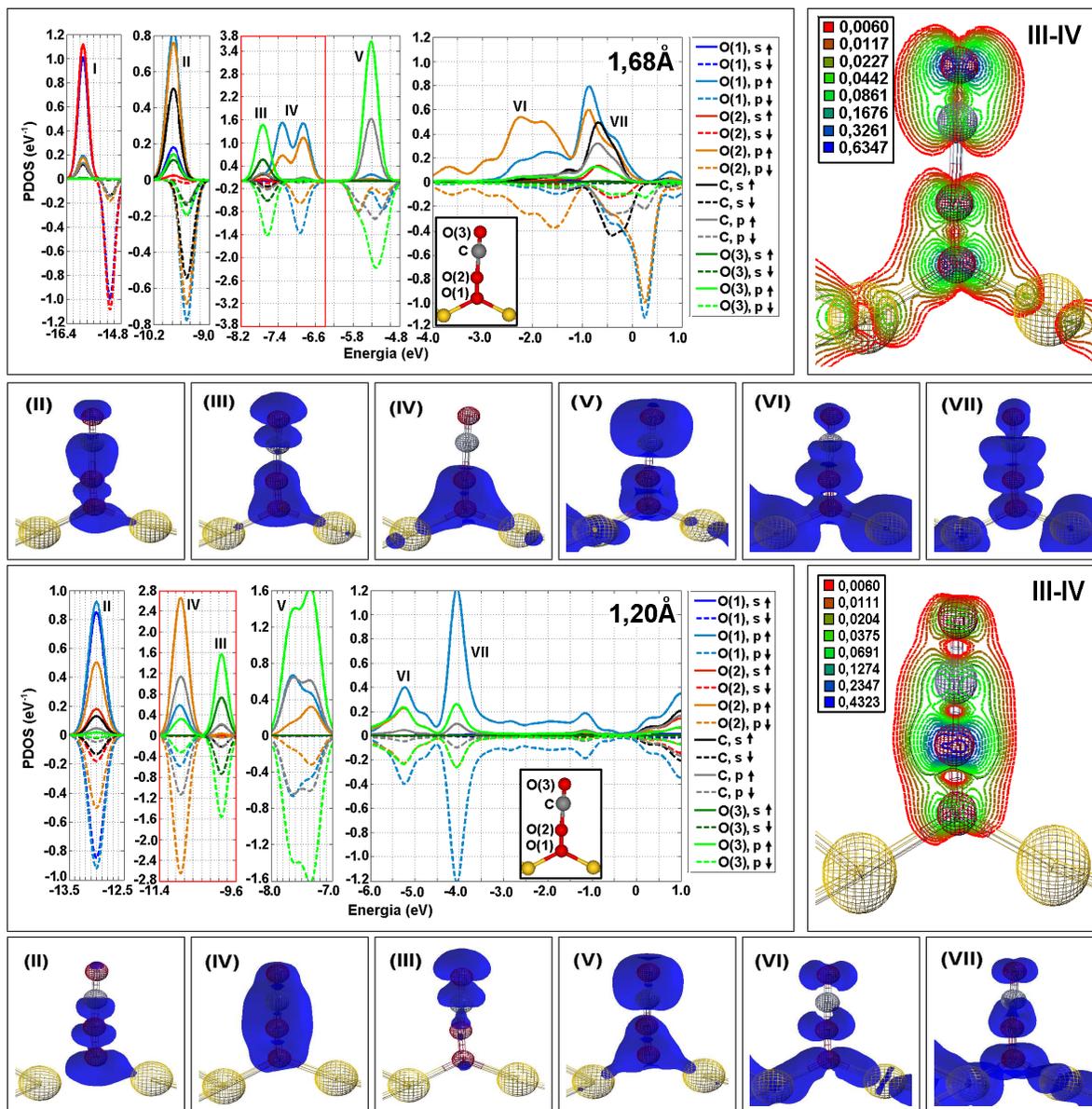


Figura 4.10: Densidade de estados e de carga para um sistema composto por: uma molécula de O_2 adsorvida em um NF de ouro com uma CAL de 3 átomos e uma outra molécula de CO na fase gasosa à distância de 1,68 Å (painel superior) e 1,20 Å (painel inferior) da adsorvida. As figuras inseridas nos painéis abaixo mostram as densidades de carga para a iso-superfície de 0,006 $\text{eV}/\text{Å}$ para o conjunto de picos assinalado. No painel à direita da densidade de estados está o gráfico das linhas de densidade de carga para o intervalo reativo.

V, VI e VII não se alteram significativamente durante a aproximação.

Os intervalos III e IV são os que demonstram maiores alterações na densidade de carga. No intervalo IV da densidade de estados da coordenada de reação de 1,68 Å vemos contribuições de estados dos orbitais p somente para os átomos de oxigênio O(1) e O(2), apresentando um orbital molecular ligante. Já para coordenada de 1,20 Å, neste mesmo intervalo, constatamos a existência de estados dos orbitais p para os quatro átomos, sendo

que os átomos de O(2) e C apresentam contribuições mais proeminentes. Verificamos haver ligações do tipo π entre todos os átomos O(1)-O(2), O(2)-C e C-O(3), com uma ligação intensa entre O(2)-C. Portanto um orbital ligante do tipo π que não existia entre os átomos O(2)-C, passa a existir mediante a aproximação das moléculas, fortalecendo essa ligação.

No intervalo III da densidade de estados para coordenada de 1,68 Å observamos contribuições dos orbitais p para os átomos O(1) e O(2) e dos orbitais s e p para os átomos C(3) e O(4). A densidade de estados projetada mostra que há a formação de orbitais moleculares ligantes entre os átomos C(1)-O(2) e entre os átomos C-O(3) e um orbital molecular antiligante entre os átomos O(2)-C. Quando a distância de aproximação diminui para 1,20 Å as contribuições de estados para os átomos O(1) e O(2) quase desaparecem. Portanto neste intervalo visualizamos que a ligação entre O(1) e O(2) deixa de existir e passa a existir um orbital ligante tênue entre os átomos O(2)-C, fortalecendo essa ligação.

O efeito das alterações ocorridas nos intervalos III e IV devido a aproximação das moléculas é mais nitidamente observado na figura à direita da densidade de estados, onde estão desenhadas as linhas de densidade de carga para os intervalos III e IV. Para a coordenada de reação de 1,68 Å não existe concentração de carga para O(2)-C, já para a coordenada de reação de 1,20 Å a concentração de carga de O(1)-O(2) é menor da que O(2)-C. Como conseqüência do fortalecimento da ligação O(2)-C e do enfraquecimento da ligação O(1)-O(2), a ligação O(1)-O(2) se torna a mais suscetível a quebra. Na Fig. 4.11 são esquematizadas as energias com relação E_o de todas as etapas da reação. A energia do produto é muita mais baixa que a dos reagentes, contudo a barreira de energia continua muito alta, ainda que esta tenha diminuído com a relação a interação $CO_{(a)}-CO_g$. O valor da barreira de ativação do caminho reacional proposto é da ordem da encontrada na referência [5]. A referência [5] mostra que a barreira de ativação para uma molécula de oxigênio adsorvida em um nanaglomerado de 6 átomos de Au ir do modo de adsorção molecular (MM) para o modo atômico (MA) varia em torno de 2,03 eV à 3,61 eV. Passamos então a investigar a barreira de ativação da reação entre duas moléculas adsorvidas na CAL do NF.

4.2.1 Reação entre duas moléculas adsorvidas

Analisamos agora a reatividade entre uma molécula de O_2 adsorvida e uma de CO adsorvida, com a adsorção destas molécula na seguinte ordem: primeiro a molécula de O_2 e posteriormente a de CO , uma vez que a ordem inversa não se mostrou possível como visto na seção anterior. Passamos a verificar então se um NF dopado com uma molécula de O_2 adsorve uma molécula de CO .

Consideramos o caso onde a molécula adsorvida tem apenas um dos átomos ligado a

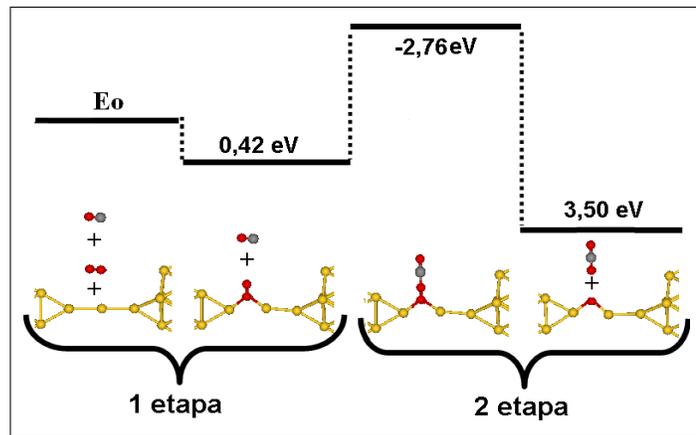


Figura 4.11: Esquema do caminho reacional da interação entre uma molécula de O_2 adsorvida e uma molécula de CO na fase gasosa.

dois átomos de Au da CAL e introduzimos a molécula de CO na ligação vizinha como apresentado nos painéis superiores da Fig. 4.12. As geometrias otimizadas dos sítios de adsorção do NF submetido a duas tensões diferentes estão apresentadas nos painéis inferiores da Fig. 4.12.

Concluimos que a molécula de CO é adsorvida na CAL mesmo na presença de outra impureza molecular (CO ou O_2). A adsorção da molécula de CO em um NF dopado com a molécula de O_2 demonstra o mesmo tipo de comportamento da adsorção desta em um NF puro, a energia de adsorção é maior na ligação central que na ponta e é maior em um NF submetido a estresse do que em um relaxado, como podemos ver na Fig. 4.12. Na Fig. 4.12 percebemos que o comprimento de ligação da molécula de CO é sempre igual, não importando se está adsorvida sozinha ou com outra impureza na CAL. Já o comprimento de ligação da molécula de O_2 demonstra um aumento em alguns casos.

O aumento da ligação Au-Au devido a adsorção da molécula de CO não provoca alteração considerável no comprimento da ligação Au-Au na qual a molécula de O_2 está adsorvida. Ambas as moléculas permanecem fortemente ligadas a CAL, o que inviabiliza a reação, visto que uma das moléculas após a reação deve romper as ligações com a CAL. Além disso, as moléculas apresentam uma distância muito grande entre elas, dificultando a possibilidade de reação.

Uma configuração que supera essas dificuldades é a da molécula de CO estar adsorvida em cima do átomo de Au ligado a molécula de O_2 . Essa configuração é razoável, uma vez que nas simulações de DMAI observamos que em alguns instantes as moléculas passam por esse estado, tanto a de CO como a de O_2 , ligada a apenas um átomo de Au.

Baseados nesta idéia introduzimos a molécula de CO logo acima de um dos átomos de

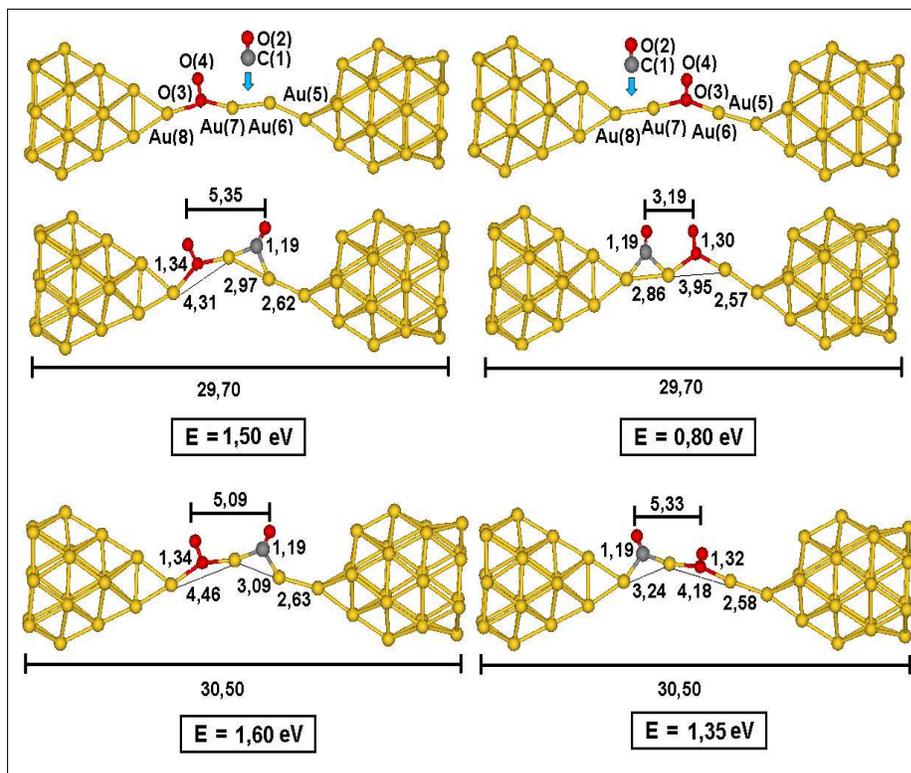


Figura 4.12: Geometrias iniciais (primeira linha) e otimizadas da adsorção de uma molécula de CO em um NF dopado com uma molécula de O_2 na ligação próxima da ponta simétrica (painel esquerdo) e na central (painel direito) da CAL de 4 átomos, comprimido (segunda linha) e estressados (terceira linha).

Au ligados a molécula de O_2 adsorvida na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado. A molécula foi introduzida perpendicularmente à distância de $2,0 \text{ \AA}$ da CAL, como mostra a Fig. 4.13.a. A otimização desta estrutura nos levou a formação de um complexo estável, $O_2 - CO$. A Fig. 4.13.b e a Fig. 4.13.c são as duas estruturas semelhantes para qual o sistema evolui, o sistema escolhe uma destas por apenas leves mudanças nas coordenadas durante a otimização. No início o comportamento de ambas são similares, ocorre o distanciamento entre os átomos $O(1)$ - $Au(7)$. Se no decorrer do cálculo a distância entre C e $O(2)$ conseguir diminuir abaixo de $1,90 \text{ \AA}$ evoluímos para configuração *c*, senão o sistema evolui para configuração *b*. Percebemos ainda que a configuração *b* apresenta uma energia de adsorção menor que a da configuração *c*, isso demonstra que a configuração *c* é um sítio de adsorção mais estável que o sítio da configuração *b*.

A estrutura *c* demonstra um grande enfraquecimento da ligação entre os oxigênios da molécula de O_2 . Isto faz com que esta estrutura tenha uma forte tendência a dissociar o CO_2 e deixar o NF dopado com o oxigênio atômico.

A densidade de estados para a configuração *c* da Fig. 4.13 está apresentada no painel superior da Fig. 4.14 e no painel inferior a densidade de carga para cada uma dos intervalos.

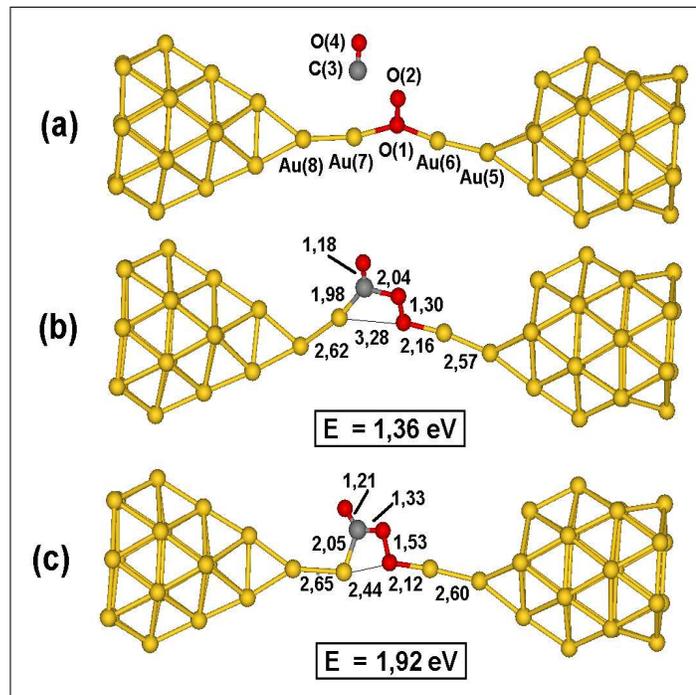


Figura 4.13: Geometria inicial (a) e otimizada (b) e (c) da adsorção de uma molécula de CO em cima do átomo Au(7) da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado dopado com uma molécula de O_2 na ligação Au(6)-Au(7).

Nos intervalos III e IV, o conjunto de átomos O(4)-C-O(2) apresenta orbitais moleculares semelhantes aos da molécula de CO_2 . A densidade de estados local para os intervalos V e VI apresentam uma ligação tênue entre os átomos Au(7)-O(3) e uma bem mais forte entre os átomos da molécula de oxigênio. Portanto inferimos que um maior enfraquecimento da ligação O(1) – O(2) faria com que uma molécula de CO_2 fosse expelida e a ligação entre Au(7)-O(1) fosse fortalecida, deixando o NF dopado com uma impureza atômica de oxigênio.

Com o intuito de verificar a possibilidade de a reação ocorrer, calculamos a barreira de energia necessária para aumentar a distância entre O(1)-O(2). O aumento desta distância foi considerado como resultado da diminuição do ângulo entre Au(8)-Au(7) e Au(7)-C, denominado de α . O complexo O(4)-C-O(2) foi rotacionado rigidamente, mantendo todas as demais distâncias fixas. Na Fig. 4.15 exibimos o gráfico da energia em função do ângulo α .

Para a configuração em que diminuimos o ângulo de 106° para 100° permitimos o sistema otimizar sua geometria e observamos o NF expelir a molécula de CO_2 e permanecer dopado com o oxigênio atômico, com uma barreira inferior a 0,3 eV. A análise da barreira estática, por mais refinada que esta seja, não pode nos dar certeza de quão factível é o acontecimento da reação em temperatura diferente de zero, mesmo que esta demonstre ser pequena, por causa de dois fatores: não basta ter a energia suficiente para sobrepôr a

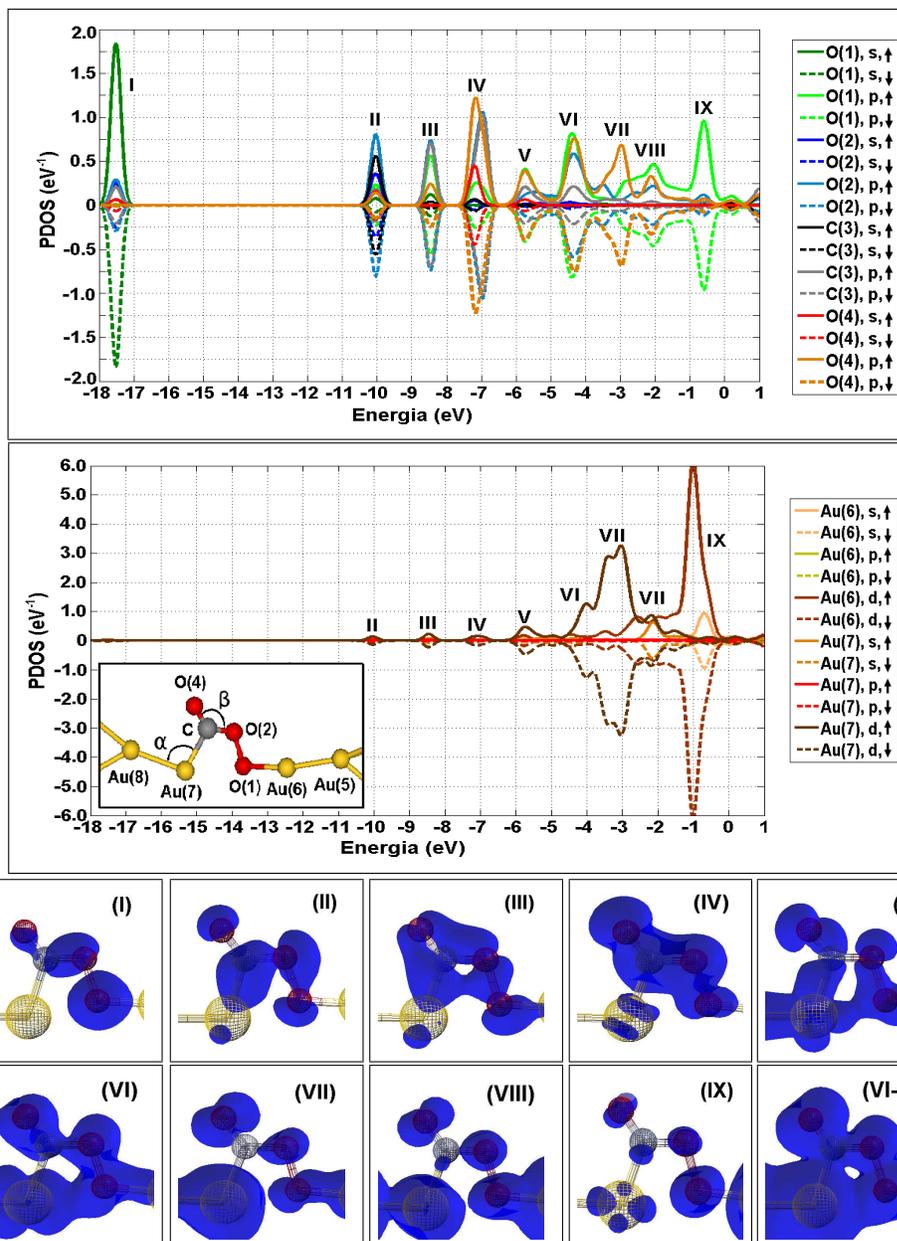


Figura 4.14: Densidade de estados e de carga na iso-superfície em $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ do complexo $O_2 - CO$ adsorvido na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado.

barreira de ativação, é necessário que o sistema realize um movimento coordenado o que dificulta seu acontecimento e devido a agitação térmica, o estresse entre os átomos têm o efeito de aumentar esta barreira.

Realizamos simulações de dinâmica molecular à temperatura de 300 K e 500 K, com e sem reescalonamento, sem polarização de *spin*, para verificar se a agitação térmica seria capaz de realizar esta reação. Para reduzir o tempo de simulação, diminuimos a quantidade de átomos que o NF é constituído, de 44 átomos para 32 átomos pela retirada de duas

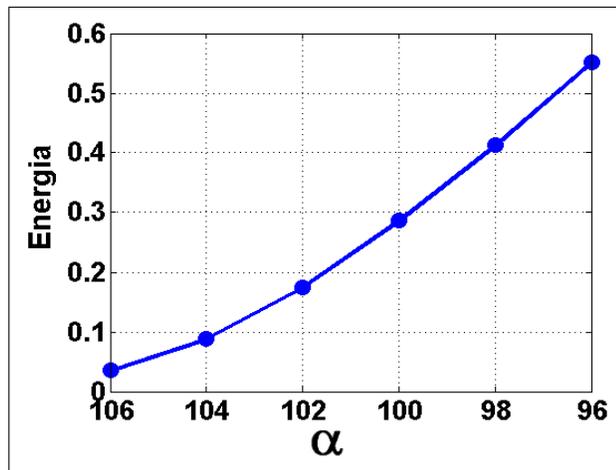


Figura 4.15: Barreira de energia (eV) para diminuir o ângulo α de um NF dopado com o complexo O_2-CO .

fileiras de átomos das pontas. Lembrando que a redução nada altera os resultados uma vez que os sistemas com 44 e 32 átomos apresentam densidades de estados idênticas.

Em todos os casos durante o tempo de simulação realizado a reação não foi visualizada. O fato da reação não ter sido visualizada não implica que esta não ocorra, somente que a reação nestas características é um evento raro.

Para observar o evento em um tempo de simulação menor, comprimimos o NF em 0,5 Å, para que a distância Au(7)-O(1) diminuísse. Efetuamos então as simulações para o NF comprimido às temperaturas de 500 K, com e sem reescalonamento da temperatura, com e sem polarização de *spin*. A reação ocorreu em todos os casos, liberando uma molécula de CO_2 e deixando o NF dopado com um oxigênio atômico. Devido a similaridade entre todas as simulações representaremos apenas um dos casos para análise, a simulação à temperatura de 500 K, com reescalonamento e com polarização de *spin*, os demais casos estão apresentados no apêndice F.

Na Fig. 4.16 observamos no painel superior a evolução dos parâmetros geométricos durante a simulação e no painel inferior os principais quadros da simulação que representam como a reação ocorre. Cada quadro da simulação é representado por um símbolo nos gráficos, sendo: quadro A pelo círculo, quadro B pelo quadrado, quadro C pelo losango, quadro D pelo triângulo invertido e quadro E pelo triângulo.

A primeira etapa da reação é observada pela mudança do quadro (A) para o quadro (B), onde a reação se inicia quando a diminuição do ângulo α para valores em torno dos 100° ocorre juntamente com um aumento da distância entre O(1)-O(2) de 1,5 Å para 1,8 Å, como podemos verificar nas Figs. 4.16.f e 4.16.a. Concomitantemente, a distância entre Au(7)-O(1) começa a diminuir como podemos ver na Fig. 4.16.b. Ocorre ainda a diminuição da distância C(3)-O(2) devido ao enfraquecimento da ligação O(1)-O(2), fazendo que o

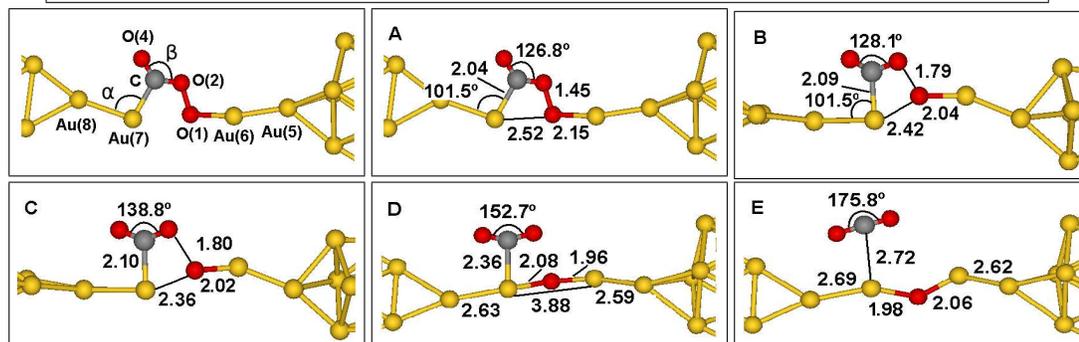
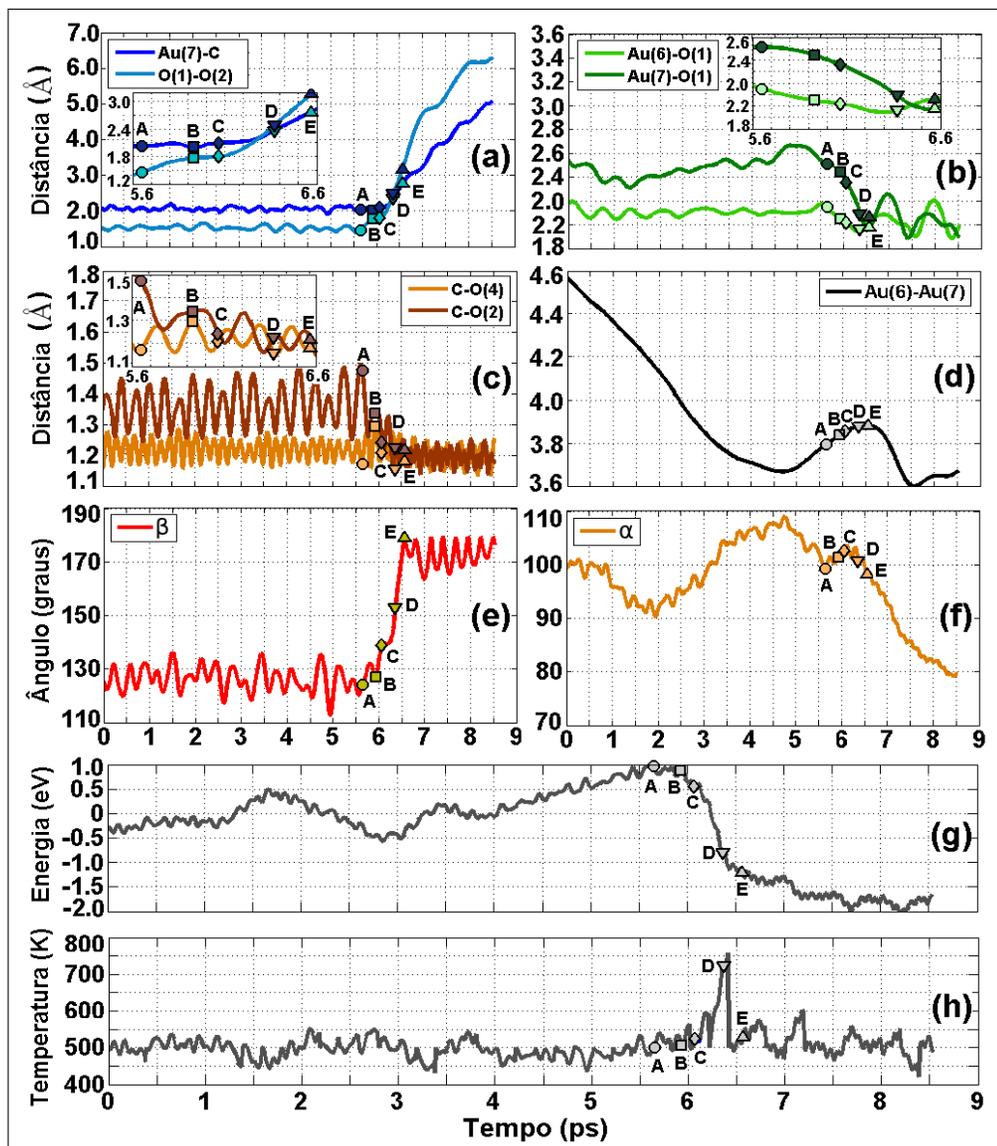


Figura 4.16: Simulação de DMAI de um NF assimétrico relaxado dopado na ligação central pelo complexo O_2-CO à temperatura de 500 K com reescalonamento da temperatura e com polarização de spin.

conjunto de átomos O(4)-C-O(2) obtinha distâncias próximas da molécula de CO_2 , como pode ser visto na Fig. 4.16.c.

A próxima etapa do processo é evidenciada pela mudança dos parâmetros do quadro (B) para o quadro (C). Observamos nessa etapa que a ligação entre Au(7)-O(1) continua a se fortalecer, como mostrado na Fig. 4.16.b e o ângulo β da ligação O(4)-C-O(2) começa a aumentar, como se pode ver na Fig. 4.16.e.

Na etapa da transição do quadro (C) para o (D) visualizamos a ligação O(1)-O(2) se debilitar até que se quebra em torno de 2,0 Å, então a ligação C(3)-Au(7) começa a se fortalecer juntamente com uma maior abertura do ângulo β da molécula, como é possível ver nas Figs. 4.16.a e 4.16.e. Constatamos ainda uma maior aproximação dos átomos Au(7)-O(1) na Fig. 4.16.b.

Neste intervalo observamos o início da construção da configuração de um NF dopado com a impureza de oxigênio e uma molécula de CO_2 . As distâncias entre os átomos O(4)-C-O(2) estão próximas do valor da molécula de CO_2 na fase gasosa e a ligação Au(7)-O(1) adquiriu valores semelhantes a da ligação Au(6)-O(1).

Na etapa final da reação observamos na Fig. 4.16.a o aumento da ligação Au(7)-C, concomitantemente visualizamos na Fig. 4.16.e o ângulo α adquirir o valor de 180° , levando a molécula de CO_2 a ser expelida. O intervalo final da reação é representado pela passagem do quadro (D) para o quadro (E).

Na Fig. 4.16.g visualizamos a energia configuracional do sistema. As oscilações observadas nesta figura antes da reação ocorrer se deve a distorções na geometria das pontas do NF. Logo antes da reação ocorrer, a energia configuracional atinge um pico de 1,0 eV e então decresce para o valor de -1,75 eV após a reação. Na etapa do quadro (C) para o (D), onde os reagentes CO_{ads} e $O_{2 ads}$ adquirem fortes características dos produtos $CO_{2 g}$ e O_{ads} notamos a maior diminuição de energia potencial configuracional. Relacionada a esta diminuição verificamos um aumento na energia cinética das partículas percebido pelo aumento da temperatura, visualizado na Fig. 4.16.h.

Portanto encontramos um possível caminho reacional capaz de gerar impurezas atômicas por um processo de oxidação envolvendo as moléculas de O_2 e CO_2 . Contudo esta reação possui uma ordem de acontecimentos bem definida, primeiro a adsorção da molécula de O_2 e depois a molécula de CO . Entretanto essa dificuldade poderá ser vencida se considerarmos a reação ocorrendo em um ambiente controlado, como uma câmara. Uma solução seria preencher a câmara com uma concentração alta do gás de oxigênio e depois introduzir o gás de monóxido de carbono. Mesmo em um sistema aberto, a ordem definida para a reação ocorrer não deve representar grandes dificuldades, considerando que a atmosfera deverá sempre apresentar uma concentração muito maior de molécula de oxigênio do que de monóxido de carbono. Portanto será mais provável ocorrer antes a adsorção no NF de uma molécula de O_2 do que a de CO devido a suas concentrações atmosféricas. A

importância deste caminho reacional consiste em que a barreira de ativação pode ser vencida pela agitação térmica.

Concluimos ainda do estudo deste capítulo que um NF dopado com uma molécula de CO ou com uma de O_2 na CAL apresenta barreiras de ativação altas para reagir com uma molécula de CO na fase gasosa e obter como produto um NF dopado com uma impureza atômica e uma molécula de CO_2 na fase gasosa.

Averiguamos ainda que um NF dopado com uma das impurezas moleculares adsorve uma outra molécula somente se esta for a de CO . A reatividade entre duas moléculas adsorvidas na CAL só foi observada para o caso onde temos uma molécula de O_2 e uma de CO . No caso onde temos duas moléculas de CO adsorvidas, estas demonstram ter interação repulsiva a uma maior aproximação.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Este trabalho teve como motivação procurar entender a formação de impurezas atômicas em nanofios (NFs) de ouro (Au) a partir de moléculas adsorvidas. Muitos trabalhos consideraram a existência de impurezas atômicas como reponsáveis pelas distâncias não usuais observadas entre os átomos da cadeia atômica linear (CAL) dos nanofios (NFs), porém sua origem ainda não havia sido desvendada.

Devido ao fato de nanoestruturas de Au apresentarem alta reatividade a pequenas moléculas nos propusemos a estudar se a presença destas impurezas atômicas nos NFs de Au poderia ser causada pela interação destas pequenas moléculas com o NF. Com esse intuito estudamos caminhos de reação que apresentassem como produto um NF dopado com uma impureza atômica mediante a interação de duas moléculas com o NF de Au como catalisador.

Em nosso trabalho os cálculos de otimização da geometria ($T=0$) foram obtidos usando método de Gradiente Conjugado (CG) onde todos os componentes de força eram menores que $0,007 \text{ eV}/\text{Å}$. Executamos ainda simulações de dinâmica molecular *ab initio* (DMAI) no *ensemble* microcanônico e a temperatura constante, usando reescalonamento da temperatura.

A primeira etapa do estudo considerou a reatividade de vários sítios do NF sob diferentes tensões a uma molécula (CO ou O_2). As moléculas de CO e de O_2 adsorveram sem barreira apresentando indícios que o sítio mais favorável para adsorção é a ligação central da CAL com apenas um dos seus átomos ligado aos átomos de Au (evidentemente que para a molécula de CO nos referimos ao átomo de carbono). Nesses sítios observamos a sobreposição do orbital π paralelo ao plano da página com um orbital do tipo σ em um nível de energia menor que o nível de energia do orbital do tipo π perpendicular ao plano da página.

Verificamos ainda o aumento da energia de adsorção devido a distensão, isso ocorre

devido a fatores geométricos, a existência de mais espaço para molécula relaxar, e não devido a fatores químicos, pois o sistema não demonstra nenhuma alteração da sua estrutura eletrônica. A molécula de O_2 é mais sensível as tensões sofridas pelo NF que a molécula de CO , chegando a não adsorver quando o NF está comprimido (2,5-2,7 Å) e a adsorver por inteiro quando o NF está estressado (2,8-3,0 Å).

As ligações das moléculas quando adsorvidas são enfraquecidas devido a doação de carga dos átomos de Au ligados a molécula, sendo este efeito mais pronunciado no caso da adsorção da molécula de CO devido ao fenômeno de retrodoação (1,16 Å para 1,19 Å) do que para molécula de O_2 (1,25 Å para 1,30 Å).

Estruturas similares as encontradas em otimização de geometria foram obtidas nas simulações de DMAI do ataque das moléculas de CO e de O_2 ao NF após a adsorção. Em DMAI observamos uma fase intermediária a adsorção com a molécula ligada a apenas um dos átomos de Au da CAL.

A segunda etapa do nosso estudo consistiu em analisar a interação entre as duas moléculas mediada pelo NF de duas formas: entre uma adsorvida e uma na fase gasosa e entre duas adsorvidas. No primeiro caso analisado, aproximamos a molécula de CO na fase gasosa da adsorvida (CO ou O_2) e observamos altas barreiras de energia (5,75 eV e 3,30 eV) para obtermos como produto um NF dopado com a impureza atômica (C ou O) e uma molécula de CO_2 na fase gasosa. Analisamos então a reatividade de um NF dopado com molécula de CO e de O_2 , com apenas um dos seus átomos ligado a dois átomos de Au, com outra molécula. Observamos que devido a alta reatividade da molécula de CO com a CAL do NF esta adsorve mesmo quando o NF está dopado com outra molécula CO ou de O_2 . Contudo a recíproca não é verdadeira, uma molécula de O_2 não adsorve em um NF dopado.

As configurações otimizadas dos NFs dopados com duas impurezas moleculares ($CO-CO$ e O_2-CO) mostravam distâncias muito grandes entre estas e que ambas estavam fortemente ligadas ao NF demonstrando não ser provável ocorrer uma reação entres elas. Contudo visto que foi observado a molécula ligada a apenas um átomo de Au em um fase intermediária a completa adsorção em DMAI, consideramos a possibilidade de uma molécula de CO adsorver em cima de um dos átomos de Au ligados a molécula adsorvida na CAL (CO ou O_2).

Para o caso da aproximação de duas moléculas de CO , observamos a repulsão da molécula introduzida em cima de um átomo de Au pela outra molécula de CO adsorvida entre dois átomos de Au. Contudo quando consideramos a aproximação da molécula de CO de uma molécula de O_2 adsorvida visualizamos a formação de um complexo estável, O_2-CO . Este caso se mostrou surpreendente e promissor porque além do complexo apresentar

uma energia de formação favorável de $1,92 \text{ eV}$ demonstra um maior enfraquecimento do comprimento de ligação da molécula de O_2 que adquire o valor de $1,55 \text{ \AA}$.

Estimamos em otimização de geometria que a barreira de ativação para que ocorra eliminação de uma molécula de CO_2 gasosa e o NF permaneça dopado com um átomo de oxigênio, é pequena sendo de $0,3 \text{ eV}$. Contudo a viabilidade de ocorrência desta reação passa por dois limitadores: o movimento dos átomos deve ser coordenado em uma dada direção e o estresse causado pela agitação térmica representa um acréscimo no valor da barreira.

Para conferir a viabilidade da reação em temperaturas não nulas realizamos simulações de dinâmica molecular á temperatura de 300 K e 500 K para um NF estressado dopado com o complexo e não foi observado a reação. Contudo ao se comprimir o sistema em $0,5 \text{ \AA}$, diminuindo as distâncias entre os átomos, visualizamos a eliminação da molécula de CO_2 gasosa. As barreiras de ativação observadas foram em torno de 1 eV .

Encontramos assim um possível caminho reacional para dopar a cadeia atômica linear de NF de Au com uma impureza atômica de oxigênio através da interação das moléculas de CO e O_2 com o NF.

Esta descoberta abre caminho para fabricação de NFs dopados com oxigênios e/ou dispositivos para a eliminação de CO do ambiente. Este último pode ser construído a partir do aparato junção de fratura mecanicamente controlável (MCBJ) que ao quebrar e tocar pode formar muitas CAL, e mediante ao controle da tensão correta pode prover a configuração satisfatória para a eliminação de CO do ambiente.

Com a finalidade de tornar viável as aplicações tecnológicas dos NFs dopados com o complexo O_2-CO outros aspectos da análise devem ser melhor estabelecidos, como por exemplo, as condições para que o complexo se forme em temperaturas não nulas através de simulações DMAI.

Apêndice A

Estrutura eletrônica de um nanofio dopado com uma molécula de CO

Relacionamos as densidades de estado projetada e local para sítios de adsorção da molécula de CO que apresentavam comportamento similar ao caso da configuração I da Fig.3.1 e da configuração V da Fig. 3.4 descritos e analisados nas Figs. 3.2 e 3.5 respectivamente.

NF com CAL de 3 átomos

Estão apresentados os gráficos das densidade de estados projetada e local para uma

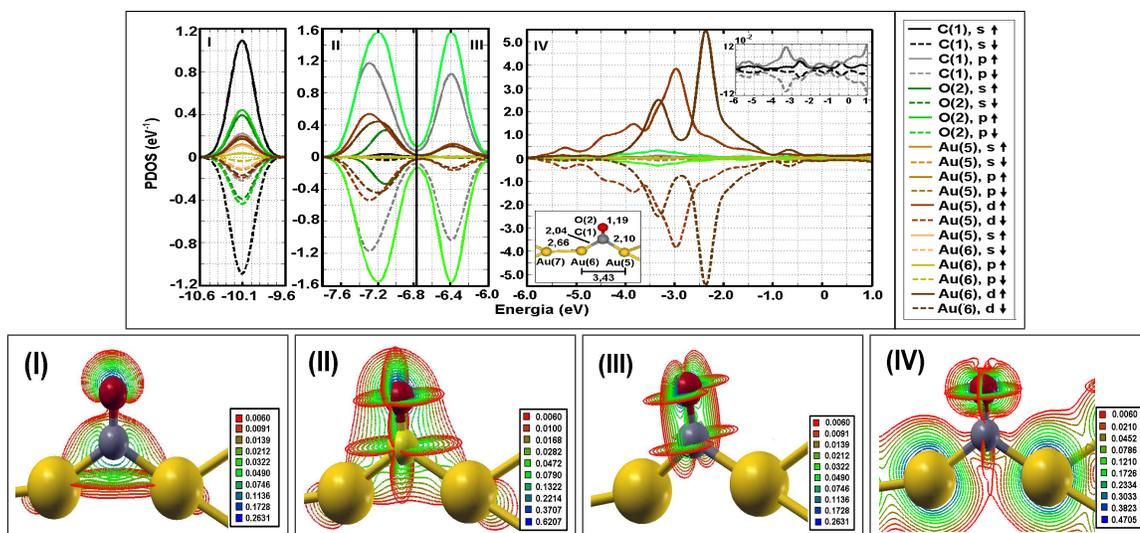


Figura A.1: Densidade de estados e curvas de linhas de carga de uma molécula de CO adsorvida na ligação próxima a ponta assimétrica da CAL de 3 átomos de um NF assimétrico relaxado (Estrutura II da Fig. 3.1).

molécula de CO adsorvida nos casos das configurações II (apresentada na Fig. A.1), IV

(apresentada na Fig. A.2) e V (apresentada na Fig. A.3) da CAL de 3 átomos de um NF relaxado (sítios de adsorção são mostrados na Fig.3.1). Sendo estes casos similares ao caso da configuração I da Fig.3.1.

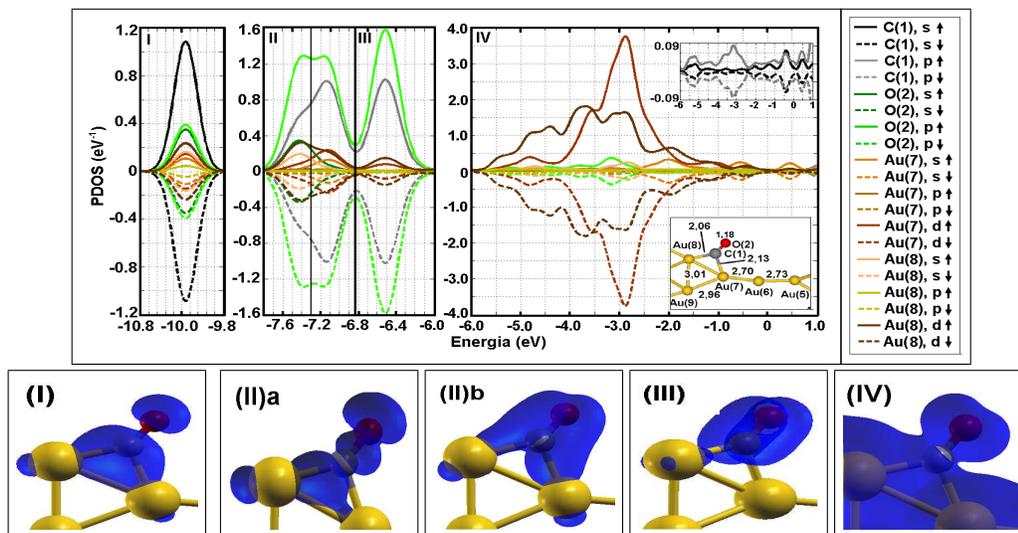


Figura A.2: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de CO adsorvida na ponta simétrica da CAL de 3 átomos de um NF assimétrico relaxado (Estrutura IV da Fig. 3.1).

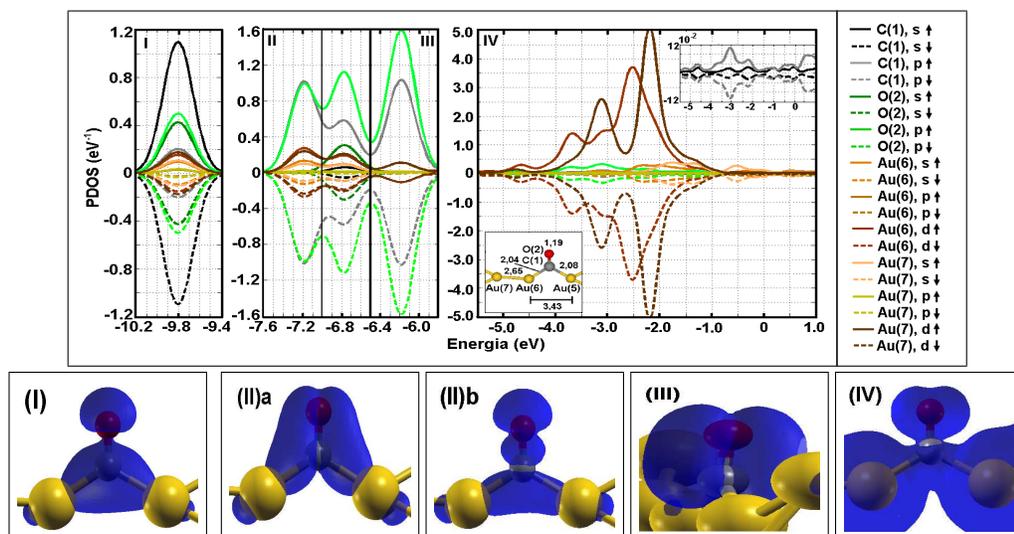


Figura A.3: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de CO adsorvida na CAL de 3 átomos de um NF simétrico relaxado. (Estrutura V da Fig.3.1).

NF com CAL de 4 átomos

Estão apresentados os gráficos das densidade de estados projetada e local para uma molécula de CO adsorvida nas configurações: II (apresentada na Fig. A.4), I (apresentada

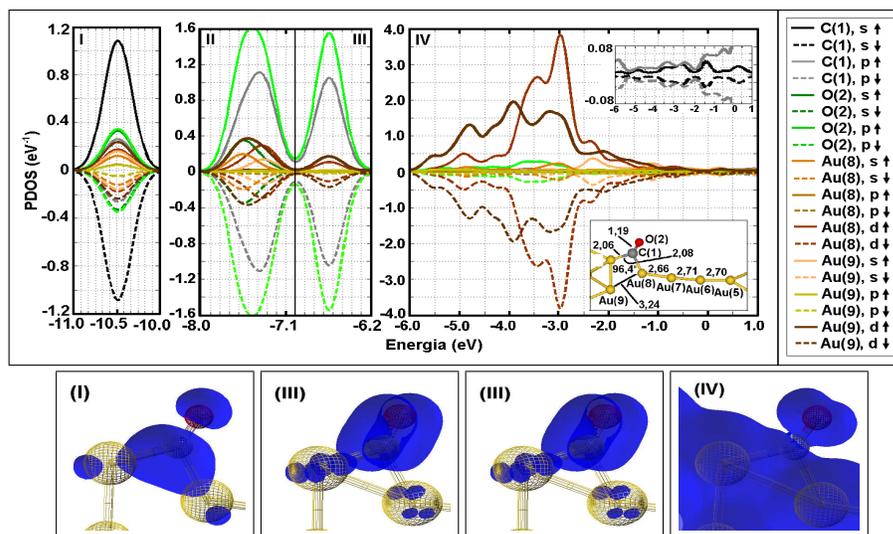


Figura A.4: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de CO adsorvida na ligação entre a CAL de 4 átomos e a ponta simétrica de um NF assimétrico relaxado (configuração I da Fig.3.4).

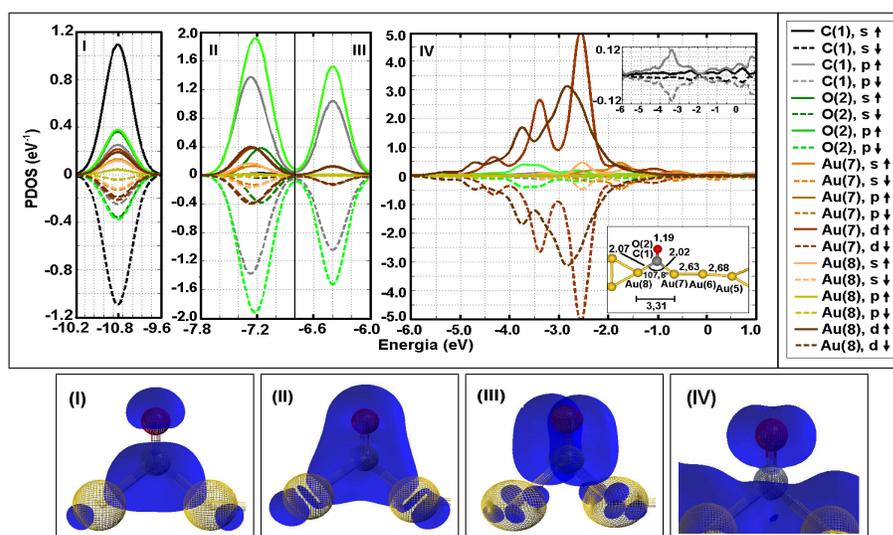


Figura A.5: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de CO adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado (configuração II da Fig.3.4).

na Fig. A.5) e IV (apresentada na Fig. A.6) dos sítios de adsorção de um NF assimétrico relaxado com CAL de 4 átomos mostrados na Fig. 3.4. Sendo estes casos similares ao caso da configuração I da Fig.3.1. E ainda os gráficos para a configuração III (apresentada na Fig. A.7) do sítio de adsorção mostrados na Fig. 3.4. Sendo estes casos similares ao caso

da configuração V da Fig.3.4.

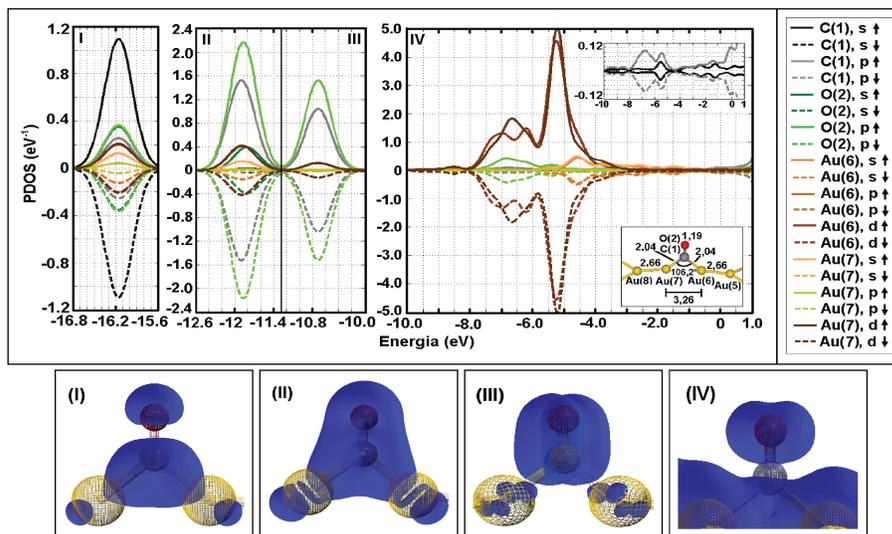


Figura A.6: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de CO adsorvida na ligação central da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado (configuração III da Fig.3.4).

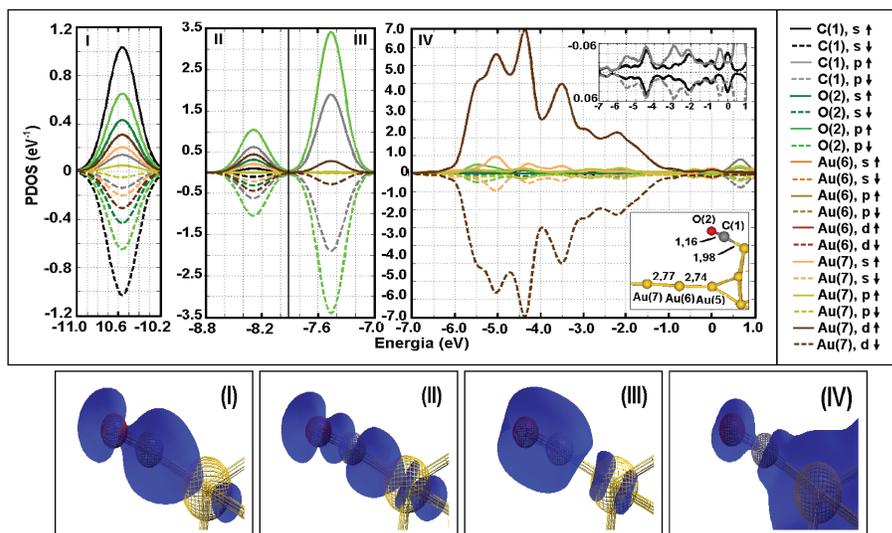


Figura A.7: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de CO adsorvida em um átomo de Au na ponta assimétrica de um NF assimétrico relaxado com CAL de 4 átomos (configuração IV da Fig.3.4).

Apêndice B

Estudo dinâmico da adsorção da molécula de CO em um nanofio

Apresentamos nesse capítulo a síntese das simulações de dinâmica molecular *ab initio* do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico com CAL de 4 átomos. O NF simétrico puro utilizado possuía as distâncias interatômicas na CAL de 2,80 Å, sendo denominado de não estressado.

As simulações foram realizadas às temperaturas de 300 K, 200 K e 100 K, sem e com o reescalonamento da temperatura. Os gráficos de cada figura estão apresentados na seguinte ordem: cálculos com a temperatura alvo de 300 K na Fig. B.1, de 200 K na Fig. B.2 e de 100 K na Fig. B.3, sem e com reescalonamento da temperatura. Constam nessas as distâncias (I) C(1)-Au(6) e C(1)-Au(7), (II) Au(6)-Au(7), (III) C(1)-O(2), (IV) Au(5)-Au(6) e Au(7)-Au(8), (V) energia, (VI) temperatura e (VII) a força de estresse entre os átomos.

Em todas estas simulações a molécula de CO foi adsorvida entre dois átomos da CAL, mantendo apenas seu átomo de carbono ligado aos átomos de Au. Visualizamos nestas simulações a existência de uma fase intermediária onde a molécula permaneceu aderida a apenas um átomo da CAL.

Nas figuras de todas as simulações podemos observar a aproximação do átomo de carbono da molécula aos átomos centrais da CAL, Au(6) e Au(7), no painel I. Devido a adsorção da molécula de CO ocorre o aumento das distâncias interatômicas da ligação Au(6)-Au(7) que pode ser vista no painel II e a diminuição das ligações vizinhas, Au(5)-Au(6) e Au(7)-Au(8), que pode ser vista no painel IV. No painel III observamos o aumento do comprimento de ligação devido a reação.

Nas simulações sem reescalonamento da temperatura, devido a energia total do sistema ser mantida constante, a energia cinética dos átomos aumentou significativamente, sendo

possível ser notada pelo aumento na temperatura no painel VI, devido a diminuição da energia potencial configuracional, que pode ser visualizada no painel V. O aumento da temperatura ocasiona um aumento na força de estresse entre os átomos devido a maior energia cinética, que pode ser observada no painel VII.

Nas simulações com reescalonamento observamos uma diminuição de energia potencial configuracional do sistema em torno de 2,3 eV no painel V, reescalonamentos abruptos na temperatura no intervalo da reação no painel VI e um menor estresse entre os átomos do que o observado nos cálculos sem reescalonamento no painel VII.

Em todas as simuações foram retirados 300 passos do início, este intervalo é denominado de período de termilização. Esse período de termalização é considerado para que o sistema não apresente nenhuma variação abrupta dos parâmetros.

Na Fig. B.4 está a velocidade do centro de massa da molécula de *CO* para todos os casos.

A Tab B.1 apresenta os valores médios das distâncias e das energias na fase de aproximação e após a reação para as simulações ̂ temperatura de 100 K e 200 K.

200K						
Aproximação						
	CM-NF	C-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)	
CR	9,5-5,5	1,16	2,79	2,79	2,79	
SR	9,5-5,5	1,16	2,78	2,80	2,80	
Reação						
	C-Au(6)	C-Au(7)	C-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)
CR	2,10	2,09	1,20	2,67	3,34	2,67
SR	2,26	2,13	1,19	3,54	2,66	2,65
100K						
Aproximação						
	CM-NF	C-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)	
CR	9,5-5,5	1,16	2,79	2,78	2,79	
SR	9,5-5,5	1,16	2,77	2,79	2,79	
Reação						
	C-Au(6)	C-Au(7)	C-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)
CR	2,08	2,08	1,19	3,41	2,67	2,66
SR	2,30	2,31	1,19	3,78	2,64	2,65

Tabela B.1: Síntese das distâncias (Å) das simulações de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de *CO* a um NF simétrico não estressado de CAL de 4 átomos nas temperaturas de 100 K, 200 K e 300 K, com reescalonamento (CR) e sem reescalonamento (SR).

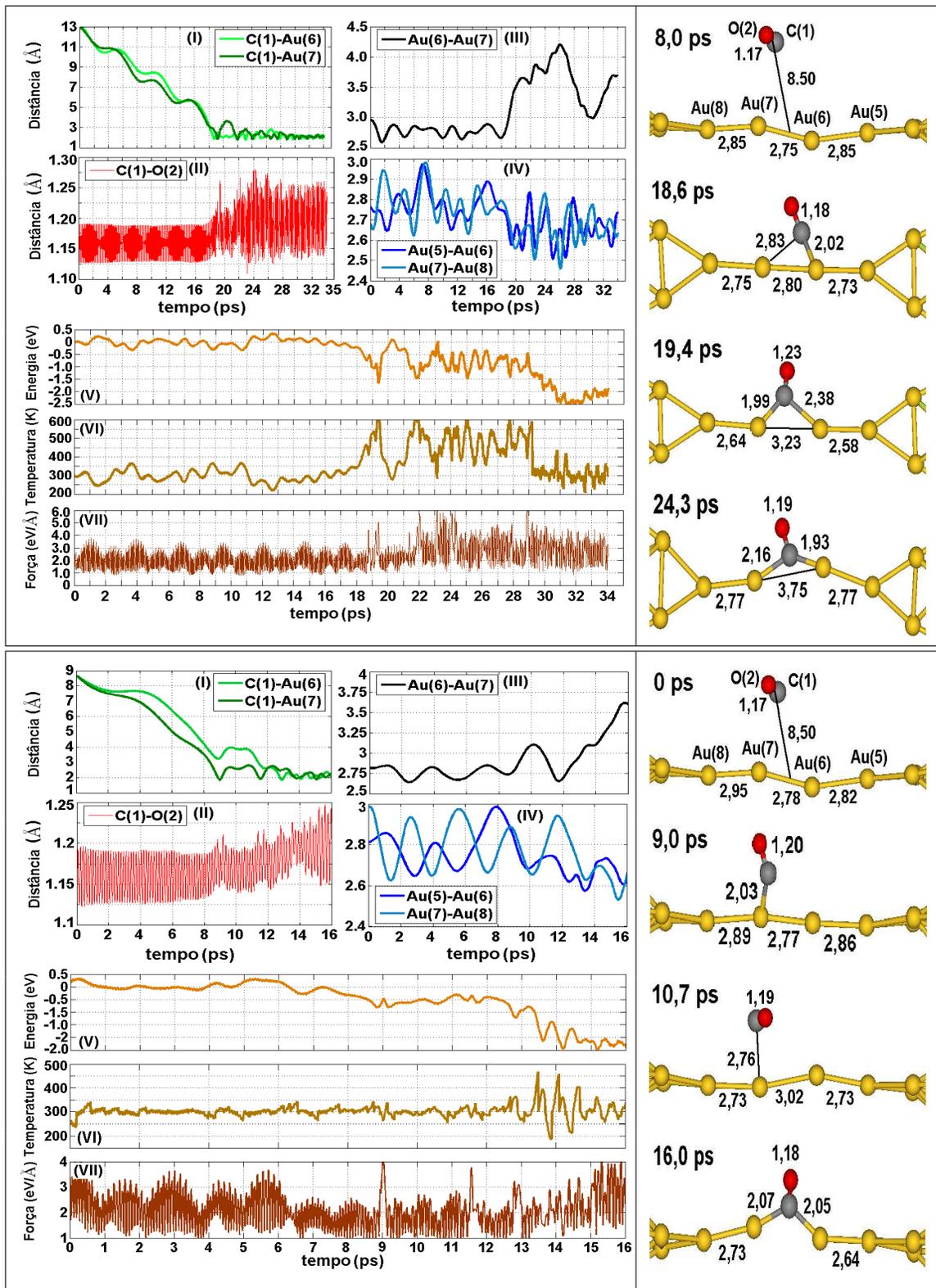


Figura B.1: Síntese da simulação DMAI do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico não estressado com CAL de 4 átomos à temperatura de 300 K sem (painel superior) e com (painel inferior) reescalonamento da temperatura.

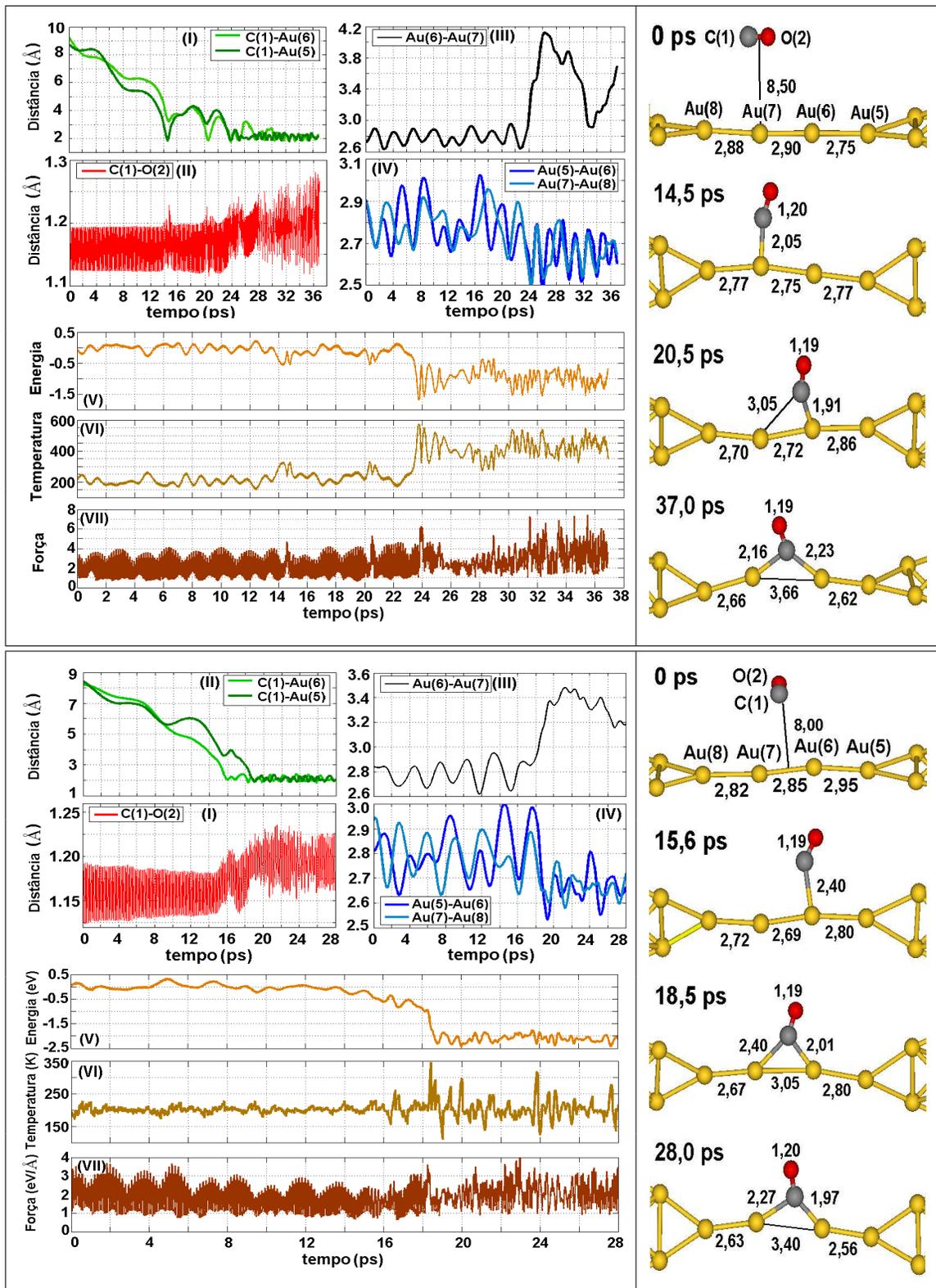


Figura B.2: Síntese da simulação de DMAI do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico não estressado com CAL de 4 átomos à temperatura de **200 K** sem (painel superior) e com (painel inferior) reescalonamento da temperatura.

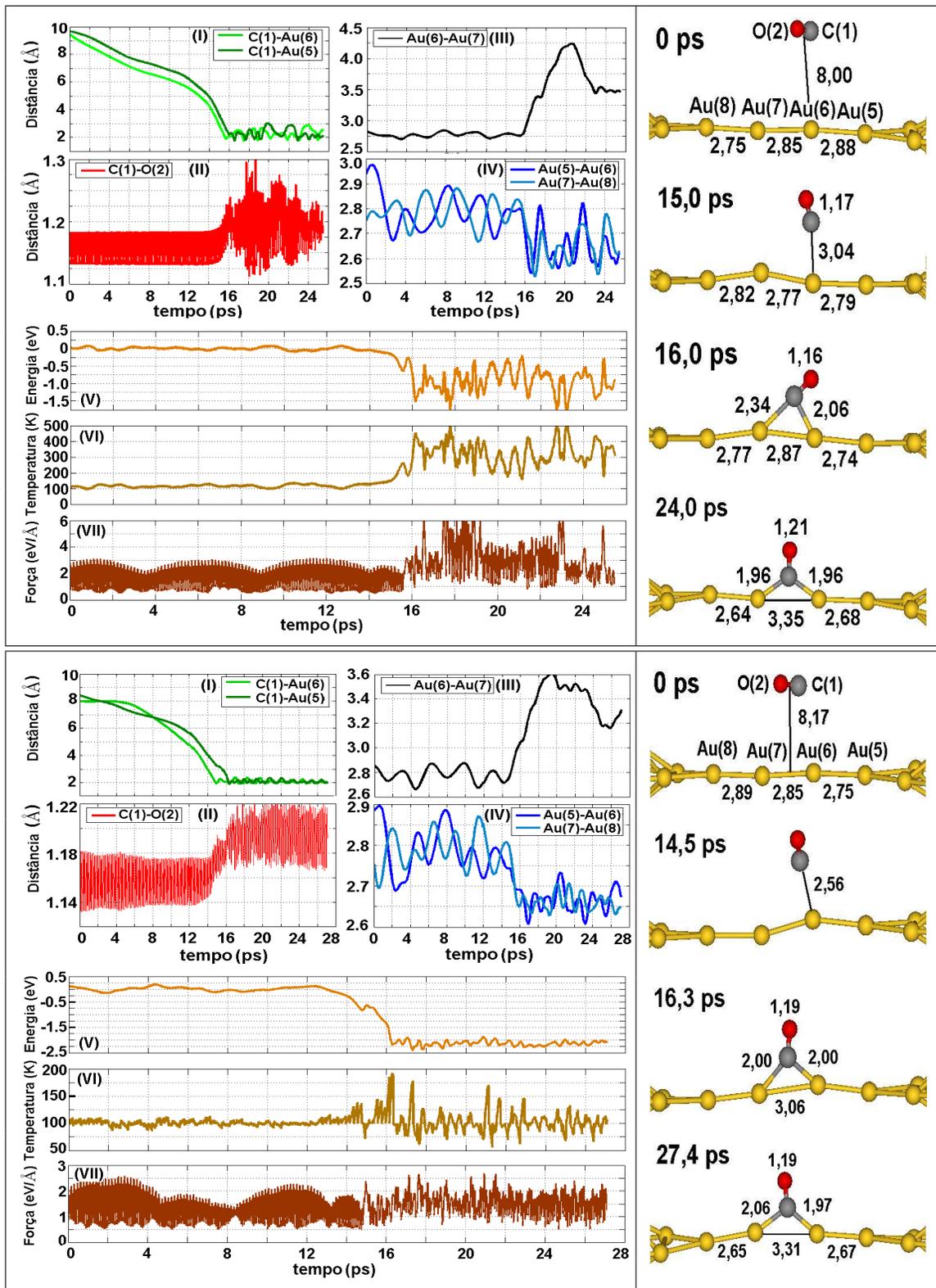


Figura B.3: Síntese da simulação de DMAI do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico com CAL de 4 átomos à temperatura de 100K sem (painel superior) e com reescalonamento (painel inferior) da temperatura.

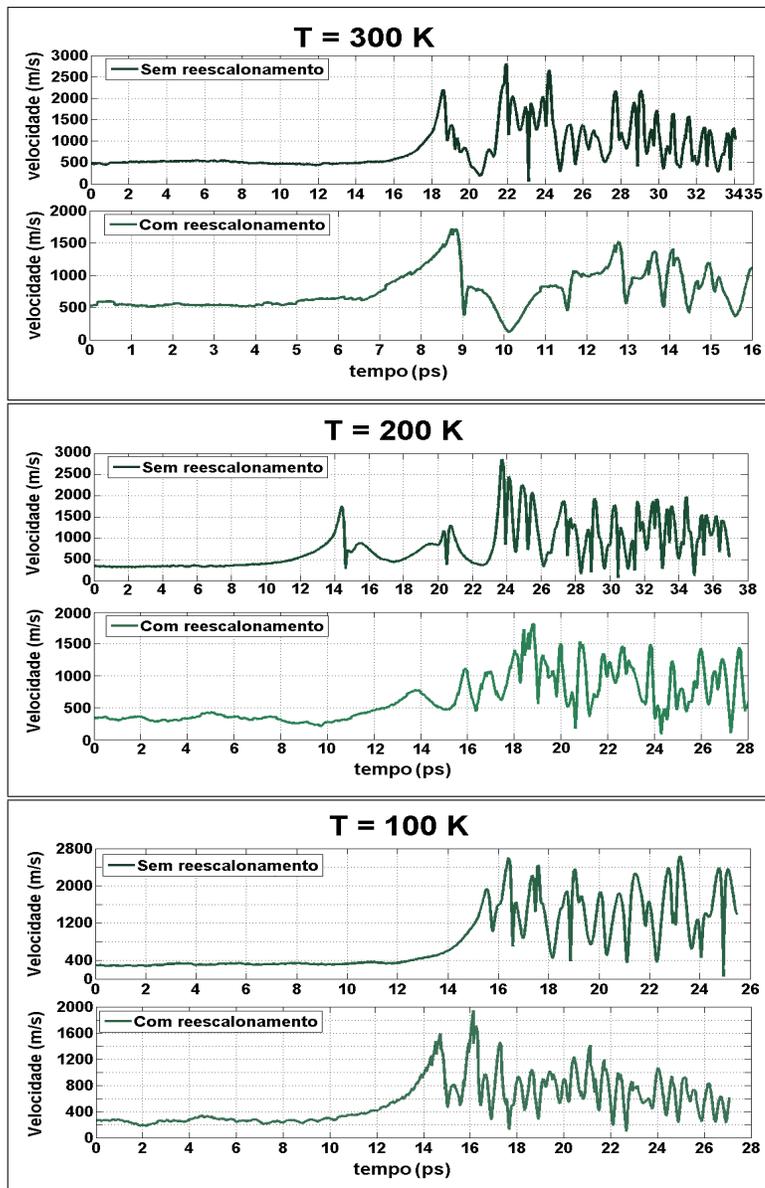


Figura B.4: Velocidade do centro de massa do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico não estressado de CAL de 4 átomos à temperatura de 300K , 200K e 100K sem e com reescalamento da temperatura.

Apêndice C

Estrutura eletrônica de um nanofio dopado com uma molécula de O_2

Relacionamos as densidades de estado projetada e de local para sítios de adsorção da molécula de O_2 que apresentavam comportamento similar ao caso I da Fig. 3.7 e ao caso da Fig. 3.9 descritos e analisados nas Figs. 3.8 e 3.10 respectivamente.

NF com CAL de 3 átomos

O caso da adsorção próxima da ponta simétrica de um NF com CAL de 3 átomos, não apresenta nenhum resultado diferente dos casos com o NF com CAL de 4 átomos da Fig. 3.9. Será apresentado aqui com a finalidade de demonstrar uma abordagem abrangente. Na Fig. C.1 está apresentada a configuração otimizada e a diferença da densidade de carga e na Fig. C.2 os gráficos das densidades de estados projetada e local.

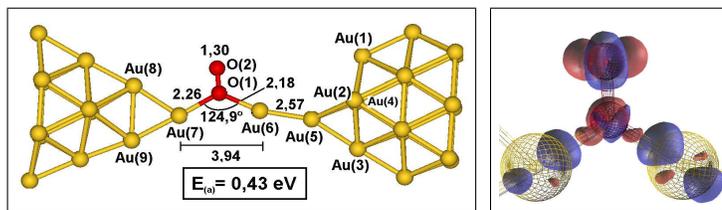


Figura C.1: Geometria otimizada da adsorção da molécula de O_2 na ligação próxima da ponta simétrica do NF assimétrico relaxado com CAL de 3 átomos e a diferença da densidade de carga na iso-superfície de 0,006 Å entre o sistema dopado e o NF e a molécula nas mesmas posições.

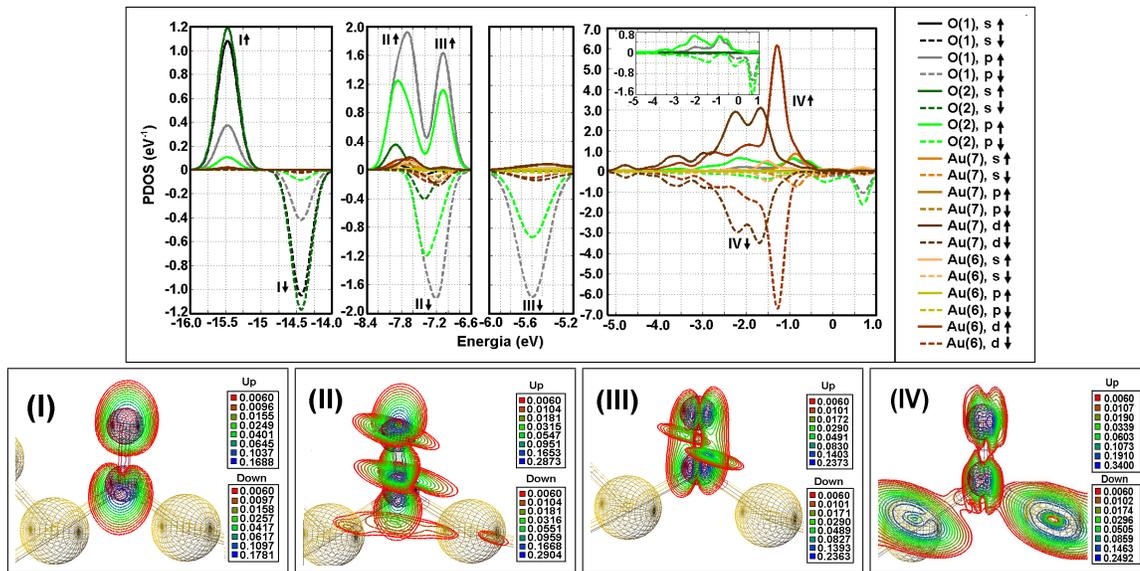


Figura C.2: Densidade de estados e linhas da densidade de carga de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 3 átomos de um NF assimétrico relaxado.

NF com CAL de 4 átomos

No gráfico da na Fig. C.3 apresentamos da densidade de estados projetada e local para uma molécula de O_2 adsorvida em cima de um átomo de Au na ponta simétrica em um NF assimétrico estressado com CAL de 4 átomos. Sendo este caso similar a configuração I da Fig. 3.7.

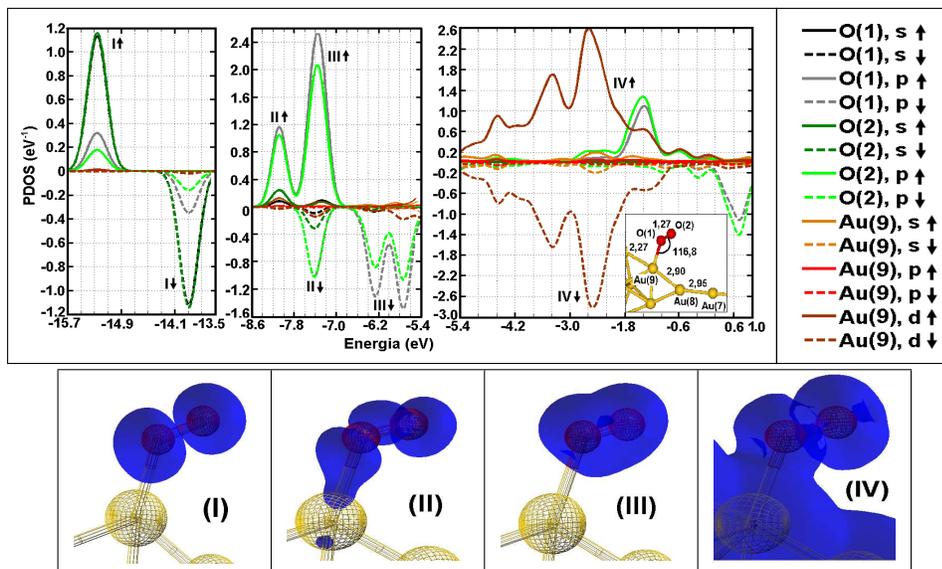


Figura C.3: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de O_2 adsorvida em cima de um átomo de Au na ponta simétrica de um NF assimétrico estressado com CAL de 4 átomos.

Estão apresentados os gráficos das densidade de estados projetada e local para uma molécula de O_2 adsorvida nas configurações I (apresentada na Fig. C.4), II (apresentada na Fig. C.5), III (apresentada na Fig. C.6) e IV na Fig. C.7 dos sítios de adsorção de um NF assimétrico com CAL de 4 átomos mostrados na Fig.3.4. Sendo estes casos similares ao caso da configurações da Fig. 3.9 discutido e analisado no corpo da tese.

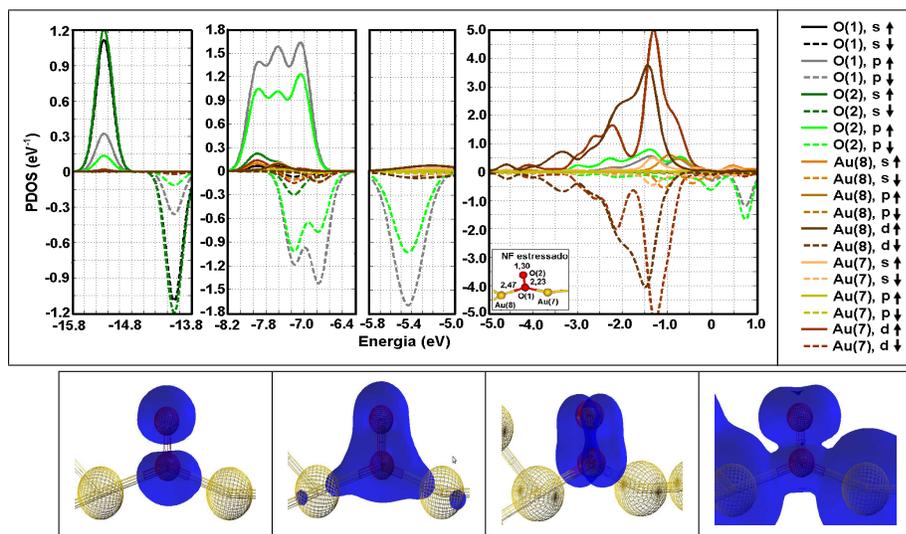


Figura C.4: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado .

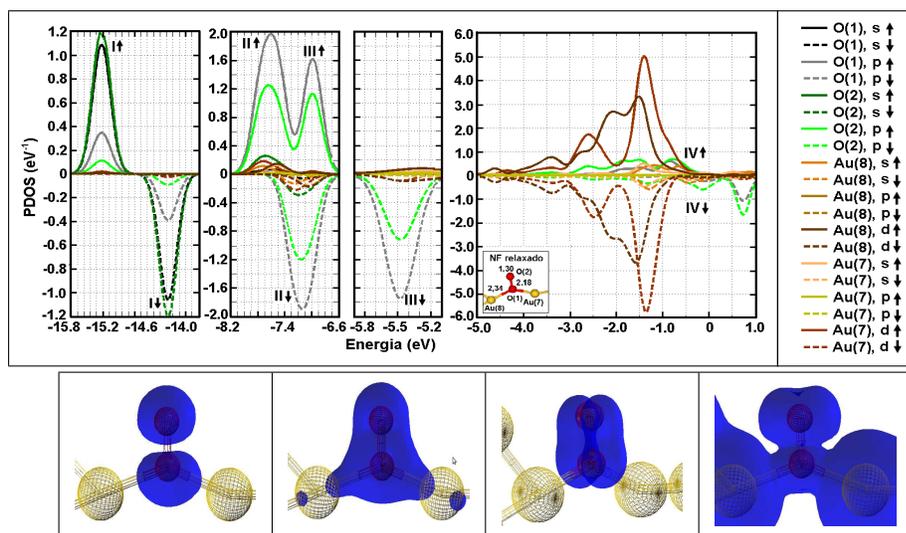


Figura C.5: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta simétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado.

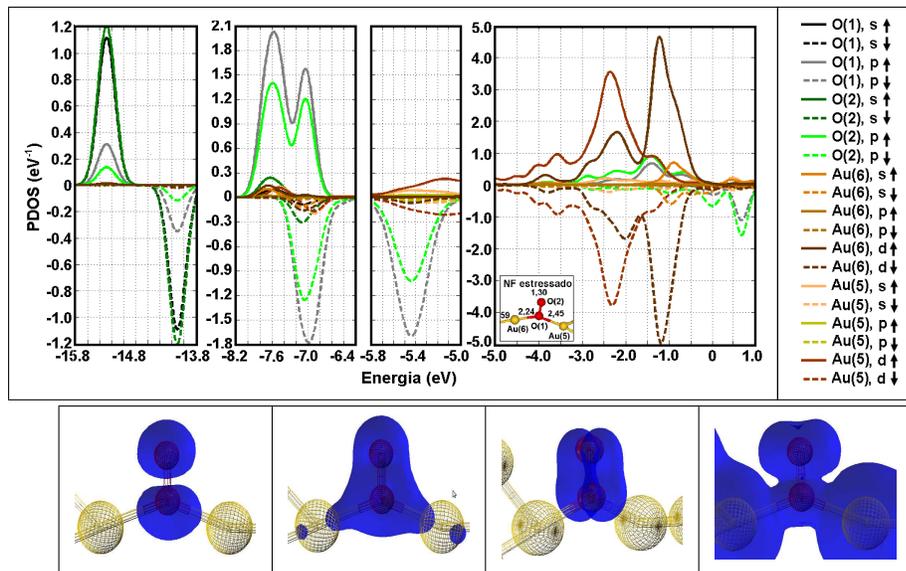


Figura C.6: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta assimétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico estressado.

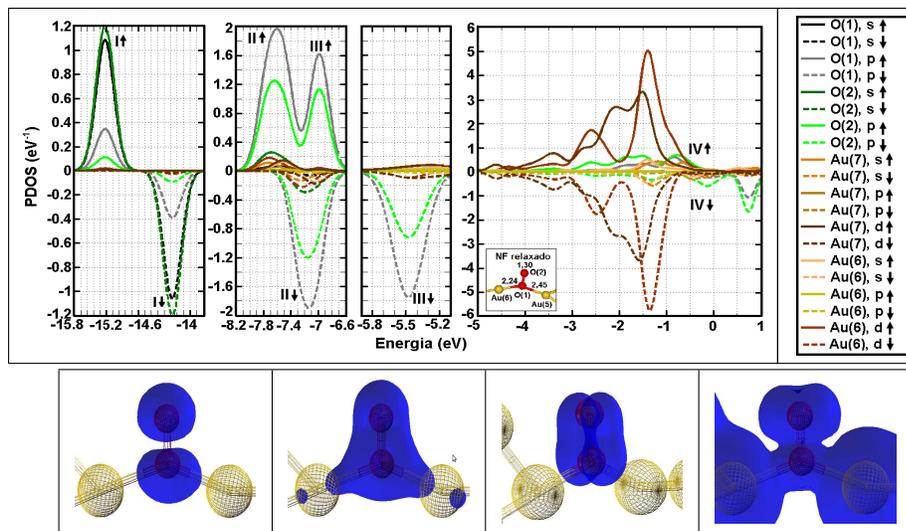


Figura C.7: Densidade de estados e de carga na iso-superfície de $0,006 \text{ eV}/\text{\AA}$ de uma molécula de O_2 adsorvida na ligação próxima da ponta assimétrica da CAL de 4 átomos de um NF assimétrico relaxado.

Apêndice D

Estudo dinâmico da adsorção da molécula de O_2

Apresentamos nesse capítulo a síntese das simulações de dinâmica molecular *ab initio* (DMAI) do ataque de uma molécula de O_2 a um nanofio (NF) simétrico com cadeia atômica linear (CAL) de 4 átomos. O NF simétrico puro utilizado possuía as distâncias interatômicas na CAL de 2,80 Å, sendo denominado de não estressado, e a um NF assimétrico com CAL de 4 átomos cuja as distâncias interatômicas eram de 2,74 Å, sendo denominado relaxado.

As simulações foram realizadas às temperaturas de 300 K, 200 K e 100 K, sem reescalamento (SR) e com reescalamento (CR) da temperatura. Os gráficos de cada figura estão apresentados na seguinte ordem: cálculos com a temperatura alvo de 100 K na Fig. D.1 com reescalamento e nas temperaturas alvo de 200 K na Fig. D.2 e de 300 K na Fig. D.3, sem e com o reescalamento da temperatura. Nessas simulações não foi considerado polarização de *spin*. Constam nesses as distâncias (I) O(1)-Au(6) e O(1)-Au(7), (II) Au(6)-Au(7), (III) O(1)-O(2), (IV) Au(5)-Au(6) e Au(7)-Au(8), (V) energia, (VI) temperatura e (VII) a força de estresse entre os átomos.

Em todas estas simulações cuja distância interatômica inicial era de 2,80 Å, a molécula de O_2 foi adsorvida por inteiro. A reação ocorreu da seguinte maneira: a molécula de O_2 primeiramente adsorveu apenas um dos seus átomos para depois ser totalmente adsorvida. Essa fase intermediária pode ser visualizada durante um tempo mais longo na simulação com a temperatura alvo de 100 K.

Em todas as simulações foram retirados 300 passos do início da simulação. Esse período de termalização é considerado para que o sistema não apresente nenhuma variação abrupta dos parâmetros.

Na Fig. D.4 observamos ainda uma simulação para um NF comprimido, cuja distância interatômica era de 2,74 Å à temperatura alvo de 300 K com o reescalamento da

temperatura, sem polarização de *spin*.

A molécula de O_2 teve apenas um de seus átomos adsorvido na ligação central da CAL do NF. Contudo antes disso permaneceu por alguns instantes adsorvida em uma das ligações próximas da ponta.

Realizamos ainda uma simulação à temperatura de 200 K considerando a polarização de *spin* para um nanofio assimétrico com CAL de 4 átomos cuja distância interatômica entre Au-Au na CAL era de 2,83 Å. A molécula de O_2 foi adsorvida por inteiro com resultados similares aos casos para NFs com esse estresse como podemos ver na Fig.D.5.

Nas figuras de todas as simulações podemos observar a aproximação do átomo de oxigênio da molécula aos átomos centrais da CAL, Au(6) e Au(7), no painel I. Devido a adsorção da molécula de O_2 ocorre o aumento das distâncias interatômicas da ligação Au(6)-Au(7) que pode ser vista no painel II e a diminuição das ligações vizinhas, Au(5)-Au(6) e Au(7)-Au(8), que pode ser vista no painel IV. No painel III observamos o aumento do comprimento de ligação devido a reação.

Nas simulações sem reescalonamento da temperatura, devido a energia total do sistema ser mantida constante, a energia cinética dos átomos aumentou significativamente, sendo possível ser notada pelo aumento na temperatura no painel VI, devido a diminuição da energia potencial configuracional, que pode ser visualizada no painel V. O aumento da temperatura ocasiona um aumento na força de estresse entre os átomos devido a maior energia cinética, que pode ser observada no painel VII.

Nas simulações com reescalonamento observamos uma diminuição de energia potencial configuracional do sistema em torno de 2,3 eV no painel V, reescalonamentos abruptos na temperatura no intervalo da reação no painel VI e um menor estresse entre os átomos do que o observado nos cálculos sem reescalonamento no painel VII.

Na Fig. D.6 está a velocidade do centro de massa da molécula de CO para todos os casos.

Na sequência está inserida a Tab D.1 com os valores médios das distâncias e das energias na fase de aproximação e após a reação para os dois últimos casos.

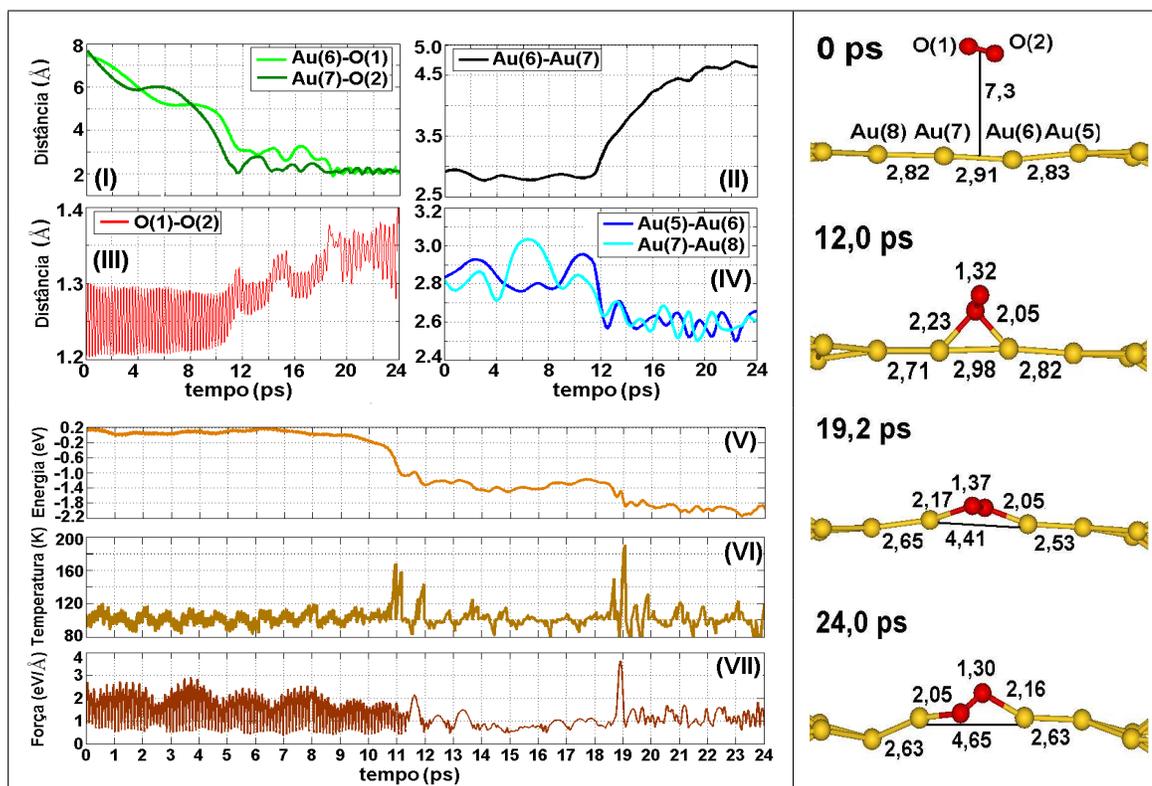


Figura D.1: Síntese da simulação de dinâmica molecular do ataque de uma molécula de O_2 a um NF simétrico de CAL de 4 átomos (Au-Au de 2,83 Å) à temperatura de 100K com reescalonamento da temperatura.

200K						
Aproximação						
	CM-NF	O-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)	
CR	9,5-5,5	1,25	2,82	2,87	2,83	
SR	9,5-5,5	1,25	2,82	2,87	2,82	
Reação						
	O(1)-Au	O(2)-Au	O-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)
CR	2,13	2,09	1,34	2,58	4,75	2,59
SR	2,26	2,52	1,33	2,68	2,63	3,96
100K						
Aproximação						
	CM-NF	C-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)	
CR	9,5-5,5	1,25	2,84	2,82	2,86	
Reação						
	C-Au(6)	C-Au(7)	C-O	Au(5)-Au(6)	Au(6)-Au(7)	Au(8)-Au(9)
CR	2,08	2,08	1,34	2,58	4,40	2,58

Tabela D.1: Síntese das distâncias (Å) das simulações de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 a um NF simétrico não estressado de CAL de 4 átomos nas temperaturas de 100 K, 200 K e 300 K, com reescalonamento (CR) e sem reescalonamento (SR).

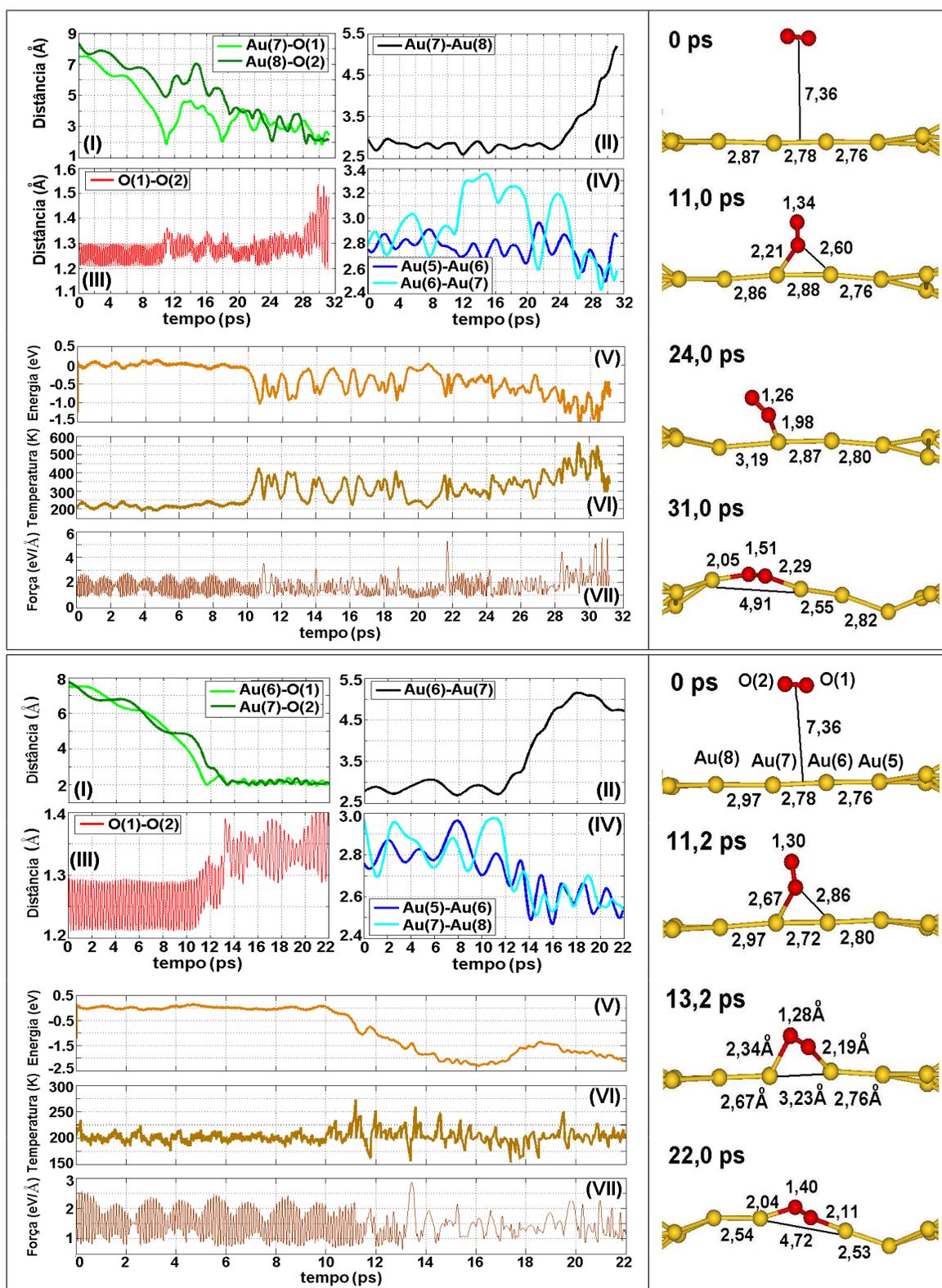


Figura D.2: Síntese da simulação de dinâmica molecular do ataque de uma molécula de O_2 a um NF simétrico de CAL de 4 átomos (Au-Au de 2,83 Å) à temperatura de 200K sem (painel superior) e com (painel inferior) reescalonamento da temperatura.

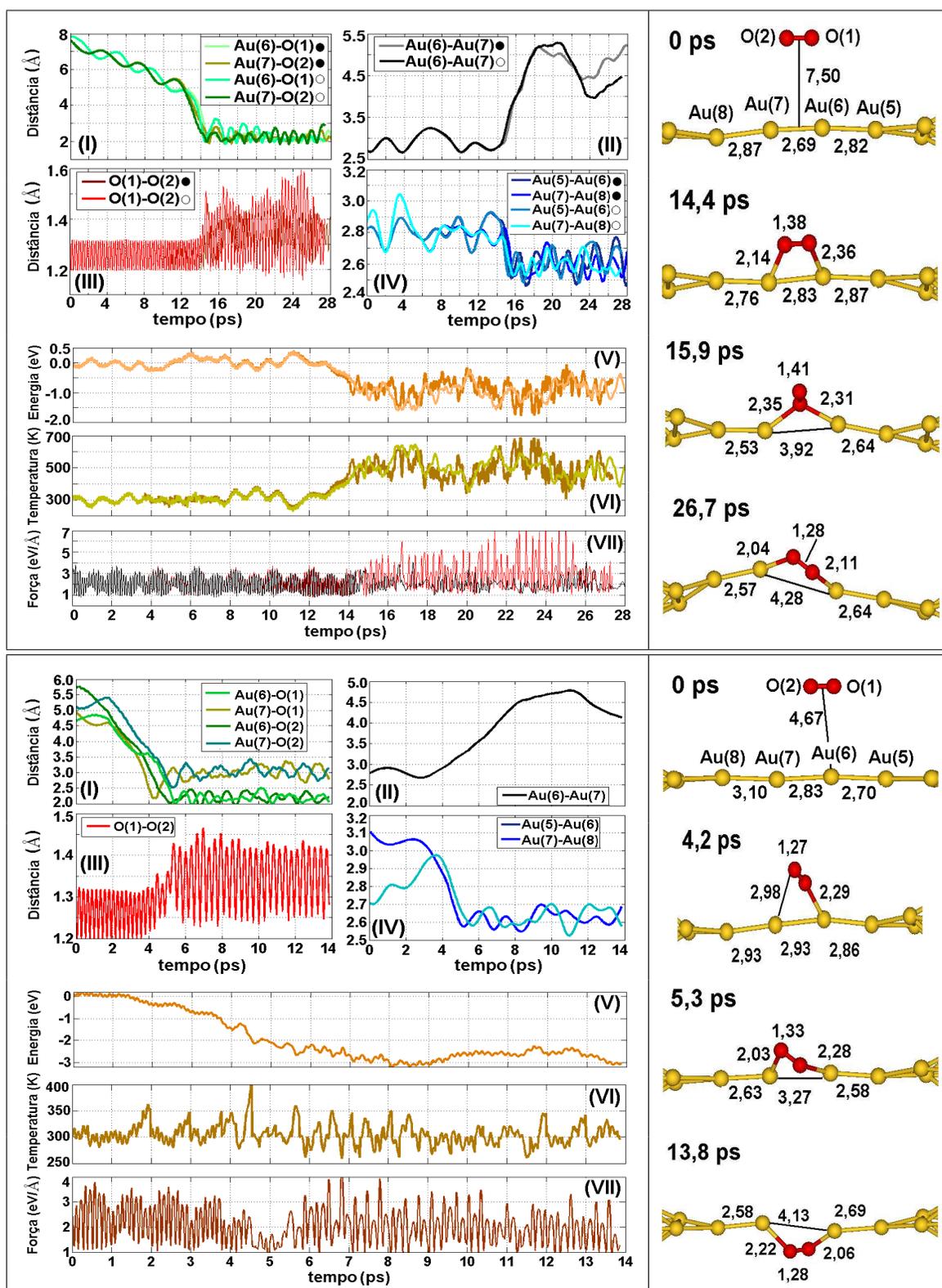


Figura D.3: Síntese da simulação de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 a um NF simétrico de CAL de 4 átomos (Au-Au de 2,83 Å) à temperatura de 300K sem (painel superior) e com (painel inferior) reescalonamento da temperatura.

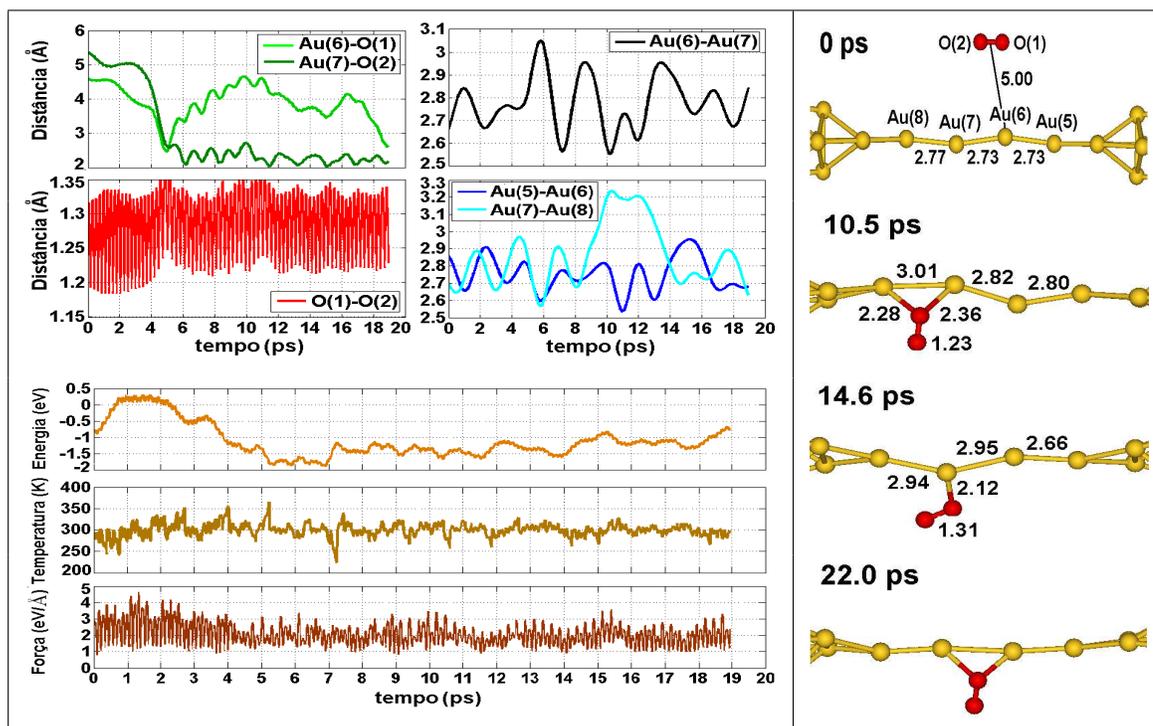


Figura D.4: Síntese da simulação de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 a um NF simétrico de CAL de 4 átomos (Au-Au de 2,75 Å) à temperatura de **300K** com reescalonamento da temperatura.

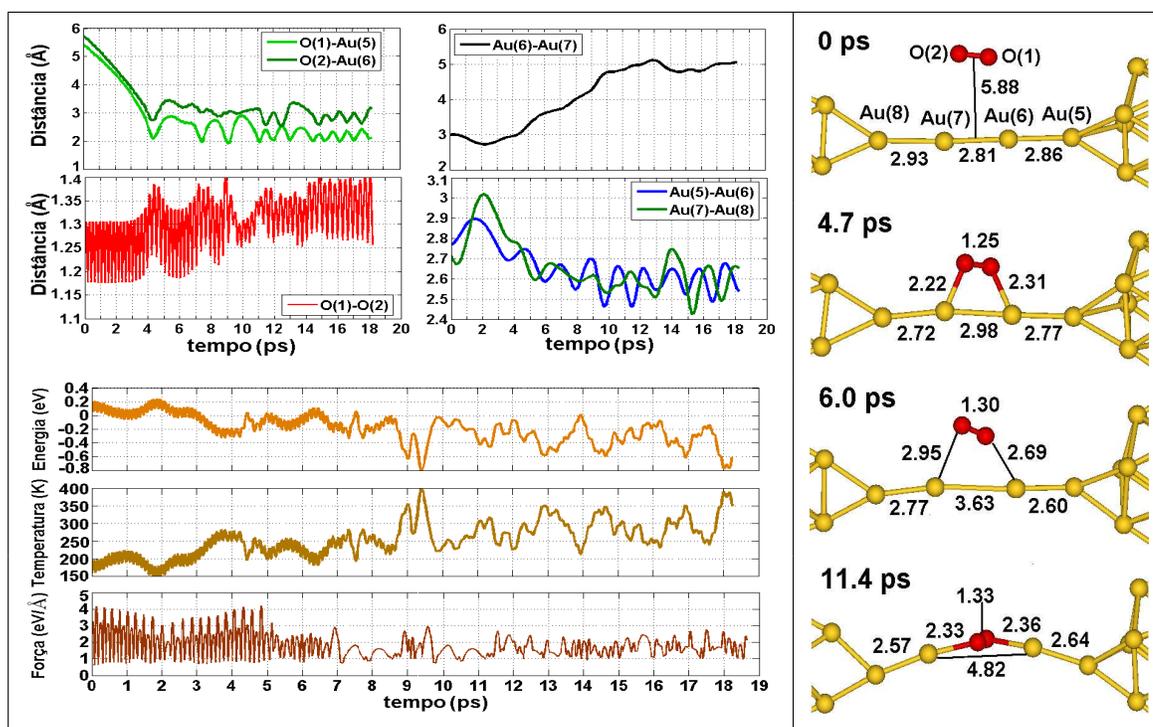


Figura D.5: Síntese da simulação de dinâmica molecular da adsorção de uma molécula de O_2 a um NF assimétrico de CAL de 4 átomos à temperatura de **200K** sem reescalonamento da temperatura com polarização de spin.

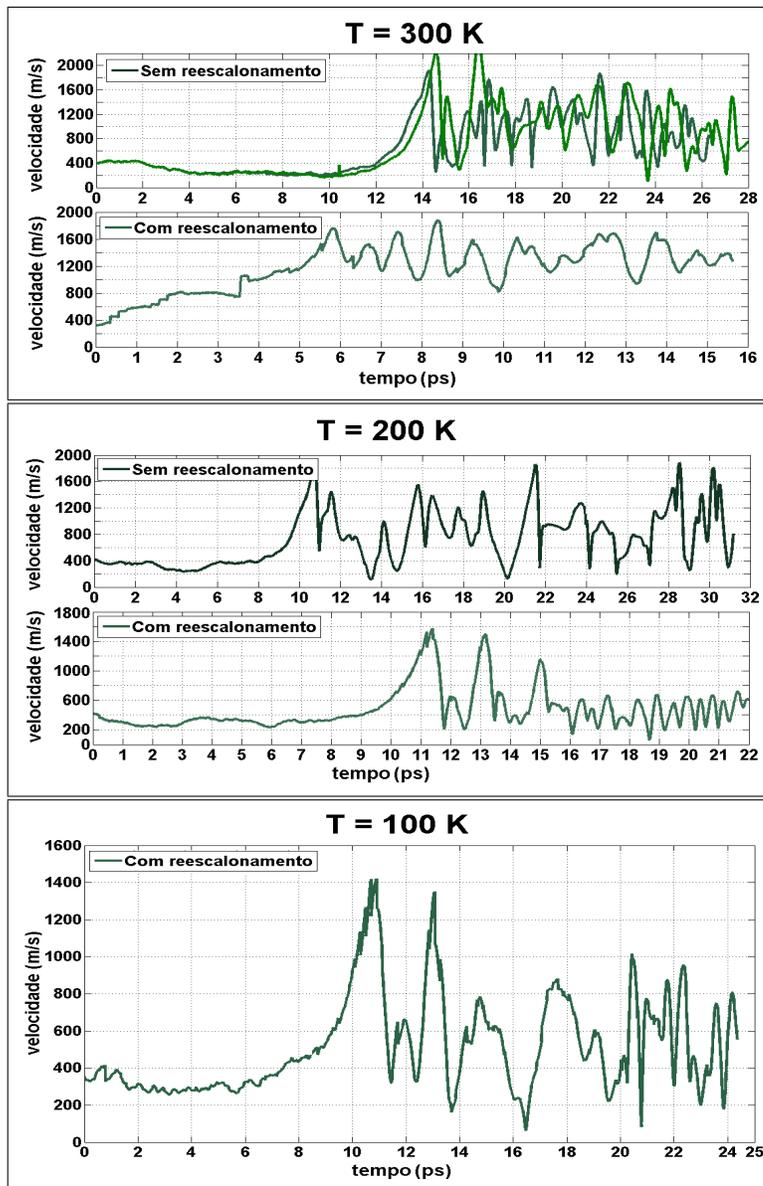


Figura D.6: Velocidade do centro de massa do ataque de uma molécula de O_2 a um NF simétrico não estressado de CAL de 4 átomos à temperatura de 300K, 200K e 100K sem e com reescalonamento da temperatura.

Apêndice E

Estudo dinâmico da reatividade

$CO - CO$

Apresentamos a síntese das simulações de dinâmica molecular *ab initio* do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico relaxado com CAL de 4 átomos dopado com uma molécula de CO na ligação central da CAL. A simulação foi realizada à temperatura de 300 K sem reescalamento da temperatura.

Foi retirado 300 passos do início da simulação, este intervalo é denominado de período de termilização. Esse período de termilização é considerado para que o sistema não apresente nenhuma variação abrupta dos parâmetros.

Observamos na simulação que a molécula de CO aproximada foi adsorvida em uma ligação da CAL próxima de uma ponta, mantendo apenas seu átomo de carbono ligado aos átomos de Au. Durante a aproximação da segunda molécula a primeira rotacionou fazendo com que estas moléculas fiquem antiparalelas quando adsorvidas. Portanto a distância entre as moléculas de DMAI é maior que a obtida em otimização de geometria.

Na Fig.E.1 podemos ver a alteração dos seguintes parâmetros no decorrer da simulação: (a) distância da segunda molécula aos átomos centrais da CAL, (b) distância entre o átomos de carbono C(1) da primeira molécula adsorvida aos átomos de Au ligados a ela, (c) distâncias interatômicas dos átomos de Au da CAL e o (d) comprimento de ligação das moléculas de CO , (e) energia potencial configuracional, (f) temperatura e (g) força de estresse entre os átomos.

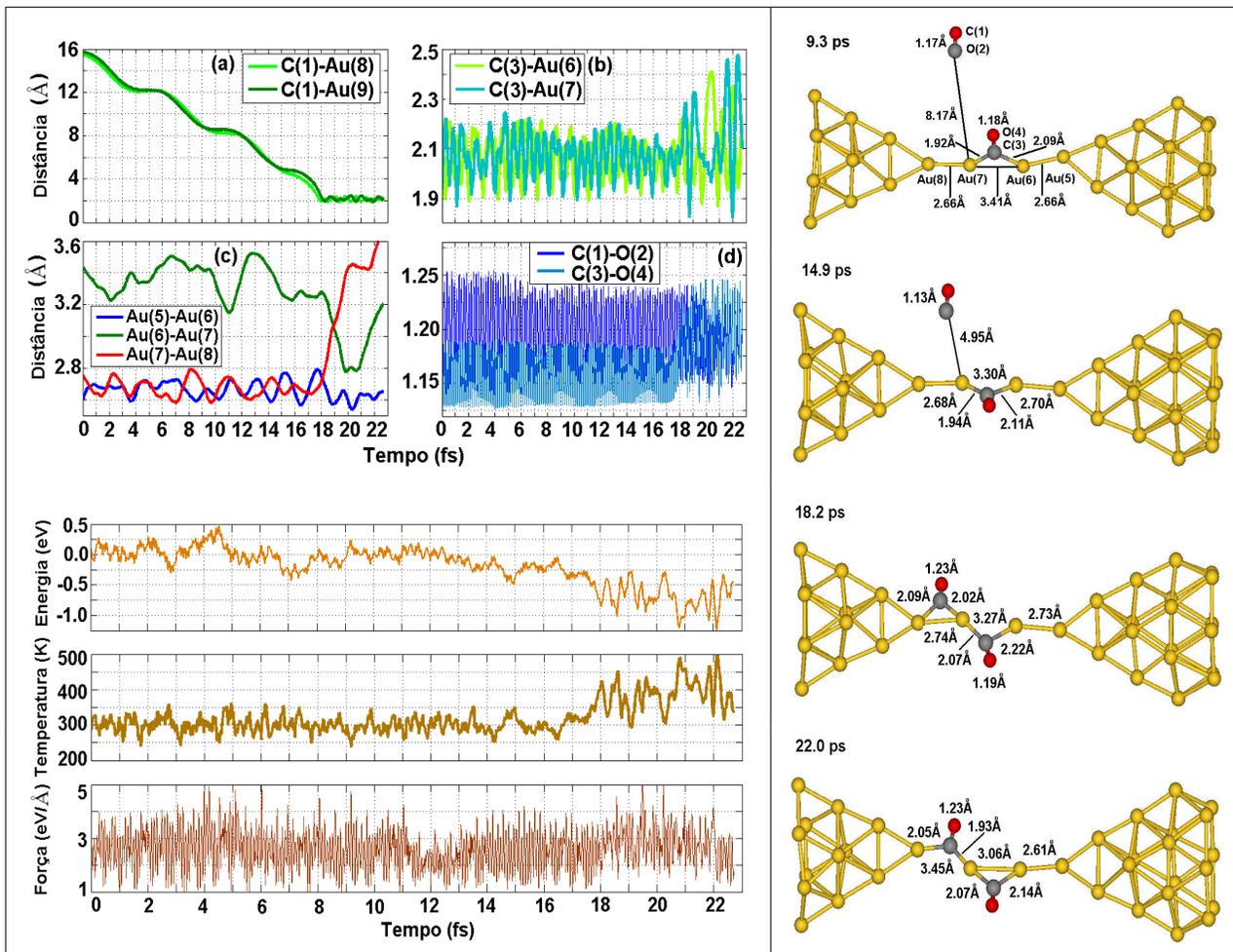


Figura E.1: Síntese da simulação de dinâmica molecular do ataque de uma molécula de CO a um NF simétrico de CAL de 4 átomos dopado com a molécula de CO na ligação central à temperatura de 300K sem reescalonamento da temperatura.

Apêndice F

Estudo dinâmico do complexo $O_2 - CO$

Apresentamos nesse capítulo a síntese das simulações de dinâmica molecular *ab initio* (DMAI) de um nanofio (NF) assimétrico dopado com o complexo O_2-CO na cadeia atômica linear (CAL). Realizamos simulações para um NF estressado e para um NF relaxado.

As simulações para o NF estressado foram realizadas á temperatura de 300 K e 500 K com reescalamento (CR) da temperatura e com polarização de *spin* e estão apresentadas nas Figs. F.1 e F.2. Contudo nenhuma destas simulações apresentou nenhuma reação no tempo de cálculo realizado.

Com intuito de diminuir o tempo em que está reação ocorre comprimimos o NF em 0,5 Å. A estrutura de um NF puro estressado com distâncias interatômicas na CAL de 2,90 Å quando comprimido de 0,5 Å apresenta a distância interatômica na CAL de 2,77 Å, a qual denominamos de um NF relaxado. Estes NFs relaxados ao serem simulados nas temperaturas de 500 K apresentaram a ocorrência de uma reação cujo produto é uma partícula de CO_2 na fase gasosa e o NF dopado com uma impureza atômica de oxigênio.

Na Fig. F.3 e na Fig. F.4 estão as sínteses de duas simulações distintas para o NF relaxado á temperatura de 500 K sem polarização de *spin* e com reescalamento (CR) da temperatura.

Nas figuras de todas as simulações podemos ver a alteração dos seguintes parâmetros no decorrer da simulação:

- no painel (a) está apresentada a distância entre os oxigênios e entre o carbono e o átomo de Au no qual está ligado, Au(7). A análise dessas distâncias são de suma importância para o entendimento da reação, o aumento de ambas nos leva a formação da molécula de CO_2
- no painel (b) observamos a distância entre o átomo de oxigênio O(1) e os átomos de Au ligados a este, Au(6) e Au(7). Quando a reação ocorre a ligação entre O(1)-Au(7)

se reestabelece quando o complexo começa a soltar a molécula de CO_2

- no painel (c) visualizamos a distância entre os átomos do complexo O(2)-C-O(4). A distância C-O(2) diminui quando ocorre a reação.
- no painel (d) vemos a distância entre os átomos de Au que o complexo $O_2 - CO$ está inserido
- no painel (e) está representada o ângulo do complexo O(4)-C-O(2), denominado de β . Antes da reação o valor deste é em média de 125° e depois passa a ser o ângulo da molécula de CO_2 na fase gasosa, 180°
- no painel (f) observamos o ângulo entre as ligações Au(8)-Au(7) e Au(7)-C, denominando de α . Este ângulo adquire valores menores que 100° para que a reação se inicie
- no painel (g) fitamos a variação da energia configuracional. Para os casos que a reação ocorre, após esta o sistema apresenta uma configuração mais estável em 1,75 eV
- no painel (h) mostramos a variação da temperatura. O intervalo de maior reescalonamento da temperatura é quando o sistema está pronto para expelir a molécula de CO_2

Os painéis inferiores estão apresentados alguns frames da simulação.

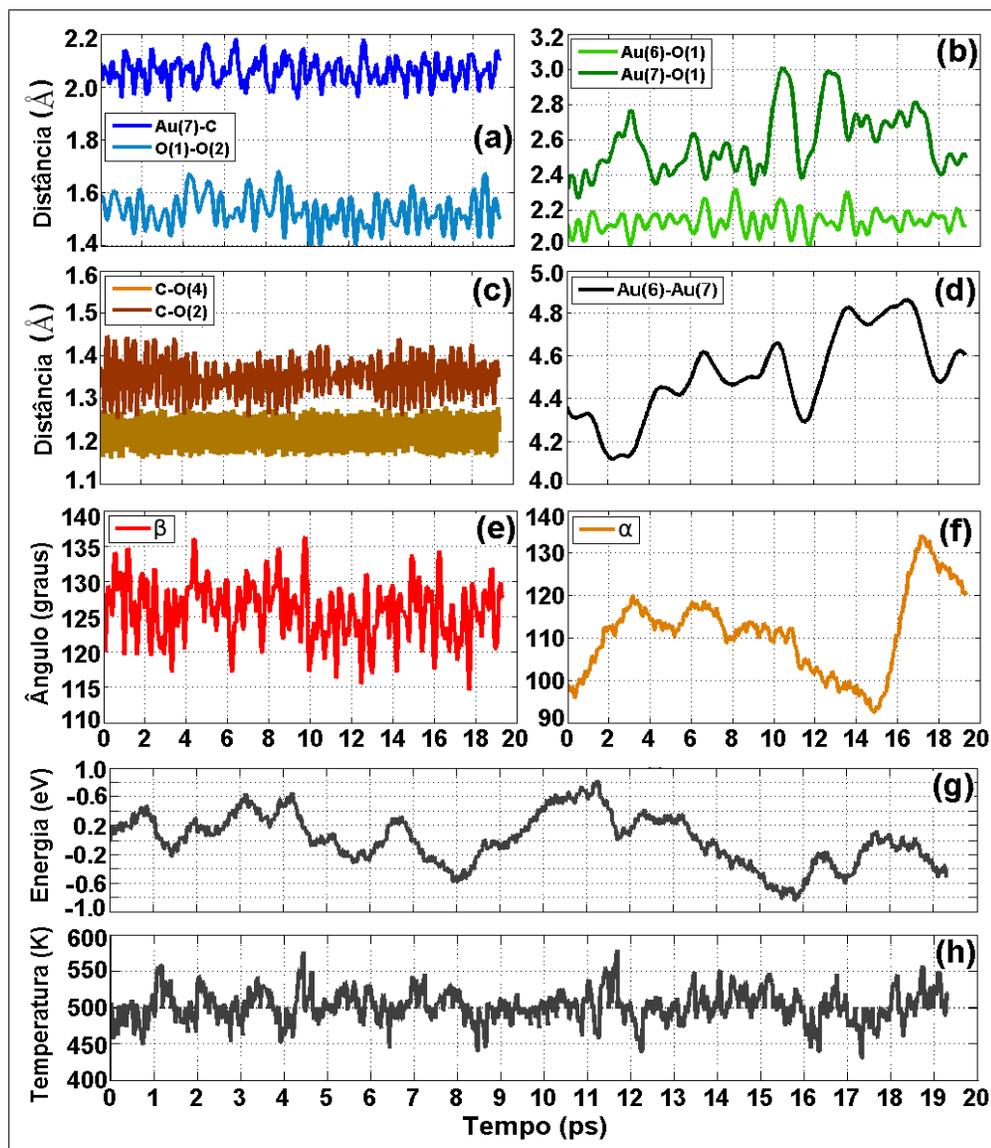


Figura F.1: Síntese da simulação de dinâmica molecular da reação de dissociação de um NF expressado dopado com o complexo $O_2 - CO$ na temperatura alvo de 500 k com reescalonamento da temperatura com polarização de spin.

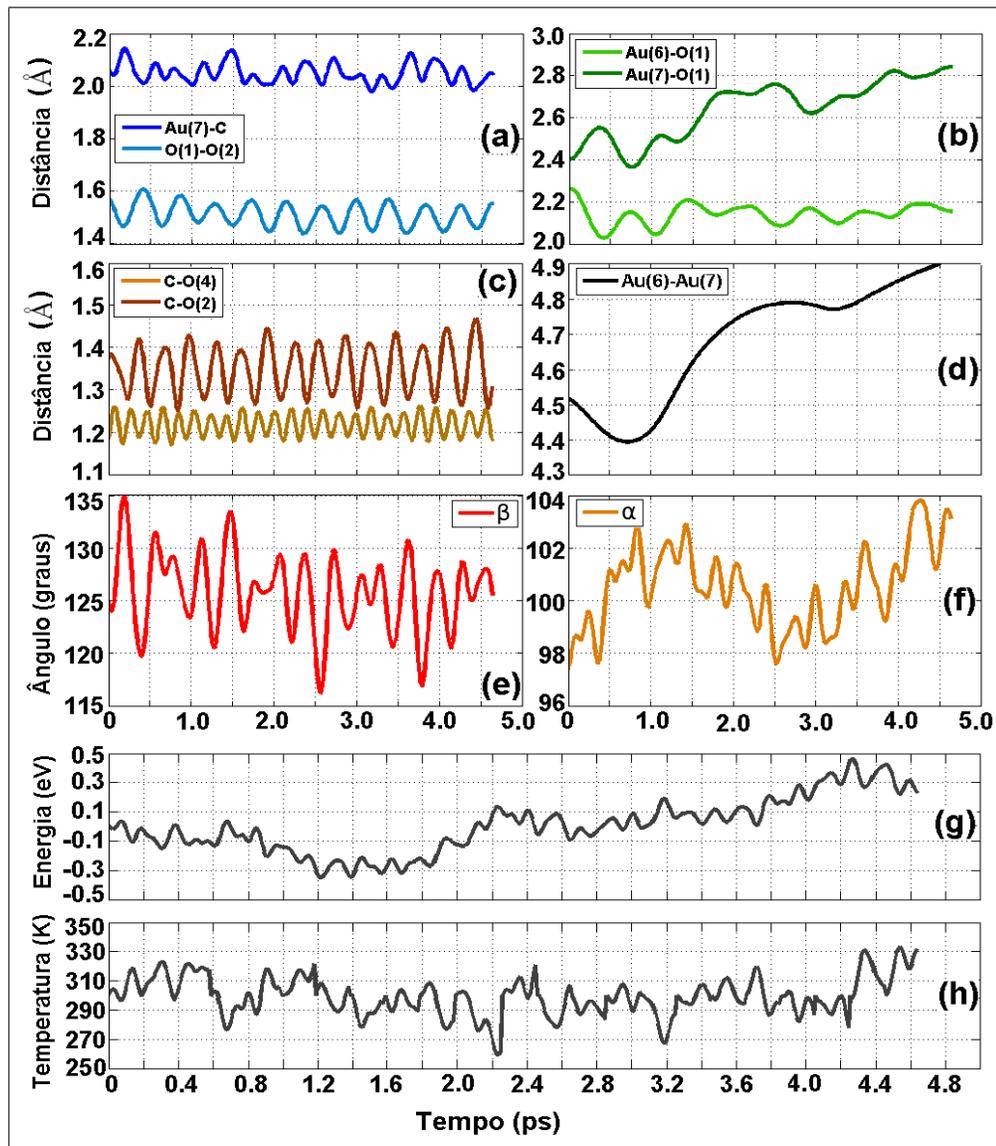


Figura F.2: Síntese da simulação de dinâmica molecular da reação de dissociação de um NF estressado dopado com o complexo $O_2 - CO$ na temperatura alvo de 300 k com rescalonamento da temperatura e com polarização de spin.

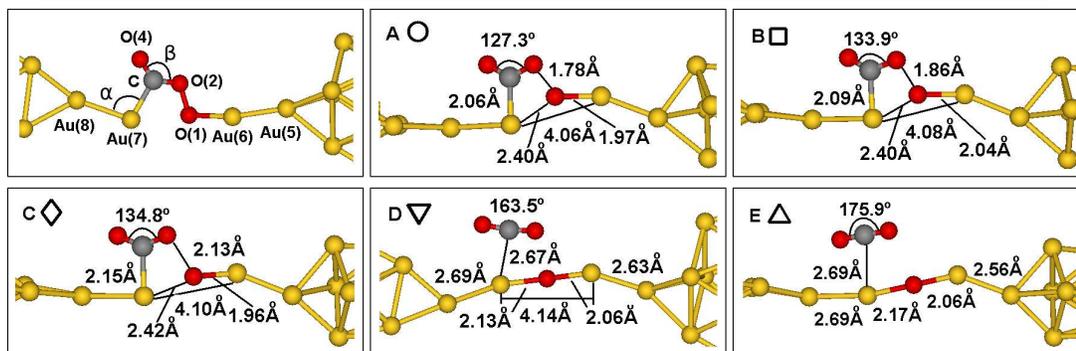
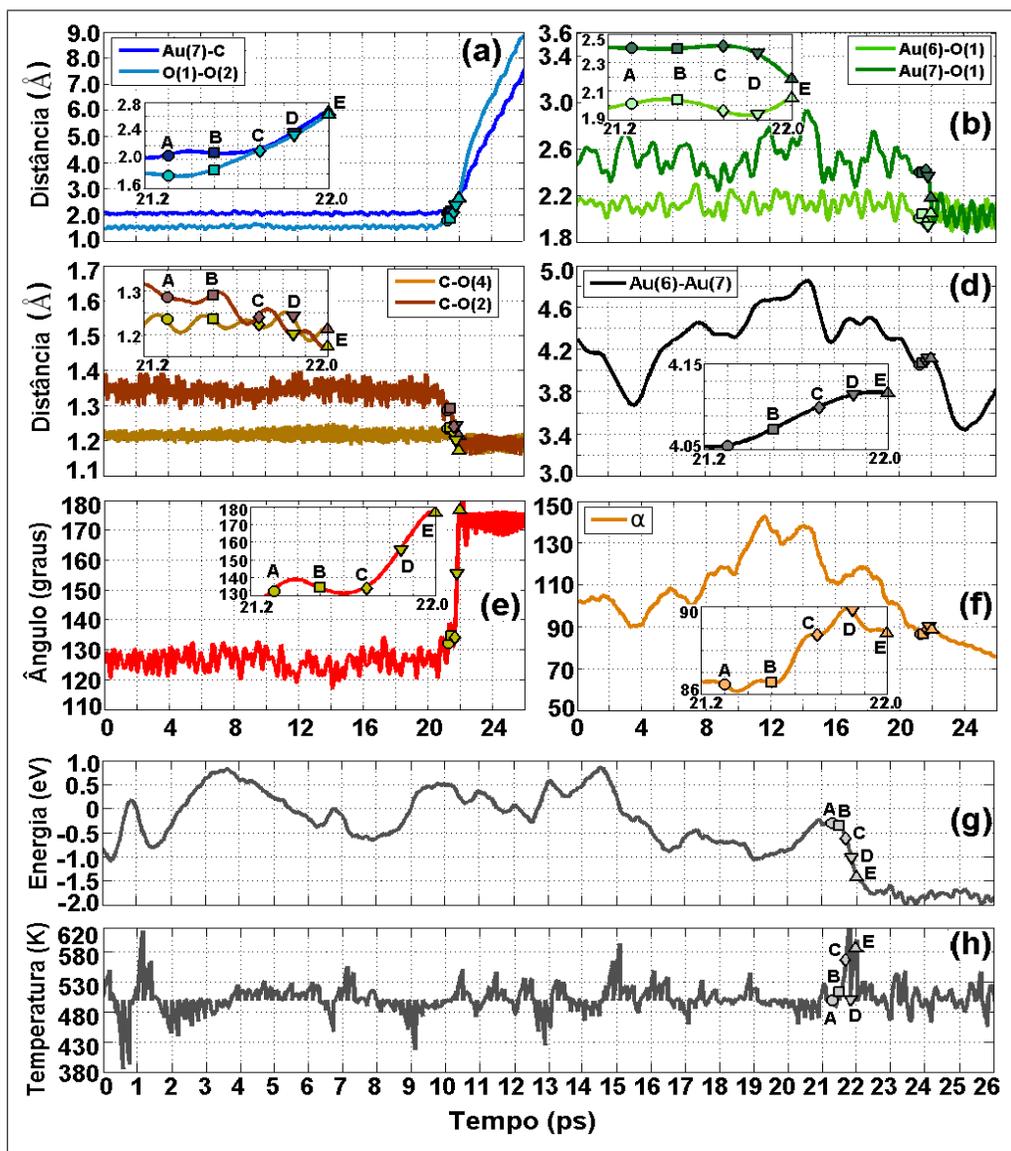


Figura F.3: Síntese da simulação de dinâmica molecular da reação de dissociação de um NF não estressado dopado com o complexo O_2 - CO na temperatura alvo de 500 K com rescalonamento da temperatura e sem polarização de spin.

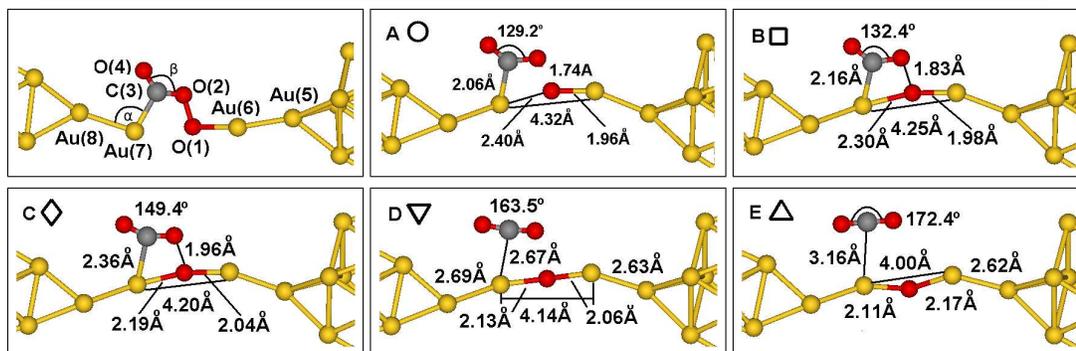
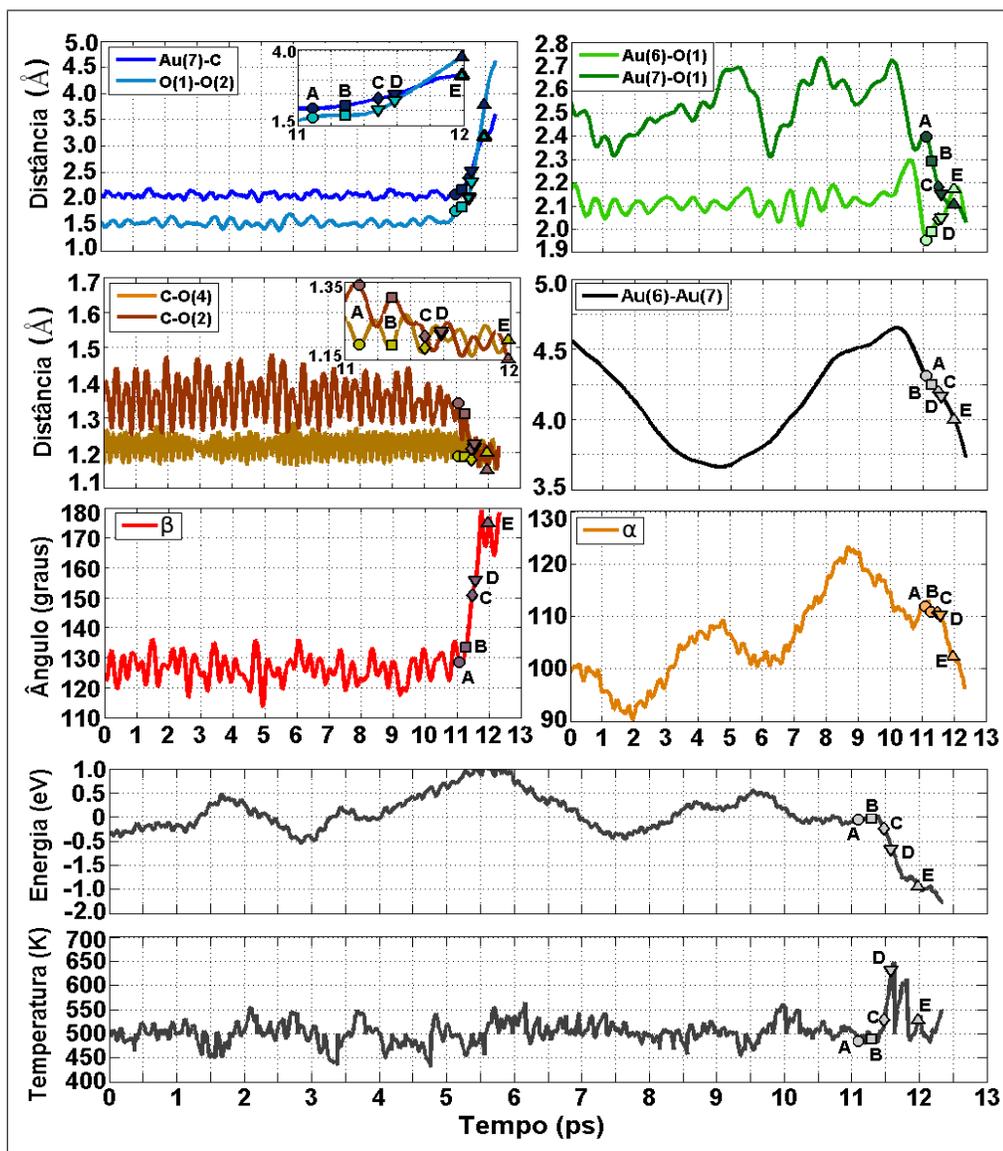


Figura F.4: Síntese da simulação de dinâmica molecular da reação de dissociação de um NF dopado com o complexo $\text{O}_2 - \text{CO}$ na temperatura alvo de 500 K com reescalamento da temperatura e sem polarização de spin.

Apêndice G

Resistência de um nanofio dopado com uma impureza molecular

De acordo com a literatura científica sabemos que impurezas atômicas leves tornam a ligação entre os átomos de Au dopados mais robusta que as demais ligações Au-Au durante uma distensão, sendo uma ligação Au-Au a que sofre a ruptura. [52] Contudo, a consideração da robustez da ligação Au-C ou Au-O não pode ser imediatamente estendida ao caso de impurezas moleculares.

G.1 Nanofio dopado com a molécula de CO

Com o intuito de estudar a resistência de um NF dopado com uma impureza molecular de CO sob tensão, realizamos a distensão dos NF's até a sua ruptura, aumentando a caixa de simulação em 0,1 a cada passo. A ruptura do NF é caracterizada pelo súbito aumento de uma das distâncias das ligações e a diminuição das ligações subsequentes.

As configurações I, II e III da Fig. 3.1 e a configuração III da Fig. 3.4 foram distendidas. Os índices correspondentes a cada configuração foram redefinidos aqui para facilitar a análise, sendo demonstrados nos painéis superiores da Fig. G.1.

Na Fig. G.1 visualiza-se os comprimentos das ligações entre: **(a)** Au-Au não dopadas da CAL, **(b)** C-Au, **(c)** Au-Au dopada pela molécula e **(d)** entre Au(5) da CAL e os átomos da ponta assimétrica.

A ruptura ocorreu sempre numa ligação Au-C para os casos em que a molécula está adsorvida na CAL, como podemos ver pelos aumentos abruptos nas curvas evidenciadas pela seta na Fig. G.1.b. O NF se rompe na ligação Au(7)-C(1) no caso I e C(1)-Au(5) no caso II, após o NF ser distendido em 1,7 . No caso IV a ligação se rompeu em C(1)-Au(6) após o NF ser distendido em 1,5 .

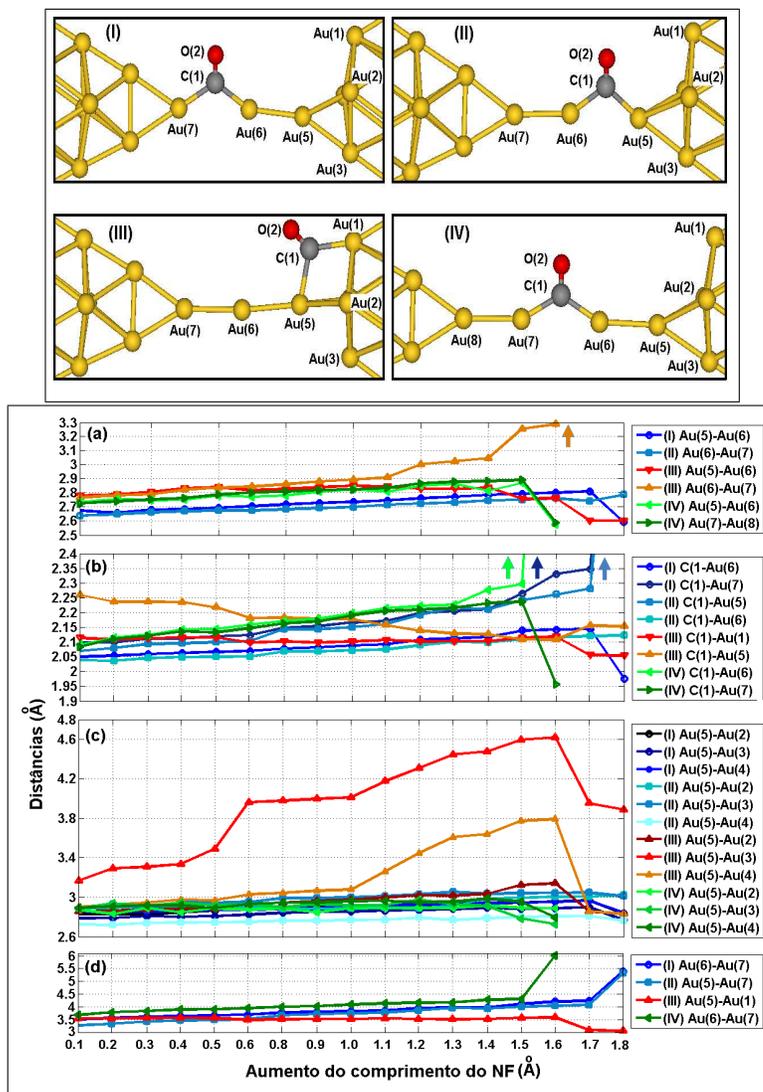


Figura G.1: Distâncias entre os átomos durante a distensão dos NF's dopados com uma molécula de CO.

O único caso a mostrar o rompimento em uma ligação Au-Au é o caso III, como podemos visualizar pelo aumento repentino na curva evidenciada pela seta na Fig. G.1.a.

No momento da ruptura a distância entre os átomos de Au ligados ao átomo de carbono é de 4,20 , e o ângulo entre as ligações Au-C é de 140,0°.

Ao distender o NF dopado com a molécula de CO nas configurações I, II e IV, não ocorre o incremento da CAL do NF pela retirada de átomos das pontas, apesar da distância interatômica do Au(5) com os átomos da ponta atingirem valores próximos da ruptura, como pode ser verificado na Fig. G.1.c. observamos ainda que as ligações Au-Au não dopadas da CAL também se distenderam, como podemos ver na Fig. G.1.a.

O comprimento da ligação da molécula de CO não se alterou durante toda a distensão permanecendo com o valor de 1,19 para todos os casos.

A única alteração da densidade de estados dos átomos da molécula de CO do sistema relaxado com relação ao sistema no limiar da ruptura é o deslocamento de cerca de $1 eV$ em direção a E_F dos picos. Além disso o orbital molecular 3σ desloca-se do intervalo II para o III.

No limiar da ruptura observamos uma assimetria na distribuição da densidade de carga. Na Fig. G.2 visualizamos as linhas de densidade de carga para o NF dopado relaxado e no limiar da ruptura para o caso I. Pela comparação das duas situações podemos verificar que a ligação entre o carbono e o átomo de Au da ponta sofre um enfraquecimento com a distensão do que a ligação entre o carbono e o átomo de Au central. A ruptura do NF na ligação se deve a esta assimetria da densidade de carga.

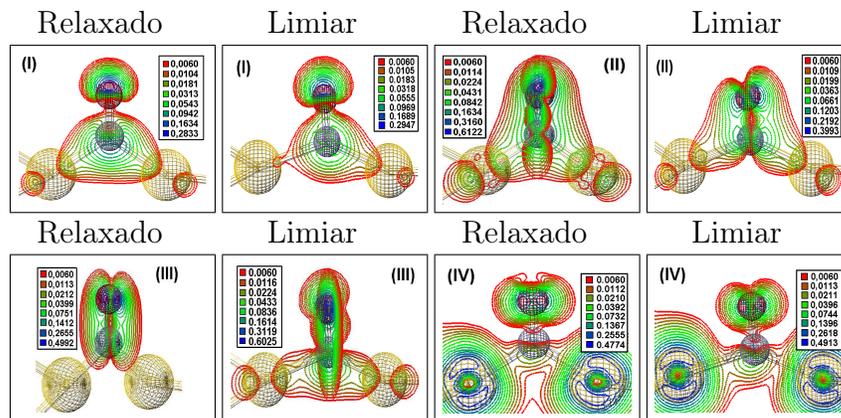


Figura G.2: Linhas de densidade de carga de um NF assimétrico dopado com uma molécula de CO na configuração I, relaxado e no limiar da ruptura.

A molécula de CO não é um candidato a dopante para formar um NF mais longo, porque não torna as interações Au-Au mais resistentes a quebra. As distâncias não usuais observadas na CAL de 3,6 e 4,8, não se encaixam no perfil deste dopante molecular, considerando que a distância Au-Au com o dopante varia de 3,4 à 4,2. [36] [61]

G.2 Nanofio dopado com a molécula de O_2

É conhecido que impurezas atômicas de oxigênio tornam as ligações Au-Au dopadas mais resistentes, fazendo que átomos das pontas sejam puxados, tornando os NF's com CAL mais longas.

Realizamos a avaliação da resistência dos NF's dopados com a molécula de O_2 , aumentando a caixa de simulação em 0,1 a cada passo e as coordenadas do átomos foram alteradas proporcionalmente até observar a ruptura.

Na Fig. G.3 visualiza-se as distâncias interatômicas durante a distensão entre: (a) Au-Au da CAL não dopadas, (b) Au-Au dopada pela molécula e (c) O-Au.

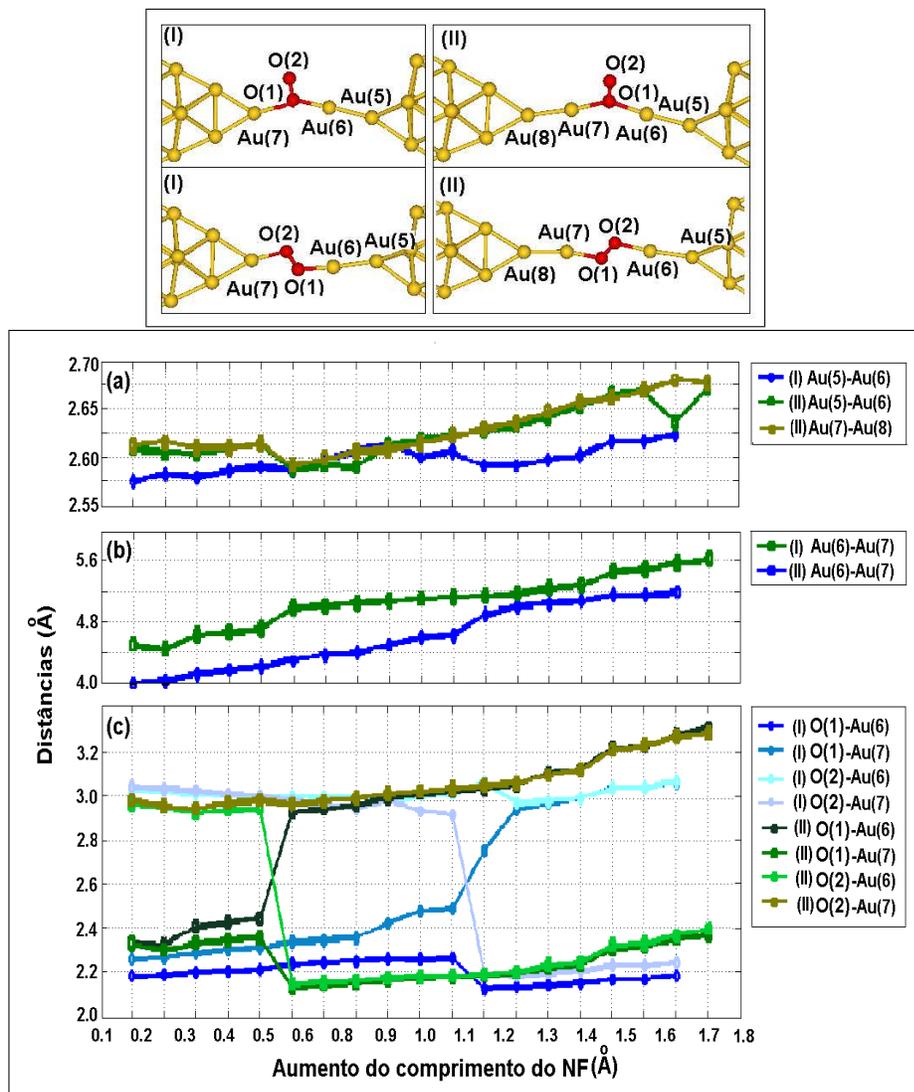


Figura G.3: Distâncias entre os átomos durante a distensão dos NF's dopados com uma molécula de O_2 .

Durante a distensão a molécula que possuía apenas um dos seus átomos ligados aos átomos de Au passa a ter ambos os átomos ligados a um átomo de Au para depois então se romper. A diminuição da distância entre o átomo O(2) e um dos átomos de Au e o aumento da distância entre o átomo O(1) e o mesmo átomo de Au, significa que a molécula de O_2 foi adsorvida inteiramente.

A ruptura em ambos os casos ocorreu numa ligação Au-O: na O(2)-Au(7) para o sistema I e na O(2)-Au(6) para o sistema II, como podemos ver na Fig. G.3.c. O NF se rompe após ser distendido em 1,7.

As ligações Au-Au não dopadas se distendem em torno de 0,1, como podemos ver na Fig. G.3.a. A ligação Au-Au dopada aumenta seu comprimento em torno de 1,2, como podemos ver na Fig. G.3.b. Mediante a isso concluímos que o sistema não demonstra

nenhuma tendência de puxar átomos da ponta quando dopado com uma impureza molecular de O_2 .

Portanto a molécula de O_2 não representa um dopante capaz de tornar as ligações da CAL mais robustas à distensão.

Referências Bibliográficas

- [1] B. Hammer e J. K. Norskov. *Why gold is the noblest of all the metals*. Nature **376**, 238 (2002).
- [2] L. M. Molina, M. D. Rasmussen e B. Hammer. *Adsorption of O₂ and oxidation of CO at Au nanoparticles supported by TiO₂ (110)*. J. Chem. Phys. **120**, 16 (2004).
- [3] I. N. Remediakis, N. Lopez e J. K. Norskov. *"CO"oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies*. Applied Catalysis A: General **291**, 13 (2005).
- [4] M. Arenz, U. Landman e U. Heiz. *CO Combustion on Supported Gold Clusters*. Chem. Phys. Chem **7**, 1871 (2006).
- [5] B. Yoon, H. Hakkinen e U. Landman. *Interaction of O₂ with Gold Clusters: Molecular and Dissociative Adsorption*. J. Phys. Chem. A **107**, 4066 (2003).
- [6] H. Häkkinen e U. Landman. *Gas-Phase Catalytic Oxidation of CO by Au₂⁻*. J. Am. Chem. Soc. **123**, 9704 (2001).
- [7] Z. P. Liu, P. Hu e A. Alavi. *Catalytic Role of Gold in Gold-Based Catalysts: A Density Functional Theory Study on the CO Oxidation on Gold*. J. Am. Chem. Soc. **124**, 14770 (2002).
- [8] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano e N. Yamada. *Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0° C*. Chem. Lett. **96**, 405 (1987).
- [9] R. Kubo. *Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I.* J. Phys. Soc. Jpn., **17**, 975 (1962).

- [10] S. Vajda, S. Wolf, T. Leisner, U. Busolt e L. H. Wöste. Reactions of size-selected positively charged nickel clusters with carbon monoxide in molecular beams. *J. Chem. Phys.* **107**, 3492 (1997).
- [11] L. Holmgren, M. Anderson e A. Rosén. N_2 on tungsten clusters: Molecular and dissociative adsorption. *J. Chem. Phys.* **109**, 3232 (1998).
- [12] S. Albert, A. Sanchez, U. Heiz, W. D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni e N. Rösch. Acetylene Cyclotrimerization on Supported Size-Selected Pd_n Clusters ($1 \leq n \leq 30$): One Atom Is Enough! *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3453 (2000).
- [13] Q. Q. Zhao, A. Boxman e U. Chowdhry. Nanotechnology in the Chemical Industry - Opportunities and Challenges. *J. Nanoparticle Res.* **5**, 567 (2003).
- [14] T. V. W. Janssens, A. Carlson, A. Puig-Molina e B. J. Clausen. Relation between nanoscale *Au* particle structure and activity for *rCO* oxidation on supported gold catalysts. *J. Catal.* **240**, 108 (2006).
- [15] G. A. Somorjai. Introduction to Surface Science Chemistry and Catalysis, Wiley: New York, 1994.
- [16] A. Piednoir, E. Perrot, S. Granjeaud, A. Humbert e C. Chapon, C. R. Henry. Atomic resolution on small three-dimensional metal clusters by STM. *Surf. Sci.*, **391**, 19 (1997).
- [17] J. A. Venables. Nucleation calculations in a pair-binding model. *Phys. Rev. B* **36**, 4153 (1987).
- [18] T. Osaka, Nakamura, T. Kagawa. Nucleation of Au on KCl(001). *Surf. Sci.* **389**, 109 (1997).
- [19] L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, Le To NN, J. M. Krafft, C. Louis. Preparation of supported gold nanoparticles by a modified incipient wetness impregnation method. *J. Phys. Chem. B.* **110**, 45, 22471 (2006).
- [20] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray. Langmuir. Gold nanoparticles: past, present, and future. **25**, 24, 13840, (2009).
- [21] M. A. San-Miguel, J. Oviedo, J. F. Sanz. Cluster-Substrate Interaction. em: K. D. Sattler. Handbook of Nanophysics. CRC Press **18** (2010).

- [22] S. A. Carabineiro, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, P. B. Tavares, L. S. Fernandes e J. L. Figueiredo. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide for CO oxidation. *Nanoscale Res Lett.* **6**, 435 (2011).
- [23] K. J. Kim, J. K. Song, S. S. Shin, S. J. Kang, M. C. Chung, S. C. Jung, W. J. Jeong e H. G. Ahn. Preparation and characterization of nanosized gold catalysts supported on Co_3O_4 and their activities for CO oxidation. *J. Nanosc. Nanotechnol.* **11**, 2, 1605 (2011).
- [24] D. Gavril, A. Georgaka e G. Karaiskakis. Kinetic Study of Oxygen Adsorption over Nanosized $Au/\gamma - Al_2O_3$ Supported Catalysts under Selective CO Oxidation Conditions. *Molecules*, **17**, 4878 (2012).
- [25] R. Coquet Kara, L. Howard e D. J. Willock. Theory and simulation in heterogeneous gold catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2046 (2008).
- [26] E.M. Fernández, P. Ordejón e L. C. Balbás. Theoretical study of O_2 and CO adsorption on Au_n clusters ($n = 5-10$). *Chem. Phys. Letters.* **408** 252 (2005).
- [27] A. N. Smith e D. T. Moore. Charge-Dependent Trends in Structures and Vibrational Frequencies of $[CO - Au - O_2]_q$ ($q = -1, 0, +1$) Complexes: Evidence for Cooperative Interactions. *J. Phys. Chem. A*, **116** 37, 9370 (2012).
- [28] C. Li , S. Yang, S.-S. Li , J.-B. Xia e J. Li. Au-Decorated Silicene: Design of a High-Activity Catalyst toward CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1, 483 (2013).
- [29] C. R. Henry, U. Heiz e U. Landman. *Nanocatalysis*. Springer-Verlag: Berlim **12**, 245 (2007).
- [30] D. H. Wells, W. Nicholas Delgass e K. T. Thomson. Density functional theory investigation of gold cluster geometry and gas-phase reactivity with O_2 . *J. Chem. Phys.*, **117**, 23, 10597 (2002).
- [31] B. Yoon; H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai e U. Heiz. Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au_8 clusters on MgO . *Science* **307**, 403 (2005).
- [32] M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta e K. Yamaguchi. The interaction of neutral and charged Au clusters with O_2 , CO and H_2 . *Applied Catalysis A: General* **291**, 37 (2005).

- [33] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, B. Yoon e U. Landman. Hydrogen-Promoted Oxygen Activation by Free Gold Cluster Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8939 (2009).
- [34] V. Rodrigues e D. M. Ugarte. Quantização da Condutância: Um Experimento Simples para o Ensino de Física. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **21**, 264 (2 de Junho de 1999).
- [35] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agrait, K. W. Jacobsen e S. Vieira. Mechanical properties and formation mechanisms of a wire of single gold atoms. *Phys. Rev. Lett* **87**, 26101 (2001).
- [36] Y. Kondo e K. Takayanagi. Synthesis and Characterization of Helical Multi-Shell Gold Nanowires. *Science* **289**, 606 (2000).
- [37] X. Duan, Y. Huang e C. M. Lieber. Nonvolatile Memory and Programmable Logic from Molecule-Gated Nanowires. *Nano Letters* **2**, 487 (2002).
- [38] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen e D. C. Ralph. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature* **417**, 722 (2002).
- [39] U. Landam, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury e R. L. Whetten. Reversible Manipulations of Room Temperature Mechanical and Quantum Transport Properties in Nanowire Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1362 (1996).
- [40] M. A. Reed e J. M. Tour. Computing with molecules. *Scientific American* **86**, (junho de 2000).
- [41] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long e H. Park. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature* **417**, 725 (13 de junho 2000).
- [42] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin e J. M. Tour. Conductance of a molecular junction. *Science* **278**, 252 (1997).
- [43] A. M. Rawlett, T. J. Hopson, L. A. Nagahara e R. K. Tsui G. K. Ramachandran. Electrical measurements of a dithiolated electronic molecule via conducting atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3043 (2002).
- [44] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett e J. M. Tour. Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device. *Science* **286**, 1550 (1999).

- [45] L. Cai, Y. Yao, Y. Yang, D. W. Price e J. M. Tour. Chemical and potential assisted assembly of thioacetyl-terminated oligo(phenylene ethynylene)s on gold surfaces. *Chem. Mater* **14**, 2905 (2002).
- [46] E. P. M. Amorim. "Estudo da evolução dinâmica de nanofios de cobre e ouro"(dissertação de mestrado). IFGW-Unicamp, (2006).
- [47] A.E. Kochetov e A.S. Mikhaylushkin. Interaction of Au nanowires with impurities. *Eur. Phys. J.* **61**, 441 (2008).
- [48] V. Rodrigues, T. Fuhrer e D. Ugarte. Signature of Atomic Structure in the Quantum Conductance of Gold Nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [49] V. Rodrigues e D. Ugarte. Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions. *Phys. Rev. B* **63**, 73405 (2001).
- [50] G. Rubio, N. Agrait e S. Vieira. Atomic-sized metallic contacts: Mechanical properties and electronic transport. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
- [51] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva e A. Fazzio. How Do Gold Nanowires Break?. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256102 (2001).
- [52] E. Z. da Silva F. D. Novaes A. J. R. da Silva A. Fazzio. Theoretical study of the formation evolution and breaking of gold nanowires. *Phys. Rev. B* **69**, 115411 (2004).
- [53] A.I. Yanson, G. Rubio Bollinger e H.E. van den Brom N. Agrait e J.M. van Ruitenbeek. Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms. *Nature* **395**, 783 (1998).
- [54] U. Landaman, D. Luedtke, B. E. Salisbury e R. L. Whetten. Re-versible manipulations of room temperature mechanical and quantum transport properties in nanowire junctions. *Chem. Phys. Chem* **77**, 1362 (1996).
- [55] H. Ohnishi, Y. Kondo e K. Takayanagy. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- [56] V. Rodrigues e D. Ugarte. Structural and electronic properties of gold nanowires. *The European Phys. Journal D* **16**, 395 (2001).
- [57] S. B. Legoas, D. S. Galvão, V. Rodrigues e D. Ugarte. Origin of anomalously long interatomic distances in suspended gold chains. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 076105 (2002).

- [58] T. Kizuka. Atomic configuration and mechanical and electrical properties of stable gold wires of single-atom width. *Phys. Rev. B* **77**, 155401 (2008).
- [59] C. Zhang, R.t N. Barnett e U. Landman. Bonding Conductance and Magnetization of Oxygenated Au Nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 46801 (2008).
- [60] E. Anglada, J. A. Torres, F. Yndurain e J. M. Soler. Formation of Gold Nanowires with Impurities:A First-Principles Molecular Dynamics Simulation. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 96102 (2007).
- [61] S. B. Legoas, V. Rodrigues D. Ugarte e D. S. Galvão. Contaminants in Suspended Gold Chains: An Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216103 (2012).
- [62] S. B. Legoas, D. S. Galvão, V. Rodrigues e D. Ugarte. Origin of anomalously long interatomic distances in suspended gold chains. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 76105 (2002).
- [63] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva e A. Fazzio. Effect of Impurities in the Large Au-Au Distances in Gold Nanowires break. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 36101 (2003).
- [64] F. D. Novaes, A.J.R. da Silva, E. Z. da Silva e A. Fazzio. Oxygen Clamps in Gold Nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 16104 (2006).
- [65] W. H. A. Thijssen, M. Strange, J. M. J. aan de Brugh e J. M. van Ruitenbeek. Formation and properties of metal-oxygen atomic chains. *New J. of Phys.* **10**, 033005 (2008).
- [66] N. Agrat, A. L. Yeyati e J. M. van Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Phys. Reports* **377**, 81 (2003).
- [67] N. Agrait, A. L. Yeyati e J. M. van Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Phys. Reports* **81**, 377 (2003).
- [68] M. C. Payne, M. P. Tete, D. C. Ailan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos. Observation of electronic and atomic shell effects in gold nanowires. *Phys. Rev. B* **70**, 73401 (2004).
- [69] E. Z. da Silva. *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica* , 309 (2002).
- [70] *http : //en.wikipedia.org/wiki/Born%E2%80%93Oppenheimer_approximation*
Acesso em 2/4/2012.
- [71] P. Hohenberg e W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

- [72] W. Kohn e L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phy. Rev. A* **140**, A1133 (1965).
- [73] T. M. Ceperly e B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [74] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phy. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [75] J. C. Phillips e L. Kleinman. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phy. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [76] E. Antoncik. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 314 (1959).
- [77] C. Hering. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [78] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [79] N. Troullier e J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [80] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [81] P. E. Blochl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [82] M. Gajdos, K. Hummer, and G. Kresse. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).
- [83] J. M. Wills e Cooper. Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium system. *Phys. Rev. B.* **124**, 3809 (1987).
- [84] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García e J. M. Soler. Linear-Scaling *ab-initio* Calculations for Large and Complex Systems. *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 809 (1999).
- [85] J. Oscar Paz, D. Sanchez-Portal e E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).

- [86] P. Ordejon, E. Artacho and J. M. Soler. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B* **53**, 10441 (1996).
- [87] A. I. Mares, A. F. Otte, L. G. Soukiassian, R. H. M. Smith e J. M. Van Ruitembek. *Ab initio* iterative minimization techniques. *Reviews of Modern Phy.* **64**, 1045 (1992).
- [88] M. C. Payneet, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [89] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [90] E. Hobi Junior. "Estudo teórico da evolução dinâmica de nanofios de ouro puros e com impurezas"(tese de doutorado). Instituto de Física USP, (2009).
- [91] Wai-Yim Ching, Paul Ruli. *Electronic Structure Methods for Complex Materials: The orthogonalized Liner Combination of Atomic Orbitals*. 1st ed., Oxford University Press, (2012).
- [92] L. Verlet. Quantifying the symmetry content of the electronic structure of molecules: molecular orbitals and the wave function. *Chem. Phys. Chem. Phys.* **12**, 15523 (2010).
- [93] [http : //en.wikipedia.org/wiki/Density_of_states](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_of_states) Acesso em 2/4/2012.
- [94] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [95] K. J. Taylor, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky e R. E. Smalley. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters. *J. Chem. Phys.* **96**, 3319 (1992).
- [96] H.Rui Liu, H. Xiang e X. G. Gong. First principles study of adsorption of O_2 on Al surface with hybrid functionals. *J. Chem. Phys.* **135**, 214702 (2011).
- [97] A. Bachtold, P. Hadley e T. Nakanishi C. Dekker. Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. *Science* **294**, 1317 (2001).