

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física Gleb Wataghin

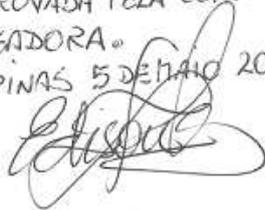
# Estudo Dinâmico e Estático de Nanofios de Ouro em Superfícies de Cobre (110)

Vladimir Andrés Bolaños Quiñones  
Orientador: Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin  
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

ESTE EXEMPLAR  
CORRESPONDE À REDAÇÃO  
FINAL DA TESE DE MESTRADO  
DEFENDIDA PELO ALUNO  
VLADIMIR A. BOLAÑOS QUIÑONES  
E APROVADA PELA COMISSÃO  
JULGADORA.

CAMPINAS 5 DE MAIO 2008



Campinas - SP 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

B637e

Bolanos Quinones, Vladimir Andres

Estudo dinâmico e estático de nanofios de ouro em superfícies de cobre (110) / Vladimir Andres Bolanos Quinones. -- Campinas, SP : [s.n.], 2008.

Orientador: Edison Zacarias da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Dinâmica molecular. 2. Nanofios. 3. Cobre – Superfícies. 4. Ouro. I. Silva, Edison Zacarias da. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Dynamic and static study of gold nanowires on copper surfaces (110)
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Molecular dynamics
  2. Nanowires
  3. Copper – Surfaces
  4. Gold
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Edison Zacarias da Silva  
Prof. Alex Antonelli  
Prof. Rodrigo Barbosa Capaz
- **Data da defesa:** 25.04.2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **VLADIMIR ANDRES BOLAÑOS QUIÑONES** – RA 057578 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 25 / 04 / 2008.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva (Orientador do Candidato)  
DFMC/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz  
IF/UFRJ

---

Prof. Dr. Alex Antonelli  
DFMC/IFGW/UNICAMP

A Laura

## Agradecimientos

Començarei agradecendo ao Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva pela excepcional orientação durante esses anos de mestrado, pelas diversas discussões que enriqueceram muito meu aprendizado em física computacional e o exemplar físico que é. Atravessamos momentos difíceis durante o projeto, mas ele sempre acreditou no projeto e me deu muita coragem para continuar.

Ao meu pai Alberto e minha mãe Floralba: ustedes son la guía en mi vida, son mi soporte y mi mayor respaldo.

A Minhas irmãs Soraya e Katherine. Todo el apoyo que me brindaron, todo el amor de hermanos. Estoy profundamente agradecido con ustedes. Soy una mezcla suya; de cada una!

Aos Professores Dr. Rodrigo Capaz (UFRJ) e Dr. Alex Antonelli (IFGW) pela participação na banca da defesa do mestrado, pelas diversas sugestões, discussões valiosas e correções da dissertação de mestrado.

Aos Professores Dr. Peter Schulz e Dr. Silvio Vitiello pela participação nas bancas de qualificação e pré-requisito, cujas dicas e opiniões ajudaram a aperfeiçoar a apresentação deste trabalho.

Aos professores do Instituto de Física Gleb Wataghin. Ao pessoal da secretaria da pós-graduação, Armando, Cássia e Maria Ignez e do suporte do CENAPADSP, Ana e Fernando sempre muito solícitos e dispostos a ajudar.

A CAPES pela minha bolsa de estudos, ao CENAPAD e o IFGW pelo suporte computacional. Estou muito agradecido em geral com o Brasil, me acolheu como estrangeiro e ofereceu esta grande oportunidade de realizar um mestrado.

Ao Ed. Foi um motor chave no trabalho, me ensinou muito. É um físico motivante e uma pessoa com bastante curiosidade. Além de ser um grande colega no grupo foi um amigo incondicional. Sempre estarei agradecido com voce!

Aos companheiros da pós-graduação e colegas do grupo, em especial ao Rodrigo.

Aos grandes amigos que conheci durante este período, toda a turma “latina”, os espanhóis, os amigos e irmãos da “la-ela”...em fim, tem muitos nomes que gostaria de colocar um por um, mas todos sabem que foram pessoas muito especiais para mim nesta etapa.

Y a ti Lau, me diste tanto coraje, tu apoyo, tu amor, tu “berrquera”! Vos sos una mujer excepcional.

## Resumo

Utilizamos técnicas de simulação computacional para estudar a deposição de átomos de ouro sobre superfícies de cobre (110). Observamos que fios de ouro ultra-finos, com espessuras de alguns Angstroms ( $\sim 3\text{\AA}$ ), podem ser construídos. Nossos cálculos mostraram que esses fios são estruturalmente muito estáveis a temperatura ambiente e observamos que a largura deles é mantida, mesmo aumentando a concentração de átomos de ouro depositados. Contrário ao esperado intuitivamente, os fios formados estão alongados paralelos à direção  $\langle 001 \rangle$  da superfície de Cu (110). O principal método computacional empregado neste estudo foi a dinâmica molecular Tight-Binding, o qual permite acompanhar a evolução da formação e estabilidade dos fios de ouro, átomo a átomo, ao longo da simulação. Portanto, estudamos o processo de deposição em sequência para um, dois e mais átomos. Mostramos que um único átomo de ouro não se estabiliza nos sulcos da superfície, entretanto quando este átomo se liga a outros átomos de ouro, eles conseguem estabelecer distribuições bastantes robustas e bem ancoradas à superfície. Cálculos estáticos utilizando o método do Gradiente Conjugado, foram realizados minimizando as forças entre átomos e energia total do sistema, procurando posições energeticamente mais favoráveis. Os resultados estáticos e dinâmicos estão em boa concordância e são compatíveis com resultados experimentais. Este estudo constitui uma das primeiras abordagens no problema de fios de ouro suportados em superfícies, muito interessante para futuras aplicações tecnológicas.

## Abstract

We have used computer simulations techniques to investigate the deposition of gold atoms on copper surfaces (110). We noticed that ultra-thin gold wires, with thickness of a few Angstroms ( $\sim 3\text{\AA}$ ), can be built. Our calculations showed that these wires are structurally very stable at room temperature and we observed that the width of this wires is maintained, even increasing the concentration of the deposited gold atoms. Opposite to our expectations, the wires are formed parallel to the direction  $\langle 001 \rangle$  of the Cu(110) surface. The main computational method employed in this study was the Tight-Binding Molecular Dynamics method, which allows to follows the formation and stability of the wires, atom by atom, throughout the simulation. Therefore, we studied the process of deposition in sequence of one, two or more atoms. We showed that just one atom does not stabilize in the channels of the surface, however, when this atom binds to other gold atoms, they can establish robust distributions that are strongly anchored to the surface. Static calculations using the Conjugate Gradient method were employed minimizing the forces between atoms and the total energy of the system, resulting in more stable energetic positions. The static and dynamic results are in good agreement and are consistent with experimental results. This work is one of the first approaches to the problem of gold wires supported on surfaces, a very interesting topic for future technological applications.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos e organização do trabalho . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Método das Ligações Fortes ou <i>Tight-Binding</i></b>	<b>7</b>
2.1	Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) . . . . .	7
2.2	LCAO simplificado . . . . .	12
2.3	Novo <i>Tight-Binding</i> de Energia Total (NRL TBTE) . . . . .	14
2.4	<i>Tight-Binding</i> Estático e Dinâmico . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Dinâmica Molecular</b>	<b>19</b>
3.1	Dinâmica Molecular: generalidades . . . . .	19
3.2	Algoritmo de Integração do Tempo . . . . .	21
3.3	Instabilidade de Lyapunov . . . . .	24
3.4	Condições Periódicas de Contorno e Critério da Imagem Mínima . . . . .	25
3.5	Dinâmica Molecular <i>Tight-Binding</i> . . . . .	27
3.6	Dados de entrada e saída das simulações TBMD . . . . .	29
3.7	Sistemas estudados . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Fios de ouro suportados em Cu(110)</b>	<b>32</b>
4.1	Preliminares . . . . .	32
4.2	Superfície Cu(110) . . . . .	35

4.3	Estabilidade das simulações . . . . .	39
4.4	Comentário sobre a deposição no método <i>TBMD</i> . . . . .	41
4.5	Parâmetro de rede experimental para a superfície Cu(110) . . . . .	42
4.5.1	Deposição de um átomo de ouro . . . . .	42
4.5.2	Deposição de dois átomos de ouro . . . . .	44
4.5.3	Duas propostas para a distribuição os fios na superfície . . . . .	45
4.5.4	Deposição nas duas propostas . . . . .	48
4.5.5	Estabilidade estrutural nas duas propostas . . . . .	50
4.6	Parâmetro de rede do ajuste do método <i>TBMD</i> para a superfície Cu(110) . . . . .	53
4.6.1	Deposição de um e dois átomos de ouro . . . . .	53
4.6.2	Formação dos fios: proposta de uma configuração estável . . . . .	54
4.6.3	Estabilidade nas estruturas . . . . .	57
4.7	Cálculos estáticos . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Concluções e Perspectivas</b>	<b>64</b>
<b>A</b>	<b>Exemplo de cálculo de parâmetro SK</b>	<b>66</b>
<b>B</b>	<b>Parâmetros SK para cobre e ouro</b>	<b>70</b>
	<b>Referências</b>	<b>72</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Desde a metade do século passado a simulação computacional tem sido implementada em diferentes áreas do conhecimento utilizando uma grande variedade de métodos e modelos. Especialmente em física da matéria condensada, a simulação computacional progrediu de tal maneira que deixou de ser uma simples ferramenta de apoio no momento de tratar algum problema, teórico ou experimental, e passou a ser mais uma alternativa principal de pesquisa, no sentido que um projeto pode ser realizado totalmente a partir de uma abordagem computacional.

A simulação pode se classificar como uma mistura entre teoria e experimento sem ser estritamente nenhuma das duas. Por um lado, o tempo todo estamos utilizando teorias ou modelos sem manipular objetos “reais”, desta maneira podemos dizer que trabalhamos numa linha puramente teórica; por outra parte, o processo como é desenvolvida uma simulação, preparando a amostra e analisando os resultados, é muito similar ao realizado num experimento real. Portanto, a simulação oferece uma ponte entre o experimento e a teoria, na qual podemos implementar modelos teóricos, em princípio sem impor aproximações, e desta maneira testar os limites e verificar as predições dos modelos em situações impraticáveis desde um enfoque analítico para logo comparar com os resultados experimentais; assim, as simulações computacionais cada vez demandam modelos mais exatos e abrangentes, estimulando o avanço em física teórica.

Uma vez validado o método, a simulação computacional resulta ser uma linha de pesquisa muito importante já que, nos casos onde as condições são similares às utilizadas experimentalmente, é possível comparar diretamente resultados entre simulação e experimento com a grande vantagem que em simulação podemos estudar e entender os sistemas átomo por átomo, regiões de difícil acesso experimental ou em condições extremas; algo que implica experimentos muito detalhados e de alto custo. Além disto, realizar modificações nas condições do sistema ou inclusive pequenas variações na sua estrutura é fácil de implementar computacionalmente, permitindo a proposta de novos materiais e até ev-

idenciar novos fenômenos, tornando a simulação computacional ainda mais vantajosa e imprescindível. Nesse sentido vemos que podemos modelar por meio de computadores e não estamos simplesmente usando um modelo teórico.

O rápido avanço tecnológico vem aumentando a capacidade de processamento dos supercomputadores o que possibilita estudos cada vez mais exatos em sistemas de dimensões nanométricas, viabilizando novas aplicações e fortalecendo o surgimento da nanotecnologia. O principal atrativo da ciência dos materiais em escala nanométrica consiste no fato em que as propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas dos nanomateriais são muito diferentes se comparadas à escala macroscópica, oferecendo um panorama atrativo que vai desde uma perspectiva nos fundamentos de física básica até a aplicação tecnológica.

A pesquisa em nanociência evoluiu principalmente pelo surgimento de novos instrumentos experimentais tais como o microscópio de tunelamento (STM), o microscópio de força atômica (AFM) e o microscópio de transmissão de alta resolução (HRTEM). Estas novas técnicas mudaram a maneira de estudar a matéria no nível atômico, providenciando informações fundamentais para futuros desenvolvimentos de novos aparelhos já que estas técnicas, além de mostrar imagens diretas dos átomos do sistema e oferecer a possibilidade de caracterizá-los, permitem manipular moléculas ou ainda átomos com precisão na escala atômica. Dentro deste contexto, e tendo como referência a importância dos contatos elétricos nos componentes atuais, nanoestruturas metálicas são objetos de intenso interesse; assim, construir e estudar nanocontatos resulta muito importante para a produção da próxima geração de aparelhos baseados em nanocomponentes.

O ouro, condutor por excelência e amplamente estudado nas dimensões macroscópicas, é o material ideal para iniciar estudos de nanofios metálicos, de fato já foram produzidos experimentalmente por diferentes técnicas (detalhadas em [1]); podemos citar algumas: contato de uma ponta de um microscópio STM em uma superfície [2], junções de quebra controladas mecanicamente (MCBJ) [3] e [4], junção de dois metais [5], nanoesculturas por feixes de elétrons [6], entre outras [1]. Propriedades interessantes nestes sistemas foram reportadas, como a quantização da condutância elétrica nos nancontatos e junções de nanofios [5], também a estreita relação entre condutância e geometria do nanofio sob tensão até próximo a situação de ruptura [3] e [7].

Observações dinâmicas em tempo real usando microscopia eletrônica mostraram que nanofios de ouro tensionados evoluem para cadeias atômicas lineares de um átomo de largura e quatro ou cinco átomos de comprimento antes da ruptura, com distâncias atômicas maiores que as do sólido volumétrico [7]. Um motivo importante para estudar este tipo de sistemas é que, entre duas pontas de nanofios bem finos, é possível inserir pequenas estruturas como “buckyballs” de carbono [8] ou pequenas moléculas orgânicas [9], viabilizando aplicações para novos componentes. Uma ilustração destes sistemas é mostrada na figura 1.1.



Figura 1.1: Alguns exemplos da utilização de nanocontatos e seu impacto na ciência atual; [10] e [11].

Desde um enfoque computacional, este tipo de nanofios são interessantes de estudar pela possibilidade de detalhar átomo por átomo e complementar os resultados experimentais. Por outra parte, devido às dimensões destes sistemas, é suficiente empregar algumas dezenas ou centenas de átomos ao realizar a simulação, aproveitando ao máximo os recursos computacionais e possibilitando métodos elaborados de cálculo. Assim, simulações utilizando dinâmica molecular foram implementadas [12] para estudar a formação, evolução e rompimento desses nanofios tensionados; evidenciando a maneira como os defeitos estruturais que vão se formando ao tensionar o fio induzem a formação das cadeias lineares de ouro. Antes da ruptura foi evidenciada a cadeia de átomos constituída por 5 átomos de ouro, concordando com os resultados experimentais [7]. A figura 1.2 mostra os resultados experimentais e de cálculos usando dinâmica molecular.

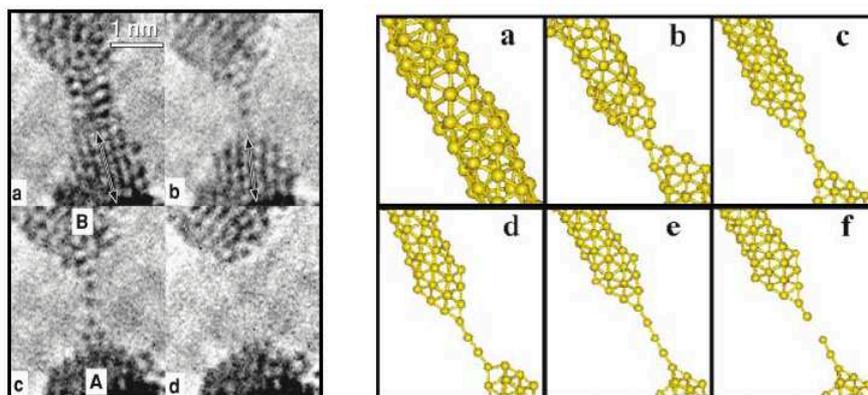


Figura 1.2: Painel à direita mostra as imagens experimentais, [7], em seqüência da formação e ruptura dos nanofios de ouro. À esquerda, os resultados de um cálculo usando dinâmica molecular. [12].

Este tipo de resultado demonstra a utilidade e precisão do método de dinâmica mole-

cular usado em [12] (dinâmica molecular *Tight-Binding* ou TBMD) e que será empregado neste presente trabalho. O grau de exatidão do método se localiza entre métodos de primeiros princípios e empíricos, conseguindo mais precisão que métodos de potencial empírico já que a estrutura eletrônica é levada em conta explicitamente, e ao mesmo tempo é bem mais rápido que cálculos de primeiros princípios. O método *TBMD* é chamado de realista, no sentido que o que é simulado praticamente imita o que acontece no experimento; esse refinamento é possível já que os átomos são movidos por forças que ao serem calculadas também levam em conta a estrutura eletrônica do sistema. Detalhes do método serão discutidos em capítulos posteriores.

Todos os resultados aqui mencionados foram obtidos para fios de ouro suspensos livremente (ou auto-suportados), mas para futuras aplicações resulta interessante estudar estes sistemas suportados sobre algum tipo de estrutura. O primeiro passo nessa direção é obter fios estruturalmente estáveis com a finalidade de manter uma propriedade desejada do sistema; assim, recentemente Kyriakou e colaboradores [13] reportaram um resultado pouco usual e bastante interessante observado no ouro ao ser depositado por evaporação sobre uma superfície de cobre crescida na direção (110) que estava a temperatura ambiente. Nas imagens de STM claramente observou-se que os átomos de ouro formam fios bastante estáveis (figura 1.3) com larguras de alguns Angstroms que se mantinham ainda aumentando a proporção de ouro depositado. Uma característica relevante desse trabalho foi que a direção dos fios não era paralela aos canais  $\langle 110 \rangle$  (característicos numa superfície (110) de um material fcc) como em um início se intuía, senão perpendicular a estes.



Figura 1.3: Imagem de STM mostrando os fios de ouro formados sobre uma superfície de cobre (110), [13]. Os fios estão orientados paralelamente à direção  $[001]$  da superfície.

Nesse mesmo trabalho os autores iniciaram um estudo a partir de uma abordagem de simulação computacional para entender estes sistemas, detalhando uma possível configuração geométrica de equilíbrio adotada pelos átomos de ouro ao formarem os fios. Até onde sabemos, esse é um trabalho inédito, tanto na parte de simulação computacional quanto experimental, mostrando esse tipo de resultados. Isto abre um panorama atraente para se estudar com o método *TBMD*, já que o principal método computacional

utilizado por Kyriakou se baseia num potencial empírico para as interações no sistema, muito diferente do método *TBMD*.

## 1.1 Objetivos e organização do trabalho

O objetivo principal deste trabalho é o estudo de fios de ouro suportados em superfícies de cobre, aproveitando os resultados experimentais antes descritos e as vantagens do método *TBMD* que possibilita um enfoque dinâmico do sistema e portanto poderemos acompanhar a evolução dos átomos depositados até o momento de formar fios estáveis. Além disso, já que os métodos de simulação empregados por Kyriakou [13] e os usados no presente trabalho são diferentes, os sistemas poderão ser discutidos desde os resultados de simulações levando sempre como referência o que foi observado experimentalmente.

Utilizando simulações de dinâmica molecular pretendemos efetivamente obter fios de ouro orientados nas direções  $\langle 001 \rangle$  sobre a superfície de Cu(110) e detalhar a possível distribuição que formam os átomos de ouro que os compõem. Uma vez obtida a distribuição dos átomos de ouro, nos interessa testar de diversas maneiras a estabilidade estrutural dos fios formados e ao mesmo tempo pretendemos, por deposições consecutivas de átomos de ouro, observar se a configuração geométrica dos fios é mantida ao longo dele.

Para complementar esses estudos queremos efetuar cálculos estáticos, ou seja, sem o uso de dinâmica molecular, com o propósito de estudar energeticamente os sistemas encontrados e desta maneira quantificar nossos resultados.

No capítulo seguinte apresentaremos o método das Ligações Fortes ou *Tight-Binding*, onde é feita a descrição das interações entre átomos, que é a base da formulação usada no trabalho. Utilizaremos uma perspectiva histórica partindo do trabalho de Bloch no qual ele introduz a idéia da função de onda do elétron como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) em uma estrutura cristalina, passando por várias simplificações introduzidas por Slater e Koster e finalmente, abordaremos o método *Tight-Binding* baseado na formulação do Funcional da Densidade através dos trabalhos de Papaconstantopoulos para descrever estados eletrônicos em sólidos [14].

No terceiro capítulo discutiremos a base teórica de como foi realizada a evolução dinâmica dos sistemas considerados, ou seja, apresentaremos a dinâmica molecular e algumas das técnicas computacionais que viabilizam sua utilização para sistemas com muitos átomos. O método *Tight Binding* quando aliado a dinâmica molecular constitui-se numa maneira bastante interessante de estudar a evolução dinâmica de sistemas nanoscópicos. Portanto, em seguida apresentamos o procedimento que une a dinâmica do sistema ao cálculo *Tight Binding* fazendo uma breve apresentação do método utilizado, *TBMD*.

No quarto capítulo apresentaremos os resultados gerais do presente trabalho, discutindo as condições necessárias para simular as superfícies que vamos utilizar nas poste-

riores deposições dos átomos de ouro. Mostraremos cálculos computacionais implementados com técnicas estáticas e dinâmicas analisando os resultados obtidos e comparando-os com observações experimentais e também com resultados de simulação computacional anteriores.

Finalmente, no último capítulo temos as conclusões do trabalho e apresentamos umas possíveis perspectivas de trabalho para o futuro. No apêndice A desenvolvemos um exemplo de cálculo de um parâmetro Slater-Koster, e por último, no apêndice B, colocamos as tabelas dos parâmetros Slater-Koster usados nas simulações para a liga de ouro e cobre que foram calculados a partir de resultados de primeiros princípios por Papaconstantopoulos [15].

## Capítulo 2

# Método das Ligações Fortes ou *Tight-Binding*

Neste capítulo apresentaremos o método das Ligações Fortes ou *Tight-Binding*, desde o trabalho de Bloch no qual ele introduz a idéia da função de onda do elétron como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) em uma estrutura cristalina, passando por várias simplificações introduzidas por Slater e Koster e finalmente, abordaremos o método *Tight-Binding* baseado na formulação do Funcional da Densidade através dos trabalhos de Papaconstantopoulos para descrever estados eletrônicos em sólidos.

### 2.1 Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)

A descrição da estrutura eletrônica de um sólido é um problema que nos remete ao início da física quântica do estado sólido. Teve como marco inicial o trabalho de Bloch [16], no qual ele constata que numa rede cristalina os átomos estão muito separados dos seus vizinhos de maneira que a interação entre estes átomos é muito pequena, tornando-se razoável supor que as funções de onda e os níveis de energia de toda estrutura cristalina estejam inteiramente relacionadas com uma combinação de átomos isolados. Portanto, Bloch supõe que a função de onda de um elétron para o orbital  $j$  dentro da célula unitária pode ser escrita como uma combinação linear de funções atômicas  $j$  centradas sobre as posições dos átomos da seguinte forma:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, \dots, n) \quad (2.1)$$

Nesta equação,  $\vec{R}$  é a posição do átomo,  $\varphi_j$  é a função de onda atômica no estado  $j$ , o número de funções de onda na célula unitária é  $n$ , o número de células unitárias é  $N$  e o

termo  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$  é o fator de fase, resultado do teorema de Bloch. O somatório é realizado sobre os vetores da rede de todo o cristal e considera-se um átomo por célula unitária. Caso considerássemos mais de um átomo por célula unitária,  $\varphi_j(\vec{r}-\vec{R})$  deveria ser trocado por  $\varphi_j(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau})$ . Neste caso, o orbital estaria localizado em  $\vec{R}-\vec{\tau}$  dentro da célula unitária dada por  $\vec{R}$ . Os orbitais  $\varphi_j$  são funções atômicas que possuem uma dependência angular do tipo:  $\varphi_j(\vec{r}) \propto Y_l^m(\theta, \varphi)$  onde  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  são os harmônicos esféricos.

A função de Bloch  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  para a  $i$ -ésima banda com um vetor de onda  $\vec{k}$ , que compõe a estrutura eletrônica do sólido, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.2)$$

tal que o somatório é realizado sobre  $n$  funções atômicas nos estados  $j'$ .

Os coeficientes  $C_{ij'}(\vec{k})$  e os autovalores  $E_i(\vec{k})$  podem ser determinados utilizando o método variacional [17], através da seguinte expressão:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_i dr}{\int \Psi_i^* \Psi_i dr} \quad (2.3)$$

Onde  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano do sólido que será discutido em detalhes mais adiante. Substituindo a equação (2.2) na equação (2.3) e trocando  $j'$  por  $j$  em  $\Psi_i^*(\vec{k}, \vec{r})$ , temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}} \quad (2.4)$$

Os termos  $H_{jj'}(\vec{k})$  e  $S_{jj'}(\vec{k})$  são chamados de matrizes integrais de transferência e sobreposição respectivamente e são definidos por:

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_{j'} \rangle \quad e \quad S_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (j, j' = 1, \dots, n) \quad (2.5)$$

Quando se fixam os valores das matrizes  $H_{jj'}(\vec{k})$  e  $S_{jj'}(\vec{k})$  ( $n \times n$ ) para um dado  $\vec{k}$  na equação acima, o valor do coeficiente  $C_{ij}^*$  é otimizado de forma a minimizar  $E_i(\vec{k})$ . Sabendo que o coeficiente  $C_{ij}^*$  é determinado para cada  $\vec{k}$ , tomando a derivada parcial de  $E_i(\vec{k})$  em relação a  $C_{ij}^*$  enquanto fixa-se os demais coeficientes obtém-se a condição de mínimo local dada por:

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k})C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij}^*C_{ij'}} - \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k})C_{ij}^*C_{ij'}}{\left(\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij}^*C_{ij'}\right)^2} \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij'} = 0 \quad (2.6)$$

Substituindo a equação (2.4) no segundo termo da equação acima e multiplicando os dois lados por  $\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij}^*C_{ij'}$ , obtemos

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k})C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij'}. \quad (2.7)$$

Definindo um vetor-coluna  $C_i$  podemos reescrevê-la na forma matricial como  $[H - E_i(\vec{k})S]C_i = 0$ . Sabendo que  $C_i \neq 0$  somente se  $[H - E_i(\vec{k})S]$  tiver inversa; assim, impomos que:  $\text{Det}[H - E_i(\vec{k})S] = 0$ . Portanto, obtemos a equação secular que utilizamos para obter os  $n$  autovalores da relação de dispersão de energia (ou bandas de energia)  $E_i(\vec{k})$  para qualquer ponto  $\vec{k}$  da rede.

A resolução da equação secular acima é considerada um método não autoconsistente, ou seja, não se realizam sucessivas interações até obter a exatidão desejada para obter a relação de dispersão de energia. Além disso, é usada uma combinação linear de orbitais atômicos para descrever a função de onda. Ao escolher uma autofunção que descreva bem o problema é possível, a princípio, calcular as bandas de energia sem utilizar nenhum tipo de aproximação para qualquer ponto  $\vec{k}$  da rede. No entanto, à luz da época de Bloch, para simplificar a resolução da equação secular, restringia-se o cálculo a pontos  $\vec{k}$  da rede de alta simetria. Desta forma, a matriz  $n \times n$  acima poderia ser subdividida em matrizes menores diagonalizando-a em blocos.

Os autovalores  $E_i(\vec{k})$  obtidos após a resolução da equação secular, são funções periódicas na rede recíproca, que podem ser descritos dentro da primeira zona de Brillouin.

Na próxima seção, veremos que podemos aplicar algumas aproximações para um sistema real e tratá-lo como um método semi-empírico (LCAO simplificado), considerando as matrizes de transferência e sobreposição como parâmetros selecionados para reproduzir a estrutura eletrônica do sólido. Estes parâmetros podem ser obtidos através de um ajuste feito por meio de cálculos de primeiros-princípios.

Reescrevendo as equações em (2.5) utilizando a forma de  $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$  dada em (2.1) temos que os elementos das matrizes de transferência e sobreposição são dados por:

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}) \hat{H} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') d^3r \quad (2.8)$$

$$S_{jj'}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') d^3r \quad (2.9)$$

Considerando  $\vec{R}'' = \vec{R}' - \vec{R}$  e aproveitando a simetria de translação do sistema,  $\hat{H}(\vec{r} - \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r})$ , podemos efetuar diretamente uma das somas em cada uma das equações anteriores notando que esta soma justamente tem um valor  $N$  que cancela o termo  $1/N$ ; logo obtemos:

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} h_{jj'}(\vec{R}'') \quad (2.10)$$

$$S_{jj'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} s_{jj'}(\vec{R}'') \quad (2.11)$$

Neste caso, podemos observar que as funções  $\varphi_j^*(\vec{r})$  e  $\varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'')$  não são ortonormais, portanto temos que  $s_{jj'}(\vec{R}'') \neq \delta_{jj'} \delta_{0\vec{R}''}$ . O hamiltoniano  $\hat{H}$  pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{\vec{R}} U(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.12)$$

onde  $\hat{T}$  representa o operador de energia cinética e  $U(\vec{r} - \vec{R})$  representa o potencial centrado no átomo em  $\vec{R}$ . Expandindo de maneira conveniente potencial em (2.12) temos;

$$\hat{H} = \hat{T} + U(\vec{r}) + U(\vec{r} - \vec{R}'') + \sum_{\vec{R} \neq 0, \vec{R}''} U(\vec{r} - \vec{R}). \quad (2.13)$$

Supondo que a função de onda atômica  $\varphi_j(\vec{r})$  é uma autofunção de  $H = T + U(\vec{r})$  tal que  $[T + U(\vec{r})]\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j^0 \varphi_j(\vec{r})$ , temos que o termo de transferência  $h_{jj'}$ , equação (2.10), está dividido nas componentes:

$$h_{jj'}(\vec{R}'') = \epsilon_j^0 s_{jj'}(\vec{R}'') + \int \varphi_j^*(\vec{r}) U(\vec{r} - \vec{R}'') \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r + \sum_{\vec{R} \neq 0, \vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r}) U(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r \quad (2.14)$$

Como podemos observar, as integrais acima envolvem até três centros o que constitui

uma dificuldade prática do ponto de vista computacional a menos que se recorra a algum tipo de aproximação. Podemos classificar as integrais em função do número de centros da seguinte forma:

- Um centro: quando os locais do potencial e funções de onda estão no mesmo sítio, correspondendo aos elementos diagonais do hamiltoniano (on-site). Que na equação acima corresponde ao primeiro termo da direita da igualdade se tomamos  $\vec{R}'' = 0$ .
- Dois centros: o local do potencial é o mesmo de uma função de onda, enquanto a outra função de onda está em outro sítio. O segundo termo à direita na equação anterior corresponde a este tipo de integrais.
- Três centros: locais diferentes para o potencial e as funções de onda. Último termo à direita na equação acima.

Como exemplo, vamos tratar o caso mais simples: consideramos somente um átomo por célula unitária e um orbital por sítio [18], ou seja, em todas as equações anteriores tomamos  $j = j'$ . Usando a equação secular (2.7), podemos reescrevê-la como  $E_j(\vec{k}) = \frac{H_{jj}(\vec{k})}{S_{jj}(\vec{k})}$ . Além disto, por conveniência, podemos reagrupar os dois últimos termos de (2.14) que contém as integrais de dois e três centros:

$$h_{jj'}(\vec{R}'') = \epsilon_j^0 s_{jj'}(\vec{R}'') + \sum_{\vec{R} \neq 0}^N \int \varphi_j^*(\vec{r}) U(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r.$$

Assim, usando esta relação e as equações (2.8) e (2.9), a energia será,

$$E_j(\vec{k}) = \epsilon_j^0 + \frac{\alpha + \sum_{\vec{R}'' \neq 0} \beta(\vec{R}'') e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''}}{1 + \sum_{\vec{R}'' \neq 0} \gamma(\vec{R}'') e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''}} \quad (2.15)$$

Onde temos:

$$\alpha = \int |\varphi_j(\vec{r})|^2 \left[ \sum_{\vec{R} \neq 0}^N U(\vec{r} - \vec{R}) \right] d^3r \quad (2.16)$$

é o fator que contém todos os efeitos dos potenciais distantes sobre a célula central, isto é, contém todos os efeitos dos campos cristalinos. De fato, este é outro tipo de integral que não foi classificada nos itens anteriores porque divide características das integrais de dois e três centros; basicamente este termo  $\alpha$  realiza uma correção ao ambiente local dos termos *on-site*,  $\epsilon_j^0$ . Notamos que as funções de onda estão no mesmo sítio mas o potencial está num sítio diferente. Por outra parte, em (2.15) o termo

$$\beta(\vec{R}'') = \int \varphi_j^*(\vec{r}) \left[ \sum_{\vec{R} \neq 0}^N U(\vec{r} - \vec{R}) \right] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r \quad (2.17)$$

é a quantidade relacionada à sobreposição entre sítios via o potencial (note que a soma não inclui  $\vec{R} = 0$ ) e conseqüentemente é o termo que define a largura das bandas (*hopping*). Finalmente,

$$\gamma(\vec{R}'') = \int \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r \quad (2.18)$$

é o termo de sobreposição (*overlap*) ou mistura entre orbitais atômicos centrados em diferentes sítios.

Se trabalharmos com orbitais ortonormais teremos  $\gamma(\vec{R}'') = \delta_{0, \vec{R}''}$ , logo o segundo termo no denominador de (2.15) seria nulo. Simplificando ainda mais o problema, não teremos em conta o correção no termo *on-site*, ou seja, em (2.15) tomamos que a contribuição de  $\epsilon_j^0$  predomina sobre  $\alpha$ , como tradicionalmente é realizado [19]; além disto, se consideramos unicamente integrais de dois centros em (2.17), já que as de três centros são menores [20], isto implica que na expansão da somatória do potencial nesta equação, (2.17), só ficamos com  $\vec{R} = \vec{R}''$ . Contudo isto (2.15) se reescreve como

$$E_j(\vec{k}) = \epsilon_j^0 + \sum_{\vec{R}'' \neq 0}^N \tilde{\beta}(\vec{R}'') e^{\vec{k} \cdot \vec{R}''}, \quad (2.19)$$

sendo  $\tilde{\beta}(\vec{R}'') = \int \varphi_j^*(\vec{r}) U(\vec{r} - \vec{R}'') \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r$  a integral de dois centros. Quando consideramos o problema mais trivial de uma rede cúbica simples tomando apenas os primeiros vizinhos (*pv*) em  $\vec{R}'' = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$ ;  $\tilde{\beta}(\vec{R}'')$  resulta numa única integral para todos os  $\vec{R}''$  e será tratada como um parâmetro  $\gamma$  que já não está mais dentro do somatório em (2.19), portanto a energia de banda finalmente tem a forma simplificada,

$$E_j(\vec{k}) = \epsilon_j^0 + \gamma \sum_{\vec{R}'' \neq 0}^{pv} e^{\vec{k} \cdot \vec{R}''} = \epsilon_j^0 + 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (2.20)$$

Assim, pelos diferentes valores que toma a combinação dos cossenos, as energias estão confinadas a uma banda de largura  $12\gamma$ .

## 2.2 LCAO simplificado

Como vimos na seção anterior, somente para obter algum resultado simples foram necessárias várias aproximações e ainda assim não conhecemos o valor de  $\gamma$ . Diante dessas dificuldades inerentes à resolução da equação secular representando as autofunções como uma

combinação linear de orbitais atômicos, Slater e Koster em 1954 [20] propuseram algumas modificações de tal forma que este método pudesse ser usado como um esquema de interpolação para determinação das bandas de energia em toda zona de Brillouin, utilizando resultados de cálculos de primeiros princípios.

Eles sugeriram que as integrais *on-site*, de *hopping* e *overlap* pudessem ser calculadas por outros métodos, em princípio mais precisos, mas que necessitem tempo computacional maior e restritos a pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Estes resultados transformaram-se em parâmetros a serem utilizados no cálculo das energias. Além disso, outra simplificação introduzida por Slater e Koster foi desprezar as integrais de três centros considerando a energia potencial como a soma de potenciais esféricos sobre os vários átomos. Desta maneira, só se considera os potenciais esféricos sobre os dois átomos nos quais os orbitais atômicos estão localizados. Embora estes termos não sejam negligenciáveis esta aproximação é bastante útil, pois simplifica bastante os cálculos, que era o objetivo principal do trabalho deles.

Por último, sabendo que os orbitais atômicos localizados em vários átomos da célula unitária não são ortogonais entre si, eles escreveram novos orbitais atômicos como uma combinação linear dos orbitais atômicos originais que são ortogonais entre si baseado no trabalho de Lowdin [21]. Esta modificação faz com que sejam considerados menos parâmetros, pois os termos de sobreposição de orbitais atômicos ficam iguais a um, ou seja,  $S_{jj'}(\vec{k}) = 1$ .

Levando em conta todas estas simplificações podemos reescrever a energia da seguinte forma,

$$E_{jj'}(\vec{k}) = H_{jj'} = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')\varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r \quad (2.21)$$

Os termos  $E_{jj'}$  escritos nesta forma simplificada foram calculados considerando os orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$  somente. Como foi dito anteriormente, os orbitais tem uma dependência direta com o momento angular, portanto estas integrais igualmente terão essa dependência (além da orientação e magnitude de separação entre os átomos considerados). Assim, Slater e Koster utilizaram em  $j$  e  $j'$  a letra  $s$  para denotar um orbital do tipo  $s$ ; tomando  $x$ ,  $y$  e  $z$  para os três orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  de  $p$  e  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$ ,  $x^2 - y^2$  e  $3z^2 - r^2$  para os cinco tipos do orbital  $d$ . Na descrição da parametrização das integrais de dois centros além de utilizarem  $s$ ,  $p$  e  $d$  para designar o grupo de orbitais, eles ainda acrescentaram um terceiro termo que especifica a componente angular relativo a  $\vec{R}''$ , são eles:  $\sigma$  ( $m_l = 0$ ),  $\pi$  ( $m_l = \pm 1$ ) e  $\delta$  ( $m_l = \pm 2$ ).

Neste trabalho, Slater e Koster obtiveram 29 termos para a energia combinando todos os nove tipos de orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$  com 10 combinações diferentes de integrais de dois centros

para átomos idênticos:  $U_{ss\sigma}$ ,  $U_{sp\sigma}$ ,  $U_{pp\sigma}$ ,  $U_{pp\pi}$ ,  $U_{sd\sigma}$ ,  $U_{pd\sigma}$ ,  $U_{pd\pi}$ ,  $U_{dd\sigma}$ ,  $U_{dd\pi}$  e  $U_{dd\delta}$ . No caso de átomos diferentes, teremos quatro integrais extras para interações entre orbitais diferentes. Ainda neste trabalho, eles também calcularam as energias de um átomo em relação ao primeiro vizinho para estruturas cúbicas simples, cúbicas de corpo centrado (bcc) e cúbicas de face centrada (fcc). Enfim, para exemplificar os cálculos feitos por Slater e Koster, no apêndice A mostramos o cálculo da energia dada pela interação entre dois orbitais  $p_x$ , correspondendo a  $E_{xx'}$  na notação do trabalho original deles.

Na metade da década dos anos 80, Papaconstantopoulos elaborou um handbook [22] com toda a parametrização de 53 elementos diferentes, incluindo metais, semicondutores e isolantes. Estes parâmetros foram obtidos a partir de cálculos de primeiros-princípios autoconsistentes e de estrutura de banda relativísticos (exceto para Si, Ge e Sn) usando o método da onda plana aumentada (APW). Dependendo do tipo de estrutura, ele divide os parâmetros em quatro representações: três centros com base de orbitais não-ortogonais, três centros com base ortogonal, dois centros com base não-ortogonal e ortogonal. Além disso, ele calcula as energias para os dois primeiros átomos vizinhos. O uso de uma base não-ortogonal tem uma vantagem significativa no ajuste de uma vasta base de dados pelo surgimento de parâmetros adicionais. Ainda mais, nota-se que a transferabilidade dos parâmetros de uma estrutura para outra é muito mais simples.

Alguns anos mais tarde, usando a teoria do Funcional da Densidade, Papaconstantopoulos melhora os ajustes *Tight-Binding* em uma nova formulação de energia total e calcula a parametrização para a maioria dos elementos da tabela periódica. Nas próximas seções falaremos mais sobre esse trabalho e algumas aplicações.

### **2.3 Novo *Tight-Binding* de Energia Total (NRL TBTE)**

O modelo *Tight-Binding* mais simples e pioneiro para o cálculo da energia total (para um sistema semiconductor) foi proposto por Chadi [?]. Neste modelo a energia total é escrita como a soma da energia de banda mais uma energia repulsiva do tipo *pair-potential* que da conta da repulsão entre os núcleos do sistema. A energia de banda pode ser calculada pelo método de Slater e Koster [20] ou por métodos empíricos, onde a energia de banda é aproximada por uma expressão geral e algumas constantes devem ser ajustadas por resultados experimentais.

Sabemos que existem muitas formulações *Tight-Binding* [19], porém nos últimos anos com o advento dos cálculos de energia total e a intenção de estabelecer uma transferabilidade para os parâmetros *Tight-Binding* para diferentes estruturas, Papaconstantopoulos et al. [19]-[14] desenvolveram uma versão deste método na qual estes parâmetros tem forma analítica e são escolhidos para reproduzir uma grande variedade de estruturas que não eram parte da parametrização original. Esta nova formulação é conhecida por NRL

TBTE, pois foi desenvolvida no Naval Research Laboratory (NRL) nos Estados Unidos e é uma formulação *Tight-Binding* de energia total.

Esta nova formulação é baseada na teoria do Funcional da Densidade (DFT) [25] e [27] que é reconhecida como uma das teorias quânticas mais bem sucedidas e populares atualmente. Devido a sua enorme importância, o seu criador Walter Kohn foi laureado com o prêmio Nobel de Química de 1998 [27]. Entre suas aplicações, podemos citar o cálculo de propriedades moleculares na química e o cálculo de estados eletrônicos em sólidos na física. Neste trabalho, estamos particularmente interessados nesta segunda aplicação.

A teoria DFT é exata em seus fundamentos e basicamente mostra que é possível calcular os observáveis do sistema se conhecemos a densidade; mas no momento de formular a teoria não se sabia o método para calcular a densidade. Assim, um ano mais tarde, a DFT foi implementada por Kohn e Sham [26] onde eles apresentam uma equação efetiva (equação de Kohn-Sham detalhada em diante) para a solução do problema e aplicação em cálculos de sólidos.

Portanto, considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, é possível escrever a energia total de um sistema de elétrons e núcleos da seguinte forma:

$$E[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E_{elet}[\vec{R}_i, n(\vec{r})] + E_{tc}[n(\vec{r})] \quad (2.22)$$

onde  $n(\vec{r})$  é a densidade eletrônica,  $T_0[n(\vec{r})]$  é a energia cinética de um conjunto de elétrons não-interagentes,  $E_{elet}[\vec{R}_i, n(\vec{r})]$  é a energia eletrostática entre núcleos e elétrons (incluindo auto-interações eletrônicas) e  $E_{tc}[n(\vec{r})]$  é a energia de troca-correlação de um sistema interagente que se conhecida em sua forma completa permite a solução exata para o problema do sólido. A forma exata de  $E_{tc}[n(\vec{r})]$  inclui a energia de troca Hartree-Fock, correções de muitos corpos, um termo de cancelamento para auto-interações da energia eletrostática dos elétrons em  $E_{elet}[\vec{R}_i, n(\vec{r})]$  e o restante da energia cinética não incluída em  $T_0[n(\vec{r})]$ . Porém, como não é possível sabermos a forma exata da energia de troca-correlação, neste ponto a proposta de Kohn-Sham [26] apresenta uma solução ao problema. Desde então varias aproximações foram apresentadas, como são: aproximações de densidade local (LDA) ou de gradiente generalizado (GGA) [28] que são usualmente adequadas para a descrição das energias totais.

A densidade  $n(\vec{r})$  de elétrons não-interagentes pode ser escrita como uma soma sobre os estados ocupados,

$$n(\vec{r}) = \sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i) |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.23)$$

onde  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi, definida de maneira que o número de elétrons do sistema

esteja dado por:

$$\sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i) = N_e \quad (2.24)$$

No caso de metais, onde a densidade eletrônica de estados é finita no nível de Fermi, podemos escrever  $f(\varepsilon_F - \varepsilon_i)$  como a função de Fermi dada por  $f(z) = 1/[1 + \exp(\beta z)]$  e  $\beta = 1/kT$  onde  $k$  é a constante de Boltzmann.

A equação de Kohn-Sham [26] é um tipo de equação de Schrödinger de um elétron, como no caso do *Tight-Binding*, e tem a forma

$$-\nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

onde  $v_{ef}$  é conhecido como potencial de Kohn-Sham [26], definido como o potencial que minimiza a equação (2.22) para um  $\vec{R}_i$  fixo, sujeito ao vínculo  $N_e = \int d^3r n(\vec{r})$ , e onde as funções de onda  $\psi_i(\vec{r})$  são ortonormais. Sabendo que a energia cinética de um elétron não-interagente é representado pelo primeiro termo da equação (2.25), a energia cinética não-interagente total é dada por:

$$T_0[n(\vec{r})] = \sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i) \varepsilon_i - \int d^3r n(\vec{r}) v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \quad (2.26)$$

Portanto, a energia total do cristal (2.22) é dada por uma soma sobre as energias de banda somada a um termo que depende somente da densidade de carga; logo, usando o resultado de (2.26) em (2.22) temos:

$$E[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = \sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i) \varepsilon_i + F[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = E_{banda} + E_{residual} \quad (2.27)$$

onde

$$E_{residual} = F[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = E_{elet}[\vec{R}_i, n(\vec{r})] + E_{tc}[n(\vec{r})] - \int d^3r n(\vec{r}) v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \quad (2.28)$$

que é uma energia residual, isto é, uma energia que não está incluída na soma sobre todos os autoestados ocupados.

Esta formulação permite uma mudança arbitrária no potencial. Note que se acrescentarmos um termo  $U_0$  ao potencial de Kohn-Sham de tal forma que  $v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \rightarrow (v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] + U_0)$ ; enquanto as funções de onda  $\psi_i(\vec{r})$  e densidade  $n(\vec{r})$  não são alteradas, ao observar (2.25) teremos  $\varepsilon_i \rightarrow (\varepsilon_i + U_0)$ , que usando a equação (2.24) teremos que  $E_{banda} \rightarrow (E_{banda} + N_e U_0)$ . Da mesma maneira, esa mudança no potencial faz com que  $\int d^3r n(\vec{r}) v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \rightarrow (\int d^3r n(\vec{r}) v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] + N_e U_0)$ , e portanto  $E_{residual} \rightarrow (E_{residual} - N_e U_0)$ . Logo, fica claro que o termo adicional que surge,  $N_e U_0$ ,

desaparece no cálculo da energia total.

Esta invariança da energia total com respeito a uma mudança arbitrária e uniforme no potencial de Kohn-Sham têm um importante efeito na contribuição relativa dos termos  $E_{banda}$  e  $E_{residual}$ . Isto não muda a física do problema mas sim nosso ponto de vista do cálculo e o método de solução. Em particular, tomando

$$U_0 = E_{residual}/N_e, \quad (2.29)$$

obtemos imediatamente que  $\tilde{E}_{residual} = E_{residual} - N_e U_0 = 0$  e então a energia total pode ser expressada como uma soma sobre as energias de banda modificada  $\tilde{E}_{banda} = E_{banda} + N_e U_0$ :

$$E[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = \tilde{E}_{banda} = \sum_i f(\tilde{\epsilon}_F - \tilde{\epsilon}_i) \tilde{\epsilon}_i \quad (2.30)$$

onde  $\tilde{\epsilon}_i = \epsilon_i + U_0$  e  $\tilde{\epsilon}_F = \epsilon_F + U_0$  são respectivamente os autovalores do problema de elétrons não interagentes e a energia de Fermi modificados. Portanto, nesta formulação toda parametrização simultaneamente ajusta a estrutura de banda e a energia total, que é uma grande vantagem para métodos de parametrização *Tight-Binding*.

No trabalho de Papaconstantopoulos [24] foi usada uma base não ortogonal classificando os parâmetros em três tipos: *on-site*, *hopping* e *overlap*. Os dois últimos não dependem da mudança no potencial já que todos estão deslocados energeticamente pela mesma quantidade, ou seja, somente muda o ponto de referência, e assim a transferência entre um elétron e outro será a mesma. Logo, o efeito da mudança nos autovalores pode ser compensado pela mudança dos parâmetros *on-site*, que representam a energia requerida para colocar um elétron em um orbital específico e portanto, estes parâmetros são sensíveis ao ambiente local em torno dos átomos. Podemos descrever este ambiente local introduzindo uma densidade associada a cada átomo dada por:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} q_{j'} \exp[-\lambda_{j'i}^2 R_{ij}] F_C(R_{ij}) \quad (2.31)$$

onde  $i'$  e  $j'$  denota o tipo de átomo nos sítios  $i$  e  $j$ ,  $\lambda$  é um parâmetro que depende do tipo dos átomos,  $q_{j'}$  é a carga efetiva para átomos do tipo  $j'$  e  $R_{ij}$  é a distância entre os átomos em  $i$  e  $j$ . Para sistemas monoatômicos,  $q_{j'} = 1$ . Finalmente,  $F_C(R_{ij})$  é uma função suave de corte usada para limitar o intervalo de extensão dos parâmetros, dada por:

$$F_C(R) = \frac{1}{1 + \exp[(R - R_0)/l]}. \quad (2.32)$$

Para ouro e cobre, por exemplo,  $R_0 = 12,5a_B$  e  $l = 0,25a_B$  onde  $a_B$  é o raio de Bohr.

Os termos *on-site* para o átomo  $i$  são parametrizados por meio de um ajuste da seguinte

relação:

$$h_{i\alpha} = a_{i'\alpha} + b_{i'\alpha}\rho_i^{2/3} + c_{i'\alpha}\rho_i^{4/3} + d_{i'\alpha}\rho_i^2 \quad (2.33)$$

onde  $\alpha = s, p, t_{2g}$  (agrupando, por simetria, três orbitais  $d$ :  $xy, yz$  e  $xz$ ) ou  $e_g$  (os dois orbitais  $d$  restantes:  $x^2 - y^2$  e  $x^2 + y^2 - 2z^2$ ). Já o hamiltoniano e os parâmetros de overlap tem a mesma forma funcional dada por:

$$P_\gamma(R) = (e_\gamma + f_\gamma R + g_\gamma R^2) \exp[-h_\gamma^2] F_C(R) \quad (2.34)$$

onde  $\gamma$  indica o tipo de interação (por exemplo,  $ss\sigma, pd\pi$ , etc),  $R$  é distância interatômica e  $F_C$  é a função de corte descrita acima.

Para o caso monoatômico, restrito aos orbitais  $s, p, t_{2g}$  e  $e_g$  existem quatro parâmetros *on-site* (2.33) com dezessete parâmetros requeridos para descrevê-los. De forma similar, há dez parâmetros de hopping e dez de overlap (2.34) sendo que cada um requer mais quatro parâmetros. Ao todo, no esquema Slater-Koster é necessário determinar 97 parâmetros no caso monoatômico. Já para compostos binários, existem dez parâmetros de hopping e dez de overlap para cada tipo de átomo, quatorze parâmetros de hopping e overlap para descrever as interações interatômicas, totalizando 306 parâmetros. Estes parâmetros são determinados de tal forma que os autovalores reproduzam a estrutura eletrônica da banda produzida por um conjunto de cálculos de primeiros princípios usando o funcional da densidade, incluindo a mudança no autovalor  $U_0$  dada em (2.29), e que as energias correspondentes eq. (2.30) reproduzam as energias de primeiros-princípios.

Para ajustar os parâmetros foram calculadas as energias de banda e energia total para uns 4 – 6 volumes diferentes nas estruturas fcc e bcc usando vários pontos  $k$ . Os cálculos de primeiros princípios para um metal de transição resulta numa base de dados de uns 4000 autovalores, e logo ajustando os parâmetros para reproduzir esta base de dados por meio de um ajuste de mínimos quadrados, se consegue finalmente escrever os termos *on-site, hopping* e *overlap* em função da separação dos átomos, resultando numa metodologia ideal para estudar estruturas diferentes às parametrizadas inicialmente, ou seja, consegue-se uma transferabilidade dos parâmetros *Tight-Binding*.

## 2.4 *Tight-Binding* Estático e Dinâmico

Até o momento discutimos o cálculo da estrutura eletrônica sem, no entanto, mencionar a dinâmica do sistema, ou seja, fazemos uma aproximação *Tight-Binding* estática [29]. Através deste tipo de estudo, é possível obter as diferenças de energia entre estruturas distintas, constantes elásticas, espectro de fônons, formação de energia de vacâncias e energias de superfícies [24], [14] para estudar transições de fase [30], sistemas magnéticos

[31], entre outras grandezas abrangendo vários tipos de materiais.

A partir do momento que acrescentamos a dinâmica ao sistema, por exemplo através de técnicas de dinâmica molecular, podemos ampliar este estudo também às propriedades mecânicas dos materiais, tais como: evolução estrutural sob tensão, forças sustentadas em diferentes tipos de geometria [12], [32], sistemas sob pressão [33] ou ainda, estudar propriedades termodinâmicas do sistema, analisar a dependência com a constante de rede, calcular o deslocamento médio quadrático ou o coeficiente de expansão térmica [34], entre outras. De fato, introduzir dinâmica nos sistemas estudados antes estáticamente é possível pelo resultado exposto na seção anterior: descrever os parâmetros *Tight-Binding* em função das posições dos átomos. No próximo capítulo trataremos sobre como implementar dinâmica molecular em um esquema *Tight-Binding*.

## Capítulo 3

# Dinâmica Molecular

Neste capítulo abordaremos as ideias básicas da dinâmica molecular, uma das principais ferramentas computacionais para o estudo de sistemas atômicos e moleculares, descrevendo a maneira como é implementada computacionalmente, especialmente para os sistemas aqui estudados. Também serão especificados procedimentos técnicos na montagem destes sistemas e as várias situações onde a dinâmica molecular é aplicada.

### 3.1 Dinâmica Molecular: generalidades

A dinâmica molecular é uma técnica usada para resolver de maneira clássica as equações de movimento de um sistema de  $N$  partículas que interagem mutuamente através de um potencial. Neste contexto, falar de solução clássica das equações de movimento significa que o movimento dos núcleos atômicos que formam o sistema obedecem às leis da mecânica clássica de Newton. Logo, considerando um sistema de  $N$  átomos, volume  $V$  e energia  $E$  constantes (*ensemble* microcanônico), para cada átomo temos as equações,

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}; \quad (3.1)$$

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = -\nabla_i \sum_{j=1}^N U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (3.2)$$

onde  $m_i$  é a massa do  $i$ -ésimo átomo,  $\vec{r}_i$  sua coordenada,  $\vec{F}_i$  a força atuando sobre ela e  $U$  o potencial de interação entre os átomos. Este potencial é calculado de maneira empírica ou semi-empírica e classifica o tipo de dinâmica molecular do sistema já que, como vemos na equação anterior, a força em cada átomo é obtida diretamente do potencial. Assim, por exemplo, se o potencial usado para descrever a interação entre os núcleos corresponde ao potencial de Lennard-Jones, falamos de dinâmica molecular clássica com exatidão numa

descrição empírica.

Embora as duas equações anteriores tenham sido estabelecidas para o caso de um *ensemble* microcanônico, a dinâmica molecular também pode ser aplicada (adicionando outras equações) em outros *ensembles* e com dinâmica amortecida onde o sistema perde energia devido a um fator de fricção iônica. Portanto, outra definição atribuída à dinâmica molecular recorre à mecânica estatística, onde as quantidades físicas são representadas por médias distribuídas de acordo com um *ensemble* mas antes é importante conseguir expressar esses observáveis como função da posição e momentum das partículas do sistema. Logo a dinâmica molecular é definida em relação ao movimento dos núcleos, conforme as equações de Newton, e da mesma maneira é um método baseado na mecânica estatística, pois a medida de uma grandeza física é diretamente obtida como uma média aritmética dos valores instantâneos assumidos em vários pontos durante a simulação. Portanto, seja  $A(t)$  uma grandeza estatística qualquer, ela pode ser obtida através da equação :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t) \quad (3.3)$$

onde  $t$  é tempo de cada passo da simulação e  $N_T$  é o número de passos que constituem o tempo total da simulação; este resultado supõe que seja válida a hipótese ergódica (o sistema percorre, em sua evolução, todos os estados compatíveis com sua energia) [35]. A equação acima estabelece que o tempo total da simulação deverá ser muito maior que o tempo de relaxação da grandeza estatística em questão. Cada grandeza tem um tempo de relaxação específico e próximo a transições de fase o sistema tende a relaxar mais lentamente. É essencial considerar isso no tempo total da simulação para que se obtenha corretamente a grandeza estatística.

Aproximar o tratamento da dinâmica dos núcleos com equações puramente clássicas é justificada através do comprimento de onda térmico de de Broglie ( $\Lambda$ ),

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2}{Mk_B T}} \quad (3.4)$$

onde  $M$  é a massa atômica e  $T$  a temperatura; a aproximação clássica é válida somente se  $\Lambda \ll a$ , onde  $a$  é a média da distância de separação entre dois átomos. A partir da equação acima podemos constatar que a dinâmica molecular é uma excelente aproximação para uma ampla gama de materiais, mas deve-se ter cuidado quando são considerados átomos leves, já que para sistemas muito leves tais como  $H_2$ , He e Ne ou para baixas temperaturas (onde ocorrem vários fenômenos quânticos) a validade da aproximação clássica é questionável. A aproximação de Born-Oppenheimer respalda a validade das grandezas calculadas nesse limite, já que espera-se que na escala de tempo em que ocorre a dinâmica dos núcleos de

uma posição a outra, a estrutura eletrônica sempre terá tido tempo suficiente para relaxar até uma configuração de equilíbrio.

Desprezando erros acumulativos de arredondamento feito pelo computador em cada passo da simulação “a princípio” é possível determinar com esta técnica a trajetória do sistema de partículas interessantes conhecendo as condições iniciais de posição e momentum dos núcleos.

## 3.2 Algoritmo de Integração do Tempo

Considerando as equações (3.1) e (3.2), podemos observar que é necessário algum método de integração numérica para se obter a posição dos átomos em relação ao tempo da simulação. O algoritmo de Verlet é um dos algoritmos mais utilizados para este propósito e é o empregado neste trabalho. Cabe dizer que, ainda que existam outros algoritmos para a integração das equações de movimento, como Velocidade-Verlet, Leap-frog, Predição-Correção, entre outros; o método de Verlet destaca-se por sua simplicidade e eficiência [35].

Este algoritmo é baseado no método das diferenças finitas que consiste em discretizar o tempo de tal forma que o intervalo  $\Delta t$  considerado seja muito menor do que o tempo total da simulação, isto para que os erros acumulativos em cada passo da simulação sejam insignificantes no tempo total final dela. Ou seja, sabendo as posições iniciais dos átomos em um tempo  $t$ , pode-se obter a posição seguinte  $t + \Delta t$  e assim fazendo sucessivas iterações, pode-se obter a trajetória dos átomos durante toda simulação.

Considerando um intervalo  $\Delta t$  discreto a idéia do algoritmo de Verlet consiste em expandir a posição do átomo em dois instantes distintos  $t + \Delta t$  e  $t - \Delta t$  em uma série de Taylor:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \frac{d}{dt} \vec{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.5)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \frac{d}{dt} \vec{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) - \mathcal{O}(\Delta t^3) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.6)$$

Somando e subtraindo (3.5) e (3.6) e desprezando os termos de ordem superior a  $\Delta t^3$ , obtemos:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = -\vec{r}_i(t - \Delta t) + 2\vec{r}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (3.7)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.8)$$

onde as derivadas primeira e segunda da posição em relação ao tempo são respectivamente a velocidade  $\vec{v}_i(t)$  e a aceleração  $\vec{a}_i(t)$ , e supomos continuidade destas derivadas. A aceleração está relacionada através da segunda lei de Newton (eq. (3.1)) com a força sobre o átomo  $i$ , que depende das posições dos átomos em cada passo da simulação. Se o

sistema está no espaço tridimensional, nesta configuração é necessária memória suficiente para armazenar três coordenadas para cada posição, velocidade e aceleração, totalizando nove variáveis por átomo em cada iteração.

Portanto, obtemos em (3.7), a expressão que permite através de sucessivas iterações calcular a trajetória de um átomo depois de um certo tempo  $t$  dada uma posição inicial; ou seja, tendo a posição inicial  $\vec{r}_i(t_0)$  e desprezando a posição para tempos inferiores a  $t_0$ , pode-se estabelecer a nova posição do átomo<sup>1</sup> e, através de (3.8), podemos calcular sua velocidade.

Observamos que a velocidade não aparece explicitamente no cálculo da posição, eq.(3.7), mas deve ser determinada para o cálculo de algumas propriedades do sistema. Sabendo as velocidades iniciais de todos os átomos podemos determinar a temperatura inicial do sistema e conseqüentemente sua energia cinética utilizando o teorema da equipartição de energia.

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2. \quad (3.9)$$

Ou ao contrário, vemos também que dada uma temperatura inicial pode-se estabelecer aleatoriamente segundo alguma distribuição (Maxwell-Boltzman, por exemplo) os valores das velocidades iniciais vinculadas à temperatura do sistema.

O algoritmo Verlet é de fácil implementação e reversível no tempo, isto é, suas posições são definidas simetricamente ( $\vec{r}_i(t - \Delta t)$  e  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ ); e trabalhando com forças conservativas, é garantida a conservação da energia. No entanto podemos constatar que existem erros devido ao truncamento da série da ordem de  $\Delta t^4$  para a posição e  $\Delta t^2$  para a velocidade. Este tipo de erro é intrínseco ao próprio algoritmo. Outro tipo de erro está associado ao número finito de dígitos usado na aritmética computacional, são os erros de arredondamento. Ambos os erros são reduzidos diminuindo  $\Delta t$ . É importante observar que estas fontes de erros se tornam críticas na medida que se propagam pela simulação, ou seja, após várias iterações. Portanto,  $\Delta t$  deve ser escolhido de acordo com a precisão que se deseja obter. Em simulações típicas da escala atômica adota-se  $\Delta t = 10^{-15}$  segundos como passo padrão e o número total de passos entre  $10^3$  e  $10^6$ ; isto faz que o erro em cada passo seja da ordem de  $\Delta t^2 = 10^{-30}$  e  $\Delta t^4 = 10^{-60}$  para a velocidade e posição respectivamente, o que pode ser considerado desprezível para a maioria das aplicações práticas. Uma forma modificada do algoritmo de Verlet que diminui os erros de arredondamento chama-se método de Velocidade-Verlet. A precisão aumenta devido a que as posições e velocidades são calculadas na metade do intervalo de tempo ( $\Delta t/2$ ), além disso, este algoritmo oferece a vantagem de demandar menos memória que o método de Verlet, mesmo

<sup>1</sup>Também pode se tratar esse problema ao iniciar a simulação usando conservação de momentum linear; tendo a posição  $\vec{r}_i(t_0)$  e velocidade inicial  $\vec{v}_i(t_0)$ , aproxima-se a posição no tempo  $t_0 - \Delta t$  por  $\vec{r}_i(t_0 - \Delta t) = \vec{r}_i(t_0) - \vec{v}_i(t_0)\Delta t$

assim os resultados não mudam de um algoritmo para outro [36].

No caso de um sistema com dinâmica amortecida, podemos utilizar um recurso conhecido, como o rescalamento das velocidades, acrescentando um termo dissipativo na equação de movimento utilizando um parâmetro  $\gamma$  (unidades de Kg/s) de fricção iônica,

$$m_i \vec{a}_i(t) + \gamma \vec{v}_i(t) - \vec{F}_i(\vec{r}_i) = 0. \quad (3.10)$$

Podemos proceder da mesma maneira que no método de Verlet, ou seja,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} [-\gamma \vec{v}_i(t) + \vec{F}_i] + \mathcal{O}(\Delta t^3) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.11)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} [-\gamma \vec{v}_i(t) + \vec{F}_i] - \mathcal{O}(\Delta t^3) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.12)$$

Somando as duas equações, segue que,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} [-\gamma \vec{v}_i(t) + \vec{F}_i], \quad (3.13)$$

e usando a subtração das equações (3.11) e (3.12)

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}; \quad (3.14)$$

chegamos a:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \frac{2\vec{r}_i(t) - (1 - \gamma \frac{\Delta t}{2m_i})\vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \vec{F}_i}{1 + \gamma \frac{\Delta t}{2m_i}}. \quad (3.15)$$

Com este algoritmo é possível diminuir ou aumentar a energia cinética do sistema e consequentemente a temperatura, em uma taxa controlada. Neste caso, a energia total do sistema não se conserva e não estamos tratando com o *ensemble* microcanônico (NVE), mas com certo controle é uma maneira simples de manipular as velocidades de modo que a temperatura do sistema permaneça fixa. Diminuir de maneira progressiva a energia cinética dos átomos durante a simulação faz que o sistema alcance uma configuração espacial com um mínimo de energia potencial meta-estável (mínimo local). Outro algoritmo utilizado com essa finalidade é chamado de Gradiente Conjugado (CG, do inglês *Conjugate Gradient*); sem entrar nos detalhes matemáticos, este é um método de otimização iterativo que consiste em movimentar os átomos na procura de um valor máximo de força em cada átomo menor que uma tolerância pré-estabelecida, desta maneira a minimização é considerada convergida já que os átomos do sistema estão numa distribuição estável onde precisam de forças maiores para sair desse mínimo local. É importante notar que neste algoritmo o sistema é considerado a temperatura nula, já que as velocidades não são

calculadas em ponto nenhum. Por esta característica este algoritmo requer menos dados armazenados e é notavelmente mais rápido que a dinâmica já que ele visa atingir um mínimo, sem realmente estudar a evolução do sistema. Para complementar, notamos que uma das vantagens de utilizar dinâmica molecular está em que ao utilizar temperatura o sistema pode sair de uma configuração meta-estável similar do CG e passar para outra energeticamente mais estável.

Para terminar esta seção cabe anotar que o critério que adotamos para determinar se o sistema está estável, usando dinâmica molecular, é justamente observar se durante um tempo considerável as estruturas formadas não mudam mais e logo seguinte submeter os sistemas a temperaturas um pouco maiores das que estão apresentando para testar desta maneira sua estabilidade.

### 3.3 Condições Periódicas de Contorno e Critério da Imagem Mínima

Simulações com dinâmica molecular são implementadas com a finalidade de observar a evolução de um sistema ao longo do tempo e obter informação de propriedades do mesmo. A maioria das simulações testam propriedades estruturais e termodinâmicas de sistemas macroscópios implementando somente algumas centenas ou milhares de átomos. Suponha-se que pretendemos simular um sólido volumétrico ou uma vacância em um sólido; nestes casos, que correspondem a uma porção macroscópica de matéria, a ordem de grandeza do número de átomos envolvidos é da ordem do número de Avogadro ( $\sim 10^{23}$ ). Simular este número de átomos é algo impraticável, portanto duas técnicas tem sido desenvolvidas para viabilizar este tipo de estudo: as condições periódicas de contorno e o critério da imagem mínima.

Nas condições periódicas de contorno, consideram-se os átomos em uma caixa (célula primária) de três dimensões e copia-se uma imagem desta caixa em todas as direções, preenchendo completamente o espaço; assim, o átomo localizado em certa posição da caixa representa um número infinito de átomos. Podemos estabelecer, de forma análoga às condições de Born-Von Karman para a função de onda em um cubo, que o átomo em  $r_{x,y,z} + l_{x,y,z} = r_{x,y,z}$ , onde  $l_{x,y,z}$  são os lados da caixa considerada nas direções x, y e z. Isto garante que quando algum átomo sai por alguma face da célula primária outro átomo entre pela face oposta, mantendo o número de átomos constante dentro de cada célula; que é um requerimento fundamental quando tratamos o *ensemble* canônico ou microcanônico.

Um sólido volumétrico poderia ser simulado sem o uso das condições periódicas de contorno implementando um número considerável de átomos numa célula suficientemente grande de maneira que no centro do sistema o comportamento seja realmente do sólido

que pretendemos simular. O problema desta abordagem se apresenta nas fronteiras do sistema de átomos, já que os átomos mais externos devem ser tratados como átomos de superfície. Estes efeitos de superfície são predominantes quando o número de átomos não é o adequado, porque a porcentagem de átomos de superfície é alta e diminui lentamente ao aumentar drasticamente o número de átomos do sistema. Concretamente, ao considerar 1000 átomos em um cubo  $10 \times 10 \times 10$  quase a metade desses átomos estão nas faces e isto tem implicações consideráveis nas propriedades medidas; ao aumentar o número de átomos para  $10^6$ , em torno do 6% corresponde a átomos superficiais.

Em contraste, impondo condições periódicas de contorno nas três direções cartesianas podemos simular este sólido através de um número pequeno de átomos na célula primária, que já é uma vantagem porque agiliza o tempo de simulação e evita os efeitos de superfície indesejáveis. Assim, esta técnica permite simular uma série de sistemas com diferentes geometrias, e se por exemplo pretendemos estudar efeitos de superfícies ou um nanotubo, basta impor as condições periódicas de contorno em duas direções (definindo um plano) e em uma direção (definindo uma reta) respectivamente.

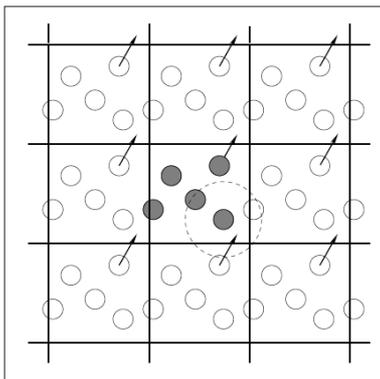


Figura 3.1: Ilustração da aplicação de condições periódicas de contorno em duas dimensões: a célula primária no centro é repetida por todo o espaço. Para manter a densidade da célula constante, quando um átomo sai da célula imediatamente outro entra nela pelo lado oposto (mostrado pelas setas). Critério da Imagem Mínima: Apenas os átomos que estão dentro do círculo interagem com o átomo no centro do círculo e independe se os átomos interagentes estão na mesma célula ou em uma célula-imagem. O raio deste círculo é o raio de corte  $R_c$ .

Um problema que surge ao considerar as condições periódicas de contorno: como especificar que o átomo próximo da uma fronteira esta interagindo com a imagem do átomo da fronteira oposta, por exemplo? Além disto, para que a simulação seja realista na maneira de imitar um sólido, espera-se também que este átomo da fronteira interaja, em módulo, mais fortemente com a imagem mais próxima do átomo da fronteira oposta do que com esse mesmo átomo na mesma célula primária. A técnica do critério da imagem

mínima oferece uma solução considerando as interações entre átomos desprezíveis a partir de uma certa distância, impondo um raio de corte ( $R_c$ ) de tal forma que quando a distância entre dois átomos for maior que  $R_c$  não se considere a interação. Ademais, assume-se que cada lado da célula primária deve ser maior que  $2R_c$ , implicando que haverá interação no máximo com um entre todos os pares formados pelo átomo  $i$  e o grupo de todas as imagens periódicas de outro átomo  $j$  da caixa. Portanto, o critério da imagem mínima só considera a imagem mais próxima entre todas as imagens possíveis do átomo  $j$ , mostrado na figura 3.1

Concluindo, todas as grandezas estatísticas só serão calculadas dentro da célula primária com poucos átomos utilizando a condição periódica de contorno. O critério da imagem mínima é usado para diminuir o cálculo de interações entre átomos. É evidente que ambos os métodos minimizam enormemente os recursos computacionais.

### 3.4 Dinâmica Molecular *Tight-Binding*

Como já foi mencionado na seção 3.1, um aspecto importante da dinâmica molecular é o potencial utilizado. Através do potencial, derivam-se as forças que constituirão as equações do movimento (eq. (3.2)). Portanto, a escolha do potencial está intimamente ligada ao tipo de problema que se quer estudar. Quanto mais próximo o potencial escolhido para reproduzir o comportamento do material, mais realista será a simulação.

Modelar potenciais para diferentes problemas constitui uma área muito importante da física computacional. Por exemplo, podemos citar o potencial de Lennard-Jones que descreve muito bem o comportamento de gases nobres como Ar [38], potenciais de muitos corpos tais como Stillinger-Weber [39] ou Tersoff [40] para semicondutores ou o potencial de Cleri-Rosato [41] para ligas metálicas. Todos os parâmetros que descrevem estes potenciais são parâmetros empíricos ou obtidos a partir de cálculos de primeiros-princípios.

No entanto, há outras formas de se fazer dinâmica molecular sem utilizar qualquer tipo de forma analítica para o potencial, ou seja, as forças para cada átomo (necessárias no método de Verlet) são obtidas a partir de cálculos de estrutura eletrônica, como será detalhado em breve. Estes métodos são conhecidos como dinâmica molecular *ab-initio* (primeiros-princípios) e são muito mais precisos do que dinâmica clássica utilizando potenciais empíricos, entretanto paga-se um preço alto pois o custo computacional é muito maior. Por exemplo, utilizando potenciais empíricos é possível fazer simulações com milhões de átomos em um tempo total de simulação na ordem de nanossegundos ( $10^{-9}$  s), já por métodos de dinâmica molecular *ab-initio* o número de átomos é em torno de algumas centenas e o tempo de simulação é na ordem de picossegundos ( $10^{-12}$  s). Cálculos com dinâmica molecular clássica possuem a vantagem de serem muito menos custosos, computacionalmente, do que seus análogos quânticos, o que permite o estudo de proble-

mas cuja descrição quântica é inviável devido ao custo do cálculo.

Neste contexto, a Dinâmica Molecular *Tight-Binding* constitui um método promissor (e já estabelecido), pois a estrutura eletrônica é calculada passo a passo na simulação, o que torna-o muito mais preciso do que métodos cuja informação sobre a estrutura eletrônica está contida na forma analítica e nos parâmetros usados no potencial. Entretanto, devido a parametrização de diversas grandezas que são calculadas passo a passo em dinâmicas *ab-initio*, a Dinâmica Molecular *Tight-Binding* torna-se muito mais rápida do que métodos de primeiros-princípios permitindo executar simulações na ordem de milhares de átomos com um tempo total na ordem de nanosegundos. Na Dinâmica Molecular *Tight-Binding*, temos ainda que a forma analítica dos parâmetros extensíveis a vários tipos de estruturas e para diferentes parâmetros de rede, constitui-se uma vantagem adicional, pois é possível estudar estruturas fora do sólido volumétrico tais como nanofios, superfícies ultra-finas ou clusters com menos de dez átomos, etc.

Em contraste com (3.2), a dinâmica molecular *ab-initio* usa o resultado do teorema de Hellman-Feynman para calcular a força nos átomos. Considerando um hamiltoniano que dependa de um parâmetro  $\lambda$ ,  $\hat{H} = \hat{H}(\lambda)$ ; da mesma maneira as funções de onda e os autovalores também dependeram de  $\lambda$ . Este teorema demonstra que não somente a energia é dada pelo valor médio do hamiltoniano do sistema  $E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle$ , como a derivada da energia também é dada pelo valor médio da mesma derivada de  $\hat{H}$ :

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle. \quad (3.16)$$

No caso em que  $\lambda$  corresponde às coordenadas nucleares ( $\{\vec{r}_i\}$ ), escrevemos as forças sobre os átomos como

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = -\frac{dE(\{\vec{r}_i\})}{d\vec{r}_i} = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}(\{\vec{r}_i\})}{\partial \vec{r}_i} \right| \psi \right\rangle. \quad (3.17)$$

Como foi mostrado no resultado final do capítulo anterior, conhecemos a dependência dos parâmetros *Tight-Binding* em função das coordenadas atômicas, e ainda mais, a partir destes parâmetros é possível calcular a energia do sistema  $E(\{\vec{r}_i\})$ . Portanto usando o resultado da equação anterior e a consideração básica da dinâmica molecular, eq. (3.1), estabelecemos uma relação para as equações de movimento:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}_i) = -\frac{dE(\{\vec{r}_i\})}{d\vec{r}_i}. \quad (3.18)$$

Dentro de todo conteúdo visto anteriormente, podemos estabelecer o seguinte procedimento padrão para realizar uma simulação de dinâmica molecular *Tight-Binding* (TBMD):

1. A partir das posições atômicas, calcula-se o Hamiltoniano do sistema.

2. Calcula-se o estado eletrônico fundamental através dos autovalores e autovetores do Hamiltoniano.
3. Através dos autovetores, calcula-se as forças sobre todos os átomos utilizando o teorema de Hellman-Feynman.
4. Finalmente, com as forças encontradas pode-se integrar as equações de movimento dos íons através do método de Verlet e encontrar as novas posições atômicas.

O código usado neste trabalho *DoD-TBMD* (ou simplesmente *TBMD*) foi desenvolvido no grupo do Papaconstantopoulos e Mehl no “Naval Research Laboratory” nos Estados Unidos [15] com a finalidade de realizar dinâmica molecular em computadores de alto desempenho e processamento. O programa existe na versão paralela e serial, sendo que durante este trabalho foi utilizada a segunda delas. Neste método, utiliza-se a parametrização feita por Papaconstantopoulos que determinou os parâmetros Slater-Koster a partir de um ajuste obtido a partir de resultados de primeiros-princípios LAPW (Método da Onda Plana Aumentada Linear), as energias totais foram ajustadas em função do volume para 10 estruturas cúbicas de face centrada (fcc), 6 cúbicas de corpo centrado (bcc) e 5 cúbica simples. Utilizou-se a parametrização de Perdew-Wang para aproximação de Densidade Local (LDA) no cálculo da energia de troca-correlação, foram incluídos os orbitais *s*, *p* e *d* e foi feito *Tight-Binding* não-ortogonal [15].

### 3.5 Dados de entrada e saída das simulações TBMD

Basicamente, podemos dividir os dados de entrada (arquivos) em três tipos distintos: estruturais (número de átomos, posições atômicas e tamanho da supercélula), controle da simulação (número de passos, tempo de cada passo, temperatura inicial e parâmetro de fricção iônica  $\gamma$ ) e parametrização do átomo ou átomos envolvidos (no caso de ligas, por exemplo).

O programa que faz a Dinâmica Molecular *Tight-Binding* (TBMD) dispõe de vários recursos que não foram usados nas nossas simulações, portanto não iremos tratá-los aqui por fugir do escopo deste trabalho. Entre esses recursos, podemos citar: vários modelos *Tight-Binding*, diferentes algoritmos para determinar o estado eletrônico fundamental e a dinâmica dos íons, é possível utilizar termostatos (Nosé-Hoover ou Langevin) para fazer simulações no *ensemble* canônico, *annealing*, etc. A documentação do programa encontra-se disponível na Internet [15] com detalhes técnicos de computação, vários exemplos de simulação e alguns outros recursos não citados aqui.

Os dados de saída (arquivos) podem ser classificados da seguinte forma: dados gerais (energia cinética, energia potencial, energia de Fermi, gap de energia, energia total, força

total, forças máximas calculadas em cada passo, entre outros), informações da dinâmica do sistema (posições, velocidades e forças de cada átomo a cada passo de simulação) e por último, caso seja necessário, um arquivo informando possíveis erros ou advertências.

Uma vez efetuada a dinâmica e conhecendo as posições e velocidades em cada átomo ao longo de certos passos da simulação, permite o pós-processamento desses dados para derivar grandezas físicas secundárias. O interesse dessas diferentes grandezas varia dependendo do enfoque do estudo. Neste trabalho, em particular, estamos interessados na evolução dinâmica do sistema através das posições de cada átomo em cada passo de simulação, observando a estabilidade das estruturas ao longo da simulação. Cálculos de energia de adsorção  $E_B$  das estruturas de átomos de ouro depositados sobre as superfícies de cobre serão analisados, utilizando o método CG, para quantificar<sup>2</sup> e complementar os resultados obtidos da dinâmica molecular:

$$E_B = U_{est+sup} - U_{sup} - U_{atomos}, \quad (3.19)$$

onde  $U_{est+sup}$  é a energia potencial do sistema composto pela estrutura formada pelos átomos depositados mais a superfície que os suporta,  $U_{sup}$  é a energia potencial da superfície sem a presença da estrutura depositada e  $U_{atomos}$  é a energia total de todos os átomos isolados de ouro e cobre do sistema. Pode-se também estimar a energia de adsorção média por átomo depositado, dividindo diretamente a equação anterior pelo número de átomos da estrutura. Quanto menor for este valor, mais estável é o resultado.

Da equação (3.9) obtemos a temperatura instantânea de um sistema de átomos,

$$T(t) = \frac{2K(t)}{3Nk_B}, \quad (3.20)$$

sendo  $K(t)$  a energia cinética total do sistema e  $k_B$  a constante de Boltzmann. Tomando uma média sobre o tempo, podemos estimar a temperatura média do mesmo,  $T = \langle T(t) \rangle_t$ , como foi mencionado na seção 3.1. Em um próximo capítulo detalhamos esses resultados.

## 3.6 Sistemas estudados

Simulações com dinâmica molecular são em alguns aspectos bastantes parecidos a experimentos reais; ao realizar um experimento no laboratório seguimos a seguinte linha: preparamos a amostra que queremos estudar, deixamos o sistema se equilibrar e logo ligamos a amostra ao instrumento de medição (por exemplo um termômetro) e medimos a propriedade de interesse. Em dinâmica molecular esses passos seriam assim: selecionamos

---

<sup>2</sup>Uma estimativa média do valor da energia de adsorção por átomo depositado é dividir  $E_B$  pelo número de átomos de ouro.

um modelo para um sistema de  $N$  átomos, deixamos o sistema evoluir, se equilibrar, integrando as equações de movimento e paralelamente empreendemos as medidas.

A dinâmica molecular é aplicada no estudo de sistemas para os quais os efeitos de temperatura não podem ser desconsiderados; entretanto, as propriedades estudadas que governam estes sistemas envolvem energias da ordem  $k_B T$ , sendo  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Com isso em mente, muitos problemas são abordados aplicando dinâmica molecular: sólidos volumétricos, tubos, fitas, aglomerados, defeitos, fraturas, líquidos, ligas, superfícies, etc.

Neste trabalho, enfocaremos nossa atenção em superfícies. As superfícies são implementadas impondo condições periódicas de contorno em duas dimensões e exigindo que a dimensão restante, paralela ao crescimento da superfície, deve ser suficientemente grande para que a superfície da célula primária não interaja nessa direção com as superfícies imagens. Uma possibilidade de simular a superfície nessa caixa consiste em colocar um número considerável de camadas na direção de crescimento da superfície de tal forma que a primeira camada não interaja com os átomos da última camada, mas ainda impondo que os átomos da camadas centrais simulem o sólido volumétrico; desvantagem: necessidade de muitos átomos para simular estas estruturas. Outra opção consiste em empilhar um número bem menor de planos e “congelar” algumas camadas inferiores procurando que estas imitem o sólido volumétrico que sustenta a superfície; vantagens: menor número de átomos, e o fato de congelar os átomos significa que as equações de movimento para esse átomos não serão integradas, agilizando ainda mais o cálculo. Particularmente adotaremos este último método por causa da série de casos e testes que precisamos realizar.

No próximo capítulo apresentaremos os resultados gerais do presente trabalho, discutindo as condições necessárias para simular as superfícies que vamos utilizar nas posteriores deposições dos átomos de ouro.

## Capítulo 4

# Fios de ouro suportados em Cu(110)

Nos capítulos anteriores foram discutidas com detalhe as bases teóricas e técnicas que sustentam as simulações computacionais realizadas com o método *NRL-TBMD* estabelecendo uma plataforma sólida para apresentar os resultados dos sistemas abordados neste trabalho e discutidos neste capítulo. Ao longo deste capítulo detalharemos os processos de simulação, com as limitações encontradas, discutindo os resultados usando análises estruturais e complementando-os com estudos estáticos ao minimizar as forças e energia no sistema, que contribui com interpretações quantitativas nos resultados.

### 4.1 Preliminares

Antes de discutir diretamente os sistemas aqui estudados é preciso expor características importantes dos processos e resultados experimentais. Como foi mencionado na introdução, recentemente Kyriakou e colaboradores [13] reportaram um resultado pouco usual e bastante interessante observado no ouro ao ser depositado por evaporação sobre uma superfície de cobre crescida na direção (110) que era mantida à temperatura ambiente (300 °K). Nestas mesmas condições, deposição de ouro sobre as superfícies Cu(100) (ref. [42] e [43]) e Cu(111) [44] resulta na formação de ilhas de ouro, misturas e ligas dos materiais que exibiam fases estáveis. Entretanto, ao depositar ouro na superfície Cu(110), Kyriakou evidenciou a presença de longas cadeias de ouro de larguras entre  $\sim 3\text{-}6\text{\AA}$  e periódicamente espaçadas sobre a superfície. A proporção de ouro depositado é especificado em ML (do inglês *monolayer*) e esta definido de tal maneira que 1ML equivale a um átomo de ouro depositado por cada átomo de cobre da última camada da superfície. Assim, foi observado que ao aumentar a proporção de ouro os espaços entre fios diminuía continuamente, mas de maneira interessante esta separação continuava sendo regular e a

largura dos fios se manteve, evidenciando fios bastante estáveis. Na figura 4.1 mostramos especificamente imagens STM dos resultados experimentais de Kyriakou para diferentes concentrações de ouro  $\sim 0,1$ ;  $\sim 0,13$ ;  $\sim 0,2$  e  $\sim 0,4$  ML (figuras 4.1(a)-4.1(d)) caracterizadas por separações entre fios de  $\sim 50$ ;  $\sim 40$ ;  $\sim 30$  e  $\sim 18$  Å respectivamente. Notamos nestas figuras que ao aumentar a proporção de átomos de ouro depositados os fios sequencialmente vão se tornando mais retos, novos fios surgem e a separação periódica entre eles se torna mais rigorosa.

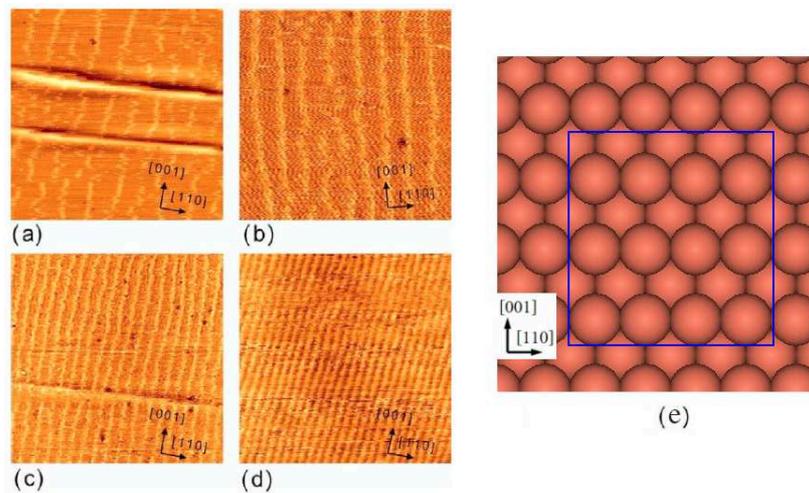


Figura 4.1: Imagens STM mostrando os fios de ouro sobre a superfície Cu(110) para diferentes concentrações de ouro (a)-(d) [13] ( $500 \times 500$  Å<sup>2</sup>,  $V_{\text{tip}} = -1$  V,  $I = 2,5$  nA). (e) Vista superior da superfície exemplificando no quadro azul uma célula primária 4x3.

Na figura 4.1 destaca-se uma das características mais interessantes dos resultados reportados no trabalho de Kyriakou [13]: a direção dos fios. Sabemos que o cobre apresenta no estado natural uma rede fcc e por isto a superfície Cu(110) possui canais formados pelos átomos das duas últimas camadas. Contrário ao que intuitivamente se esperava ao determinar as orientações dos fios formados sobre estas superfícies é que as direções dos fios resultou perpendicular às direções  $\langle 110 \rangle$  dos canais na superfície. A figura 4.1(e) ilustra uma vista superior da superfície onde facilmente se identificam os sulcos; dentro do quadro destacamos como exemplo a célula primária 4x3 (aqui só em duas dimensões) que simula toda a superfície. Nesta notação  $M \times N$  o primeiro número  $M$  corresponde à quantidade de cobres contidos numa camada na direção  $\langle 110 \rangle$  (horizontal) da célula e o segundo número  $N$  é para os cobres na direção  $\langle 001 \rangle$  (vertical).

Com o propósito de detalhar a distribuição geométrica de equilíbrio dos fios evidenciados experimentalmente, Kyriakou e colaboradores realizaram simulações modelando o sistema com cálculos semi-empíricos baseados em potenciais Sutton-Chen [45] usando o

código GULP [46] e cálculos *ab initio* baseado no funcional da densidade e utilizando ondas planas como funções de base, implementado no código CATESP [47]. Com uma célula  $7 \times 1$  para a superfície, eles efetuaram otimizações geométricas do sistema e encontraram que fios compostos por 3 cadeias atômicas lineares de ouro eram consistentes com os resultados das imagens de STM. Encontraram que os fios adotam uma estrutura de duas camadas em forma prismática, a figura 4.2 ilustra uma vista superior da proposta de Kyriakou e colaboradores - figura diretamente obtida do artigo publicado por eles [13]. A primeira camada de ouro, diretamente em contato com a superfície de cobre, está formada por duas cadeias atômicas onde os átomos ( $Au_2$ ) que as formam estão depositados levemente fora do centro dos buracos presentes na superfície Cu(110). A segunda camada de ouros, composta por átomos classificados por  $Au_1$ , se estabelece no centro dos buracos formados pelas duas cadeias anteriores de ouro, vide figura 4.2.

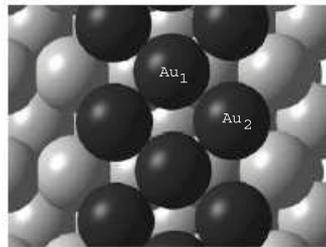


Figura 4.2: Proposta da configuração dos fios de átomos de ouro após uma otimização geométrica dos sistemas, [13].

Assim, com esses cálculos estáticos a partir de uma célula  $7 \times 1$  eles propõem uma configuração geométrica para os fios obtidos no experimento; na discussão que segue chamaremos esta distribuição de proposta B. Em princípio esta proposta deve-se repetir como um fio infinito por causa das condições periódicas de contorno.

Estes resultados experimentais e os estudos utilizando métodos de simulação computacional oferecem um panorama bastante favorável e interessante para iniciar uma abordagem destes sistemas empregando o método *TBMD*, descrito no capítulo 2, diferente dos métodos teóricos usados por Kyriakou. Isto permite comparações diretas com o experimento e principalmente com as simulações efetuadas entre os diferentes métodos, aproveitando as vantagens da dinâmica molecular para observar a formação dos fios, testar sua estabilidade e aprofundar no entendimento destes sistemas realizando estudos detalhados que talvez ainda não são acessíveis experimentalmente.

## 4.2 Superfície Cu(110)

Antes de iniciar diretamente a deposição devemos determinar algumas características dos sistemas que vamos estudar. Como já mencionamos na seção 3.7, as superfícies de cobre (110) são construídas por uma série de camadas (ou planos) empilhadas e impondo na célula primária que as contem condições periódicas de contorno nas duas dimensões do plano, deixando na direção restante, paralela ao crescimento da superfície, suficiente distância para que a superfície da célula primária não interaja nessa direção com as superfícies imagens.

Além disso, para simular a superfície de Cu(110) usaremos o método de “congelar” camadas mas para isto devemos estabelecer antes o número de camadas que formarão a superfície e logo determinar quantas dessas camadas devem ser “congeladas”. É importante lembrar que estamos sempre procurando o menor número de átomos para que as simulações sejam computacionalmente eficientes; assim, tendo em conta o raio de corte da interação entre átomos (eq. (2.32)), alguns testes com diferentes números de camadas, cálculo da energia de superfície e o estudo da separação entre camadas (mostrado mais adiante) chegamos a que um mínimo de 5 camadas é suficiente para simular a superfície. Ainda mais, observamos que só é necessário “congelar” a primeira camada para simular o sólido que sustenta a superfície; em um início congelamos duas e até três primeiras camadas mas estruturalmente isto não influenciou o comportamento das camadas mais exteriores. Portanto, nossas simulações serão efetuadas com superfícies de 5 camadas deixando sempre a primeira camada sem movimento. Na figura 4.3 se ilustra duas vistas, superior e lateral, da estrutura inicial de uma superfície 4x3 de 5 camadas indicando algumas distancias entre os átomos. Na discussão que segue, todas as vistas superiores iram acompanhadas à direita de umas linhas cinzas para mostrar os canais  $\langle 110 \rangle$  típicos da superfície Cu(110).

Tendo estabelecido o número mínimo de camadas necessárias para formar a superfície, agora falta determinar as dimensões mínimas da célula primária para que um fio sobre ela não interaja diretamente com suas imagens virtuais. Segundo vimos na seção 3.4, os átomos interagem com as imagens até um certo raio de corte  $R_c \sim 6,6 \text{ \AA}$  (o mesmo da eq. (2.32)), logo, para um parâmetro de rede da superfície de cobre ao redor do valor experimental e segundo as distâncias indicadas na figura 4.3, o mínimo número de cobres que criam a distância requerida para evitar interação direta dos fios de ouro na direção dos canais  $\langle 110 \rangle$  é de 6 átomos; ou seja, precisamos de pelo menos seis átomos de cobre em linha. Na outra direção,  $[001]$ , para uma mesma camada podemos optar por um número qualquer de essas linhas de cobres, porém notamos que quanto maior seja o número de linhas nesta direção maiores poderão ser os fios observados na célula primária, possibilitando um melhor acompanhamento na evolução dinâmica de um fio

longo. Resumindo, as dimensões mínimas das superfícies para estudar fios de ouro sobre elas são: 5 camadas formadas por planos  $6 \times N$ , sendo  $N$  um inteiro qualquer.

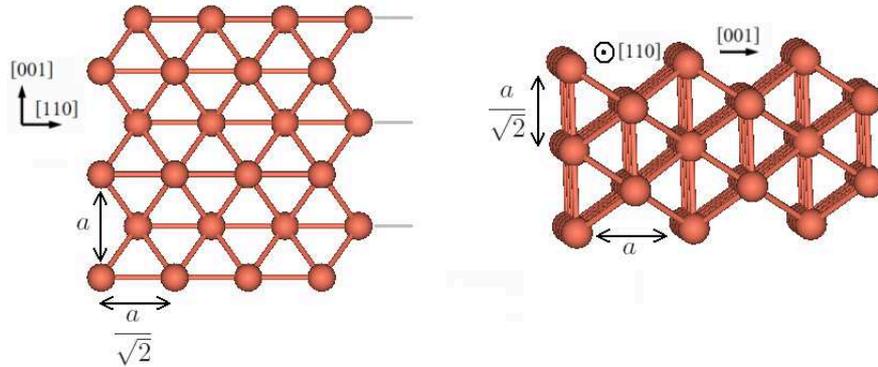


Figura 4.3: Estrutura inicial de uma superfície  $4 \times 3$  com 5 camadas, vistas: superior e lateral, onde  $a$  é o parâmetro de rede. Na vista superior as linhas cinzas indicam os canais  $\langle 110 \rangle$  da superfície Cu(110).

Outra característica importante a determinar é o parâmetro de rede das superfícies a serem montadas. Geralmente, e como foi feito por Kyriakou [13], as superfícies utilizadas nas simulações são construídas utilizando diretamente o parâmetro de rede experimental do sólido volumétrico sem sequer testar se com o método de simulação empregado o valor deste parâmetro de rede corresponde ao experimental ou é o de menor energia para o tipo de superfícies montadas. Em [48] esse problema é previsto e assim eles realizaram otimizações das dimensões da célula primária e as posições dos átomos para o caso do sólido cúbico (condições periódicas de contorno nas três dimensões), determinando assim o parâmetro de rede do sólido volumétrico energeticamente mais favorável para o método computacional empregado. Uma vez obtido esse valor, as camadas que formam a superfície são construídas e empilhadas utilizando este parâmetro de rede e depois são otimizadas com um algoritmo de minimização (CG por exemplo). Nesta nova otimização as dimensões da célula primária não foram variadas, somente foram modificadas as posições dos átomos.

Como mencionamos acima, no caso de uma superfície a célula primária possui condições periódicas de contorno nas duas dimensões do plano, logo as camadas da superfície somente podem se deslocar na direção restante; assim, realizar a otimização numa célula primária de dimensões fixas observa-se como resultado aumentos e diminuições das distâncias entre os planos da superfície [48]. Dependendo dessas diferenças entre os planos, os átomos que os constituem podem não estar mais na distribuição cúbica com que foi construída a superfície no início; ou seja, pode acontecer que os planos já não formem mais uma superfície (110) porque a separação entre os planos é muito irregular. Mesmo nesse trabalho [48], a superfície está sendo construída com o resultado do valor do parâmetro de rede para o

sólido volumétrico ajustado.

No nosso caso realizamos minimização (método CG, vide seção 3.2) da energia total com respeito ao parâmetro de rede do sólido volumétrico unicamente para testar o método usado (*TB*) e comparar-o com os valores de resultados experimentais e teóricos; da mesma maneira, para determinar o parâmetro de rede a ser usado nas superfícies optamos por otimizar-as diretamente variando o tamanho da célula primária e as posições dos átomos para uma superfície de 5 camadas; ou seja, para construir as superfícies usamos o resultado do parâmetro de rede da otimização da superfície e não a do sólido volumétrico. Na figura 4.4 estão os gráficos da otimização da energia total<sup>1</sup> para diferentes parâmetros de rede no caso de um sólido volumétrico (*bulk*) e uma superfície 6x3; a curva em cada gráfico corresponde a um ajuste quadrático sobre os pontos calculados. Os mínimos dos ajustes calculados para o parâmetro de rede  $a \sim 3,54 \text{ \AA}$  e  $\sim 3,46 \text{ \AA}$  no caso do bulk e superfície respectivamente. A diminuição no parâmetro de rede é entendido pelo fato que na superfície os átomos mais externos, ao não possuir mais as ligações que teriam no caso volumétrico, podem então se aproximar mais uns dos outros, resultando numa configuração final com energia total mais baixa para um parâmetro de rede menor.

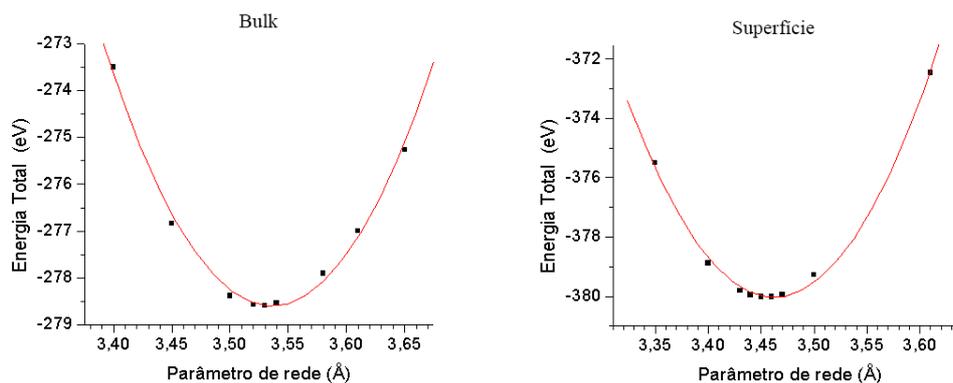


Figura 4.4: Ajuste quadrático para os valores calculados da variação da energia total com respeito ao parâmetro de rede para o sólido volumétrico (*bulk*) e a superfície de cobre.

No caso das superfícies minimizadas com o método CG, observamos que as distâncias entre os átomos de um mesmo plano não mudam depois de uma relaxação (minimização) da estrutura, isto porque os átomos não tem espaço para se deslocar nessas direções por causa da periodicidade do sistema, mas os planos mais externos de uma superfície tem liberdade de se acomodar entre eles já que nessa direção existe espaço suficiente. Na

<sup>1</sup>É importante esclarecer que num cálculo CG, mesmo que os átomos estão se moviando para posições de energia e força mínima, este é um processo estático no sentido que os átomos não possuem energia cinética e portanto a temperatura do sistema é zero e a energia total é igual a energia potencial do sistema em cada ponto.

tabela 4.1 mostramos a relação das distâncias entre planos consecutivos da superfície já relaxada com respeito às distâncias entre as camadas nas posições iniciais, utilizando dois valores do parâmetro de rede  $a$ , próximos aos obtidos dos ajustes da figura 4.4; olhando os valores dessas porcentagens notamos a diferença entre uma superfície construída a partir do parâmetro de rede mínimo para a otimização do sólido volumétrico e a otimização da superfície diretamente. Vemos que para o caso  $a=3,45\text{Å}$  a variação numa camada é compensada pelas outras de maneira similar de forma que a superfície mantém a distribuição dos átomos ainda na direção de crescimento e portanto conserva a configuração cristalográfica original fcc. Este é um resultado importante porque concorda com o obtido em outros tipos de trabalhos [49] onde foi observado que a superfície de cobre (110), a diferença de outros metais, não reconstrói; ou seja, é uma superfície que mantém sua distribuição original estável. Este último cálculo confirma que utilizar 5 camadas é suficiente para o tipo de superfícies que precisamos estudar.

Tabela 4.1: Relação das distâncias interplanares, com respeito ao valor do sólido volumétrico, ao relaxar a superfície utilizando CG para dois parâmetros de rede ( $a$  em Å).

camada	$a=3,45$	$a=3,54$
5	-6,5%	-11,7%
4	+5,0%	+2,4%
3	+5,0%	+2,4%
2	-6,5%	-11,7%
1	Fixa	Fixa

Assim, estudaremos com dinâmica molecular fios de ouro depositados sobre as superfícies de Cu(110) para dois parâmetros de rede: o experimental ( $\sim 3,61\text{Å}$ ) que é o tratamento convencional, e o parâmetro de rede do resultado do ajuste ( $\sim 3,45\text{Å}$ ).

Antes de passar para a seguinte seção, mostraremos os resultados aqui obtidos ao utilizar o modelo *Tight-Binding* (TB) em cálculos CG para o cobre. Com a finalidade de testar o modelo, especificamente foram calculados os valores do parâmetro de rede  $a$ , energia de coesão do sólido volumétrico  $E_c$  e energia de superfície  $E_s$ , todos resumidos na tabela 4.2. O parâmetro de rede se obtém diretamente do resultado da figura 4.4, a energia de coesão resulta da divisão da energia total da estrutura (fig. 4.4) pelo número total de átomos utilizados na simulação (64 átomos de cobre).

A energia de superfície foi calculada para uma célula 2x2, e já que para este cálculo não pretendemos observar o comportamento dinâmico do sistema e sim obter um valor preciso de  $E_s$ , usamos 25 camadas e neste caso não congelamos nenhuma camada. É importante observar que esse número de camadas garante que as duas superfícies livres não interagem

entre elas e que o átomos do centro de esse bloco de camadas tem propriedades do sólido volumétrico. Na hora de contruir a superfície usamos o parâmetro de rede do ajuste para a superfície ( $\sim 3,45 \text{ \AA}$ ) e tivemos cuidado de deixar suficiente espaço na direção de crescimento para que as superfícies não apresentaram interação com suas imagens virtuais. A equação usada para o cálculo da energia de superfície, proposta em [14], foi:

$$E_s = \frac{1}{2A}(E_{bloco} - N E_c), \quad (4.1)$$

onde  $A$  é a área ocupada pela célula primária da superfície,  $E_{bloco}$  é a energia total do conjunto de camadas que estão formando a superfície,  $N$  é o número de átomos na célula primária e  $E_c$  é a energia por átomo no sólido volumétrico (energia de coesão) no parâmetro de rede da superfície ( $3,45 \text{ \AA}$ ). O valor da energia  $E_c$  para esse parâmetro ( $3,45 \text{ \AA}$ ) varia muito pouco (ao redor de 0,5%) com respeito ao valor  $4,35 \text{ eV}$  reportado na tabela 4.2, quando o parâmetro é  $3,54 \text{ \AA}$ . Esse valor está contemplado dentro do erro esperado e portanto foi usado o dado  $E_c$  da tabela 4.2 para o cálculo de  $E_s$ . Os resultados TB concordam de maneira satisfatória com os dados *ab-initio*, algo que era de se esperar já que a parametrização TB está ajustada com resultados de primeiros princípios.

Tabela 4.2: Valores calculados para o Cu do parâmetro de rede ( $a$  em  $\text{\AA}$ ), energia de coesão para o sólido volumétrico ( $E_c$  em eV) e energia de superfície ( $E_s$  em  $\text{J/m}^2$ ) Cu(110) utilizando o modelo *Tight-Binding* (TB), resultados de primeiros princípios (DFT), *embedded-atom method* (EAM), comparados com valores experimentais.

	TB	<i>ab-initio</i> <sup>†</sup>	EAM <sup>‡</sup>	Exp <sup>†</sup>
$a$	3,54	3,57		3,61
$E_c$	4,35	4,37		3,50
$E_s$	1,60		1,28	1,77

<sup>†</sup> Resultados Exp. e *ab-initio* na mesma ref. [50]

<sup>‡</sup> Vide ref. [51]

Em geral os valores comparados entre os diferentes métodos são próximos, retificando a confiabilidade do método TB para estudar este tipo de sistemas.

### 4.3 Estabilidade das simulações

Simulações com dinâmica molecular podem ser realizadas durante o tempo desejado, no entanto, temos que ter em conta que numa simulação típica cada passo é da ordem dos femtosegundos, como foi mencionado na seção 3.2; portanto, para estudar um tempo total de um segundo na evolução de um sistema precisaríamos efetuar  $10^{15}$  passos, que em

tempo real significaria anos de cálculo se o sistema tem algumas centenas de átomos. Na prática, dependendo do tipo de sistema estudado, uma simulação é realizada em uns  $10^3$ - $10^6$  passos. Já que no nosso caso temos interesse em observar a formação dos fios sobre as superfícies e testar a estabilidade destas, grande parte das simulações são realizadas com a técnica de dinâmica amortecida (vide seção 3.2) onde gradualmente os átomos perdem energia cinética e adotam posições finais nas quais a energia potencial é mínima, ou pelo menos localmente (situação meta-estável). Logo, esta técnica de simulação, similarmente ao CG, visa encontrar posições finais estáveis dos átomos onde a energia potencial total do sistema não muda mais com o tempo.

Na figura 4.5 estão os gráficos típicos da diferença da energia potencial no passo  $i$  com respeito as posições anteriores, passo  $i - 1$  ( $dE_p = E_{p_i} - E_{p_{i-1}}$ ), para uma simulação CG e dinâmica molecular (DM) amortecida. Neste exemplo especificamente foi utilizada uma superfície 7x7 com 14 átomos de ouro. Na figura vemos como um cálculo CG funciona muito bem como um método de minimização já que em poucos passos as posições dos átomos praticamente não muda mais, o que equivale a que diferença na energia potencial entre um passo e o seguinte também não muda; no gráfico pequeno dentro do gráfico CG detalhamos a escala  $dE_p$  numa faixa menor de energia onde a estabilidade do sistema é melhor apreciada.

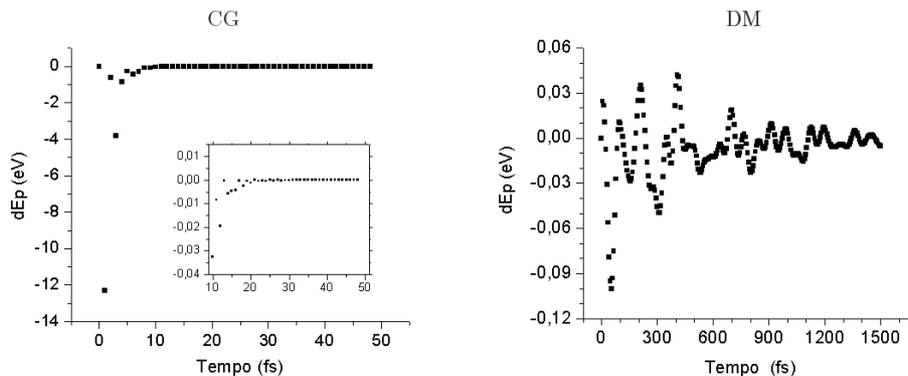


Figura 4.5: Diferença da energia potencial  $dE_p$  ao longo de um cálculo CG e dinâmica molecular DM amortecida.

Já num cálculo de DM, usando um parâmetro bem baixo de fricção iônico<sup>2</sup>  $\gamma=0,0010$   $\text{fs}^{-1}$ , observamos que para que as ligações se estabeleçam e o sistema se relaxe é suficiente que uma simulação realize uns  $10^3$  passos, ou seja, já na ordem dos picosegundos os sistemas estudados serão considerados estáveis. Mesmo que aqui estamos apresentando um caso particular, esses comportamentos foram observados em todas as simulações e

<sup>2</sup>Normalmente esse parâmetro toma valores desde 0,0005 até  $0,05 \text{ s}^{-1}$  [15]. Entre maior seja seu valor mais rápido diminui a energia cinética e portanto menos tempo tem os átomos para se movimentar.

resulta desnecessário mostrar o mesmo tipo de gráfico para cada estrutura estudada. O que pretendemos deixar claro é o critério adotado para determinar quando um sistema está relaxado.

#### 4.4 Comentário sobre a deposição no método *TBMD*

O objetivo inicial deste projeto de simulação computacional era reproduzir o melhor possível e com as mesmas condições o sistema usado no trabalho experimental de Kyriakou [13] -deposição de ouro na superfície Cu(110)- para observar a formação dos fios e entender este processo com mais detalhe aproveitando as vantagens do método *TBMD*; entretanto, reparamos durante testes iniciais que o processo de deposição é complexo de estudar desde o enfoque atomístico que adotamos por dois inconvenientes principais:

Primeiro, não possuímos suficiente informação do experimento sobre a maneira como os átomos de ouro são depositados, ou seja, conhecemos unicamente o processo técnico do método para depositar mas, por exemplo, não sabemos detalhes importantes como a velocidade com que os átomos de ouro chegam à superfície, somente sabemos a temperatura na qual ela está. Ademais, poderíamos presumir que a deposição ocorre através de pequenos aglomerados de ouro ou simplesmente pela chegada de átomos individuais ou uma mistura desses dois casos; mas se fosse assim, precisaríamos de uma superfície com uma área considerável, isto com a finalidade de distribuir os átomos de ouro sobre ela e observar a evolução desses átomos até formar os fios, mas esta abordagem demanda muitos átomos na célula primária (da ordem dos milhares) e muito tempo de simulação somente para realizar pequenos testes, particularmente para estudar a evolução do sistema; problema encontrado em vários métodos de simulação. Por tal motivo empreenderemos outro enfoque de análise que será detalhado em diante.

Segundo: o raio de corte  $R_c$  usado no método *TBMD* para as interações diretas entre os átomos. Isto impõe que ao iniciar uma deposição os átomos de ouro devem estar a uma distância menor que  $R_c$  da superfície, no entanto, se o propósito é simular uma deposição aleatória de vários átomos, as interações entre os átomos em deposição predomina sobre as interações destes átomos com a superfície já que os átomos em deposição geralmente estão mais próximos entre eles do que da superfície, resultando em comportamentos não desejados. Este inconveniente poderia ser evitado se a célula primária da superfície tivesse um área suficientemente grande para que os átomos de ouro em deposição estejam espalhados procurando que a interação com a superfície seja predominante do que a interação entre átomos de ouro; novamente uma solução que demandaria muitos átomos e tempo de simulação somente para realizar pequenos testes.

Assim o enfoque deste projeto de simulação se direciona a um entendimento dos sistemas em termos da estabilidade estrutural e formação por etapas dos fios observados

experimentalmente. Ao falar de etapas nos referimos em realizar deposições de um átomo de cada vez, portanto, iniciaremos a discussão estudando a deposição de um átomo de ouro em diferentes lugares sobre a superfície Cu(110) passando logo a revisar o processo para dois átomos de ouro e assim estabelecer uma base para os fios. Uma vez formados os fios examinaremos sua estabilidade e o crescimento destes ao longo da direção  $\langle 001 \rangle$  por meio de deposições de um ouro por vez. Cabe anotar que as simulações terão um passo de um femtosegundo (1 fs); que em geral trabalharemos com dinâmica amortecida tomando o coeficiente de fricção iônico  $\gamma$  ao redor de  $0,001 \text{ fs}^{-1}$  e a temperatura inicial do sistema em torno dos 300 K. Por último, lembramos que vamos estudar a deposição de ouro para dois parâmetros de rede da superfície: 3,61 e 3,45 Å.

## 4.5 Parâmetro de rede experimental para a superfície Cu(110)

Nesta seção discutiremos os resultados mais relevantes obtidos para fios de ouro formados em superfícies Cu(110) usando um parâmetro de rede experimental 3,61 Å. Varias simulações equivalentes foram realizadas tanto para este parâmetro quanto para o parâmetro obtido do ajuste pelo método *TBMD*, observando comportamentos similares. Assim, para evitar análises repetitivos, algumas figuras das simulações serão apresentadas nesta seção e outras vão ser deixadas para a discussão no outro valor do parâmetro de rede.

### 4.5.1 Deposição de um átomo de ouro

O processo ideal para entender como os átomos depositados vão se organizando ao aumentar a concentração de átomos de ouro na superfície até formar os fios evidenciados no experimento, é iniciar o estudo da deposição de somente um átomo de ouro. Desta maneira consideramos diferentes sítios de alta simetria na superfície nos quais um átomo de ouro poderia se estabelecer ao ser depositado, tratando de observar a estabilidade deste átomo nesses pontos. Na figura 4.6a) especificamos 5 pontos (que nos referiremos como  $P_i$  com  $i=1, \dots, 5$ ) ao redor de um cobre no canal da superfície. Neste estudo usamos uma estrutura 5x4 realizando um cálculo com dinâmica amortecida para relaxar e preparar a superfície para a deposição; tendo como parâmetros da simulação 1500 passos, temperatura inicial 300 K e  $\gamma=0,0005 \text{ fs}^{-1}$ .

Com a superfície relaxada procedemos a depositar o átomo de ouro nas posições P1, P2, P3 e P4. Na figura 4.7 mostramos as posições iniciais para cada caso; os parâmetros usados nestas simulações foram: 3000 passos, temperatura inicial 400 K e  $\gamma=0,0005 \text{ fs}^{-1}$ . Notamos que P2, P3 e P4 evoluem para uma posição do tipo P5 onde o ouro situa-se no meio de dois átomos de cobre da última camada. No caso P1 o átomo de ouro se movimentou ao longo do sulco estabilizando-se novamente numa posição P1.

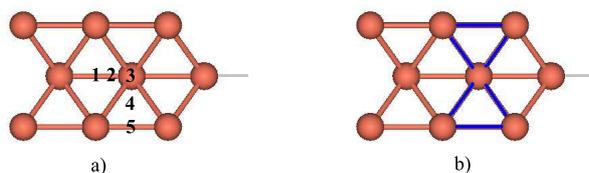


Figura 4.6: Vista superior de um canal na superfície Cu(110). Em a), posições de alta simetria para deposição dos átomos de ouro; em b) destaca-se em azul as ligações que formam os átomos da penúltima camada com os da última camada e as ligações entre os átomos da última camada.

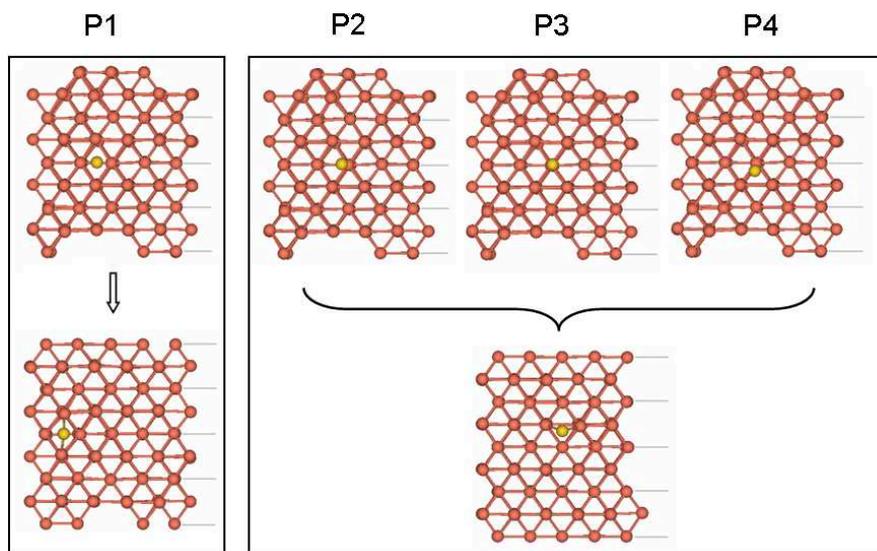


Figura 4.7: Deposição de um átomo de ouro nas posições iniciais P1, P2, P3 e P4.

O interessante destas simulações é que o átomo de ouro quando está sozinho não se localiza justo no centro do buraco formado pelas duas últimas camadas da superfície, posição P3, como intuitivamente se esperava; entretanto, adota preferivelmente o sito P5 ou inclusive P1. Isto é por causa que o átomo de ouro na posição P3 possui uma interação direta com o átomo de cobre justo embaixo, na penúltima camada da superfície, mas como o ouro ocupa um espaço maior por ser ele mais volumétrico (raio iônico maior) do que o cobre, ao procurar uma posição mais afastada desse cobre surge uma disputa entre as quatro interações que forma o ouro com os átomos de cobre da última camada da superfície. No momento em que uma dessas ligações é mais fraca do que as outras o ouro é atraído para o par de cobres numa mesma linha da última camada da superfície. Na figura 4.6b) ressaltamos em azul as ligações que formam os cobres das duas últimas camadas da superfície e observamos que elas criam um tipo de “triângulo” inclinado em direção aos canais na superfície. Para um ouro se movimentar ao longo dos canais e se

num início ele está perto do sitio P3, primeiro este átomo precisa sair desse “triângulo” de maneira que o átomo se movimenta para a parte superior da superfície ficando ainda mais preso no “triângulo”. No caso dele conseguir sair, o sitio mais estável e simétrico resulta ser o ponto P1.

Para complementar este resultado realizamos estudos estáticos com o método CG minimizando a energia para um ouro nas posições P1, P3 e P5. Depois de subtrair a energia da superfície, calculamos a energia de adsorção, eq. (3.20), para cada sitio obtendo -2,81, -2,72 e -2,88 eV para P1, P3 e P5 respectivamente. Estes resultados mostram que a posição P5 é energeticamente mais estável para o ouro se acomodar e ainda mais, obtivemos que P1 é mais estável do que P3, confirmando o observado durante o cálculo dinâmico: um átomo de ouro só não se deposita nos canais da superfície Cu(110).

#### 4.5.2 Deposição de dois átomos de ouro

No início deste capítulo mencionamos que Kyriakou e colaboradores [13] realizaram simulações computacionais propondo uma distribuição dos átomos de ouro para detalhar os resultados observados no experimento. Nesta proposta, figura 4.2, a primeira camada de átomos de ouro se situa em pares de átomos nos sulcos da superfície constituindo a base do fio. Por esse motivo vamos estudar a estabilidade dessa base ao ter somente dois átomos de ouro nos canais.

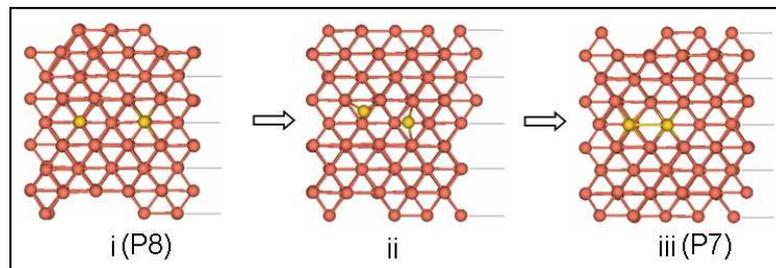


Figura 4.8: Deposição de dois átomos de ouro nas posições iniciais P8 e evoluindo para configuração P7.

Os átomos de ouro são depositados sobre a superfície 5x4 já relaxada, a mesma utilizada para o caso da deposição de um átomo de ouro. Na figura 4.8i mostramos as posições dos átomos de ouro na base proposta por Kyriakou, que denotamos por P8, onde temos dois átomos de ouro no mesmo sulco separados por um espaço de um cobre. Nesta figura mostramos a seqüência de duas simulações de 1500 passos cada uma. A primeira tinha uma temperatura inicial de 300 K e  $\gamma=0,001 \text{ fs}^{-1}$ , mostrando as posições iniciais (i) e finais (ii); a segunda simulação pega o sistema final da anterior simulação (ii) e reaquece a estrutura para estudar a estabilidade de (ii), temperatura inicial 400 K e  $\gamma=0,0005 \text{ fs}^{-1}$ , resultando

nas posições finais P7 (iii). Vemos então que os átomos de ouro se movimentaram ao longo do sulco interagindo entre eles e ficando lado a lado; assim, resulta interessante simular diretamente esta posição P7 para testar sua estabilidade.

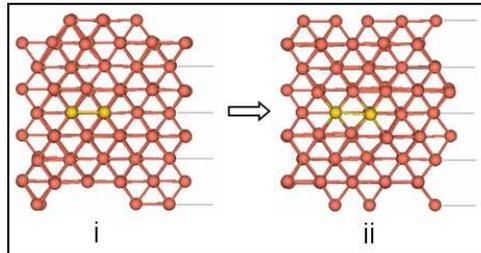


Figura 4.9: Deposição de dois átomos de ouro diretamente na posição P7.

Na figura 4.9 observamos a posição inicial (i) e final (ii) da simulação para os dois átomos de ouro no caso P7 usando 1500 passos, temperatura inicial 400 K e  $\gamma=0,0005 \text{ fs}^{-1}$ . Claramente notamos que é uma situação bastante estável e portanto, a diferença da deposição de só um átomo de ouro, ao ter dois átomos no sulco eles se aproximam um do outro formando uma liga estável.

Com o método CG realizamos cálculos estáticos minimizando a energia dos sistemas para dois átomos de ouro nas posições iniciais P7 e P8. Depois da otimização a P7 não mudou, mais P8 mudou para as posição mostrada na figura 4.10, que é bem diferente da configuração inicial. O resultado da energia de adsorção da superfície por átomo de ouro, eq. (3.20), logo da minimização foi de -3,06 e -2,95 eV/átomo para P7 e o final de P8 respectivamente.

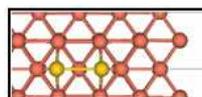


Figura 4.10: Posições finais de P8 após um cálculo CG.

O caso P7 resultou energeticamente mais estável do que o P8, tendo em conta que as posições finais do cálculo CG para P8, figura 4.10, não são as mesmas que as iniciais. Novamente os dois métodos descrevem o mesmo comportamento: dois átomos de ouro no mesmo sulco ligam e se estabilizam.

### 4.5.3 Duas propostas para a distribuição os fios na superfície

Como primeira simulação de fios de ouro sobre a superfície Cu(110) estudaremos a proposta de Kyriakou [13], (célula primária 7x4) figura 4.2, usando o método *TBMD* com o

objetivo de testar a estabilidade desta estrutura. Na figura 4.11(ai) e 4.11(bi) ilustramos, respectivamente, a distribuição inicial dos átomos de ouro na proposta de Kyriakou para oito átomos de ouro e para o caso de um fio infinito - que é possível simular fazendo uso das condições periódicas de contorno. Na figura 4.11(aiii) exemplificamos a perspectiva lateral das posições iniciais no caso de oito átomos de ouro, onde vemos claramente as duas camadas de ouro e os sulcos da superfície. Para ambas simulações usamos 1500 passos,  $\gamma=0,002 \text{ fs}^{-1}$  e temperatura inicial de 150 K no caso de 8 átomos de ouro (por ser dos primeiros estudos) e 300 K para o caso do fio infinito.

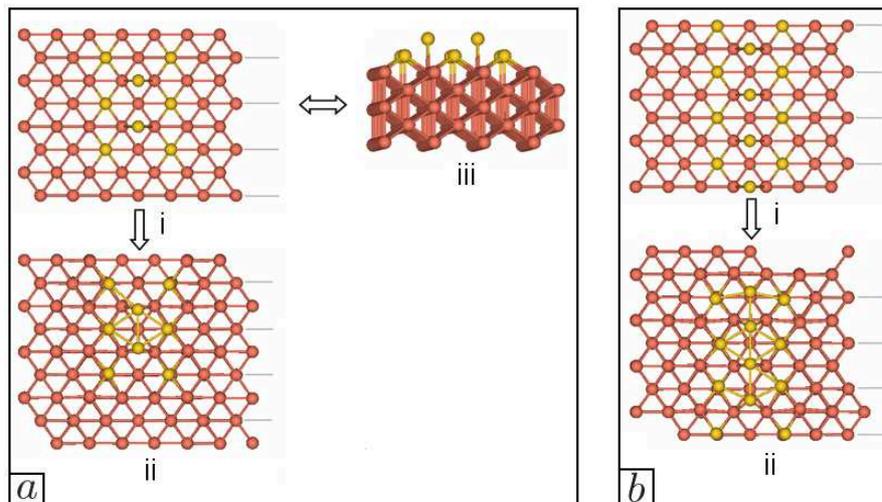


Figura 4.11: Evolução da estrutura proposta por Kyriakou [13] para o caso de oito átomos de ouro (a) e fio infinito (b).

Mostramos as posições finais dos átomos depois do cálculo nas figuras 4.11(aii) e 4.11(bii) onde notamos que em ambos os casos os átomos de ouro não mantêm a distribuição inicial, mesmo no sistema de 8 átomos de ouro onde a temperatura inicial foi baixa, demonstrando pouca estabilidade. Vemos que os átomos de ouro da segunda camada se ligam com os átomos de ouro da base do fio, mas surgem lugares onde o fio quebra, isto se deve principalmente à separação dos átomos de ouro da primeira camada em um mesmo sulco, detalhe que não foi observado no trabalho de Kyriakou. Portanto, realizamos uma série de testes procurando uma configuração dos átomos de ouro de maneira que formassem um fio alongado na direção  $\langle 001 \rangle$  da superfície e que fosse muito estável; para isso mudamos a quantidade de átomos de ouro no mesmo sulco ou usamos menos átomos na segunda camada, sempre tendo em conta a largura dos fios experimentalmente observada.

Uma configuração em particular resultou mais favorável, na qual a base do fio (nos sulcos da superfície) se distribue como P7 (figura 4.9) e que já mostrou-se bastante estável

no estudo da deposição de dois átomos de ouro. Esta configuração será explorada daqui para frente e nos referiremos a ela como proposta A para diferenciá-la da sugerida por Kyriakou [13] - que chamaremos de proposta B. Para comparar com o tipo de sistemas da figura 4.11 mostraremos as simulações efetuadas para a proposta A usando uma célula 7x4 nos casos de 8 átomos de ouro e fio infinito; ambas com 1600 passos, temperatura inicial 300 K e  $\gamma=0,0005 \text{ fs}^{-1}$ . Na figura 4.5.3 mostramos as posições iniciais (*ai* e *bi*) e finais (*a*ii e *b*ii) destes sistemas.

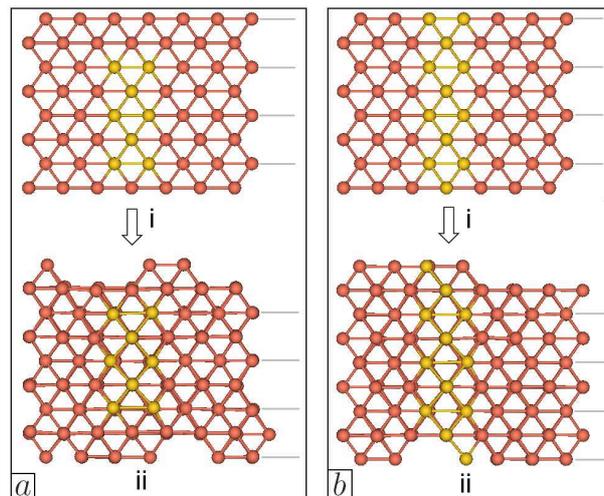


Figura 4.12: Proposta A para o caso de oito átomos de ouro (*a*) e fio infinito (*b*).

Esta proposta resulta muito mais estável e robusta que a proposta B, mostrando uniformidade ao longo do fio. A largura final do fio está ao redor dos 3 Å, concordando com o resultado experimental.

Com o propósito de aprofundar no estudos das duas propostas escolhemos células primárias maiores, 7x5, 6x6 e 7x7, discutindo aqui especialmente os resultados obtidos na célula 7x7 já que esta nos permite observar a mudança nos fios ao aumentar o número de átomos de ouro ao longo do fio. O caso da proposta B está na figura 4.13 mostrando as posições iniciais para 11 átomos de ouro (*ai*), 14 átomos de ouro (*bi*) e fio infinito (*ci*); nestas simulações usamos 1500 passos,  $\gamma=0,0025 \text{ fs}^{-1}$  e temperatura inicial de 150 K, isto para testar a estabilidade da proposta B a baixas temperaturas.

Nos resultados destas simulações (figuras 4.13 *a*ii, *b*ii e *c*ii) notamos que apesar da temperatura inicial baixa e o valor do parâmetro de fricção iônica, os átomos de ouro não conservaram as configurações iniciais. Vemos que quando temos 11 átomos de ouro, figura 4.13*a*, os átomos da última camada de ouro conseguem se ligar entre eles e ao mesmo tempo ligam quase todos os átomos de ouro da primeira camada, mas nesse processo, por ter poucos átomos, eles se aglomeram. Ao aumentar o número de átomos que compõem

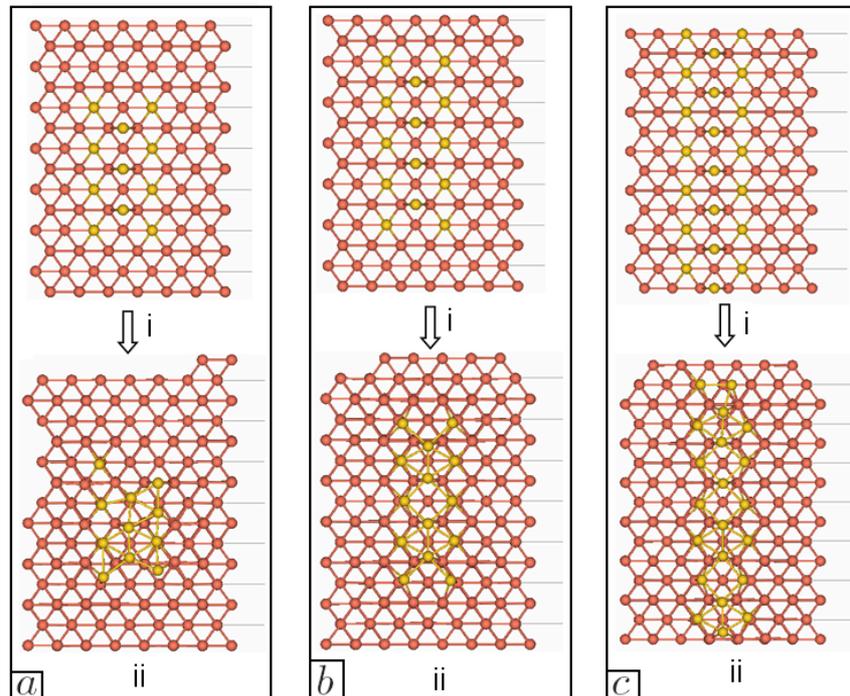


Figura 4.13: Proposta B no caso de 11 átomos de ouro (a), 14 átomos de ouro (b) e fio infinito (c).

o fio, caso da figura 4.13b, a distribuição dos átomos de ouro torna-se mais regular, dividindo as tensões ao longo do fio mas mesmo assim os átomos de ouro dos sulcos nas pontas do fio parecem instáveis a continuar nessas posições. Isto é confirmado ao simular o fio infinito, figura 4.13c, onde observamos que em um ponto o fio cedeu e quebrou. Estes resultados indicam que a proposta B é estável por blocos quebrando eventualmente para manter a distribuição dos fios, o que pode explicar o resultado experimental da figura 4.1(a) na qual notamos que os fios formados não são contínuos para uma concentração baixa de ouro.

O mesmo procedimento discutido anteriormente para as estruturas B foi implementado para as estruturas A: células primárias maiores para poder estudar fios mais longos. Os resultados estruturais da configuração A se mantiveram estáveis (similar ao mostrado nas figuras 4.5.3 (aii) e (bii)) para estes sistemas 7x7 com 11 átomos de ouro, 14 átomos de ouro e fio infinito, portanto não é necessário mostrar as figuras desses cálculos. Entretanto, devemos destacar que essa proposta continua sendo bem estável, por blocos ou como um fio inteiro, observando uma possível distribuição dos átomos de ouro que formam fios contínuos e estáveis alongados na direção  $\langle 001 \rangle$  da superfície de cobre (110), concordando com os resultados das imagens de STM experimentais.

#### 4.5.4 Deposição nas duas propostas

Nesta seção estudaremos a formação dos fios nas propostas A e B em duas etapas, depositando inicialmente a primeira camada de átomos de ouro e ao se estabilizarem depositaremos a seguinte camada de átomos de ouro. Na figura 4.14(i) mostramos a vista lateral da deposição da primeira camada de átomos de ouro à mesma altura e posições tipo P8 (base da proposta B) numa superfície  $7 \times 7$ ; usamos 1500 passos,  $\gamma=0,002 \text{ fs}^{-1}$  e temperatura inicial de 150 K. O resultado da dinâmica deste sistema o vemos na 4.14(ii) onde ao mesmo tempo destacamos em azul os novos átomos de ouro depositados como segunda camada. A baixa temperatura e o valor do parâmetro  $\gamma$  usado relaxa rapidamente os átomos de ouro da primeira camada posicionando-os do tipo P8, que pelo resultado do estudo para dois átomos de ouro sabemos que não é estável. Nesta nova deposição usamos 1400 passos,  $\gamma=0,003 \text{ fs}^{-1}$  e temperatura inicial de 150 K. Mostramos as posições finais desta simulação na figura 4.14(iii) observando que de fato são os átomos de ouro da segunda camada os encarregados de ligar os átomos de ouro da primeira camada e construir o fio na direção desejada, mas novamente vemos que os átomos de ouro se aglomeram sem mostrar uma distribuição regular do tipo da proposta B, concordando este resultado com o observado no estudo direto da estabilidade desta proposta, figura 4.13(a).

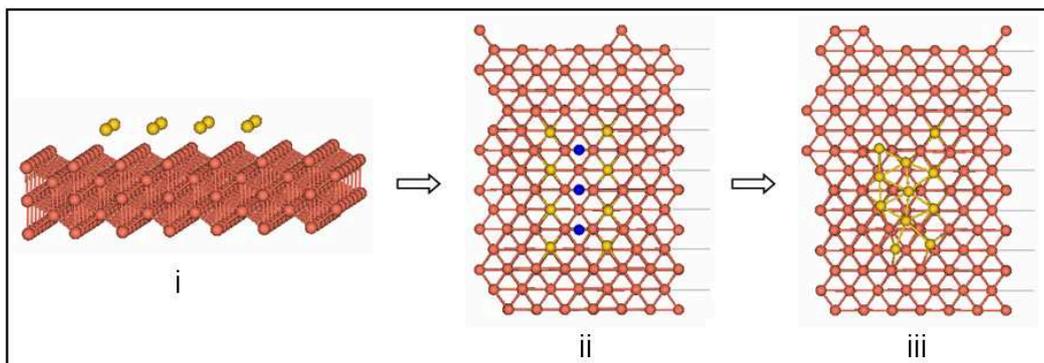


Figura 4.14: Deposição em duas etapas; proposta B. Os novos átomos de ouro ao serem depositados são destacados em azul.

A deposição para o caso da proposta A inicia com os primeiros átomos de ouro nas posições do tipo P7, depositando-os a uma mesma altura sobre uma superfície  $7 \times 4$ . Na figura 4.15(i) mostramos uma vista lateral dos sistemas iniciais; para esta simulação usamos 1400 passos, temperatura inicial de 300 K e  $\gamma=0,0015 \text{ fs}^{-1}$ . O resultado da evolução desta estrutura está na 4.15(ii) onde vemos que a configuração de pares de átomos de ouro nos sulcos (P7) manteve-se bem estável, resultado de acordo com o estudo efetuado no caso de dois únicos átomos. Nestas mesmas posições finais mostramos a nova camada de átomos de ouro que esta sendo depositada, e para distinguir estes átomos de ouro dos

antigos colocamos os novos átomos na cor azul. Este cálculo foi efetuado para 1600 passos, temperatura inicial de 300 k e  $\gamma=0,0015 \text{ fs}^{-1}$ .

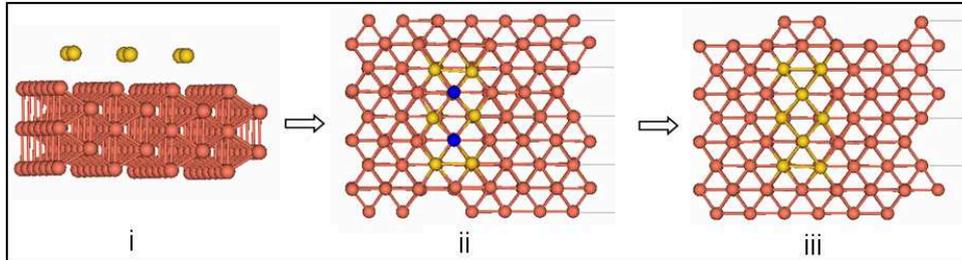


Figura 4.15: Deposição em duas etapas; proposta A. Os novos átomos de ouro ao ser depositados são destacados em azul.

Na figura 4.15(iii) mostramos as posições finais desta deposição em etapas onde observamos claramente que a proposta A é formada e se mantém estável ao longo da simulação, complementando o resultado obtido no estudo da figura 4.5.3. Novamente vemos que os átomos da segunda camada são os encarregados de construir o fio ao longo da direção observada. Com esta simulação evidenciamos a possibilidade de formação de fios por meio de crescimento epitaxial dos átomos de ouro depositados, ou seja, imitando a distribuição geométrica da superfície que os sustenta.

#### 4.5.5 Estabilidade estrutural nas duas propostas

Realizamos estudos para testar a estabilidade das duas propostas ao diminuir a distância entre os fios ou submetendo as estruturas formadas a temperaturas acima da temperatura ambiente. Em geral, uma vez um sistema é relaxado a temperatura final deste esta abaixo dos 100 K, que não é suficiente para que os átomos de ouro saiam das posições atingidas durante a relaxação. Assim, aumentar a temperatura equivale a dar energia cinética aos átomos de maneira que os átomos de ouro podem ou não sair de posições energeticamente meta-estáveis estabelecidas na primeira relaxação.

Escolhemos as estruturas das propostas A e B após serem relaxadas para o caso de uma célula primária  $7 \times 4$  (vide figuras 4.5.3(bii) e 4.11(bii) respectivamente) onde os átomos de ouro inicialmente formavam fios infinitos, o resultado das posições finais destas simulações correspondem às posições iniciais deste novo estudo, mostrado na figura 4.16(ai) e (bi). Nestes casos usamos 1500 pasos de simulação, temperatura inicial de 400K e  $\gamma=0,0005 \text{ fs}^{-1}$ .

No resultado da proposta A, após aumentar a temperatura do sistema, 4.16(aii), vemos que a regularidade é mantida e a estrutura de ouro novamente resulta muito estável. Já no caso da proposta B, 4.16(bii), observamos que os átomos de ouro procuram novas posições

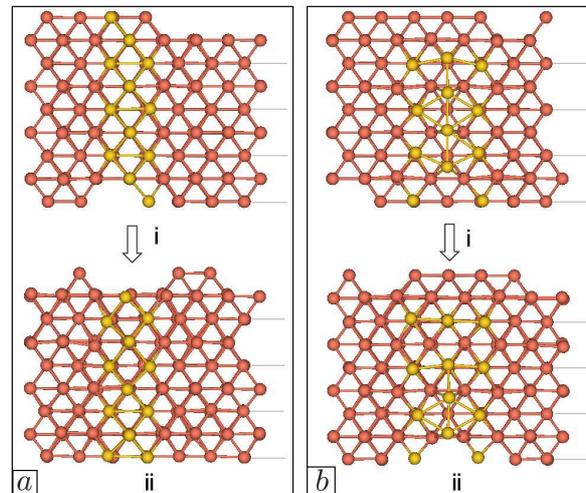


Figura 4.16: Testando a estabilidade das estruturas obtidas nos resultados das propostas A e B no caso de fio infinito.

deixando espaços que podem ser ocupados por outros átomos durante a deposição; este estudo será detalhado posteriormente para o caso de um parâmetro de rede da superfície menor do que aqui usamos, pela similaridade dos resultados obtidos.

Para estudar a estabilidade dos fios com respeito à separação entre eles construímos células primárias nas quais poderemos observar ao mesmo tempo dois fios paralelos. Procuramos que eles estejam a uma distância onde as interações diretas entre os fios são dominantes, lembrando que o raio de corte limita estas interações. Desta maneira pretendemos estudar o resultado observado nas imagens de STM, 4.1(d), na qual os fios formados são estáveis e bem retos ao incrementar a concentração de ouro na superfície, mantendo a mesma largura média dos fios que nos casos de baixa concentração.

Na figura 4.17(ai e bi) mostramos as posições iniciais de dois fios infinitos na configuração da proposta A e B, respectivamente, separados por uma distância de  $3a/\sqrt{2}$  (a é o parâmetro de rede da superfície). Para que esta separação fosse a mesma nas duas propostas, precisamos de uma célula primária  $8 \times 3$  para a configuração A e uma célula  $10 \times 3$  para a outra configuração. Na figura 4.17(aii) notamos que o resultado do cálculo para a proposta A é bastante estável mantendo a distribuição dos átomos de ouro ao longo do fio. Esta simulação foi realizada em duas etapas; primeiro usamos 1500 passos, temperatura inicial de 300 K e  $\gamma=0,002 \text{ fs}^{-1}$ , logo o resultado foi reaquecido para 300 K, rodando mais 1500 passos com  $\gamma=0,001 \text{ fs}^{-1}$ , e mesmo assim a estabilidade prevaleceu; resultado que apoia o observado experimentalmente.

Por outra parte, a proposta B, 4.17(b), é irregular e quebradiça, como já observamos nos resultados anteriores.

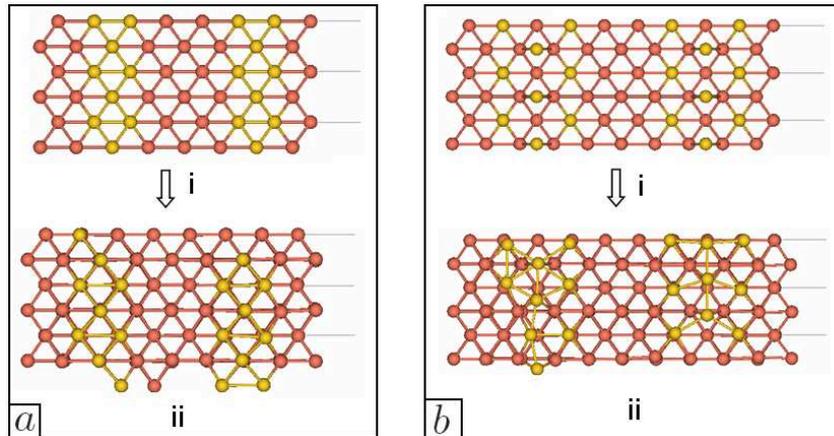


Figura 4.17: Estabilidade das propostas A e B para fios separados por uma distância pequena.

Ainda não mencionamos sobre um resultado da parte experimental do trabalho de Kyriakou e colaboradores [13], no qual imagens de STM consecutivas de uma mesma região mostram que os fios não são os mesmos de uma imagem a outra. Isto motiva aos autores a concluir que os fios de ouro se movimentam sobre os canais  $\langle 011 \rangle$  da superfície de cobre (110); na figura 4.18 mostramos as figuras reportadas por eles.

Em geral, como observamos nos resultados das figuras acima, os fios não se deslocaram sobre os canais; e cabe mencionar que simulações com células primárias mais largas,  $10 \times 3$  e  $14 \times 4$ , foram construídas para estudar este fenômeno, colocando somente um fio sobre ela (para as duas propostas) e também com alguns átomos de ouro isolados pela superfície tentando estimular a movimentação dos fios, mas nada disso foi observado. Em particular achamos bastante complicado que os fios estabeleçam uma espécie de sincronização e se desloquem pela superfície, todos com a mesma velocidade sem se agrupar os uns dos outros; isto sem nenhum tipo de força externa, por exemplo uma diferença de potencial, ou até a presença de algum tipo de defeito. Nas condições em que realizamos as simulações observamos como resultado que os átomos de ouro sempre se agrupam formando (ou não) fios regulares, mas uma vez estabelecido os fios esses átomos não se movimentam mais pela superfície; portanto, acreditamos que falta informação nas condições técnicas com as quais estas medições foram realizadas ou até que a interpretação do resultado deve ser examinada com mais detalhe.

Antes de passar a seguinte seção resumiremos os principais resultados obtidos até o momento:

- A deposição de um átomo de ouro não se estabelece nos sulcos da superfície, mas dois sim sugerindo uma nova base para os fios.

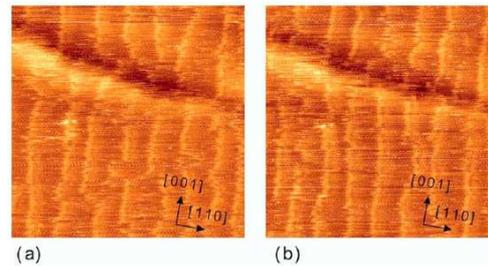


Figura 4.18: Imagens de STM consecutivas da mesma área [13] ( $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ ,  $V_{\text{tip}} = -1 \text{ V}$ ,  $I = 2,5 \text{ nA}$ ).

- Surge uma nova proposta da distribuição dos átomos de ouro, que evidencia a formação de fios robustos além de estáveis à separação entre eles e temperatura do sistema.
- As propostas concordam com o observado em baixas concentrações de ouro, mas a configuração B não resulta estável ao longo das simulações cedendo em certos pontos do fio e quebrando.

Assim, com o método *TBMD* testamos os resultados de simulações realizadas com outros métodos menos precisos ou sem dinâmica molecular, e conseguimos mostrar uma alternativa ao entendimento estrutural dos resultados experimentais.

## 4.6 Parâmetro de rede do ajuste do método *TBMD* para a superfície Cu(110)

Os sistemas estudados para o parâmetro de rede experimental (seção 4.5) foram reproduzidos também para a superfície com parâmetro de rede  $a \sim 3,45 \text{ \AA}$  (parâmetro ajustado na seção 4.2) observando comportamentos similares; logo, para não repetir o mesmo tipo de análise, nesta seção <sup>3</sup> discutiremos outro tipo de resultados, nos quais obtivemos efetivamente a formação de fios a través de deposições consecutivas. No final desta seção resumiremos varios cálculos estáticos realizados para as duas propostas (A e B) em superfícies com diferentes parâmetros de rede e fios de distintos tamanhos.

<sup>3</sup>A não ser que se especifique o contrario, todas as simulações desta seção efetuadas com cálculos de dinâmica molecular foram realizadas ao redor de 1500 passos com temperaturas iniciais de 300k e parâmetro de fricção iônico  $\gamma = 0,0005 \text{ fs}^{-1}$ .

### 4.6.1 Deposição de um e dois átomos de ouro

Os resultados da dinâmica molecular para o caso de um e dois átomos depositados na superfície de cobre (110) foram os mesmos nos dois valores de parâmetro de rede, mostrando que um átomo só não se estabiliza acima dos buracos presentes nos sulcos da superfície mas dois átomos sim. Por esse motivo, resumiremos em tabelas os valores da energia de adsorção em pontos de alta simetria. A tabela 4.6.1 contém os valores calculados da energia de adsorção, eq. (3.20), para um átomo de ouro depositado nos sítios P1, P3 e P5 (vide figura 4.6) para os dois valores de parâmetro de rede utilizados. Vemos que nos dois casos a posição de mínima energia (destacada em negrito) corresponde ao sítio P5, e que P3 é o sítio energeticamente menos estável. Notamos, ademais, que o ouro se estabiliza melhor quando o parâmetro de rede é maior, isto porque o átomo de ouro ocupa um espaço maior do que a superfície de cobre oferece, e com um espaço maior ele está mais “confortável”. Estes resultados estáticos são equivalentes ao observado com cálculos de dinâmica molecular.

Tabela 4.3: Energia de adsorção (em eV) calculada para um Au depositado em diferentes posições sobre a superfície Cu(110) usando dois parâmetros de rede  $a$ .

$a$ (Å)	Posição do Au		
	P1	P3	P5
3,45	-2,571	-2,499	<b>-2,719</b>
3,61	-2,811	-2,722	<b>-2,879</b>

Para o caso de dois átomos de ouro consideramos as configurações P7 e P8 (vide figura 4.8(i) e (iii)). Na tabela 4.4 mostramos os valores calculados da energia de adsorção por átomo de ouro para os dois parâmetros de rede da superfície que os suporta. Como foi obtido no estudo dinâmico discutido para o parâmetro  $a \sim 3,61$  Å (subseção 4.5.2), a posição P7 resulta mais estável. É importante lembrar que ao realizar um cálculo CG na configuração P8, as posições finais não correspondem as iniciais e os átomos de ouro se estabelecem como mostrado na figura 4.10. Neste estudo de dois átomos de ouro novamente observamos que se a superfície tem um parâmetro maior, os átomos de ouro se estabilizam melhor. Cabe anotar que o fato de ter mais átomos de ouro que no caso da tabela 4.6.1 e que surgem ligações entre eles, a energia por átomo de ouro resulta mais baixa do que no caso de só um ouro, o que significa que átomos de ouro ao formarem estruturas são mais estáveis do que sozinhos.

Tabela 4.4: Energia de adsorção (em eV/átomo) calculada para dois Au depositados em diferentes posições sobre a superfície Cu(110) usando dois parâmetros de rede  $a$ .

$a$ (Å)	Posição dos Au	
	P7	P8
3,45	<b>-2,859</b>	-2,751
3,61	<b>-3,061</b>	-2,945

#### 4.6.2 Formação dos fios: proposta de uma configuração estável

Como já mencionamos, Kyriakou e colaboradores [13] usaram métodos de simulação computacional para explicar os resultados observados nas imagens STM, figura 4.1. Eles chegam a uma distribuição dos átomos de ouro sobre a superfície (que chamamos de proposta B), que ao ser estudada no método *TBMD* evidenciamos que a estrutura do fio não era estável, no sentido que a configuração inicial dos átomos mudava totalmente ao relaxar o sistema. Em um princípio poderia parecer que isto é por causa do parâmetro de rede escolhido já que os átomos de ouro da segunda camada não podem continuar formando de maneira regular todas as ligações com os átomos de ouro da primeira camada e eventualmente o fio quebra. Assim, no início acreditamos que talvez utilizando um parâmetro de rede menor, esse comportamento não apareceria mais. Logo, aproveitando que o ajuste estrutural da superfície mostrava um mínimo na energia total para um parâmetro de rede  $a \sim 3,45$  Å que efetivamente é menor do que o usado nos estudos anteriores, estudamos a proposta B usando uma superfície  $6 \times 4$  que foi previamente relaxada (usando dinâmica amortecida) para evitar que a relaxação da estrutura modificasse a configuração inicial dos átomos de ouro. Na figura 4.19(i) mostramos as posições iniciais dos átomos de ouro na superfície usando como base a proposta B. Após o cálculo de dinâmica molecular, mostrado na figura 4.19(ii), notamos novamente que a proposta B não é estável e os átomos de ouro se aglomeram; mais adiante mostraremos os resultados usando uma célula primária maior na qual poderemos observar fios mais longos.

Com o propósito de estudar a formação desta estrutura, iniciamos com a primeira camada de seis átomos de ouro que compõem a proposta B, figura 4.20(i). O resultado desta simulação está na figura 4.20(ii), particularmente este cálculo foi feito em 2500 passos. A figura 4.20(iii) mostra a deposição de um novo ouro (em azul) sendo depositado sobre o resultado obtido na fig. 4.20(ii). Na mesma sequência, em (iv) mostramos as posições finais de (iii) e ao mesmo tempo ressaltamos em azul um novo ouro sendo depositado; em cada nova deposição o sistema era iniciado com temperatura ambiente. Finalmente na figura 4.20(v) observamos o resultado de deposições consecutivas e notamos que a estrutura formada pelos átomos de ouro é equivalente à obtida pelo estudo direto da proposta

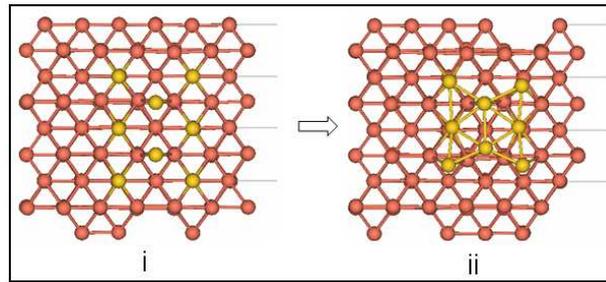


Figura 4.19: Evolução da proposta B usando oito átomos de ouro.

B, fig. 4.19(ii). Mesmo assim, usando esta técnica não foi observada a estrutura bem distribuída proposta por Kyriakou, nem usando um parâmetro de rede menor.

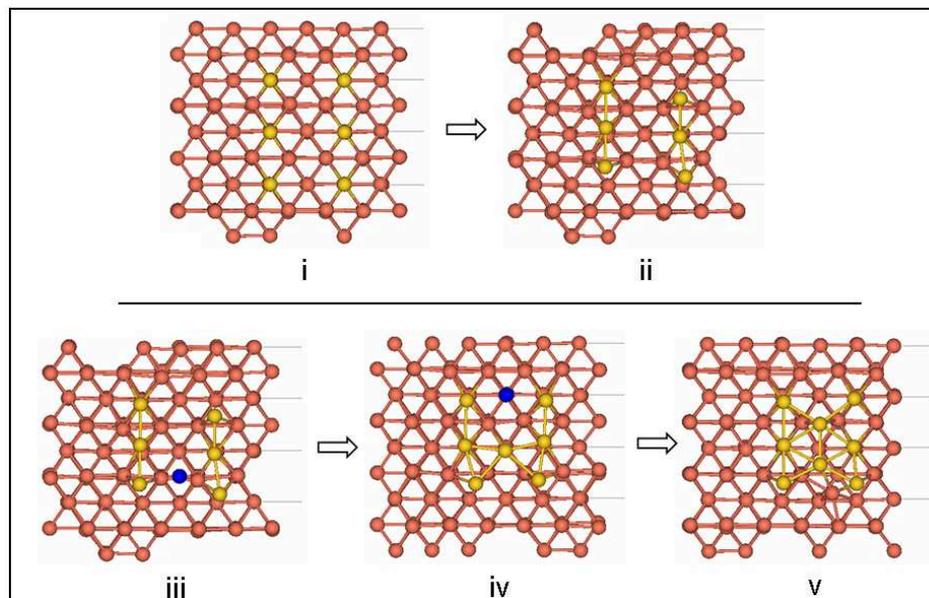


Figura 4.20: Partindo da base do fio da proposta B e depositando em seqüência novos átomos de ouro (em azul).

Agora surge a seguinte dúvida, será que a proposta A continua estável ao diminuir o parâmetro de rede da superfície? Esta questão aparece porque, como sabemos, os átomos de ouro na base de fio (nos sulcos da superfície) estão ligados uns aos outros lado a lado, e ao diminuir o parâmetro de rede podemos intuir que esses átomos estejam muito perto de maneira que o fio não seja mais estável nesta configuração. Para testar essa estabilidade utilizamos uma superfície 6x4 (já relaxada) na qual posicionamos oito átomos de ouro na proposta A e por outra parte simulamos um fio infinito na também na distribuição

A. As figuras para cada uma destas situações não serão mostradas já que novamente o fio resultou ser bastante estável. Cabe dizer que para o caso da proposta A com 8 átomos de ouro testamos a estabilidade da estrutura formada submetendo os resultados a temperaturas de 400 K, maiores do que a temperatura ambiente, mas a estrutura manteve sua distribuição.

Na figura 4.21(i) mostramos as posições adotadas pelos átomos do sistema após a série de testes discutidos anteriormente (proposta A usando oito átomos de ouro), onde claramente observamos a estabilidade dessa configuração. Nesta mesma figura depositamos um novo ouro (em azul) com o propósito de observar o crescimento do fio e se os novos átomos de ouro irão a continuar a distribuição da proposta A. Logo em sequência depositamos novos átomos de ouro nos resultados dos sistemas anteriores, figuras 4.21(ii)-(iv). Cada vez que um átomo de ouro era adicionado a temperatura foi aumentada para 300 K. Na figura 4.21(v) mostramos as posições finais destas deposições consecutivas onde podemos notar que a estrutura final formada pelos átomos de ouro corresponde à proposta A no caso de um fio infinito, que pelos resultados mencionados no parágrafo anterior é bastante estável.

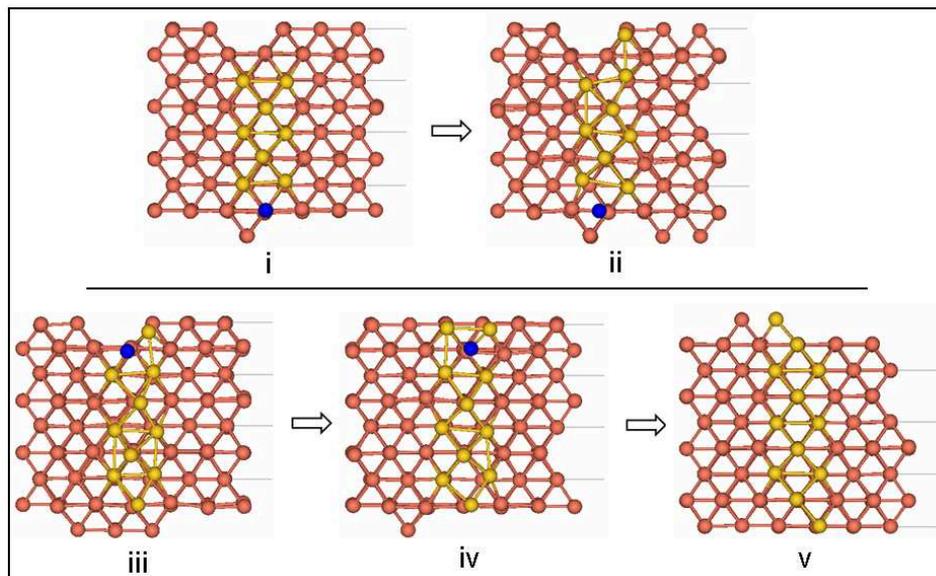


Figura 4.21: Proposta A relaxada (i), e depositando novos átomos de ouro (em azul) formando a configuração A com fio infinito.

Assim, por meio deste estudo mostramos que uma estrutura de átomos de ouro nas posições do tipo A pode continuar crescendo nessa mesma forma e formar fios mais compridos que ao mesmo tempo são estáveis. Agora nosso interesse é iniciar com a primeira camada de seis átomos de ouro da proposta A, figura 4.22(i), e observar se por meio de

deposições de novos átomos de ouro é possível formar de fato esta proposta. Após 2500 passos e testar a estabilidade desta primeira camada, figura 4.22(ii), observamos que a redução do parâmetro de rede da superfície faz com que os átomos de ouro se liguem entre eles se aglomerando sem uma distribuição regular. Considerando (ii) e depositando um novo ouro (em azul), fig. 4.22(iii), deixamos o sistema evoluir, se estabilizar e continuamos depositando novos átomos de ouro, sempre destacando-os na cor azul; como nos casos anteriores, cada nova deposição a temperatura inicial era 300 K. Na figura 4.22(vi) mostramos as posições finais desta seqüência de deposições obtendo uma distribuição dos átomos sobre a superfície de acordo com a proposta A. Notamos a importância dos átomos de ouro da segunda camada, estabilizando e organizando os átomos da primeira camada em posições regulares que são mantidas ao longo do fio.

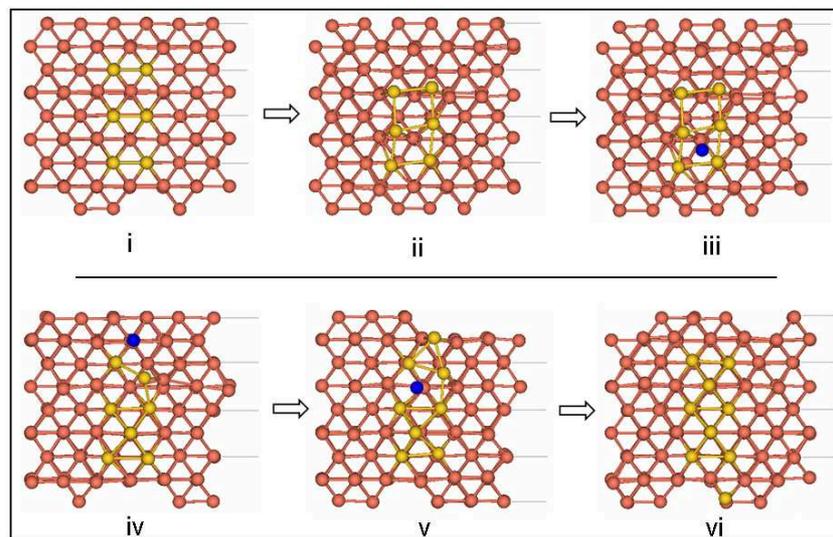


Figura 4.22: Partindo da base do fio da proposta A e depositando em seqüência novos átomos de ouro (em azul).

### 4.6.3 Estabilidade nas estruturas

Na subseção 4.5.5 estudamos a estabilidade das duas propostas ao tomar os resultados de fios infinitos e aumentar a temperatura desses sistemas com o propósito de proporcionar energia cinética aos átomos para que possam se movimentar, ou não, a sitios mais estáveis. Também foi testada a estabilidade com respeito à separação entre os átomos. Nesta subseção estudaremos a estabilidade das ligações formadas nas propostas A e B, e a possibilidade de depositar novos átomos nos resultados da proposta B.

Para testar a estabilidade das ligações depositamos um átomo de ouro (indicado em azul) nos resultados finais das propostas A e B, figuras 4.23(ai) e (bi). Depois de 2000 pas-

Como vemos que em ambas as situações as estruturas permanecem estruturalmente estáveis, figuras 4.23(aii) e (bii), um resultado interessante mostrando que novos átomos de ouro isolados e em baixas proporções podem continuar se depositando sobre os fios, mas isso não afeta as estruturas já estabelecidas.

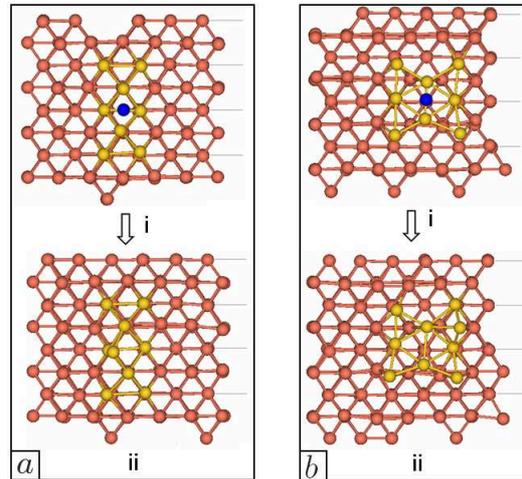


Figura 4.23: Deposição de um átomo de ouro (em azul) testando a estabilidade das estruturas finais da proposta A e B.

A estabilidade das propostas iniciais A e B foi sempre testada usando fios que terminavam com átomos de ouro na primeira camada, isto nos motiva a estudar a estabilidade das propostas no caso em que os fios terminam nas pontas com átomos de ouro da segunda camada. Na figura 4.24(ii) temos as posições iniciais da proposta A terminada com átomos de ouro na segunda camada sobre uma superfície  $6 \times 6$  previamente relaxada; uma vista lateral desta situação esta na figura 4.24(i). A partir do sistema encontrado após relaxar por 2000 fs, foi colocada uma nova temperatura inicial de 400K para testar a estabilidade da estrutura final e deixamos o sistema relaxar por mais 3000 fs. Na figura 4.24(iii) mostramos as posições finais desta série de simulações, observando uma estrutura de ouro sem a ordem regular inicial característica da proposta A. O mesmo comportamento foi observado no caso da proposta B e portanto não resulta necessário discutir.

Vemos então que um fio que inicialmente termina com átomos de ouro na segunda camada não é estável, mas, como vimos no caso de deposições sucessivas (figura 4.21), uma vez a proposta A está estabelecida, tendo fios terminados com átomos da primeira camada de ouro e posicionados nos sulcos da superfície, um átomo de ouro que se deposita na ponta não desestabiliza a estrutura já formada e relaxada, mesmo se a temperatura do sistema é aumentada. Sem mostrar as figuras específicas, podemos adicionar em favor da proposta A, que estudos usando uma célula  $6 \times 6$  foram efetuados para fios de diferentes

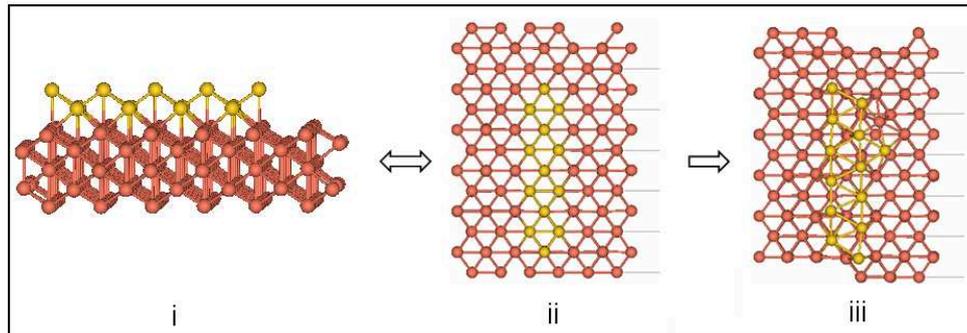


Figura 4.24: Vista lateral (i) e superior (ii) de um fio na configuração A terminado com átomos de ouro na segunda camada; (iii) resultado final da simulação.

comprimentos, encontrando sempre uma configuração A muito robusta.

Tomando a superfície 6x4 já relaxada, colocamos átomos de ouro formando um fio infinito na configuração B, figura 4.25(i). Após 2500 passos observamos que o fio quebra e se estabiliza com posições finais totalmente diferentes das iniciais, figura 4.25(ii), notando que aparecem espaços onde novos átomos poderiam se depositar. Considerando estas posições finais depositamos um átomo de ouro (em azul) em um dos espaços formados, procurando que este átomo estivesse distanciado simetricamente de outros átomos de ouro, figura 4.25(iii). Assim continuamos a deposição de novos átomos de ouro, sempre relaxando o sistema e iniciando cada deposição com uma temperatura de 300 K, figuras 4.25(iv) e (v). O resultado final desta série de deposições é mostrado na figura 4.25(vi), onde podemos observar, como consequência da instabilidade da proposta B, que os novos átomos de ouro depositados ocupam os espaços gerados ao se quebrar o fio produzindo um fio estruturalmente mais complexo mas bastante estável.

Este resultado indica mais uma vez que a proposta B não é estável e ainda mostra a possibilidade de outras configurações para os átomos de ouro depositados formarem fios alongados na direção  $\langle 100 \rangle$  sobre a superfície de cobre (110).

## 4.7 Cálculos estáticos

Realizamos otimizações estáticas utilizando o método do gradiente conjugado (CG) para as propostas A e B usando fios de comprimentos diferentes e fios infinitos, equivalente a construir estruturas de distintos tamanhos na célula primitiva; em particular usamos superfícies 7x4 e 9x6.

Para estes cálculos tomamos três valores no parâmetro de rede para a superfície de cobre: o parâmetro de rede experimental para o sólido volumétrico ( $a \sim 3,61$ ), o parâmetro de rede do sólido volumétrico ajustado pelo método *TBMD* ( $a \sim 3,53$ ) e o parâmetro de

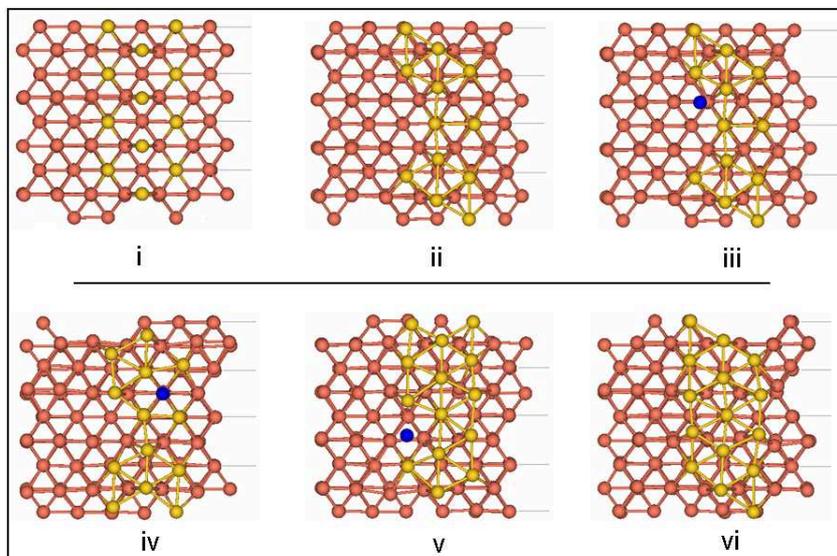


Figura 4.25: Evolução do fio infinito na configuração B, para logo depositar novos átomos de ouro (em azul).

rede do ajuste usando o método *TBMD* para a superfície de cobre (110) ( $a \sim 3,45$ ). Na tabela 4.5 mostramos os resultados dos cálculos CG para a energia de coesão da superfície de cobre<sup>4</sup> ( $E_{cs}$ ) para estes três parâmetros e nos dois tamanhos considerados.

Tabela 4.5: Energia de coesão  $E_{cs}$  para diferentes parâmetros de rede ( $a$ ) e distintos tamanhos da superfície na célula primária.

$a$ (Å)	$E_{cs}$ (eV)	
	Superfície	
	7x4	9x6
3,45	4,281	4,283
3,53	4,253	4,254
3,61	4,212	4,213

Vemos que a energia de coesão da superfície aumenta (mais estável) quando o parâmetro de rede toma valores mais próximos do resultado do ajuste para a superfície, ademais este valor é menor do que o resultado calculado para a energia de coesão no caso do sólido volumétrico (vide tabela 4.2), resultados de acordo com o esperado. O cálculo da energia de coesão da superfície é necessários para calcular a energia de adsorção das estruturas de ouro depositadas, conforme a equação (3.20).

<sup>4</sup>Definida como à energia total da superfície, logo da minimização, dividida pelo número de átomos de cobre da célula primária.

Para as estruturas de ouro nas propostas A e B sobre uma superfície 7x4 usamos 8 átomos de ouro e para a superfície 9x6 14 átomos de ouro; em ambos os tamanhos e propostas consideramos o caso do fio infinito; respectivamente 12 e 18 átomos de ouro na célula primária. Na tabela 4.6 resumimos os resultados do cálculo da energia de adsorção por átomo de ouro das duas propostas para os três parâmetros considerados.

Tabela 4.6: Energia de adsorção de diferentes fios de ouro formados na superfície Cu(110) para três parâmetros de rede ( $a$ ) e distintos tamanhos da superfície na célula primária.

$a$ (Å)	Tipo de estrutura de Au	Energia de adsorção por ouro (eV/átomo)	
		Superfície 7x4	Superfície 9x6
3,45	A	<b>-3,212</b>	<b>-3,229</b>
	B	-3,178	-3,206
	$A_I$	<b>-3,388</b>	-3,324
	$B_I$	-3,358	<b>-3,340</b>
3,53	A	<b>-3,349</b>	<b>-3,394</b>
	B	-3,279	-3,371
	$A_I$	<b>-3,512</b>	-3,463
	$B_I$	-3,485	<b>-3,483</b>
3,61	A	<b>-3,411</b>	<b>-3,461</b>
	B	-3,323	-3,403
	$A_I$	<b>-3,571</b>	<b>-3,528</b>
	$B_I$	-3,544	-3,518

Em negrito destacamos as energias mais estáveis entre as estruturas de ouro A e B, ou A infinito ( $A_I$ ) e B infinito ( $B_I$ ) para um mesmo parâmetro de rede. Tanto na superfície 7x4 quanto na 9x6 observamos que a proposta A resulta energeticamente mais estável do que a proposta B, e notamos que o fio na superfície 9x6, em um mesmo parâmetro de rede, tem uma energia de adsorção mais estável do que o fio na superfície 7x4, isto porque na superfície 9x6 o fio esta constituído por mais átomos de ouro, estabilizando melhor a estruturas de ouro sobre a superfície. Por este mesmo argumento observamos que a energia é menor no caso do fio infinito -examinando um mesmo parâmetro de rede e tamanho da superfície ao realizar esta comparação.

Na tabela 4.6 vemos um comportamento que já discutimos nos resultados da subseção 4.6.1, notamos que a energia de adsorção correspondente de cada estrutura A e B resulta mais estável ao aumentar o parâmetro de rede da superfície, apresentando o efeito contrário observado na energia de coesão da superfície de cobre.

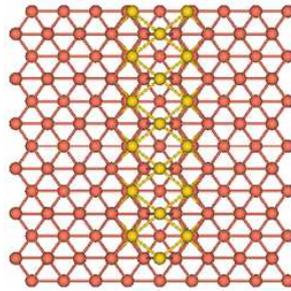


Figura 4.26: Posições finais dos átomos da proposta  $B_I$  após uma minimização CG.

Nos resultados para os fios infinitos observamos, no caso da superfície  $7 \times 4$ , que a proposta  $A_I$  é sempre mais estável do que a  $B_I$ . Já para a superfície  $9 \times 6$  resulta mais estável a proposta  $B_I$  nos parâmetros de rede 3,45 e 3,53. Para discutir este resultado observaremos as posições finais adotadas pelos átomos de ouro da proposta  $B_I$  no parâmetro de rede 3,45 Å depois do cálculo CG, figura 4.26. Observamos que os átomos de ouro se distribuem de maneira regular ao longo do fio, mas, como veremos em seguida, esta distribuição não é estável. Se realizarmos um cálculo dinâmico da proposta  $B_I$  sobre uma superfície  $6 \times 6$  já relaxada, figura 4.27(i), com temperatura inicial de 300 K,  $\gamma=0,001 \text{ fs}^{-1}$ , após 2000 fs observamos que as posições finais da estrutura de ouro, figura 4.27(ii), resultam equivalentes às obtidas no cálculo CG, porém esta distribuição dos átomos de ouro não é estável.

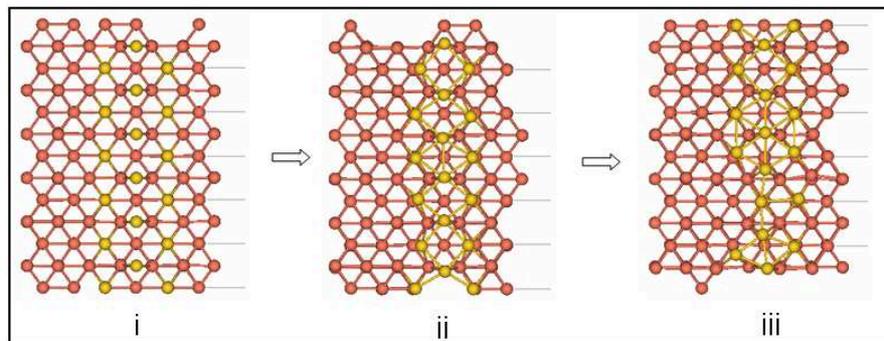


Figura 4.27: Evolução de um fio infinito na configuração B notando que em (iii) a distribuição inicial não é mantida.

Para testar a estabilidade desta situação final, consideramos o sistema da figura 4.27(ii) sobre uma nova temperatura inicial de 350 K e  $\gamma=0,001 \text{ fs}^{-1}$ . Depois de 3000 fs o sistema se estabiliza, mas observamos na figura 4.27(iii) que os átomos de ouro se reorganizam adotando posições finais totalmente diferentes da proposta B inicial. Portanto, o resultado

da energia de adsorção do fio infinito  $B_I$  (cálculo CG) não é estável quando o sistema é estudado com temperatura ambiente, ou seja, o cálculo estático não necessariamente reproduz as posições finais mais estáveis de um sistema, algo que pode ser observado em um cálculo em dinâmica molecular.

Para terminar, notamos que em geral os resultados dos cálculos usando o método CG concordam com o observado numa simulação de dinâmica molecular, quantificando os estudos estruturais realizados.

## Capítulo 5

# Conclusões e Perspectivas

Este trabalho estudou um problema experimental de formação de fios de Au em superfície de Cu (110) usando simulações computacionais de dinâmica molecular *Tight-Binding* (TBMD) e cálculos estáticos CG. Especificamente enfocamos nossa atenção em propriedades estruturais do sistema, observando a evolução dinâmica da deposição de átomos de ouro e estudando a estabilidade de algumas distribuições geométricas desses átomos sobre a superfície de cobre.

Previamente a este tipo de trabalho realizamos cálculos estáticos da superfície de cobre sem nenhum átomo de ouro, estabelecendo uma estrutura energeticamente mais estável para um parâmetro de rede  $a=3,45\text{Å}$ . Usando o mesmo método estático, calculamos a energia de superfície para o cobre (110), a energia de coesão da superfície e a energia de coesão do caso do cobre como um sólido volumétrico, observando que esse valor é maior para o caso volumétrico, de acordo com o esperado.

Ao depositar um único ouro observamos que este não se localiza nos sulcos característicos da superfície fcc(110) mas sim entre dois átomos de cobre da última camada, efeito atribuído à repulsão direta do ouro com o cobre da penúltima camada. Entretanto, no caso da deposição de dois Au observamos que eles se atraem e andam pelo canal da superfície, ligando e se estabelecendo nos sulcos. Estes átomos formarão uma base ideal para a formação do fio. Este resultado e os que serão descritos a seguir foram obtidos para dois parâmetros de rede diferentes da superfície de cobre.

Após o estudo para um e dois átomos de ouro avançamos no projeto tentando achar uma distribuição dos átomos de ouro que fosse estável, robusta e correspondendo com o observado experimentalmente. Assim, um dos principais resultados deste trabalho foi evidenciar efetivamente fios de ouro alongados na direção  $\langle 001 \rangle$  da superfície Cu(110). A partir de nossos cálculos conseguimos sugerir uma nova proposta (que denotamos por A) para a estrutura desses fios de ouro, diferente à apresentada em outro trabalho [13] que usa um método de simulação computacional distinto ao adotado aqui. A proposta antiga (B)

ao ser implementada no método *TBMD* (cálculos usando dinâmica molecular) mostrou-se frágil e bastante instável, ou seja, observamos que ao fornecer energia cinética aos átomos de ouro estes conseguem sair de posições meta-estáveis. Esta proposta B resultou bastante quebradiça, inclusive a temperaturas menores do que as utilizadas no trabalho experimental, deixando suficiente espaço para que novos átomos de ouro se depositassem.

Entretanto, a proposta A mostrou ser muito estável em diversas circunstâncias, como aumento de temperatura e a diminuição da distância entre fios. Este último resultado também foi observado nas imagens experimentais, notando que ao aumentar a concentração de átomos de ouro na superfície os fios formados mantinham uma largura média constante sem importar a concentração de átomos de ouro. Ademais, a proposta A resultou ser bastante regular ao longo do fio, indicando que as tensões neste estão bem distribuídas.

Através de sucessivas deposições conseguimos observar dinamicamente que a regularidade do fio da proposta A conseguia se manter, formando cada vez fios mais longos. Ainda mais, entendemos que os átomos de ouro nos sulcos da superfície (os átomos que formam a base dos fios de ouro) estão ancorados e são rearranjados por causa de novos átomos de ouro que se depositam como uma segunda camada.

Os cálculos estáticos (CG), minimizando forças e energia total do sistema, estão em geral de acordo com o observado com cálculos de dinâmica molecular (DM), onde obtivemos que a proposta A é energeticamente mais favorável do que a proposta B. Vimos que a DM testa os resultados das posições finais de uma otimização CG (meta-estável) e mostra que as posições dos átomos de ouro da proposta B evoluem para outras configurações ao colocar temperatura no sistema.

Finalmente podemos concluir que o método *TMBD* mostrou-se adequado para este tipo de estudo, obtendo resultados que oferecem um melhor entendimento na formação dos fios observados experimentalmente e principalmente chegando numa nova proposta que resultaria em um fio estruturalmente estável, um dos grandes objetivos ao iniciar este projeto.

Já com uma configuração dinamicamente estável podemos inicialmente pensar como perspectivas a curto e longo prazo na implementação deste tipo de estruturas em métodos de primeiros princípios (por exemplo, o *SIESTA* no qual o grupo já está familiarizado) com a finalidade de estudar a densidade de estados e propriedades de transporte elétrico, por exemplo.

Em especial, estudos referentes à densidade de carga ao longo do fio nos forneceria informações importantes sobre o tipo de ligações que estão acontecendo nos fios, o que nos pode ajudar a entender a preferência dos átomos de ouro para formar este tipo de estruturas. Acreditamos que cálculos de transporte desvendaram novos e interessantes fenômenos, o que possivelmente viabilizaria futuras aplicações para a nanotecnologia.

## Apêndice A

# Exemplo de cálculo de parâmetro SK

Para exemplificar o cálculo feito no trabalho de Slater e Koster, calcularemos a energia  $E_{xx'}$ , que na notação do trabalho original de ambos, corresponde a energia dada pela interação entre orbitais tipo  $p_x$  (figura A.1).

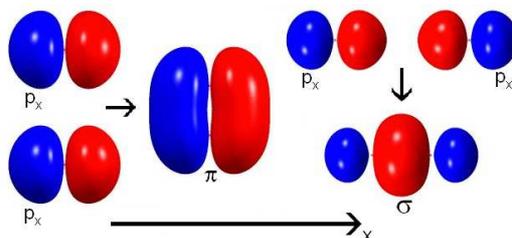


Figura A.1: Ligação  $\pi$  (aproximação lateral) e  $\sigma$  (interpenetração frontal) entre dois orbitais  $p_x$ .

Consideramos um átomo fixo na origem e um outro em um ponto P qualquer. Usando coordenadas esféricas, tomamos um segundo sistema de coordenadas com a mesma origem do sistema original, mas rotacionado de tal forma que o vetor  $\vec{R}''$  fique sobre o eixo  $O'_z$  (vide figura A.2 abaixo). Desta maneira, podemos expressar os harmônicos esféricos de um determinado conjunto de eixos em harmônicos esféricos correspondentes a um outro conjunto. Logo, podemos escrever que:

$$\begin{pmatrix} O_x \\ O_y \\ O_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & l \\ a_{21} & a_{22} & m \\ a_{31} & a_{32} & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} O'_x \\ O'_y \\ O'_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Onde  $l$ ,  $m$  e  $n$  são os cossenos diretores do vetor  $\vec{R}''$  dado por  $\sin \theta \cos \phi$ ,  $\sin \theta \sin \phi$  e

$\cos \theta$  respectivamente, em relação ao sistema original já que  $O'_z$  passa pela reta que une os dois átomos. Estabelecida a geometria do problema, devemos escrever as funções de onda atômicas do tipo  $p$  calculadas a partir da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio:

$$\begin{aligned} p_+ &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \quad (m_l = 1), & p_0 &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \quad (m_l = 0) \\ p_- &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \quad (m_l = -1) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

E, finalmente temos que:

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_+ + p_-) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \phi \quad (\text{A.3})$$

$$p_y = \frac{-i}{\sqrt{2}}(p_+ - p_-) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \phi \quad (\text{A.4})$$

$$p_z = p_0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \quad (\text{A.5})$$

Agora, devemos encontrar a componente  $x$  do orbital  $p$  que está sobre o sistema  $O_{x'y'z'}$  em relação ao sistema  $O_{xyz}$ . Usando a matriz de transformação acima, obtemos  $p_x = a_{11}p'_x + a_{12}p'_y + lp'_z$  que pode ser reescrita como

$$p_x = \frac{1}{2}(a_{11} + ia_{12})(p'_x - ip'_y) + \frac{1}{2}(a_{11} - ia_{12})(p'_x + ip'_y) + lp'_z \quad (\text{A.6})$$

Substituindo as equações (A.3) a (A.5) nesta expressão, obtemos:

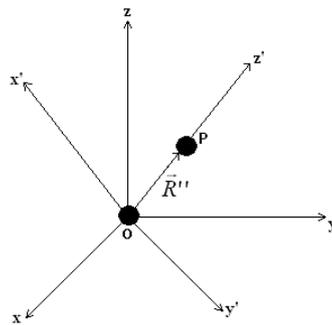


Figura A.2: Sistema de coordenadas  $O_{x'y'z'}$  e  $O_{xyz}$ .

$$p_x = \frac{1}{2}(a_{11} + ia_{12})p_- + \frac{1}{2}(a_{11} - ia_{12})p_+ + lp_0 \quad (\text{A.7})$$

Finalmente, podemos calcular a energia em (2.21) da seguinte forma:

$$E_{xx'}(\vec{R}'') = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \times \left[ \begin{aligned} & \frac{1}{2}(a_{11}^2 + a_{12}^2) \int p_-(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & \frac{1}{2}(a_{11} - ia_{12})^2 \int p_-(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{11}^2 - a_{12}^2)l \int p_-(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & \frac{1}{2}(a_{11} - ia_{12})^2 \int p_+(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & \frac{1}{2}(a_{11}^2 - a_{12}^2) \int p_+(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & \frac{1}{2}(a_{11} + ia_{12})l \int p_+(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & \frac{1}{2}(a_{11} + ia_{12})l \int p_0(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{11} - ia_{12})l \int p_0(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & l^2 \int p_0(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r \end{aligned} \right] \quad (\text{A.8})$$

Analisando as nove integrais acima, observamos que seis delas são nulas pois  $\int_0^{2\pi} e^{im\phi}d\phi = 0$  para  $m$  inteiro. Desta forma, a expressão acima se reduz a:

$$E_{xx'}(\vec{R}'') = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \times \left[ \begin{aligned} & \frac{1}{2}(a_{11}^2 + a_{12}^2) \int p_-(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & \frac{1}{2}(a_{11}^2 + a_{12}^2) \int p_+(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\ & l^2 \int p_0(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r \end{aligned} \right] \quad (\text{A.9})$$

Seguindo a notação explicada acima, podemos rotular as integrais de dois centros da seguinte forma:

$$U_{pp\sigma} = \int p_0(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r \quad (\text{A.10})$$

$$U_{pp\pi} = \int p_-(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r = \int p_+(\vec{r})U(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r \quad (\text{A.11})$$

Sabendo que numa matriz de rotação na qual as linhas e colunas são ortogonais, podemos escrever para a primeira linha que:  $a_{11}^2 + a_{12}^2 + l^2 = 1$ . Finalmente, usando este resultado podemos reescrever como,

$$E_{xx'}(\vec{R}'') = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} [l^2 U_{pp\sigma} + (1 - l^2) U_{pp\pi}] \quad (\text{A.12})$$

que corresponde a energia dada pela interação entre dois orbitais tipo  $p_x$  calculada por Slater e Koster.

## Apêndice B

# Parâmetros SK para cobre e ouro

A seguir, temos as tabelas com os valores dos parâmetros Slater e Koster para cobre e ouro, utilizados no nosso trabalho:

Tabela B.1: Parâmetros Slater e Koster do cobre utilizados nas simulações.

Parâmetros <i>On-Site</i> (equações (2.31) e (2.33))				
$\lambda =$	0.145617816949E+01 a.u. <sup>-1/2</sup>			
Orbital	a(Ry)	b(Ry)	c(Ry)	d(Ry)
<i>s</i>	0,291179442E-01	0,608612040E+02	-0,580815805E+04	0,225817615E+06
<i>p</i>	0,344716987E+00	0,888191059E+02	-0,627796769E+04	0,175924743E+06
<i>t<sub>2g</sub></i>	-0,290980998E-02	-0,280134504E+01	0,439691173E+03	-0,133435774E+05
<i>e<sub>g</sub></i>	-0,290980998E-02	-0,280134504E+01	0,439691173E+03	-0,133435774E+05
Parâmetros de <i>Hopping</i> (equação (2.34))				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a. <sup>2</sup> )	h(u.a. <sup>-1/2</sup> )
<i>H<sub>ssσ</sub></i>	-0,597191735E+01	0,157276992E+01	-0,447299469E+00	0,968392496E+00
<i>H<sub>spσ</sub></i>	0,142228825E+01	0,111328503E+00	0,209048736E-01	0,816193556E+00
<i>H<sub>ppσ</sub></i>	-0,699924962E+00	0,685983943E+00	-0,283976143E-01	0,766161691E+00
<i>H<sub>ppπ</sub></i>	-0,194951465E-01	-0,157553504E+01	0,301142535E+00	0,943349455E+00
<i>H<sub>sdσ</sub></i>	-0,487019125E+00	-0,122729421E+00	-0,282606250E-01	0,925507793E+00
<i>H<sub>pdσ</sub></i>	-0,290425374E+00	-0,715797951E-01	0,137648233E-02	0,743208041E+00
<i>H<sub>pdπ</sub></i>	-0,186619297E+01	0,827909641E+00	0,129381300E+00	0,105155367E+01
<i>H<sub>ddσ</sub></i>	-0,264216452E+01	0,612527278E+00	-0,411141233E-01	0,811325004E+00
<i>H<sub>ddπ</sub></i>	0,697425666E+01	-0,173638099E+01	0,168047875E+00	0,101445807E+01
<i>H<sub>ddδ</sub></i>	-0,122136143E+00	-0,106786813E+00	-0,573634877E-01	0,114358651E+01

Tabela B.2: Parâmetros Slater e Koster do ouro utilizados nas simulações.

Parâmetros <i>On-Site</i> (equações (2.31) e (2.33))				
$\lambda =$	0.145617816949E+01 a.u. <sup>-1/2</sup>			
Orbital	a(Ry)	b(Ry)	c(Ry)	d(Ry)
<i>s</i>	0,750259752E-01	0,161544203E+02	-0,410802498E+03	0,467656015E+05
<i>p</i>	0,456519480E+00	0,744512222E+02	-0,139283437E+04	0,263127778E+05
<i>t<sub>2g</sub></i>	-0,749899755E-02	-0,236860963E+00	0,119904204E+03	-0,307676399E+04
<i>e<sub>g</sub></i>	-0,749899755E-02	-0,236860963E+00	0,119904204E+03	-0,307676399E+04
Parâmetros de <i>Hopping</i> (equação (2.34))				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a. <sup>2</sup> )	h(u.a. <sup>-1/2</sup> )
<i>H<sub>ssσ</sub></i>	-0,110415043E+01	-0,493413555E+00	-0,125315249E+00	0,905670828E+00
<i>H<sub>spσ</sub></i>	0,197454833E+01	-0,147603151E+00	-0,525570599E-02	0,698509546E+00
<i>H<sub>ppσ</sub></i>	-0,304121531E+01	0,156410387E+01	0,147621212E+00	0,896806248E+00
<i>H<sub>ppπ</sub></i>	0,168934579E+01	-0,189485064E+01	0,306031427E+00	0,846379520E+00
<i>H<sub>sdσ</sub></i>	-0,117323760E+01	0,114414428E+00	-0,597403601E-03	0,679411809E+00
<i>H<sub>pdσ</sub></i>	0,178060671E+01	-0,139491322E+01	-0,183835855E-01	0,924752681E+00
<i>H<sub>pdπ</sub></i>	0,399782189E+01	-0,836055753E+00	0,132362544E+00	0,996854873E+00
<i>H<sub>ddσ</sub></i>	-0,449273255E+01	0,405525357E-02	0,116715221E-01	0,898924391E+00
<i>H<sub>ddπ</sub></i>	0,784541172E+01	-0,514122793E+00	-0,279710113E-01	0,958040782E+00
<i>H<sub>ddδ</sub></i>	-0,138419932E+02	0,408568518E+01	-0,375222571E+00	0,109793292E+01
Parâmetros de <i>Overlap</i> (equação (2.34))				
Orbital	e(Ry)	f(u.a. <sup>-1</sup> )	g(u.a. <sup>-2</sup> )	h(u.a. <sup>-1/2</sup> )
<i>S<sub>ssσ</sub></i>	-0,520988362E+01	0,695262219E+00	0,517288420E+00	0,945611704E+00
<i>S<sub>spσ</sub></i>	0,112196508E+02	-0,188552115E+01	-0,489540981E+00	0,107340294E+01
<i>S<sub>ppσ</sub></i>	0,361234241E+03	0,337626588E+01	-0,294513844E+02	0,131942827E+01
<i>S<sub>ppπ</sub></i>	-0,788265208E+01	0,189864070E+01	0,299421587E+00	0,108514126E+01
<i>S<sub>sdσ</sub></i>	0,922351673E+01	-0,333045459E+01	0,314902143E+00	0,815909434E+00
<i>S<sub>pdσ</sub></i>	-0,196276672E+02	0,959216423E+00	0,926775836E+00	0,990874410E+00
<i>S<sub>pdπ</sub></i>	-0,380809700E+01	-0,244197932E+00	0,806562607E-01	0,105561803E+01
<i>S<sub>ddσ</sub></i>	0,735710562E+00	0,371125921E+00	0,692468590E-01	0,990163598E+00
<i>S<sub>ddπ</sub></i>	-0,407574087E+01	-0,611285022E+00	0,154550734E-01	0,100572947E+01
<i>S<sub>ddδ</sub></i>	0,369266584E+02	0,119103746E+00	-0,118019607E+01	0,121185635E+01

# Referências

- [1] E. P. Amorim, “Estudo da evolução dinâmica de nanofios de cobre e ouro.” Tese de Mestrado, UNICAMP (2006).
- [2] N. Agraït, J. G. Rodrigo, and S. Vieira, “Conductance steps and quantization in atomic-size contacts,” *Phys. Rev. B*, vol. **47**, p. 12345, (1993).
- [3] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, “Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. **85**, p. 4124, (2000).
- [4] t. J. C. González, “Indication of unusual pentagonal structures in atomic-size cu nanowires,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. **93**, p. 126103, (2004).
- [5] U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury, and R. L. Whetten, “Reversible manipulations of room temperature mechanical and quantum transport properties in nanowire junctions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. **77**, p. 1362, (1996).
- [6] M. R. e A. Bezryadin, “Sub-10 nanometre fabrication: molecular templating, electron-beam sculpting and crystallization of metallic nanowires,” *Nanotechnology*, vol. **16**, p. 1172, (2005).
- [7] V. Rodrigues and D. Ugarte, “Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions,” *Phys. Rev. B*, vol. **63**, p. 073405, (2001).
- [8] J. P. H. Park, A. Lin, E. Anderson, A. Alivisatos, and P. McEuen; *Nature (London)*, vol. **407**, p. 57, (2000).
- [9] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. Weber, M. Mayor, and H. Lohneysen, “Driving current through single organic molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. **88**, p. 176804, (2002).
- [10] Nature. 13 de junho (2002).
- [11] Scientific American. Junho (2000).
- [12] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, “How do gold nanowires break?,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. **87**, p. 256102, (2001).

- [13] G. Kyriakou, F. J. Williams, M. Tikhov, A. Wander, and R. Lambert, “Structure and dynamics of gold atomic chains grown on Cu(110): Experiment and theory,” *Phys. Rev. B*, vol. **72**, p. 121408, (2005).
- [14] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, “Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals.,” *Phys. Rev. B*, vol. **54**, p. 4519, (1996).
- [15] M. J. Mehl, “DoD-TBMD user guide.” [Web]: <http://cst-www.nrl.navy.mil/~mehl/tbmd/>. Consulta: 2008.
- [16] F. Bloch *Z. Physik*, vol. **52**, p. 555, (1928).
- [17] R. Saito, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. ICP, 1998.
- [18] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Ed. Livraria da Física-SP, 2004.
- [19] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, “Tight-binding parametrization of first-principles results,” *Topics in Comp. Mat. Science*, vol. **169**, (1998).
- [20] J. C. Slater and G. F. Koster, “Simplified LCAO method for the periodic potential problem,” *Phys. Rev.*, vol. **94**, p. 1498, (1954).
- [21] P. O. Löwdin, “On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals,” *J. Chem. Phys.*, vol. **18**, p. 365, (1950).
- [22] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*. Plenum-NY, 1986.
- [23] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, “The slater-koster tight-binding method: a computationally efficient and accurate approach,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. **15**, (2003).
- [24] R. E. Cohen, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, “Tight-binding total-energy method for transition and noble metals.,” *Phys. Rev. B*, vol. **50**, p. 14694, (1994).
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. **136**, p. B864, (1964).

- [26] W. Kohn and L. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. **140**, p. A1133, (1965).
- [27] W. Kohn, "Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals," *Rev. Mod. Phys.*, vol. **71**, p. 1253, (1999).
- [28] K. W. Capelle, *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*. 01, 2002.
- [29] M. J. Mehl, "DoD-TBMD user guide." [Web]: <http://cst-www.nrl.navy.mil/bind/static/>. Consulta: 2008.
- [30] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, "Tight-binding study of high-pressure phase transitions in titanium: Alpha to omega and beyond," *Europhysics Lett.*, vol. **60**, p. 248, (2002).
- [31] M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, I. I. Mazin, N. C. Bacalis, and W. E. Pickett, "Applications of the nrl tight-binding method to magnetic systems," *J. of Apl. Phys.*, vol. **89**, p. 6880, (2001).
- [32] E. Z. da Silva, F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, "Theoretical study of the formation, evolution, and breaking of gold nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. **69**, p. 115411, (2004).
- [33] G. M. Wang, D. A. Papaconstantopoulos, and E. Blaisten-Barojas, "Pressure induced transitions in calcium; a tight-binding approach," *J. of Phys. and Chem. of Solids*, vol. **64**, p. 185, (2003).
- [34] F. Kirchoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos, and F. S. Khan, "Dynamical properties of au from tight-binding molecular-dynamics simulations," *Phys. Rev. B*, vol. **63**, p. 195101, (2001).
- [35] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*. Oxford, 1987.
- [36] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*. 2nd Ed. Academic Press, 2002.
- [37] G. M. Faccin, "Simulações computacionais de ligas de cobre e ouro usando dinâmica molecular com potenciais empíricos." Relatório Parcial de Atividades de Inic. Científica (2004).
- [38] A. Rahman, "Correlations in the motion of atoms in liquid argon," *Phys. Rev.*, vol. **136**, p. A405, (1964).

- [39] F. H. Stillinger and T. A. Weber, “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. **31**, p. 5262, (1985).
- [40] J. Tersoff, “New empirical approach for the structure and energy of covalent systems,” *Phys. Rev. B*, vol. **37**, p. 6991, (1988).
- [41] F. Cleri and V. Rosato, “Tight-binding potentials for transition metals and alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. **48**, p. 22, (1993).
- [42] W. Palmberg and T. N. Rhodin, “Atomic arrangement of Au(100) and related metal overlayer surface structures,” *J. Chem. Phys.*, vol. **49**, p. 134, (1968).
- [43] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, and S. Chiang, “Nucleation and growth of ultrathin Fe and Au films on Cu(110) studied by scanning tunneling microscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. **10**, p. 1993, (1992).
- [44] C. Q. Noakes and P. Bailey, “A medium energy ion scattering study of metal-on-metal epitaxy and surfactant-mediated growth for the Au on Cu(111) system,” *Thin Solid Films*, vol. **394**, p. 15, (2001).
- [45] J. L. Rodriguez-Lopez, J. M. Montejano-Carrizales, and M. Jose-Yacamán, “Molecular dynamics study of bimetallic nanoparticles: the case of  $Au_x Cu_y$  alloy clusters,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. **219**, p. 56, (2003).
- [46] J. D. Gale, “GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. **93**, p. 629, (1997).
- [47] M. D. Segall, P. J. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, “First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. **14**, p. 2717, (2002).
- [48] R. Grau-Crespo, N. C. Hernández, J. F. Sanz, and N. H. de Leeuw, “Theoretical investigation of the deposition of Cu, Ag, and Au atoms on the  $ZrO_2(111)$  surface,” *J. Phys. Chem. C*, vol. **111**, p. 1048, (2007).
- [49] K.-W. X. Jian-Min Zhang, Hong-Yan Li, “Missing row reconstructed (110), (211) and (311) surfaces for fcc transition metals,” *Surface and Interface Analysis*, vol. **39**, p. 660, (2007).
- [50] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho, “Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. **64**, p. 235111, (2001).

- 
- [51] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, “Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. **33**, p. 7983, (1986).